

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

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

61
Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 700 1011

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-140648- -00003-0000

Fecha: 2011-02-17 17:46:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 54

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 10.140.648
Asunto : Solicitud de Patente para **PROCESO DE
HIDROCRAQUEO QUE USA UNA ZEOLITA
MODIFICADA POR TRATAMIENTO BÁSICO**
Solicitante : **IFP ENERGIES NOUVELLES**
Clase : A99Z99 000/000
Fecha de Solicitud : 10 de noviembre de 2010

1. Yo, Luz Clemencia de PÁEZ, obrando como apoderada del solicitante en el asunto de la referencia, doy respuesta al Oficio No. **15307**, notificado por fijación en lista de fecha 26 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. **15307** 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. **Documento de Prioridad:** Presento junto con este escrito la copia certificada del documento de prioridad de la solicitud Francesa No. 09/05.404, debidamente legalizado, junto con su traducción oficial.

2.3. **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 dos (2) 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

COLO-17934-801-004-4
ASG\ASA\ID-187140\WPC17934
No. M-2011-187140\ASG

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 3

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

0494

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



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 *

465

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. 100.000
1-I-1.981-NO. 100.000
COMO NOTARIO SEÑALANDO QUE LA FOTOCOPIA
INDICADA ANTERIORMENTE QUE SE HA LA VISTA
COMO LA ORIGINAL QUE SE HA LA VISTA
BOGOTA D.C. - REPUBLICA DE COLOMBIA

432

10-II-1.983

6A. BTA.

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO



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 .

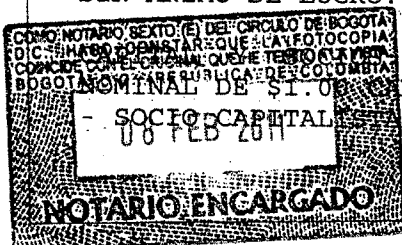
CERTIFICA:

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 *

566

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

N.I.T. 000008001722568

VALOR: \$8,800.00

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

NO. CUOTAS: 1,200.00

C.E. 000000000131100

VALOR: \$1,200.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000035456344

VALOR: \$0.00

CHAVARRO JORGE

NO. CUOTAS: 0.00

C.C. 000000016209380

VALOR: \$0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

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):

COPIA NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA
MUELLE AGGREGADO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA
CONCIDE 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

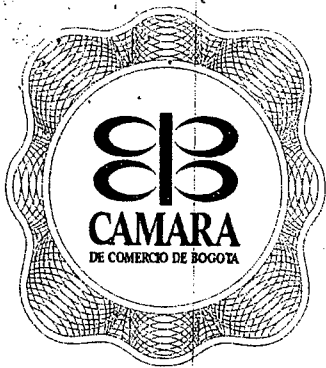
CERTIFICA:

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

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 5 *

69

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

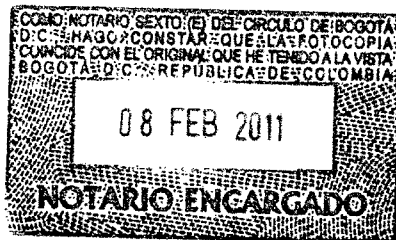
SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER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

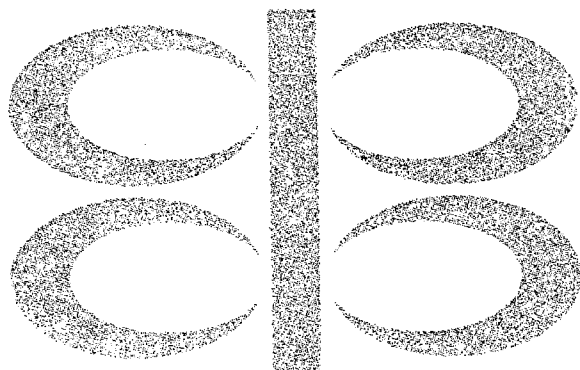
[Handwritten signature]



* * *

NO ES VALIDO POR ESTA CARA

* * *



Q

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

6048/co 768
10116415
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.

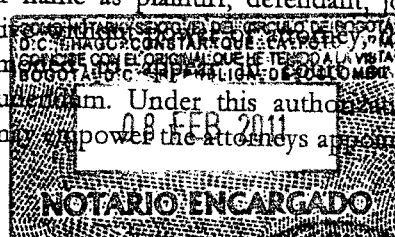
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en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

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, or intervenor, before any authority, party, when summoned, or as intervenor ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed

© CAVELIER ABOGADOS



ESPACIO

EN

BLANCO

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

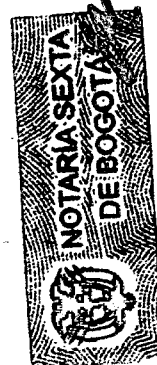
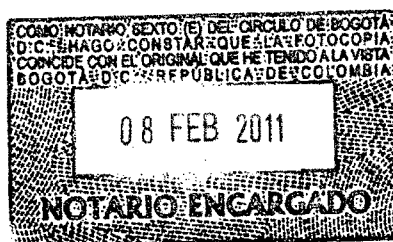
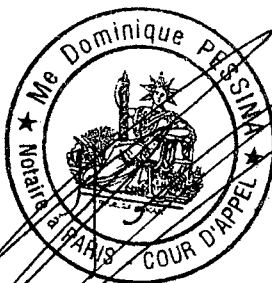
Vu pour certification matérielle

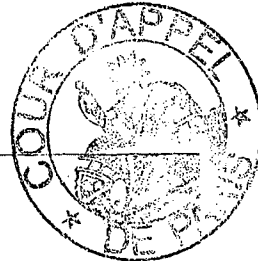
de la signature

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

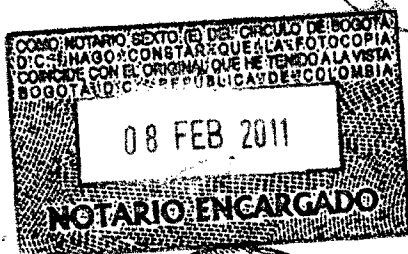
6. le... 29 NOV 2010

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'arrêt 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

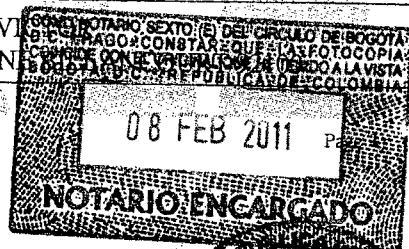
Administrateur représentant l'Etat : **Madame LEYDIER Laurence, Danièle**
nom d'usage PIKETTY
né(e) le 13/11/1963 à PARIS 75012
de nationalité Française
demeurant 34 Bis Avenue Galois 92340 Bourg La Reine

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 Flers 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



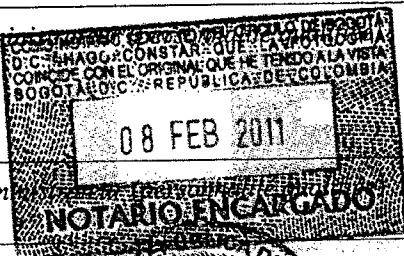


Extrait Kbis

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 Laffitte
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 PHALSBURG 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 SOCIÉTÉS

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
énergies nouvelles

Adresse de l'établissement principal :

1 Et 4 Avenue De Bois Preau 92500 Rueil Malmaison

Commencement d'activité le :

13 Janvier 1944

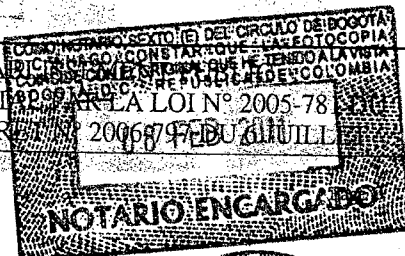
Mode d'exploitation :

Exploitation directe

OBSERVATIONS

19 Décembre 2006 , numéro 75924

TRANSFORMATION EN ETABLISSEMENT
INDUSTRIEL ET COMMERCIAL EN LA LOI N° 2005-78
13 JUILLET 2005 ET LE DECRET N° 2006-77 DU 11 MARS 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 reliées
APOSTILLER
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. République Française
Le présent acte public
2. à été signé par Neaut
3. en tant qu'en qualité de greffier
4. qui revêt du sceau/timbre de Tribunal de Commerce de Neautene

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]



H 72

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.

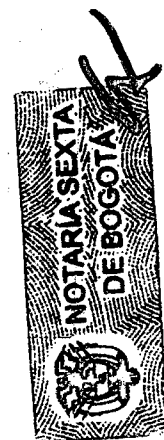
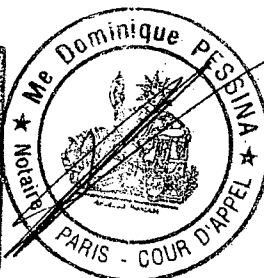
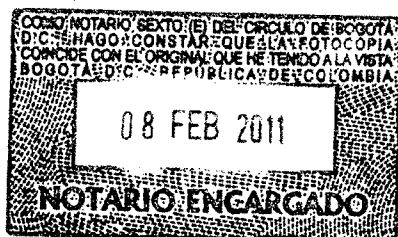
En conséquence, signer toutes pièces ou registres ; donner toutes décharges ; faire toutes réclamations ; présenter toutes demandes relatives à des additions, perfectionnements, prolongations ou introductions, demandes d'établissement du rapport de recherche, de correction, d'autorisation d'exploiter, 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.

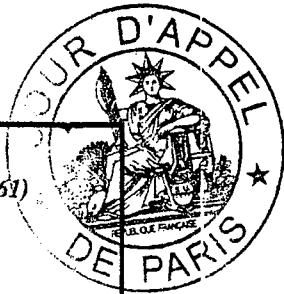
Fait à Rueil-Malmaison,
le 9 août 2010
Le Président,

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

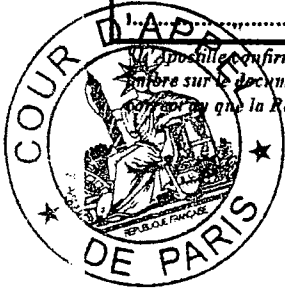
8. sous n° 4815

9. Sceau : Jean MARTIN

Avocat général

10. Signature :

11. L'apostille confirme seulement l'authenticité de la signature, du sceau qui figure sur le document. Elle ne signifie pas que le contenu du document est conforme à ce que la République française approuve son contenu"



73
R

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

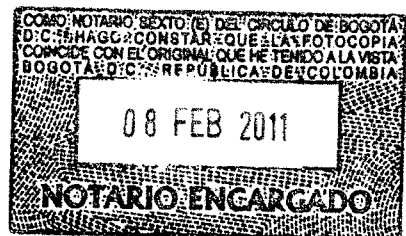
ALFRED ELMALEH, DIRECTOR DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

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.



L'ESPACIO

EN

BLANCO

94
B

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

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

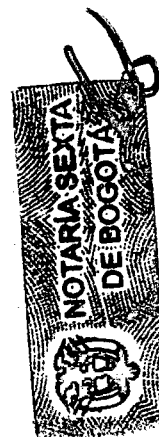
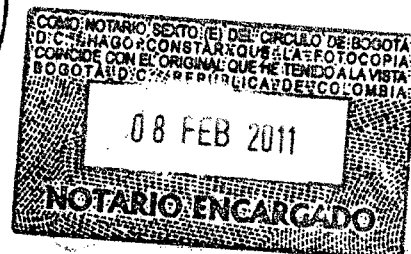
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

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 *Heleso Uribe*
Cuya firma aparece en el
documento de empena
las funciones indicadas.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011. FEB - 10 12: 55

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

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

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO



4425

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



EL ESPACIO

EN

BLANCO

75-76

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

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

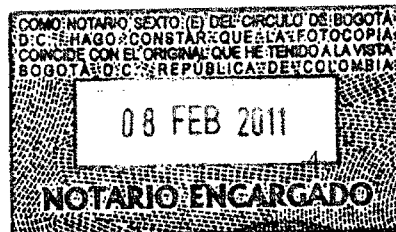
10. FIRMADO: HENRI GENIN, SUBSTITUTO DEL PROCURADOR
GENERAL

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

Meleiro Unibe

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 CÍRCULO DE BOGOTÁ
D.C. SE HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA
CONCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO

REPÚBLICA DE COLOMBIA

Mabel Andrea Rodríguez D.

NOTARIA (E)

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ

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

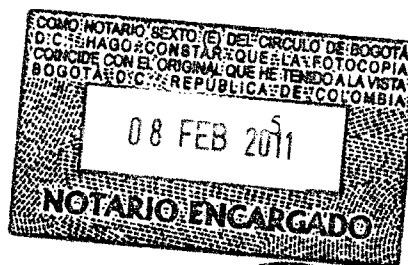
El Presidente

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.



L'ESPACIO

EN

BLANCO

78

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

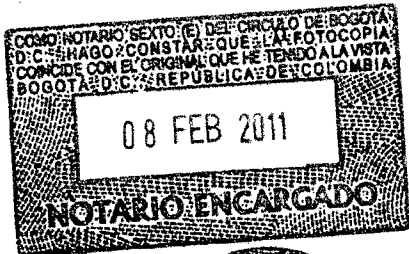
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

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



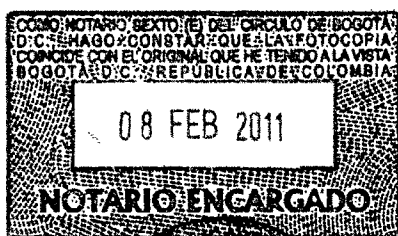
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

047807
Heleno Umbe
Cuya firma aparece en el
documento de sempena
las funciones indicadas.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB 11 12:56

JEFE DE RELACIONES
EXTERIORES



1879



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

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



1980

ES FIEL Y TERCERA 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



NOTA DE LA COMISION DE LA EXCELENCIA
1901-1902

NOTA DE LA COMISION DE LA EXCELENCIA
1901-1902

NOTA DE LA COMISION DE LA EXCELENCIA

NOTA DE LA COMISION DE LA EXCELENCIA

NOTA DE LA COMISION DE LA EXCELENCIA

NOTA DE LA COMISION DE LA EXCELENCIA

CAVELIER

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

Vu pour certification matérielle

de la signature

de M. Laurent SIMON et Emmanuelle GUILLON

apposée ci-contre,

Paris, le

22 novembre 2010
374



CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

1.) Laurent SIMON

2.) Emmanuelle GUILLON

domiciliado(s) en

1.) 0034 Rue Louis Goux, Les Jardins Mirabeau,
69100, Villeurbanne, Francia

2.) 0034 Rue Charles de Gaulle, 69390, Vourles,
Francia

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

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) 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, 92852, 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 hoy/Given and signed
this

en/in

16/11/2010
RUEIL-MALMAISON

por/by

Laurent SIMON

Firma/Signature

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

1.) Laurent SIMON

2.) Emmanuelle GUILLON

of

1.) 0034 Rue Louis Goux, Les Jardins Mirabeau,
69100, Villeurbanne, France

2.) 0034 Rue Charles de Gaulle, 69390, Vourles,
France

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

**HYDROCRACKING PROCESS USING A ZEOLITE
MODIFIED BY BASIC TREATMENT**

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, 92852, 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

Dado y firmado hoy/Given and signed
this

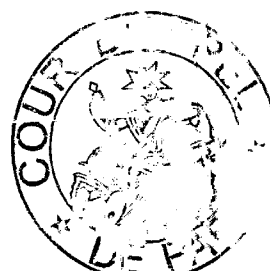
en/in

17/11/2010
RUEIL-Malmaison

por/by

Emmanuelle GUILLON

Firma/Signature



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Le présent acte public

2. a été signé par... *N. 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

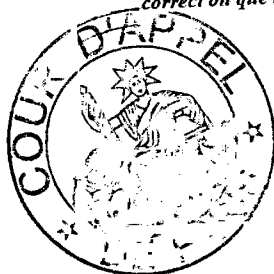
8. sous n° *88025*

9. Sceau : *[Signature]*

Jean 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"



2182

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.067/2011

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.

CESION

- (1) LAURENT SIMON
- (2) EMMANUELLE GUILLON

Domiciliados en

- (1) 0034 Rue Louis Goux, Les Jardins Mirabeau 69100, Villeurbanne, Francia
- (2) 0034 Rue Charles de Gaulle, 69390, Vourles, Francia

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

PROCESO DE HIDROCRAQUEO QUE USA UNA ZEOLITA MODIFICADA POR TRATAMIENTO BASICO

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 el 16 de Noviembre de 2010 en Rueil Malmaison

Por LAURENT SIMON

FIRMADO: ILEGIBLE.

Dado y firmado el 17 de Noviembre de 2010 en Rueil Malmaison

Por EMMANUELLE GUILLON

FIRMADO: ILEGIBLE.

VISTO PARA CERTIFICACIÓN MATERIAL DE LA FIRMA DE los señores LAURENT SIMON Y EMMANUELLE GUILLON, 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



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.: **88025**
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

049214

Helena Uribe

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011. FEB - 9 JUN 11: 40

JEFE DE LEGACIONES
BOGOTÁ D.C.



6048 184
COLO 17934 801 004 43

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.

Fait à Paris, le 05 OCT. 2010

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



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W - 02 06

REMISE DES PIÈCES DATE 09/11/2009 LIEU 75 INPI - Paris SP26bis N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 09/05404 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 10 NOV. 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 09/0023			
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) PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE METTANT EN OEUVRE UNE ZEOLITHE MODIFIÉE PAR UN TRAITEMENT BASIQUE			
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

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITE**

REQUÊTE EN DELIVRANCE
page 2/2

BR2

10/11/2009 Réservé à l'INPI

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

LIEU
09/05404

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)		VISA DE L'INPI
Alfred ELMALEH, Directeur - Propriété Industrielle		 O. MAALOUL

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../1..

(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		0905404
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE METTANT EN ŒUVRE UNE ZEOLITHE MODIFIÉE PAR UN TRAITEMENT BASIQUE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
I F P		
DÉSIGNED(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	SIMON
	Prénoms	Laurent
Adresse	Rue	34 rue Louis Goux
	Code postal et ville	16 9 1 0 0 VILLEURBANNE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	GUILLON
	Prénoms	Emmanuelle
Adresse	Rue	616 chemin de Corcelles
	Code postal et ville	16 9 3 9 0 VERNASON
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 9 novembre 2009 ELMALEH Alfred Directeur - Propriété Industrielle		

Domaine technique

La présente invention concerne un procédé d'hydroconversion et en particulier un procédé d'hydrocraquage et / ou d'hydrotraitement mettant en œuvre un catalyseur comprenant une phase active contenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Y désaluminée présentant un rapport atomique global initial de silicium sur aluminium compris entre 2,5 et 20, une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale supérieure à 10%, par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe, un volume mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à 0,07 ml.g⁻¹, et un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire compris entre 24,38 Å et 24,30 Å, ladite zéolithe étant modifiée par a) une étape de traitement basique consistant en le mélange de ladite zéolithe Y désaluminée avec une solution aqueuse basique, et au moins une étape c) de traitement thermique, ledit catalyseur étant un catalyseur phase sulfure.

En particulier, l'invention concerne l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant par exemple des composés aromatiques, et/ou oléfiniques, et/ou naphténiques, et/ou paraffiniques à l'exclusion des charges issues du procédé Fischer-Tropsch et contenant éventuellement des métaux, et/ou de l'azote, et/ou de l'oxygène et/ou du soufre.

L'objectif du procédé d'hydrocraquage est essentiellement la production de distillats moyens, c'est-à-dire une coupe kérosène ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 250°C, et une coupe gazole ayant un point d'ébullition compris entre 250 et 380°C.

Art Antérieur

L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé très important du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, des fractions plus légères telles que essences, carburateurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant fournir d'excellentes bases pour huiles. Par rapport au craquage catalytique, l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir des distillats moyens de très bonne qualité. Inversement l'essence produite présente un indice d'octane beaucoup plus faible que celle issue du craquage catalytique.

L'hydrocraquage est un procédé qui tire sa flexibilité de trois éléments principaux qui sont, les conditions opératoires utilisées, les types de catalyseurs employés et le fait que l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées peut être réalisé en une ou deux étapes.

- 5 Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports dont les surfaces varient généralement de 150 à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les
- 10 silice-alumine amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIB de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.
- 15 La distance entre les deux fonctions acide et hydrogénante est un des paramètres qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs, travaillant à température en général élevée (supérieure ou égale à $390-400^\circ\text{C}$), et à vitesse spatiale d'alimentation faible (la VVH exprimée en volume de charge à traiter par unité de volume de catalyseur et par heure est
- 20 généralement inférieure ou égale à 2), mais dotés d'une très bonne sélectivité en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles). Inversement, une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs actifs, mais présentant de moins bonnes sélectivités en distillats moyens.
- 25 Un type de catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage est à base de supports amorphes modérément acides, tels les silice-aluminés par exemple. Ces systèmes sont utilisés pour produire des distillats moyens de bonne qualité, et éventuellement, des bases huiles. Ces catalyseurs sont par exemple utilisés dans les procédés en une étape. L'inconvénient de ces catalyseurs à base de support amorphe est leur faible activité.
- 30 Les catalyseurs comportant par exemple de la zéolithe Y de type structural FAU présentent quant à eux une activité catalytique supérieure à celle des silice-aluminés, mais présentent des sélectivités en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles) plus faibles. Cette différence est attribuée à la différence de force des sites acides sur les deux types de
- 35 matériaux.

La modification de zéolithe par traitement alcalin est un procédé qui a été étudié dans la littérature ouverte. Ce procédé de modification par traitement alcalin permet de créer de la mésoporosité dans certain type de zéolithe comme la zéolithe microporeuse ZSM-5 dans Ogura et al., Applied Catal. A:General, 219 (2001) 33, Groen et al., Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 241 (2004) 53, et Groen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29, la FER dans Groen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29, la MOR dans Groen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29 et Groen et al., J. Catal. 243 (2006) 212 ou la zéolithe BEA Groen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29, Groen et al., J. Catal. 243 (2006) 212 et Groen et al., Microporous and Mesoporous Materials, 114 (2008) 93 et les catalyseurs obtenus ont été utilisés pour différentes réactions catalytiques. Ces études montrent que le traitement alcalin permet de retirer des atomes de silicium de la structure créant ainsi une mésoporosité. La création de mésoporosité et le maintien de la cristallinité et des propriétés acides de la zéolithe sont identifiés dans ces publications comme étant liés au rapport molaire global Si/Al initial des zéolithes, ledit rapport global Si/Al optimal devant être compris entre 20 et de 50. En effet, en dehors de cette gamme de rapport global Si/Al compris entre 20 et 50, et par exemple pour un rapport Si/Al global inférieure à 20, la structure de la zéolithe est très stable du fait de la présence d'un grand nombre d'atome d'aluminium qui empêchent l'extraction des atomes de silicium et donc la création de mésoporosité supplémentaire.

Intérêt de l'invention

La zéolithe Y désaluminée contient des mésopores, créés en extrayant des atomes d'aluminium de la charpente de la zéolithe. La présence de mésopores permet d'améliorer la sélectivité en distillats moyens des catalyseurs d'hydrocraquage mettant en oeuvre une telle zéolithe en facilitant la diffusion des produits primaires de la réaction (carburéacteurs et gazoles) et ainsi en limitant le surcraquage en produits légers. Cependant, l'extraction des atomes d'aluminium de la charpente diminue l'acidité de Brønsted de ladite zéolithe et donc son activité catalytique. Le gain en sélectivité en distillats moyens liée à la mésoporosité de la zéolithe se fait donc au détriment de l'activité catalytique.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur sur la modification de nombreuses zéolithes et solides microporeux cristallisés et sur les phases actives hydrogénantes, l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, un catalyseur mis en oeuvre dans un procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées comprenant une phase active contenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les

88
2A

éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Y désaluminée et contenant une fraction pondérale spécifique d'atomes d'aluminium extra-réseau, ladite zéolithe étant modifiée par a) une étape de traitement basique consistant en le mélange de
5 ladite zéolithe Y désaluminée avec une solution aqueuse basique permettant de retirer des atomes de silicium de la structure et d'insérer des atomes d'aluminium extra-réseau dans la charpente de la zéolithe, et au moins une étape c) de traitement thermique, ledit catalyseur étant un catalyseur phase sulfure, permettait d'obtenir une activité, c'est à dire un niveau de conversion plus élevé, en hydrocraquage et/ou en hydrotraitement, et une sélectivité en
10 distillat moyens (kérosène et gazoles) plus élevées.

Sans être lié par un quelconque théorie, le traitement basique de la zéolithe désaluminée et contenant une fraction pondérale spécifique d'atomes d'aluminium extra-réseau initiale permet la création de mésopores formant un réseau de mésopores interconnectés jusqu'à la
15 surface des cristaux de zéolithe, par désilication, c'est à dire par extraction des atomes de silicium de la charpente de la zéolithe initiale. La création de mésoporosité accessible par la surface externe des cristaux de zéolithe favorisant la diffusion intercristalline des molécules, permet pour un catalyseur mettant en œuvre ladite zéolithe modifiée selon l'invention, utilisé dans un procédé de production de distillats moyens, d'obtenir une sélectivité en distillat
20 moyens plus élevée. Par ailleurs, le traitement basique permet également la réalumination, c'est à dire la réintroduction d'au moins une partie des atomes d'aluminium extra-réseau présents dans la zéolithe initiale dans la charpente de la zéolithe modifiée, cette réalumination permettant une augmentation de l'acidité de Brønsted de la zéolithe modifiée, se traduisant pour un catalyseur mettant en œuvre ladite zéolithe modifiée selon l'invention,
25 par des propriétés catalytiques améliorées, c'est à dire une meilleure conversion.

Un objectif de l'invention est donc de fournir un procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées mettant en œuvre un catalyseur à base d'une zéolithe modifiée par un traitement basique permettant d'atteindre une conversion plus
30 élevée ainsi qu'une meilleure sélectivité en distillats moyens.

Description détaillée du catalyseur selon l'invention

Conformément à l'invention, le procédé met en œuvre un catalyseur comprenant une phase active comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi les éléments du
35 groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification périodique, pris seuls ou en mélange, ledit catalyseur étant un catalyseur phase sulfure.

La phase hydrogénante

De préférence, les éléments du groupe VIB de la classification périodique sont choisis dans le groupe formé par le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange. Selon un mode de réalisation préféré, l'élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les

5 éléments du groupe VIB de la classification périodique est le molybdène. Selon un autre mode de réalisation préféré, l'élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB de la classification périodique est le tungstène.

De préférence, les éléments non nobles du groupe VIII de la classification périodique sont

10 choisis dans le groupe formé par le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange. Selon un mode de réalisation préféré, l'élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIII non noble est le cobalt. Selon un autre mode de réalisation préféré, l'élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIII non noble est le nickel.

De préférence, ledit catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII, les éléments non nobles du groupe VIII étant choisi dans le groupe formé par le cobalt et le nickel, pris seuls ou en mélange et les

15 éléments du groupe VIB étant choisi dans le groupe formé par le tungstène et le molybdène, pris seuls ou en mélange.

D'une manière avantageuse, on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, cobalt-tungstène, nickel-tungstène et encore plus avantageusement nickel-molybdène et nickel-tungstène.

20

Dans le cas où le catalyseur 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 est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en poids par rapport à la

25 masse totale dudit catalyseur, 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 non noble du groupe VIII est avantageusement comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la

30 masse totale dudit catalyseur, de manière préférée entre 1 et 8 % en poids et de manière très préférée entre 1,5 et 6 % en poids.

Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène, nickel-molybdène-tungstène, nickel-cobalt-tungstène.

35

89
27

D'une manière avantageuse, on utilise les associations de métaux suivantes : nickel-niobium-molybdène, cobalt-niobium-molybdène, nickel-niobium-tungstène, cobalt-niobium-tungstène, les associations préférées étant : nickel-niobium-molybdène, cobalt-niobium-molybdène. Il est également possible d'utiliser des associations de quatre métaux par exemple nickel-cobalt-niobium-molybdène.

Le catalyseur peut également avantageusement contenir :

- de 0 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur d'au moins un élément dopant choisi dans le groupe constitué par le silicium, le bore et le phosphore, non compris le silicium contenu dans la charpente de la zéolithe et éventuellement
- de 0 à 60% en poids, de préférence de 0,1 à 50% en poids, et de manière encore plus préférée de 0,1 à 40% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur, d'au moins un élément choisi dans le groupe VB et de préférence le niobium et éventuellement encore
- de 0 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

Conformément à l'invention, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention comporte un support comprenant au moins une zéolithe modifiée selon l'invention et avantageusement une matrice minérale poreuse de type oxyde, ledit support comprenant et de préférence étant constitué de, de préférence :

- 0,1 à 99,8% en poids, de préférence de 0,1 à 80% en poids, de manière encore plus préférée de 0,1 à 70% en poids, et de manière très préférée 0,1 à 50% en poids de zéolithe modifiée selon l'invention par rapport à la masse totale du catalyseur,
- 0,2 à 99,9% en poids, de préférence de 20 à 99,9% de manière préférée de 30 à 99,9% en poids, et de manière très préférée de 50 à 99,9% en poids par rapport à la masse totale du catalyseur, d'au moins une matrice minérale poreuse de type oxyde.

La zéolithe selon l'invention

Conformément à l'invention, la zéolithe initialement utilisée convenant pour la mise en oeuvre du support du catalyseur mis en oeuvre dans le procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées est la zéolithe Y désaluminée (USY) de type structurale FAU.

Conformément à l'invention, la zéolithe initiale Y désaluminée convenant pour la mise en oeuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées, présente avant d'être modifiée, un rapport atomique global initial de silicium sur aluminium compris entre 2,5 et 20,0, de préférence entre 2,6 et 12,0 et de manière préférée entre 2,7 et 10,0, une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale supérieure à 10%, de préférence supérieure à 20% et de manière préférée supérieure à 30% poids par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe, un volume mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$, de préférence supérieur à $0,10 \text{ ml.g}^{-1}$, et de manière préférée supérieur à $0,13 \text{ ml.g}^{-1}$ et un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire compris entre 24,38 Å et 24,30 Å.

De préférence, la zéolithe initiale Y désaluminée convenant pour la mise en oeuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement selon l'invention, présente avant d'être modifiée, un volume microporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à $0,20 \text{ ml.g}^{-1}$, et de préférence supérieur à $0,25 \text{ ml.g}^{-1}$.

Selon l'invention, ladite zéolithe initiale Y désaluminée présentant un rapport atomique global initial de silicium sur Si/Al compris entre 2,5 et 20,0, de préférence entre 2,6 et 12,0 et de manière préférée entre 2,7 et 10,0, ledit rapport atomique global Si/Al étant mesuré par Fluorescence X (FX) et présentant une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale mesurée par RMN de l'aluminium est supérieure à 10%, de préférence supérieure à 20% et de manière préférée supérieure à 30% poids par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe est obtenue par désalumination d'une zéolithe Y de type structural FAU par toutes les méthodes de désalulmination connues de l'homme du métier.

Obtention de la zéolithe initiale Y désaluminée.

La zéolithe Y de type structural FAU se présentant avantageusement sous forme NaY après synthèse, peut avantageusement subir un ou plusieurs échanges ioniques avant de subir l'étape de désalumination.

Le traitement de désalumination de la zéolithe Y de type structural FAU présentant généralement un rapport atomique global Si/Al après synthèse compris entre 2,3 et 2,8 peut avantageusement être réalisé par toutes les méthodes connues de l'homme du métier. De manière préférée, la désalumination est réalisée par un traitement thermique en présence de

90
29

vapeur d'eau (ou steaming selon la terminologie anglo-saxonne) et/ou par une ou plusieurs attaques acides avantageusement réalisées par traitement avec une solution aqueuse d'acide minéral ou organique.

De préférence, la désalumination est réalisée par un traitement thermique suivi d'une ou plusieurs attaques acides ou seulement par une ou plusieurs attaques acides.

De préférence, le traitement thermique en présence de vapeur d'eau auquel est soumis la zéolithe Y est réalisé à une température comprise entre 200 et 900°C, de préférence entre 300 et 900°C, de manière encore plus préférée entre 400 et 750°C. La durée dudit traitement thermique est avantageusement supérieure ou égale à 0,5h, de préférence comprise entre 0,5h et 24h, et de manière très préférée comprise entre 1h et 12h. Le pourcentage volumique de vapeur d'eau durant le traitement thermique est avantageusement compris entre 5 et 100%, de préférence entre 20 et 100%, de manière entre 40% et 100%. La fraction volumique autre que la vapeur d'eau éventuellement présente est formée d'air. Le débit de gaz formé de vapeur d'eau et éventuellement d'air est avantageusement compris entre 0,2 L/h/g et 10 L/h/g de la zéolithe Y.

Le traitement thermique permet d'extraire les atomes d'aluminium de la charpente de la zéolithe Y tout en maintenant le rapport atomique global Si/Al de la zéolithe traitée inchangé.

Le traitement thermique en présence de vapeur d'eau est avantageusement répété autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la zéolithe Y initiale désaluminée convenant pour la mise en œuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention possédant les caractéristiques désirées et en particulier une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau représentant plus de 10% poids par rapport à la masse totale d'aluminium présents dans ladite zéolithe. Le nombre de traitement thermique est avantageusement inférieur à 4 et de préférence, on réalise un seul traitement thermique à l'issue duquel la fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale est mesurée par RMN de l'aluminium.

Afin de réaliser une désalumination de ladite zéolithe Y et d'ajuster le rapport atomique global Si/Al de la zéolithe Y désaluminée à une valeur comprise entre 2,5 et 20 selon l'invention, il est nécessaire de bien choisir et contrôler les conditions opératoires de chaque étape d'attaque acide. En particulier, la température à laquelle le traitement par la solution aqueuse d'acide minéral ou organique est réalisé, la nature et la concentration de l'acide utilisé, le rapport entre la quantité de solution acide et le poids de zéolithe traitée, la durée du traitement d'attaque acide et le nombre de traitement réalisés sont des paramètres significatifs pour la mise en œuvre de chaque étape d'attaque acide.

L'acide choisi pour la mise en oeuvre de ladite étape d'attaque acide est avantageusement soit un acide minéral soit un acide organique, de préférence l'acide est un acide minéral choisi parmi l'acide nitrique HNO_3 , l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique H_2SO_4 . De manière très préférée, l'acide est l'acide nitrique. Lorsqu'un acide organique est utilisé pour

5 l'attaque acide, l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est préféré.

De préférence, le traitement d'attaque acide de la zéolithe Y par une solution aqueuse d'un acide minéral ou d'un acide organique est réalisé à une température comprise entre 30°C et 120°C , de préférence entre 50°C et 120°C , et de manière préférée entre 60 et 100°C . La concentration de l'acide dans la solution aqueuse est avantageusement comprise entre 0,05 et 20 mol.L^{-1} , de préférence entre 0,1 et 10 mol.L^{-1} , et de manière plus préférée entre 0,5 et 5 mol.L^{-1} . Le rapport entre le volume de solution acide V en ml et le poids de zéolithe Y traitée P en gramme est avantageusement compris entre 1 et 50, et de préférence entre 2 et 20. La durée de l'attaque acide est avantageusement supérieure à 1h, de préférence comprise entre 2h et 10h, et de manière préférée entre 2h et 8h. Le nombre de traitement

15 d'attaque acide successif de la zéolithe Y par une solution aqueuse acide est avantageusement inférieur à 4. Dans le cas où plusieurs traitement d'attaques acides successives sont réalisées, des solutions aqueuses d'acide minéral ou organique de concentrations différentes en acide peuvent être utilisées.

Afin d'ajuster le rapport atomique global Si/Al de la zéolithe Y désaluminée à une valeur comprise entre 2,5 et 20, ledit rapport est mesuré par Fluorescence X à l'issue de chaque traitement d'attaque acide réalisé.

Après avoir effectué le(s) traitement(s) d'attaque acide, la zéolithe est ensuite avantageusement lavée à l'eau distillée puis est séchée à une température comprise entre

25 80 et 140°C pendant une durée comprise entre 10 et 48h.

Le traitement par attaque acide permet à la fois d'extraire les atomes d'Aluminium de la charpente et d'extraire les atomes d'Aluminium des pores du solide zéolithique. Ainsi, le rapport atomique global Si/Al de la zéolithe Y désaluminée obtenue augmente jusqu'à une

30 valeur comprise entre 2,5 et 20, ladite zéolithe convenant pour la mise en oeuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention.

De même, ladite zéolithe initiale Y désaluminée obtenue et convenant pour la mise en oeuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention, présente après

35 désalumination un volume mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$, de préférence supérieur à $0,10 \text{ ml.g}^{-1}$, et de manière préférée supérieur à $0,13$

31
30

ml.g⁻¹, la création de mésoporosité résultant de l'extraction des atomes d'aluminium hors des pores du solide zéolithique et un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire compris entre 24,38 Å et 24,30 Å.

Ladite zéolithe initiale Y désaluminée obtenue présente également avantageusement un volume microporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à 0,20 ml.g⁻¹, et de préférence supérieur à 0,25 ml.g⁻¹.

Les volumes microporeux et mésoporeux de la zéolithe Y désaluminée sont mesurés par adsorption / désorption d'azote et le paramètre de maille de la zéolithe est mesuré par diffraction des Rayons X (DRX).

Procédé de modification de la zéolithe Y désaluminée initiale selon l'invention

Conformément à l'invention, la zéolithe initiale Y désaluminée convenant pour la mise en oeuvre du support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est modifiée par un procédé de modification spécifique comprenant a) une étape de traitement basique consistant en le mélange de ladite zéolithe désaluminée USY avec une solution aqueuse basique, permettant de retirer des atomes de silicium de la structure et d'insérer des atomes d'aluminium extra-réseau dans la charpente et au moins une étape c) de traitement thermique.

Selon l'invention, le procédé de modification de ladite zéolithe initiale Y désaluminée comporte une étape a) de traitement basique consistant en le mélange de ladite zéolithe désaluminée USY avec une solution aqueuse basique.

La solution aqueuse basique est avantageusement une solution de composés basiques choisis parmi les bases alcalines, de préférence choisis parmi les carbonates alcalins et les hydroxydes alcalins, les cations alcalins des carbonates alcalins et des hydroxydes alcalins appartenant avantageusement aux groupes IA ou IIA de la classification périodique et les bases fortes non alcalines de préférence choisies parmi les ammoniums quaternaires pris seuls ou en mélange et de manière préférée, la base forte non alcaline est l'hydroxyde de tétraméthylammonium.

Lesdits cations alcalins des carbonates alcalins et des hydroxydes alcalins appartenant avantageusement aux groupes IA ou IIA de la classification périodique sont de préférence choisis parmi les cations Na⁺, Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ba²⁺ et Ca²⁺ et de manière très préférée, ledit cation est le cation Na⁺ ou K⁺.

De préférence, la solution aqueuse est une solution de carbonate de sodium ou d'hydroxyde de sodium et de manière préférée, la solution aqueuse est une solution d'hydroxyde de sodium.

Ladite solution aqueuse basique de concentration comprise entre 0,001 mol/L et 12 mol/L, de manière préférée de concentration entre 0,005 mol/L et 11 mol/L et de manière encore plus préférées de concentration entre 0,01 mol/L et 9 mol/L.

L'étape a) de traitement basique du procédé de modification de ladite zéolithe initiale USY désaluminée est avantageusement réalisée dans des conditions de températures comprises entre 20 et 100°C (reflux), de manière préférée entre 40 et 100°C et de manière encore plus préférées entre 40 et 90°C et pendant une durée avantageusement comprise entre 5 min et 5h, de manière préférée entre 15 min et 4 h et de manière encore plus préférée entre 15 min et 3 h.

Une fois le traitement basique de ladite zéolithe terminée, la solution est refroidie rapidement à température ambiante puis ladite zéolithe est séparée du liquide par toutes les techniques connues de l'homme du métier. La séparation peut-être réalisée par filtration ou par centrifugation, et de manière préférée par centrifugation. La zéolithe USY modifiée obtenue est ensuite lavée à l'eau distillée à une température comprise entre 20 et 100°C et de préférence à une température comprise entre 40 et 80°C et de manière très préférée à 50°C et séchée à une température comprise entre 80 et 150°C et de préférence entre 100 et 130°C et de manière très préférée à 120°C.

Dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale Y désaluminée avec une solution aqueuse basique de composés choisis parmi les bases alcalines, la zéolithe contenue dans le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient, à l'issue de l'étape a) du procédé de modification une fraction partielle ou totale d'ions alcalins en position cationique.

dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale Y désaluminée avec une solution aqueuse basique de composés choisis parmi les bases non alcalines, la zéolithe contenue dans le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient, à l'issue de l'étape a) du procédé de modification une fraction partielle ou totale d'ions ammonium quaternaires en position cationique.

Lors de l'étape a) de traitement basique du procédé de modification de la zéolithe Y initiale désaluminée selon l'invention, une partie des atomes de silicium contenu dans la charpente de ladite zéolithe sont extraits, le phénomène est appelé désilication, créant des vides dans la structure et la formation d'une mésoporosité et/ou permettant la réinsertion d'au moins une partie de la fraction des atomes d'aluminium extra-réseau présents dans ladite zéolithe

Y initiale désaluminée, en lieu et place des atomes de silicium extraits par désilication et permettant ainsi la formation de nouveaux sites acides de Brønsted. Ce deuxième phénomène est appelé ré-alumination.

5 Dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale désaluminée USY avec une solution aqueuse basique de composés basiques choisis parmi les bases alcalines et de préférence choisis parmi les carbonates alcalins et les hydroxydes alcalins et de manière très préférée avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), le procédé de modification de ladite zéolithe initiale USY désaluminée comporte
10 avantageusement une étape b) d'au moins un échange partiel ou total desdits cations alcalins appartenant aux groupes IA et IIA de la classification périodique introduits lors de l'étape a) et présents en position cationique, par des cations NH_4^+ et de préférence des cations Na^+ par des cations NH_4^+ .

15 On entend par échange partiel ou total des cations alcalins par des cations NH_4^+ , l'échange de 80 à 100%, de manière préférée de 85 à 99,5% et de manière plus préférée de 88 et 99%, desdits cations alcalins par des cations NH_4^+ . La quantité de cations alcalins restante et de préférence, la quantité de cations Na^+ restante dans la zéolithe modifiée, par rapport à la quantité de cations NH_4^+ initialement présente dans la zéolithe, à l'issue de l'étape b) est
20 avantageusement comprise entre 0 et 20%, de préférence entre 0,5 et 15% de manière préférée, entre 1 et 12%.

De préférence, pour cette étape, on procède à plusieurs échange(s) ionique(s) avec une solution contenant au moins un sel d'ammonium choisi parmi les sels de chlorate, sulfate,
25 nitrate, phosphate, ou acétate d'ammonium, de manière à éliminer au moins en partie, les cations alcalins et de préférence les cations Na^+ présents dans la zéolithe. De préférence, le sel d'ammonium est le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .

Ainsi, la teneur en cations alcalins restante et de préférence en cations Na^+ dans la zéolithe modifiée à l'issue de l'étape b) est de préférence telle que le rapport molaire cation
30 alcalin/Aluminium et de préférence le rapport molaire Na/Al , est compris entre 0,2:1 et 0:1, de préférence compris entre 0,15:1 et 0,005:1, et de manière plus préférée compris entre 0,12:1 et 0,01:1.

Le rapport Na/Al désiré est obtenu en ajustant la concentration en NH_4^+ de la solution
35 d'échange cationique, la température de l'échange cationique et le nombre d'échange cationique. La concentration de la solution en NH_4^+ dans la solution varie avantageusement

entre 0,01 et 12 mol/L, et de préférence entre 1 et 10 mol/L. La température de l'étape d'échange est avantageusement comprise entre 20 et 100°C, de préférence entre 60 et 95°C, de manière préférée entre 60 et 90°C de manière plus préférée entre 60 et 85°C et de manière encore plus préférée entre 60 et 80°C. Le nombre d'échange cationique varie
 5 avantageusement entre 1 et 10 et de préférence entre 1 et 4.

Dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale désaluminée USY avec une solution aqueuse de composés basiques choisis parmi les bases fortes non alcalines de préférence choisies parmi les ammoniums quaternaires pris seuls ou en mélange et de manière préférée la base forte non alcaline étant l'hydroxyde de tétraméthylammonium, la zéolithe modifiée issue de l'étape a) contient une fraction partielle ou totale d'ions ammonium quaternaires en position cationique.
 10

Dans ce cas, le procédé de modification de ladite zéolithe initiale USY désaluminée ne comporte avantageusement pas d'étape b) d'au moins un échange partiel ou total intermédiaire, la zéolithe modifiée issue de l'étape a) subit directement l'étape c) de traitement thermique.
 15

Selon l'invention, le procédé de modification de la zéolithe Y initiale désaluminée comporte ensuite au moins une étape c) de traitement thermique.

20 Dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale désaluminée USY avec une solution aqueuse basique de composés choisis parmi les bases alcalines et de préférence choisis parmi les carbonates alcalins et les hydroxydes alcalins et de manière très préférée avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), l'étape c) de traitement thermique permet à la fois le séchage et la transformation des cations NH_4^+ échangés lors de l'étape b), en protons.
 25

Dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale désaluminée USY avec une solution aqueuse basique de composés choisis parmi les bases fortes non alcalines et de préférence choisies parmi les ammoniums quaternaires pris seuls ou en mélange et de manière préférée la base forte non alcaline étant l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'étape c) de traitement thermique permet à la fois le séchage et la décomposition du cations d'ammonium quaternaire en position de contre-ions et la formation de protons.
 30

Dans tous les cas, à l'issue de ladite étape c) de traitement thermique, les protons de la zéolithe sont partiellement ou totalement régénérés.

3293

L'étape c) de traitement thermique selon l'invention est réalisé à une température préférentiellement comprise entre 200 et 700°C, plus préférentiellement entre 300 et 500°C. Ladite étape de traitement thermique est avantageusement mise en oeuvre sous air, sous oxygène, sous hydrogène, sous azote ou sous argon ou sous un mélange d'azote et d'argon. La durée dudit traitement est avantageusement comprise entre 1 et 5 heures.

A l'issue du procédé de modification selon l'invention, la zéolithe modifiée finale mise en oeuvre dans le support du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention, présente avantageusement un volume mésoporeux final, mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur d'au moins 10% par rapport au volume mésoporeux initiale et de préférence supérieur d'au moins 20% par rapport au volume mésoporeux initiale de la zéolithe initiale désaluminée USY, un volume microporeux final mesuré par porosimétrie à l'azote qui ne doit pas diminuer de plus de 40%, de préférence de plus de 30% et de manière préférée de plus de 20% par rapport au volume microporeux initial de ladite zéolithe initiale désaluminée USY, une acidité de Brønsted supérieure de plus de 10% et de préférence de plus de 20% par rapport à l'acidité de Brønsted de la zéolithe Y désaluminée initiale et un paramètre cristallin final a_0 de la maille élémentaire supérieur au paramètre cristallin a_0 initial de la maille de la zéolithe Y désaluminée initiale.

A l'issue du procédé de modification de la zéolithe Y désaluminée selon l'invention, l'augmentation significative du volume mésoporeux de la zéolithe modifiée résultante et le maintien d'un volume microporeux significatif par rapport à la zéolithe Y désaluminée initiale traduisent la création d'une mésoporosité supplémentaire par désilication.

Par ailleurs, l'augmentation de l'acidité de Brønsted de la zéolithe modifiée finale par rapport à la zéolithe Y désaluminée initiale mettent en évidence la réintroduction des atomes d'aluminium extra réseau dans la charpente de la zéolithe c'est à dire le phénomène de réalumination.

La matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde

Le support du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement selon l'invention contient avantageusement une matrice minérale poreuse, de préférence amorphe, qui est avantageusement constituée d'au moins un oxyde réfractaire. Ladite matrice est avantageusement choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et la zircone, pris seul ou en mélange. La matrice peut être constituée par un mélange d'au moins deux des oxydes cités ci dessus, et de préférence la silice-alumine. On peut choisir également les aluminates. On préfère utiliser

des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma.

On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de silice, des mélanges d'alumine et de silice-alumine.

5

Techniques de caractérisation

Le rapport Si/Al atomique global de la zéolithe Y désaluminée initiale et finale, c'est à dire après modification est mesurée par fluorescence X. La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale qui permet l'analyse de tous les éléments du système
10 périodique à partir du bore. Il est possible de doser de quelques ppm jusqu'à 100%. Dans cette invention, cette technique est utilisée pour doser le silicium et l'aluminium des zéolithes (en pourcentage massique) et permet ainsi de calculer le ratio atomique Si/Al.

La fraction pondérale des atomes d'aluminium tétracoordinés et hexacoordinés présents
15 dans la zéolithe USY modifiée est déterminé par résonance magnétique nucléaire du solide de ^{27}Al . La RMN de l'aluminium est en effet connue pour être utilisée en vue de repérer et de quantifier les différents états de coordination de ce noyau ("Analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels", J. Lynch, Editions Technip (2001) chap. 13, pages 290 et 291). Le spectre RMN de l'aluminium de la zéolithe USY initiale et celui de la zéolithe USY
20 modifiée selon l'invention présente deux signaux, l'un étant caractéristique de la résonance des atomes d'aluminium tétracoordinés (c'est à dire des atomes d'aluminium compris dans le réseau cristallin de la zéolithe) et l'autre étant caractéristique de la résonance des atomes d'aluminium hexacoordinés (c'est à dire des atomes d'Aluminium en dehors du réseau cristallin ou atomes d'aluminium extra réseau). Les atomes d'aluminium tétracoordinés Al_{IV}
25 résonnent à un déplacement chimique compris entre +40 ppm et +75 ppm et les atomes d'aluminium hexacoordinés ou extra réseau Al_{VI} résonnent à un déplacement chimique compris entre -15 ppm et +15 ppm. La fraction pondérale des deux espèces aluminiques Al_{IV} et Al_{VI} est quantifié par intégration des signaux correspondant à chacune de ces espèces.

30 Plus précisément, la zéolithe USY modifiée selon l'invention présente dans le support du catalyseur selon l'invention a été analysée par RMN-MAS du solide ^{27}Al sur un spectromètre Brücker de type Avance 400 MHz à l'aide d'une sonde 4 mm optimisée pour l' ^{27}Al . La vitesse de rotation de l'échantillon est voisine de 14 kHz. L'atome d'aluminium est un noyau
35 quadripolaire dont le spin est égal à 5/2. Dans des conditions d'analyse dites sélectives, à savoir un champs de radiofréquence faible égal à 30 kHz, un angle d'impulsion faible égal à

94
33

$\pi/2$ et en présence d'un échantillon saturé en eau, la technique de RMN de rotation à l'angle magique (MAS), notée RMN-MAS, est une technique quantitative. La décomposition de chaque spectre RMN-MAS permet d'accéder directement à la quantité des différentes espèces aluminiques, à savoir des atomes d'aluminium tétracoordinés Al_{IV} et des atomes d'aluminium hexacoordinés ou extra réseau Al_{VI} . Chaque spectre est calé en déplacement chimique par rapport à une solution 1M de nitrate d'aluminium pour laquelle le signal d'aluminium est à zéro ppm. Les signaux caractérisant les atomes d'aluminium tétracoordinés Al_{IV} sont intégrés entre +40 ppm et +75 ppm ce qui correspond à l'aire 1 et les signaux caractérisant les atomes d'aluminium hexacoordinés Al_{VI} sont intégrés entre -15 ppm et +15 ppm ce qui correspond à l'aire 2. La fraction pondérale des atomes d'aluminium hexacoordinés Al_{VI} est égal au rapport aire 2/(aire 1 + aire 2).

Le paramètre cristallin de maille a_0 des zéolithes Y désaluminée initiale et finale, c'est à dire après modification est mesurée par diffraction des Rayons X (DRX). Pour la zéolithe Y de type FAU, le paramètre de maille a_0 est calculé à partir des positions des pics correspondant aux indices de Miller 533, 642 et 555 ("Théorie et technique de la radiocristallographie", A. Guinier, édition Dunod, 1964). La longueur de la liaison Al-O étant plus grande que celle de la liaison Si-O, plus le nombre d'aluminium en position tétraédrique dans la charpente de al zéolithe est grand, plus le paramètre a_0 est grand. Pour les cristaux constitués de mailles cubiques tels que les zéolithes Y de type FAU, une relation linéaire existe entre le paramètre de maille a_0 et le rapport Si/Al. ("Hydrocracking Science and Technology, J. Scherzer, A.J. Gruia, Marcel dekker Inc., 1996)

Les volumes microporeux et mésoporeux de la zéolithe Y désaluminée initiale et finale sont mesurées par adsorption/désorption d'azote. L'analyse des courbes d'isothermes d'adsorption d'azote des solides microporeux et mésoporeux permet le calcul des volumes poreux par la technique appelée technique volumétrique. Différents types de modèles sont utilisables. La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrit dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda. Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par volume adsorption azote, le volume mesuré pour $P/P_0 = 0,95$. Le volume microporeux est obtenu par la méthode du "t-plot" ou bien en mesurant le volume adsorbé à $P/P_0 = 0,35$ (P =pression d'adsorption; P_0 = pression de vapeur saturante de

l'adsorbat à la température de l'essai). Le volume mésoporeux est obtenu en soustrayant le volume microporeux du volume poreux total.

5 L'acidité de Lewis et de Brønsted des zéolithes est mesurée par adsorption de Pyridine suivi par spectroscopie infra-rouge (FTIR). L'intégration des bandes caractéristiques de la pyridine coordonnée à 1455 cm^{-1} et de la pyridine protonée à 1545 cm^{-1} permet de comparer l'acidité relative des catalyseurs de type Lewis et Brønsted, respectivement. Avant adsorption de la pyridine, la zéolithe est prétraitée sous vide secondaire à 450°C pendant 10h avec un palier intermédiaire à 150°C pendant 1h. La pyridine est ensuite adsorbée à 10 150°C puis désorber sous vide secondaire à cette même température avant de prendre les spectres.

Préparation du catalyseur

15 La zéolithe modifiée peut être, sans que cela soit limitatif, par exemple sous forme de poudre, poudre broyée, suspension, suspension ayant subi un traitement de désagglomération. Ainsi, par exemple, la zéolithe modifiée peut avantageusement être mise en suspension acidulée ou non à une concentration ajustée à la teneur finale en zéolithe visée sur le support. Cette suspension appelée couramment une barbotine est alors avantageusement mélangée avec les précurseurs de la matrice.

20 Selon un mode de préparation préféré, la zéolithe modifiée peut avantageusement être introduite lors de la mise en forme du support avec les éléments qui constituent la matrice. Par exemple, selon ce mode préféré de la présente invention, la zéolithe modifiée selon l'invention est ajoutée à un gel humide d'alumine au cours de l'étape de mise en forme du support. 25

Une des méthodes préférées de la mise ne forme du support dans la présente invention consiste à malaxer au moins une zéolithe modifiée, avec un gel humide d'alumine pendant quelques dizaines de minutes, puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0,4 et 4 mm. 30

Selon un autre mode de préparation préférée, la zéolithe modifiée peut être introduite au cours de la synthèse de la matrice. Par exemple, selon ce mode préféré de la présente invention, la zéolithe modifiée est ajoutée au cours de la synthèse de la matrice silico-aluminique ; la zéolithe peut être ajoutée à un mélange composé d'un composé d'alumine 35 en milieu acide avec un composé de silice totalement soluble.

Le support peut être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier.

5

Au moins une calcination peut être effectuée après l'une quelconque des étapes de la préparation. Le traitement de calcination est habituellement effectué sous air à une température d'au moins 150°C, de préférence au moins 300°C, de manière plus préférée entre environ 350 et 1000°C.

10

Les éléments des groupes VIB et/ou les éléments non nobles du groupe VIII et éventuellement les éléments dopants choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIB peuvent être éventuellement introduits, tout ou partie, à toute étape de la préparation, au cours de la synthèse de la matrice, de préférence lors de la mise en forme du support, ou de manière très préférée après la mise en forme du support par toute méthode connue de l'homme du métier. Ils peuvent être introduits après la mise en forme du support et ce après ou avant le séchage et la calcination du support.

15

20 Selon un mode préféré de la présente invention, tout ou partie des éléments des groupes VIB et/ou des éléments non nobles du groupe VIII, et éventuellement les éléments dopants choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIB peuvent être introduits au cours de la mise en forme du support, par exemple, lors de l'étape de malaxage de la zéolithe modifiée avec un gel d'alumine humide.

25

Selon un autre mode préféré de la présente invention, tout ou partie des éléments des groupes VIB et/ou des éléments non nobles du groupe VIII et éventuellement ceux choisis parmi le phosphore, le bore, le silicium et éventuellement les éléments des groupes VB, et VIIA peuvent être introduits par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution contenant les précurseurs desdits éléments. D'une façon préférée, le support est imprégné par une solution aqueuse. L'imprégnation du support est de préférence effectuée par la méthode d'imprégnation dite "à sec" bien connue de l'homme du métier.

30

35 Dans le cas où le catalyseur de la présente invention contient un métal non noble du groupe VIII, les métaux du groupe VIII sont de préférence introduits par une ou plusieurs opérations

d'imprégnation du support mis en forme et calciné, après ceux du groupe VIB ou en même temps que ces derniers.

5 Selon un autre mode préféré de la présente invention, le dépôt de bore et de silicium peut aussi être réalisé de manière simultanée en utilisant par exemple une solution contenant un sel de bore et un composé du silicium de type silicone.

10 L'imprégnation du ou des éléments du groupe VB et de préférence du niobium peut être facilitée par ajout d'acide oxalique et éventuellement d'oxalate d'ammonium dans les solutions de d'oxalate de niobium. D'autres composés peuvent être utilisés pour améliorer la solubilité et faciliter l'imprégnation du niobium comme il est bien connu de l'homme du métier.

15 Lorsque au moins un élément dopant, P et/ou B et/ou Si, est introduit, sa répartition et sa localisation peuvent être déterminées par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse EDX (analyse dispersive en énergie) des composants du catalyseur, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique.

20 Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels, 25 l'acide silicomolybdique, l'acide silicotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium.

30 Les sources d'éléments du groupe VIII non nobles qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, pour les métaux non nobles on utilisera les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les phosphates, les halogénures comme par exemple, les chlorures, les bromures et les fluorures, les carboxylates comme par exemple les acétates et les carbonates.

35 La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , mais ses sels et esters comme les phosphates d'ammonium conviennent également. Le phosphore peut par

3896

exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide phosphorique et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Les acides tungsto-phosphorique ou tungsto-molybdique peuvent être employés.

La teneur en phosphore est ajustée, sans que cela limite la portée de l'invention, de telle manière à former un composé mixte en solution et/ou sur le support par exemple tungstène-phosphore ou molybdène-tungstène-phosphore. Ces composés mixtes peuvent être des hétéropolyanions. Ces composés peuvent être des hétéropolyanions d'Anderson, par exemple.

La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique H_3BO_3 , le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, les esters boriques. Le bore peut par exemple être introduit sous la forme d'un mélange d'acide borique, d'eau oxygénée et un composé organique basique contenant de l'azote tels que l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, les amines cycliques, les composés de la famille de la pyridine et des quinoléines et les composés de la famille du pyrrole. Le bore peut être introduit par exemple par une solution d'acide borique dans un mélange eau/alcool.

De nombreuses sources de silicium peuvent être employées. Ainsi, on peut utiliser l'orthosilicate d'éthyle $Si(OEt)_4$, les siloxanes, les polysiloxanes, les silicones, les émulsions de silicones, les silicates d'halogénures comme le fluorosilicate d'ammonium $(NH_4)_2SiF_6$ ou le fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . L'acide silicomolybdique et ses sels, l'acide silicotungstique et ses sels peuvent également être avantageusement employés. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation de silicate d'éthyle en solution dans un mélange eau/alcool. Le silicium peut être ajouté par exemple par imprégnation d'un composé du silicium de type silicone ou l'acide silicique mis en suspension dans l'eau.

Les sources d'élément du groupe VB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de niobium, on peut utiliser les oxydes, tel que le pentaoxyde de diniobium Nb_2O_5 , l'acide niobique $Nb_2O_5 \cdot H_2O$, les hydroxydes de niobium et les polyoxoniobates, les alkoxydes de niobium de formule $Nb(OR_1)_3$ où R_1 est un radical alkyle, l'oxalate de niobium $NbO(HC_2O_4)_5$, le niobate d'ammonium. On utilise de préférence l'oxalate de niobium ou le niobate d'ammonium.

Les sources d'éléments du groupe VIIA qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les anions fluorures peuvent être introduits sous forme d'acide fluorhydrique ou de ses sels. Ces sels sont formés avec des métaux alcalins, l'ammonium ou un composé organique. Dans ce dernier cas, le sel est avantageusement
5 formé dans le mélange réactionnel par réaction entre le composé organique et l'acide fluorhydrique. Il est également possible d'utiliser des composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau, comme le fluorosilicate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$, le tétrafluorure de silicium SiF_4 ou de sodium Na_2SiF_6 . Le fluor peut être introduit par exemple par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium.

10 Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention ont avantageusement la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques
15 torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée. Les catalyseurs selon l'invention peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudre concassée, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

20 Conformément à l'invention, les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII non noble dudit catalyseur sont présents sous forme sulfure, le traitement de sulfuration étant décrit plus loin.

L'invention concerne également un procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement de
25 charges hydrocarbonées mettant en œuvre le catalyseur décrit ci dessus.

Procédés d'hydrocraquage et d'hydrotraitement

L'invention porte sur un procédé d'hydrocraquage et/ou d'hydrotraitement opérant en présence d'hydrogène, à une température supérieure à 200°C, sous une pression
30 supérieure à 1 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20 h^{-1} et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 L/L.

Plus particulièrement, l'invention porte sur un procédé d'hydroconversion et en particulier
35 d'hydrocraquage ainsi que sur un procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées utilisant le catalyseur décrit ci dessus.

3699

De préférence, le procédé d'hydrocraquage selon l'invention opèrent en présence d'hydrogène, à une température supérieure à 200°C, de préférence comprise entre 250 et 480°C, de manière préférée entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, de préférence entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, à la vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹, de préférence 0,1 et 6 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 80 et 5000 L/L et le plus souvent entre 100 et 2000 L/L.

Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15%pds et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%pds.

L'invention porte également sur un procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées utilisant le catalyseur décrit ci dessus, ledit procédé d'hydrotraitement pouvant avantageusement être placé seul ou en amont d'un procédé d'hydrocraquage. Ledit procédé d'hydrotraitement est décrit plus loin.

Charges

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés selon l'invention décrits ci-dessus. Elles contiennent avantageusement au moins 20% volume et de préférence au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.

La charge est avantageusement choisie parmi les LCO (Light Cycle Oil = gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique), les distillats atmosphériques, les distillats sous vide tels que par exemple gasoils issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, et les huiles désasphaltées, prises seules ou en mélange. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch sont exclues. Lesdites charges ont de préférence un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et de manière préférée supérieur à 370°C.

La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement supérieure à 500 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm poids. La teneur en soufre des charges

5 traitées dans les procédés selon l'invention est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% poids, de manière préférée comprise entre 0,2 et 4% poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 % poids.

La charge peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés selon l'invention est de préférence

10 inférieure à 1 ppm poids.

La charge peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

15 Sulfuration des catalyseurs

Conformément à l'invention et préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans les procédés selon la présente invention sont soumis préalablement à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement

20 d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'Homme du métier consiste à

25 chauffer le catalyseur en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Lits de garde

30 Dans le cas où la charge contient des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement. Les catalyseurs ou lits de garde utilisés selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris

35 entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont

98
37

cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

- 5 Afin de remédier à la présence de contaminants et ou de poisons dans la charge, les catalyseurs de garde peuvent, dans un autre mode de réalisation préféré, avoir des formes géométriques plus particulières afin d'augmenter leur fraction de vide. La fraction de vide de ces catalyseurs est comprise entre 0,2 et 0,75. Leur diamètre extérieur peut varier entre 1 et 35 mm. Parmi les formes particulières possibles sans que cette liste soit
- 10 limitative, nous citons : les cylindres creux, les anneaux creux, les anneaux de Raschig, les cylindres creux dentelés, les cylindres creux crénelés, les roues de charrettes pentaring, les cylindres à multiples trous, etc..

- 15 Ces catalyseurs ou lits de garde peuvent avoir été imprégnés par une phase active ou non. De manière préférée, les catalyseurs sont imprégnés par une phase hydrodéshydrogénante. De manière très préférée, la phase CoMo ou NiMo est utilisée.

- Ces catalyseurs ou lits de garde peuvent présenter de la macroporosité. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Norton-Saint-Gobain, par exemple les lits de garde
- 20 MacroTrap®. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Axens dans la famille ACT : ACT077, ACT645, ACT961 ou HMC841, HMC845, HMC868 ou HMC945. Il peut être particulièrement avantageux de superposer ces catalyseurs dans au moins deux lits différents de hauteurs variables. Les catalyseurs ayant le plus fort taux de vide sont de préférence utilisés dans le ou les premiers lits catalytiques en entrée de réacteur
- 25 catalytique. Il peut également être avantageux d'utiliser au moins deux réacteurs différents pour ces catalyseurs.

Les lits de garde préférés selon l'invention sont les HMC et l'ACT961.

30 Modes de réalisation

- Les procédés d'hydrocraquage selon l'invention mettant en œuvre les catalyseurs décrits ci dessus, couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40%,
- 35 et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

Les procédés d'hydrocraquage selon l'invention peuvent avantageusement mettre en oeuvre ledit catalyseur décrit ci dessus seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association
5 avec un catalyseur d'hydrotraitement classique situé en amont du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention.

Les procédés d'hydrocraquage selon l'invention peuvent avantageusement également mettre en oeuvre ledit catalyseur décrit ci dessus seul, dans un seul ou plusieurs réacteurs
10 en lit bouillonnant, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydrotraitement classique situé dans un réacteur en lit fixe ou en lit bouillonnant en amont du catalyseur utilisé dans le procédé selon la présente invention.

15 Le lit bouillonnant s'opère avec retrait de catalyseur usé et ajout journalier de catalyseur neuf afin de conserver une activité du catalyseur stable.

Le catalyseur décrit selon l'invention peut également avantageusement être utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydrotraitement, en prétraitement convertissant, seul ou en
20 association avec un autre catalyseur d'hydrorafinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s), en lit fixe ou en lit bouillonnant.

Procédé dit en une étape

25 Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en oeuvre dans un procédé dit en une étape.

L'hydrocraquage dit en une étape, comporte en premier lieu et de façon générale un hydrorafinage poussé qui a pour but de réaliser une hydrodéazotation et une désulfuration poussées de la charge avant que celle-ci ne soit envoyée sur le catalyseur d'hydrocraquage
30 proprement dit, en particulier dans le cas où celui-ci comporte une zéolithe. Cet hydrorafinage poussé de la charge n'entraîne qu'une conversion limitée de la charge, en fractions plus légères, qui reste insuffisante et doit donc être complétée sur le catalyseur d'hydrocraquage plus actif décrit ci-dessus. Cependant, il est à noter qu'aucune séparation n'intervient entre les deux types de catalyseurs. La totalité de l'effluent en sortie de réacteur
35 est injectée sur ledit catalyseur d'hydrocraquage proprement dit et ce n'est qu'ensuite qu'une séparation des produits formés est réalisée. Cette version de l'hydrocraquage,

encore appelée "Once Through", possède une variante qui présente un recyclage de la fraction non convertie vers le réacteur en vue d'une conversion plus poussée de la charge.

Le catalyseur décrit selon l'invention est donc avantageusement mis en œuvre dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape, dans une zone d'hydrocraquage placée en aval d'une zone d'hydroraffinage, aucune séparation intermédiaire n'étant mise en œuvre entre les deux zones.

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydroraffinage, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, est un catalyseur comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, ledit catalyseur étant à base d'éléments du groupe VIII non nobles et éventuellement en combinaison avec des éléments du groupe VIB sur support alumine ou silice alumine et de manière encore plus préférée ledit catalyseur comprend du nickel et du tungstène.

Le catalyseur décrit selon l'invention peut également avantageusement être utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydroraffinage, en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s).

Procédé dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre dans un procédé dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire.

Ledit procédé comporte avantageusement une zone d'hydroraffinage, une zone permettant l'élimination partielle de l'ammoniaque, par exemple par un flash chaud, et une zone comportant ledit catalyseur d'hydrocraquage selon l'invention. Ce procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées en une étape pour la production de distillats moyens et éventuellement de bases huiles comporte avantageusement au moins une première zone réactionnelle d'hydroraffinage, et au moins une deuxième zone réactionnelle, dans laquelle est opéré l'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent de la première zone réactionnelle. Ce procédé comporte également avantageusement une séparation incomplète de l'ammoniaque de l'effluent sortant de la première zone. Cette séparation est avantageusement effectuée au moyen d'un flash chaud intermédiaire. L'hydrocraquage

opéré en deuxième zone réactionnelle est avantageusement réalisé en présence d'ammoniaque en quantité inférieure à la quantité présente dans la charge, de préférence inférieure à 1500 ppm poids, de manière plus préférée inférieure à 1000 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 800 ppm poids d'azote.

5

Le catalyseur décrit selon l'invention est donc avantageusement mis en œuvre dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire, dans une zone d'hydrocraquage placée en aval d'une zone d'hydroraffinage, une séparation intermédiaire d'élimination partielle de l'ammoniaque étant mise en œuvre entre les deux zones.

10

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydroraffinage, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, est un catalyseur comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, ledit catalyseur étant à base d'éléments du groupe VIII non nobles et éventuellement en combinaison avec des éléments du groupe VIB sur support alumine ou silice alumine et de manière encore plus préférée ledit catalyseur comprend du nickel et du tungstène.

15

Le catalyseur décrit selon l'invention peut également avantageusement être utilisé dans la première zone réactionnelle d'hydroraffinage, en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s).

20

25

Procédé dit en deux étapes

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut avantageusement être mis en œuvre dans un procédé dit en deux étapes.

L'hydrocraquage en deux étapes, comporte une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage de la charge, mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 40 à 60%. L'effluent issu de la première étape subit ensuite une séparation (distillation) appelée le plus souvent séparation intermédiaire, qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie. Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation

30

35

permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en distillats moyens (kérosène + diesel) qu'un procédé en une étape. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite leur "sur-craquage" en naphta et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en NH_3 ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voire moins de 10 ppm poids.

Les configurations de lits catalytiques en lit fixe ou en lit bouillonnant décrites dans le cas d'un procédé dit en une étape peuvent avantageusement être utilisées dans la première étape d'un schéma dit en deux étapes, que le catalyseur selon l'invention soit utilisé seul ou en association avec un catalyseur d'hydroraffinage classique.

Le catalyseur décrit selon l'invention est donc avantageusement mis en œuvre dans un procédé d'hydrocraquage dit en deux étapes, dans la deuxième étape d'hydrocraquage placée en aval de la première étape d'hydroraffinage, une séparation intermédiaire étant mise en œuvre entre les deux zones.

Pour les procédés dits en une étape et pour la première étape d'hydroraffinage des procédés d'hydrocraquage dits en deux étapes, les catalyseurs d'hydroraffinage classique pouvant avantageusement être utilisés sont les catalyseurs comprenant éventuellement un élément dopant choisi parmi le phosphore, le bore et le silicium, ledit catalyseur étant à base d'éléments du groupe VIII non nobles et éventuellement en combinaison avec des éléments du groupe VIB sur support alumine ou silice alumine et de manière encore plus préférée ledit catalyseur comprend du nickel et du tungstène.

Hydrotraitement/hydroraffinage de charges hydrocarbonées

L'invention porte également sur un procédé d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées utilisant le catalyseur décrit ci dessus, ledit procédé d'hydrotraitement pouvant avantageusement être placé seul ou en amont d'un procédé d'hydrocraquage.

L'hydrotraitement et l'hydroraffinage de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel concerne l'hydrogénation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, l'hydrodéoxygénation, l'hydrodéaromatisation et l'hydrodémétallation de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques et/ou oléfiniques et/ou

naphéniques et/ou paraffiniques, lesdites charges contenant éventuellement des métaux et/ou de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du soufre.

Plus particulièrement, les charges employées dans les procédés d'hydrotraitement selon l'invention sont des essences, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques et leurs mélanges. Elles contiennent de préférence des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et/ou au moins un métal.

Le procédé d'hydrotraitement selon l'invention opère avantageusement à une température comprise entre 200 et 450 C, de préférence entre 250 et 440°C, à une pression comprise entre 1 et 25 MPa, de préférence entre 1 et 18 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 5 h⁻¹, et à un rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide généralement comprise entre 80 L/L et 5000 L/L et de préférence entre 100 L/L et 2000 L/L.

Dans le cas où ledit procédé d'hydrotraitement est placé seul ou en amont d'un procédé d'hydrocraquage, le catalyseur décrit selon l'invention peut avantageusement être utilisé dans la zone réactionnelle d'hydrotraitement, en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un autre catalyseur d'hydrotraitement classique, situé en amont du catalyseur décrit selon l'invention, dans un ou plusieurs lit(s) catalytique(s), dans un ou plusieurs réacteur(s). Le catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrocraquage placé en aval du procédé d'hydrotraitement selon l'invention peut avantageusement être identique ou différent du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrotraitement selon l'invention.

Exemples

Exemple 1 - Préparation de la zéolithe Y désaluminée initiale Z1 conforme à l'invention

100g de la zéolithe NaY brute de synthèse est échangée 3 fois par une solution 1N de NH₄NO₃ à une température de 80°C pour obtenir la zéolithe NH₄Y. La zéolithe NH₄Y subit ensuite un traitement thermique à 700°C pendant 3h en présence de 60% de vapeur d'eau. Le traitement thermique est fait en utilisant un débit de gaz formé de vapeur d'eau et d'air de 2 L/h/g de zéolithe. La zéolithe subit ensuite un traitement avec une solution de 2 mol/L de

101
10

HNO₃ (V/P = 15) pendant 3h à 80°C . La zéolithe est finalement filtrée et séchée 12h à 120°C. La zéolithe est alors sous forme HY désaluminée.

La zéolithe HY désaluminée obtenue Z1 présente un rapport atomique global Si/Al = 6,2 mesuré par Fluorescence X, une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale égale à 37 % poids par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe et mesurée par RMN de l'aluminium, un volume mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote égal à 0,15 ml.g⁻¹, et un parametre cristallin initial a₀ de la maille élémentaire égal à 24,35 Å, mesuré par DRX.

10 **Exemple 2 - Préparation de la zéolithe Y désaluminée Z2 non-conforme à l'invention**

La zéolithe Z1 préparée dans l'exemple 1 subit une deuxième série de traitement thermique en présence de vapeur d'eau et un traitement d'attaque acide par lavage acide. Le deuxième traitement thermique est réalisé à 750°C en utilisant 80% de vapeur d'eau et la solution d'acide utilisée est de 5 mol/L pendant 5h.

La zéolithe HY désaluminée Z2 présente un rapport atomique global Si/Al = 25,4 mesuré par Fluorescence X, une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale égale à 12 % poids par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe mesurée par RMN de l'aluminium, un volume mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote égal à 0,18 ml.g⁻¹, et un parametre cristallin initial a₀ de la maille élémentaire égal à 24,25 Å, mesuré par DRX.

Exemple 3 - Préparation de la zéolithe modifiée Z3 conforme à l'invention utilisée dans le catalyseur selon l'invention.

100 g de zéolithes HY désaluminée Z1 de rapport atomique global Si/Al = 6,2 mesuré par FX préparée dans l'exemple 1 sont mélangés avec 1L d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1N à 60°C pendant 30min. Après refroidissement rapide dans l'eau glacée, la suspension est ensuite filtrée et la zéolithe est lavée à 50°C et séchée une nuit à 120°C. La zéolithe Y désaluminée modifiée est ensuite échangée 3 fois par une solution 1N de NH₄NO₃ à une température de 80°C pour obtenir la forme NH₄⁺ partiellement échangée. La zéolithe est finalement calcinée à 450°C pendant 2h sous un flux d'air de 1L/h/g de zéolithe. Les caractérisations de la zéolithe Z3 mesurées par adsorption/désorption d'azote, par fluorescence X, par RMN de l'²⁷Al et du ²⁹Si et par adsorption de pyridine suivies par IR sont données dans le tableau 1.

Exemple 4 - Préparation de la zéolithe modifiée Z4 non conforme à l'invention.

100g de la zéolithes Y désaluminée Z2 de rapport Si/Al global égale à 25,4 sont mélangés avec 1L d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,3N à 60°C pendant 1h30. Après refroidissement rapide dans l'eau glacée, la suspension est ensuite filtrée et la zéolithe est lavée à 50°C et séchée une nuit à 120°C. La zéolithe Y désaluminée modifiée est ensuite échangée 3 fois par une solution 1N de NH_4NO_3 à une température de 80°C pour obtenir la forme NH_4^+ partiellement échangée. La zéolithe est finalement calcinée à 450°C pendant 2h sous un flux d'air de 1L/h/g de zéolithe. Les caractérisations de la zéolithe Z4 mesurées par adsorption/désorption d'azote, par fluorescence X, par RMN de ^{27}Al et du ^{29}Si et par adsorption de pyridine suivies par IR sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractérisation des échantillons.

	zéolithe Z1 initiale non modifiée conforme	zéolithe Z2 initiale non modifiée non conforme	zéolithe Z3 modifiée conforme à l'invention	zéolithe Z4 modifiée non conforme à l'invention
Si/Al global(FX)	6,2	25,4	4,7	13,8
% Al_{VI} (RMN)	37	12	33	13
S_{BET} (m^2/g)	778	791	743	709
Vol. mésoporeux (ml/g)	0,15	0,18	0,28 (+86%)	0,30 (+72%)
Vol. microporeux (ml/g)	0,28	0,27	0,25 (-11%)	0,14 (-44%)
Acidité de Brønsted (a.u.)	4,3	2,1	5,4 (+25%)	1,9 (-10%)

Exemple 5 – Préparation des catalyseurs

Les supports de catalyseur selon l'invention contenant les zéolithes modifiées (Z3 et Z4) ou non (Z1 et Z2) sont fabriqués en utilisant 18,5 g de zéolithe mélangés à 81,5 g d'une matrice composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine commercialisée sous le nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce mélange de poudre est ensuite mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66% poids (7% poids d'acide par gramme de gel sec) puis malaxé pendant 15 minutes. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,2 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés à 500°C durant 2 heures sous air.

102
 5/1

- 5 Les extrudés de support ainsi préparés sont imprégnés à sec par une solution d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel et calcinés sous air à 550°C in-situ dans le réacteur. Les catalyseurs C1, C2, C3 et C4 sont ainsi préparés à partir des zéolithes non modifiées Z3 et Z4 et des zéolithes Z1 et Z2, respectivement. Les teneurs pondérales en oxydes des catalyseurs obtenus sont indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs.

Référence du catalyseur	C1 (non conforme)	C2 (non conforme)	C3 (conforme à l'invention)	C4 (non conforme)
Zéolithe à la base du catalyseur	Z1 non modifiée	Z2 non modifiée	Z3 modifiée selon l'invention	Z4 modifiée
MoO ₃ (%pds)	12,3	12,2	12,3	12,0
NiO (%pds)	3,0	3,3	3,1	3,0
SiO ₂ (%pds) global	14,3	14,1	13,9	14,1
Complément à 100% (majoritairement composé de Al ₂ O ₃ (%pds))	70,4	70,4	70,7	70,9

10 **Exemple 6 : Comparaison des catalyseurs en hydrocraquage dit une étape d'un distillat sous vide.**

Les catalyseurs dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage à conversion élevée (60-100%). La charge pétrolière est un distillat sous vide ayant subi une première étape d'hydroraffinage sur un catalyseur dont les principales caractéristiques sont données dans le Tableau 3.

- 15 Aucune étape de séparation intermédiaire n'est mise en oeuvre entre l'étape préalable d'hydroraffinage et l'étape d'hydrocraquage.

Tableau 3 : Caractéristique de la charge utilisée.

Densité (20/4)	0,869
Soufre (ppm poids)	502
Azote (ppm poids)	10
Distillation simulée	
point initial	298°C
point 10 %	369°C
point 50 %	427°C
point 90 %	481°C
point final	538°C

On ajoute à la charge 0,6% poids d'aniline et 2% poids de diméthyl-disulfure afin de simuler les pressions partielles de H_2S et de NH_3 présente dans la deuxième étape d'hydrocraquage. La charge ainsi préparée est injectée dans l'unité de test d'hydrocraquage qui comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Le catalyseur est sulfuré par un mélange n-hexane/DMDS + aniline jusqu'à 320°C. Notons que toute méthode de sulfuration in-situ ou ex-situ est convenable. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite dans le Tableau 3 peut être transformée. Les conditions opératoires de l'unité de test sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Conditions de test des catalyseurs.

Pression totale	9 Mpa
Catalyseur	80 cm ³
Débit d'hydrogène	80 L/h
Débit de charge	80 cm ³ /h

Les performances catalytiques sont exprimées par la température qui permet d'atteindre un niveau de conversion brute de 70% et par les rendements en essence et en carburéacteur (kérosène). Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

103
42

La conversion brute CB est prise égale à :

$$CB = \% \text{ pds de } 380^{\circ}\text{C moins de l'effluent}$$

avec "380°C moins" représentant la fraction, distillée à une température inférieure ou égale à 380°C.

Le rendement en carburacteur (kérosène, 150-250, ci dessous Rdt Kéro) est égal au % poids de composés ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 250°C dans les effluents. Le rendement en gazole (250-380) est égal au % poids de composés ayant un point d'ébullition compris entre 250 et 380°C dans les effluents.

La température de réaction est fixée de façon à atteindre une conversion brute CB égale à 70% poids. Dans le Tableau 5, nous avons reporté la température de réaction et les rendements en distillat léger et moyens pour les catalyseurs décrits dans les exemples ci-dessus.

Tableau 5 : Activités catalytiques des catalyseurs en hydrocraquage.

	T(°C)	Rdt kérosène (% pds)	Rdt gazole (% pds)
C1 non conforme (préparé à partir de Z1 non modifiée)	386	23,9	19,3
C2 non conforme (préparé à partir de Z2 non modifiée)	391	19,9	17,2
C3 conforme (préparé à partir de Z3 modifiée selon l'invention)	384	24,1	22,4
C4 non conforme (préparé à partir de Z4 modifiée)	393	20,3	18,2

Le catalyseur C3 préparé avec la zéolithe modifiée Z3 selon l'invention donne une activité en hydroconversion de distillat sous vide et une sélectivité en distillats moyens (kérosène + gazole) nettement améliorées par rapport aux catalyseurs C2 et C4 respectivement préparés à partir d'une zéolithe non modifiée et ne présentant pas le rapport global Si/Al requis Z2 et à partir d'une zéolithe Z3 modifiée préparée à partir de Z2 mais également par rapport au catalyseur C1 préparé à partir de la zéolithe initiale Z1 non modifiée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrocraquage et / ou d'hydrotraitement mettant en œuvre un catalyseur comprenant une phase active contenant au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi
5 parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification périodique, pris seuls ou en mélange et un support comprenant au moins une zéolithe Y désaluminée présentant un rapport atomique global initial de silicium sur aluminium compris entre 2,5 et 20, une fraction pondérale d'atome d'aluminium extra réseau initiale supérieure à 10%, par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe, un volume
10 mésoporeux initial mesuré par porosimétrie à l'azote supérieur à 0,07 ml.g-1, et un paramètre cristallin initial a_0 de la maille élémentaire compris entre 24,38 Å et 24,30 Å, ladite zéolithe étant modifiée par un procédé de modification comportant a) une étape de traitement basique consistant en le mélange de ladite zéolithe Y désaluminée avec une solution aqueuse basique, et au moins une étape c) de traitement thermique, ledit
15 catalyseur étant un catalyseur phase sulfure.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur 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 étant comprise, en équivalent oxyde, entre 5 et 40 % en
20 poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur et la teneur en métal non noble du groupe VIII étant comprise, en équivalent oxyde, entre 0,5 et 10 % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la zéolithe initiale Y
25 désaluminée présente avant d'être modifiée un rapport atomique global initial de silicium sur aluminium compris entre 2,7 et 10,0.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la zéolithe initiale Y désaluminée présente avant d'être modifiée une fraction pondérale d'atome d'aluminium
30 extra réseau initiale supérieure 30% poids par rapport à la masse totale de l'aluminium présent dans la zéolithe.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la solution aqueuse basique mise en œuvre dans l'étape a) est une solution de composés basiques choisis parmi les
35 bases alcalines choisies parmi les carbonates alcalins et les hydroxydes alcalins, et les bases non alcalines choisies parmi les ammoniums quaternaires, pris seules ou en mélange.

104
43

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la solution aqueuse est une solution de carbonate de sodium ou d'hydroxyde de sodium.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale Y désaluminée avec une solution aqueuse basique de composés choisis parmi les bases alcalines, le procédé de modification de ladite zéolithe comporte une étape b) d'au moins un échange partiel ou total desdits cations alcalins appartenant aux groupes IA et IIA de la classification périodique
- 10 introduits lors de l'étape a), par des cations NH_4^+ .
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel dans le cas où l'étape a) de traitement basique consiste en le mélange de ladite zéolithe initiale Y désaluminée avec une solution aqueuse basique de composés choisis parmi les bases non alcalines choisies parmi
- 15 les ammoniums quaternaires, pris seules ou en mélange, le procédé de modification de ladite zéolithe initiale Y désaluminée ne comporte pas d'étape b) d'au moins un échange partiel ou total intermédiaire.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape c) de traitement
- 20 thermique est réalisé à une température comprise entre 200 et 700°C.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ledit procédé opère en présence d'hydrogène, à une température supérieure à 200°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20 h^{-1} et la quantité d'hydrogène introduite est
- 25 telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 l/l.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel lesdites charges hydrocarbonées sont choisies parmi les gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique, les distillats atmosphériques, les distillats sous vide, les charges provenant
- 30 d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT et/ou de résidus sous vide et/ou d'huiles désasphaltées, et les huiles désasphaltées, prises seules ou en mélange.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit procédé est mis en œuvre dans un procédé dit en une étape.

5 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel ledit catalyseur est mis en œuvre dans une zone d'hydrocraquage placée en aval d'une zone d'hydroraffinage, aucune séparation intermédiaire n'étant mise en œuvre entre les deux zones.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel ledit procédé est mis en œuvre dans un procédé dit en deux étapes.

10

15. Procédé selon la revendications 14 dans lequel ledit catalyseur est mis en œuvre dans la deuxième étape d'hydrocraquage placée en aval de la première étape d'hydroraffinage, une séparation intermédiaire étant mise en œuvre entre les deux zones.

106
45

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 **05 de octubre 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.

107
46

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) 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: 10 DE NOVIEMBRE DE 2009		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
LUGAR DE PRESENTACIÓN: 75 INPI PARIS SP26bis		
Nº DE REGISTRO: 09/05404		
FECHA DE RADICACIÓN ATRIBUIDA POR EL INPI: 10 DE NOVIEMBRE DE 2009		
Sus referencias para este asunto (facultativo): LB/BD 09/0023		
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 hidrocraqueo que utiliza una zeolita modificada por medio de un tratamiento básico.		

108
47

4 – DECLARACIÓN DE PRIORIDAD O SOLICITUD DEL BENEFICIO DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE UNA SOLICITUD ANTERIOR FRANCESA	País u organización Fecha: _____ N°
	País u organización Fecha: _____ N°
	País u organización Fecha: _____ N°
	☐ Si existen otras prioridades, marcar una X en la casilla y utilizar el impreso “Continuación”
5 – SOLICITANTE (marcar una de las 2 casillas)	☒ Persona jurídica ☐ Persona natural
Apellido o denominación social	IFP
Nombres	
Forma jurídica	Establecimiento público de carácter industrial y comercial
N° SIREN	775 729 155
Código APE-NAF	7219
Dirección	Calle
	Código postal
	1 et 4 avenue de Bois Préau
	92852 Rueil-Malmaison cedex
País	Francia
Nacionalidad	Francesa
N° de teléfono (facultativo)	01 47 52 63 83
N° 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 “Continuación”

109
58

INPI – INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION – CERTIFICADO DE UTILIDAD

SOLICITUD DE CONCESIÓN 2 / 2

FECHA DE PRESENTACIÓN: 10 DE NOVIEMBRE DE 2009
LUGAR DE PRESENTACIÓN: 75 INPI PARIS SP26bis
Nº DE REGISTRO: 09/05404
FECHA DE RADICACIÓN ATRIBUIDA POR EL INPI:

6 – APODERADO (si hay lugar)	
Apellido	
Nombre	
Oficina o Sociedad	
Nacionalidad	
Nº del poder permanente y/o de la relación contractual	
Dirección	Calle Código postal País
Nº de teléfono (<i>facultativo</i>)	
Nº de fax (<i>facultativo</i>)	
Dirección electrónica (<i>facultativo</i>)	
7 – INVENTOR(ES)	
Los solicitantes y los inventores son las mismas personas	☐ SI ☒ NO En este caso, diligenciar el formulario de Designación de inventor(es)
8 – INFORME DE BÚSQUEDA	Únicamente para una solicitud de patente (incluyendo división y transformación)
Establecimiento diferido	☐ Marcar la casilla si el establecimiento del informe de búsqueda debe ser diferido (si no se marca la casilla, se debe pagar el impuesto de informe de búsqueda dentro del mes de la entrega de los documentos)
9 – REDUCCIÓN DE LA TASA DE LOS IMPUESTOS	☐ Persona(s) natural(es) ☐ PME (se debe suministrar la certificación dentro del mes de radicación) ☒ Organismo sin ánimo de lucro en el campo de la enseñanza o la búsqueda (se debe certificación la certificación dentro del mes de radicación)

170
44

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 O. MAALLOUL

111
80

INPI – INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

DEPARTAMENTO DE PATENTES

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

Tel: 01 53 04 53 04 - Fax: 33 (1) 42 94 86 54

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD

Código de la propiedad intelectual – Libro VI

DESIGNACIÓN DE INVENTOR(ES) - Página Nº 1 / 1

(Si los solicitantes y los inventores no son las mismas personas)

Sus referencia para este asunto	LB/BD
Nº DE REGISTRO NACIONAL	0905404
TÍTULO DE LA INVENCION (máximo 200 caracteres o espacios)	
Proceso de hidrocraqueo que utiliza una zeolita modificada por medio de un tratamiento básico.	
EL (LOS) SOLICITANTE(S):	
IFP	
DESIGNA(N) COMO INVENTOR(E):	
1 - Apellido	SIMON
Nombres	Laurent
Calle	34 rue Louis Goux
Código postal y ciudad	69100 VILLEURBANNE
Sociedad de pertenencia (<i>facultativo</i>)	
2 - Apellido	GUILLON
Nombres	Emmanuelle
Calle	616 chemin de Corcelles
Código postal y ciudad	69390 VERNAISON
Sociedad de pertenencia (<i>facultativo</i>)	
3 - Apellido	
Nombres	
Calle	
Código postal y ciudad	
Sociedad de pertenencia (<i>facultativo</i>)	
FECHA Y FIRMA(S) DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S) O DEL MANDATARIO (apellido y calidad del signatario)	Dado el 09 de noviembre de 2009, firma de Alfred ELMALEH, Director - Propiedad Industrial

5112

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 **05 de octubre del 2010.**

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



52113

REIVINDICACIONES

1. Proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento que emplea un catalizador que incluye una fase activa que contiene al menos un elemento hidrodeshidrogenante elegido entre los elementos del grupo VIB y del grupo VII no noble de la clasificación periódica, solos o mezclados, y un soporte que incluye al menos un zeolita Y desaluminado que tiene una relación atómica global inicial de silicio sobre aluminio comprendido entre 2.5 y 20, una fracción ponderal de átomo de aluminio fuera de la red inicial superior al 10%, con respecto a la masa total del aluminio presente en el zeolita, un volumen mesoporoso inicial medido mediante porosimetría con nitrógeno superior a 0.07 ml.g-1, y un parámetro cristalino inicial a_0 de la malla elemental, comprendido entre 24,38 Å y 24,30 Å, siendo dicho zeolita modificado por un proceso de modificación que incluye a) una etapa de tratamiento básico que consiste en la mezcla de dicho zeolita Y desaluminado con una solución acuosa básica, y al menos una etapa c) de tratamiento térmico, siendo dicho catalizador un catalizador fase sulfuro.
2. Proceso según la reivindicación 1 en el cual dicho catalizador incluye al menos un metal del grupo VIB combinado con al menos un metal no noble del grupo VIII, siendo comprendido el porcentaje de metal del grupo VIB, en equivalente óxido, entre el 5 y el 40% en peso, con respecto a la masa total de dicho catalizador.
3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el zeolita inicial Y desaluminado tiene, antes de su modificación, una relación atómica global inicial de silicio con aluminio comprendida entre 2.7 y 10.0.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el zeolita inicial Y desaluminado tiene, antes de su modificación, una fracción ponderal de átomo de aluminio fuera de red inicial superior al 30% en peso con relación a la masa total de aluminio presente en el zeolita.



114
83

5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la solución acuosa básica empleada en la etapa a) es una solución de compuestos básicos elegidos entre las bases alcalinas elegidas entre los carbonatos alcalinos y los hidróxidos alcalinos, y las bases no alcalinas elegidas entre los amonios cuaternarios, solos en mezclados.

6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la solución acuosa es una solución de carbonato de sodio o hidróxido de sodio.

7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual, en el caso cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicho zeolita Y desaluminado con una solución acuosa básica de compuestos elegidos entre las bases alcalinas, el proceso de modificación de dicho zeolita tiene una etapa b) de al menos un intercambio parcial o total de dichos cationes alcalinos que pertenecen a los grupos IA y IIA de la clasificación periódica, introducidos en la etapa a) por cationes NH_4^+ .

8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual, en el caso cuando la etapa a) de tratamiento básico consiste en la mezcla de dicho zeolita Y desaluminado con una solución acuosa básica de compuestos elegidos entre las bases no alcalinas, elegidos entre las bases no alcalinas elegidas entre los amonios cuaternarios, solos en mezclados, el proceso de modificación de dicho zeolita inicial Y desaluminado no tiene etapa b) de al menos un intercambio parcial o total intermediario.

9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual la etapa c) de tratamiento térmico se realiza a una temperatura comprendida entre los 200 y 700°C.

10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual dicho proceso opera en presencia de hidrógeno, a una temperatura superior a los 200°C, con



115
84

una presión superior a 1 Mpa, siendo comprendida la velocidad espacial entre 0.1 y 20 h⁻¹ y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la relación volúmica litro de hidrógeno / litro de hidrocarburo debe estar comprendida entre 80 y 5.000/l.

11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual dichas cargas hidrocarbonadas se eligen entre los gasóleos livianos procedentes de una unidad de craqueo catalítico, los destilados atmosféricos, los destilados al vacío, procedentes las cargas de unidades de extracción de aromáticas de bases de aceite lubricante o procedentes del desparafinado con disolvente de las bases de aceite lubricante, procedentes los destilados de procesos de desulfuración o hidroconversión en cama fija o en cama hirviendo de RAT y/o de residuos al vacío y/o de aceites desasfaltados, y los aceites desasfaltados, solos o mezclados.

12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual dicho proceso se emplea en un proceso llamado en una etapa.

13. Proceso según la reivindicación 12, en el cual dicho catalizador se emplea en una zona de hidrocraqueo colocada de manera anterior con respecto a una zona de hidrorefinamiento, no siendo empleada ninguna separación intermedia entre las dos zonas.

14. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual dicho proceso se emplea en un proceso llamado en dos etapas.

15. Proceso según la reivindicación 14, en el cual dicho catalizador se emplea en la segunda etapa de hidrocraqueo colocada de manera anterior con respecto a la primera etapa de hidrorefinamiento, siendo utilizada una separación intermedia entre las dos zonas.



2020
Bogotá D.C.,

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

REFERENCIA	Radicación No. 10 140648
	Trámite 2
	Evento 1
	Actuación 416
	Oficio No. 13242
	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 10 del mes de Mayo de 2012.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

23 MAYO 2011



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

mcarri