



DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____ PRODUCCION DE COMBUSTIBLE PARAFINICOS A PARTIR DE FUENTES
RENOVABLES MEDIANTE UN PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO
CONTINUO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____ IFPENERGIES NOUVELLES

DOMICILIO _____ RUEL-MALMAISON CEDEX, FRANCIA

74. APODERADO _____ LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



No. 11-176745- -00000-0000
Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

1

☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.

2

SOLICITANTE
(71)

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

Dirección: 1 et 4 avenue de Bois Préau
92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX,
FRANCIA

Domicilio: RUEIL-MALMAISON CEDEX,
FRANCIA

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐
C.E. ☐

NIT ☐
Otro ☐
Cual ☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

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

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒
C.E. ☐

NIT ☐
Otro ☐
Cual ☐

Número 35.456.344 T.P. 23.555

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Nathalie DUPASSIEUX**
18, rue des Tourelles,
69005 LYON,
FRANCIA

2. **Thierry CHAPUS**
23, rue de Flesselles
69001 LYON,
FRANCIA

5

Título (54)
**PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES PARAFÍNICOS A PARTIR DE FUENTES
RENOVABLES MEDIANTE UN PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO CONTINUO**

6

Clasificación Internacional (51) C10J3/06

7

Prioridad
SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

FR

(32) Fecha

22 de diciembre de 2010

(31) Número de Solicitud

10/05.027

8

Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:
6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☒ Otro ☐ Cual

9

Comprobante de pago No.: 11-122640Fecha: 16 de diciembre de 2011Comprobante de pago No.: 11-117643Fecha: 05 de diciembre de 2011Comprobante de pago No.: 11-117644Fecha: 05 de diciembre de 2011Comprobante de pago No.: 11-122579Fecha: 16 de diciembre de 2011Comprobante de pago No.: 11-122606Fecha: 16 de diciembre de 2011

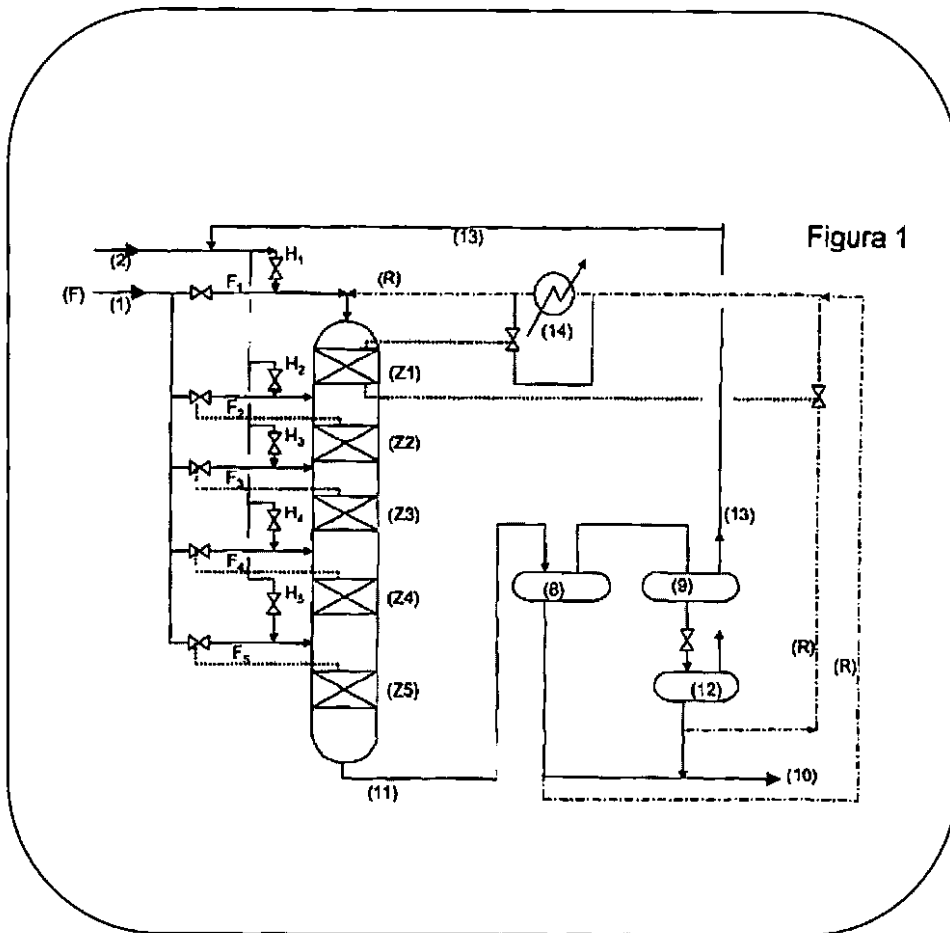
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 3 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$81.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad por \$ 162.000.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poder de la sociedad IFP ENERGIES NOUVELLES.
- ☒ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud si se reivindica prioridad.
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☒ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZFIRMA: Luz Clemencia de Paez

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

SCT

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 8

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: - - -

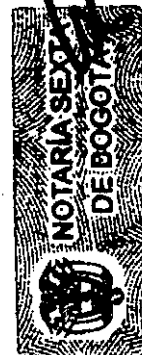
Compareció: con minuta escrita la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO**, mayor
de edad, vecina de esta ciudad, casada, identificada con la cédula de ciudadanía
No. 51.680.061 de Bogotá, y dijo: - - -

- - - 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 *

6

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

432

10-II-1.983

6A. BTA.

1-I

COMO NOTARIO ENCARGADO DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA, CERTIFICO QUE LA FOTOCOPIA DEL presente documento es una copia fiel del original que se encuentra en el archivo de esta Notaria.

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:

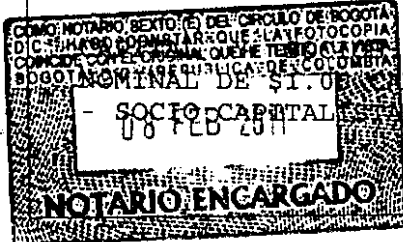
VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

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 \$1.000.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI : (S)





01

* 1 0 0 4 1 9 9 5 4 *

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

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

VALOR: \$8,800.00

NO. CUOTAS: 1,200.00

C.E. 0000000000131100

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

VALOR: \$1,200.00

SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

C.C. 000000035456344

NO. CUOTAS: 0.00

VALOR: \$0.00

CHAVARRO JORGE

C.C. 000000016209380

NO. CUOTAS: 0.00

VALOR: \$0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

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:

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 0000000002877924

DEL 13 DE MAYO DE 1964
COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA
DE LOS DOCE COMITATOS DE BOGOTA
CONFIRMO CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO



FUE (RON) NOMBRADO (S):

IDENTIFICACION

NOMBRE

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

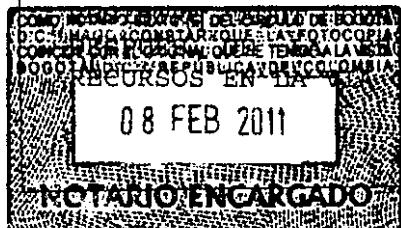
REVISOR FISCAL

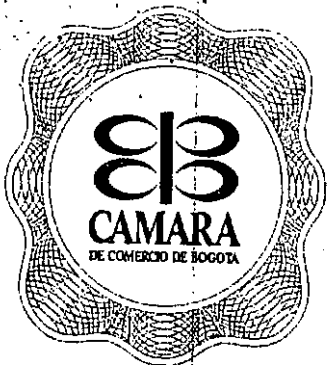
RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

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





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 5 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011

HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 3 de 3

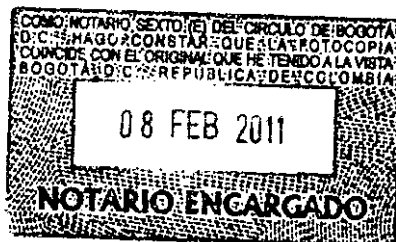
*** EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
*** FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO ***

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]



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 48 N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

REPRESENTACION

REPRESENTATION

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

IFP ENERGIES NOUVELLES

domiciliado (s) Cedex, Francia
en/of

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

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

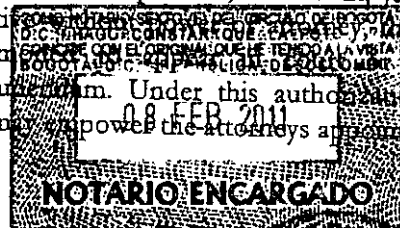
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en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

© CAVELIER ABOGADOS

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

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

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



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

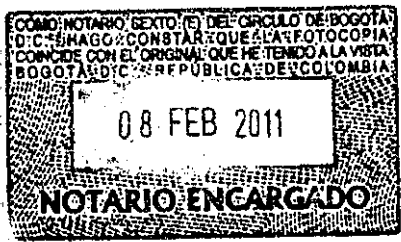
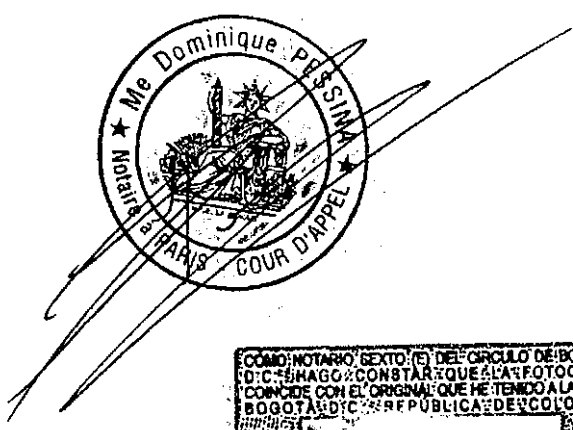
En/in _____

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... M. PESSINA

3. agissant en qualité de... Notaire

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

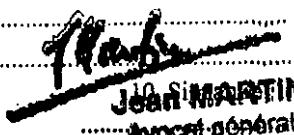
Attesté

5. à Paris

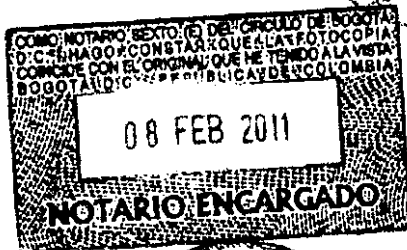
6. le... 29 NOV. 2010

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

8. sous n°... 88021

9. Sceau : 
JEAN S. MARTIN
Avocat général

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





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

Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

IDENTIFICATION

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

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A LA PERSONNE

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

ADMINISTRATION

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

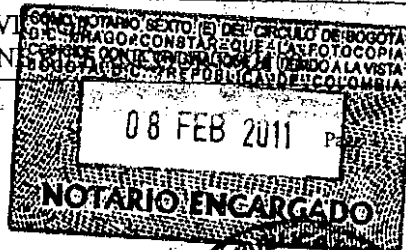
Administrateur représentant l'Etat : **Madame LEYDIER Laurence, Danièle**
nom d'usage PIKETTY
né(e) le 13/11/1963 à PARIS 75012
de nationalité Française
demeurant 34 Bis Avenue Galois 92340 Bourg La Reine

Administrateur représentant l'Etat : **Madame COTINAUD Michèle, Claude, Julia**
nom d'usage ROUSSEAU
né(e) le 12/09/1957 à MARSEILLE 13012
de nationalité Française
demeurant 31 Rue Robert-De 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 VI**
né(e) le 09/07/1955 à BOULOGNE



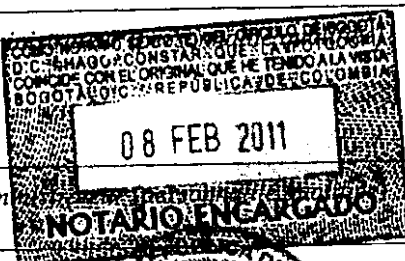


Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

	de nationalité Française demeurant 32 Boulevard Victor Hugo 92200 Neuilly Sur Seine
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur COLLIQU 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 PHALSBOURG 57370 de nationalité Française demeurant 53 Avenue Du Louvre 78000 Versailles
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur JARRY Bruno, Paul, Raymond né(e) le 28/08/1946 à PARIS 75015 de nationalité Française demeurant 3 Avenue De Gravelle 94220 Charenton Le Pont
Administrateur (personnalité qualifiée)	Madame GUESNEROT Sophie, Marie-Antoinette, Anne, Zélia nom d'usage PATURLE-GUESNEROT



Greffe du Tribunal de Commerce de NANTERRE
4 Rue Pablo Neruda
92020 NANTERRE CEDEX
www.infogreffe.fr

775 729 185 R.C.S. NANTERRE
Vos références : VH10-16
(2006 B 07669)

Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIETES

Extrait au 11 Octobre 2010

né(e) le 14/07/1965 à ALENCON 61000

de nationalité Française

demeurant 83 Rue Jacques Dulud 92200 Neuilly Sur Seine

Administrateur (personnalité qualifiée)

Monsieur FAURY Guillaume, Marie, Jean, Dominique

né(e) le 22/02/1968 à CHERBOURG 50000

de nationalité Française

demeurant 16 Avenue Traverse Des Dominicaines 13100 Aix En Provence.

Commissaire aux comptes titulaire

GRANT THORNTON

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

100 Rue De Courcelles 75017 Paris

Forme juridique Société anonyme

Commissaire aux comptes titulaire

DELOITTE & ASSOCIES

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

185 Avenue Charles De Gaulle 92200 Neuilly Sur Seine

Forme juridique Société anonyme

Commissaire aux comptes suppléant

Monsieur HENGOAT GILLES

né(e) le 30/11/1956 à ROUEN 76000

de nationalité Française

demeurant 100 Rue De Courcelles 75017 Paris

Commissaire aux comptes suppléant

BEAS

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

7-9 Villa Houssay 92200 Neuilly Sur Seine

Forme juridique Société à responsabilité limitée

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A L'ACTIVITE COMMERCIALE

Origine de la société :

Cette société se constitue

Origine du fonds ou de l'activité :

Création

Activité :

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

Nom commercial :

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

Adresse de l'établissement principal :

1 Et 4 Avenue De Bois Preau 92500 Rueil Malmaison

Commencement d'activité le :

13 Janvier 1944

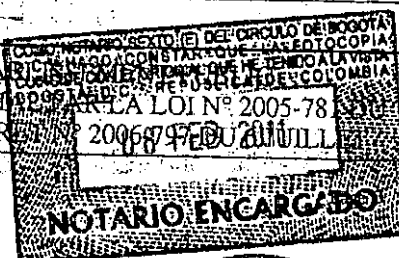
Mode d'exploitation :

Exploitation directe

OBSERVATIONS

19 Décembre 2006 numéro 75924

TRANSFORMATION EN ETABLISSEMENT
INDUSTRIEL ET COMMERCIAL
13 JUILLET 2005 ET LE DECRET N° 2005-78





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,



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 Neant
3. en tant qu'en qualité de greffier
4. au revêt du sceau/timbre de Tribunal de Commerce de Nanterre

Attesté
5. à VERSAILLE Henri GÉNIN
Substitut du Procureur Général

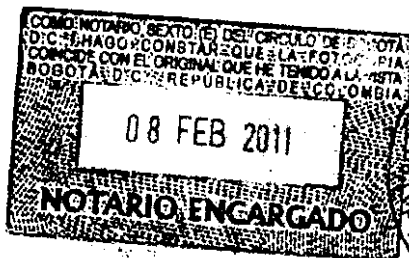
6. le 24 NOV. 2010

7. par le Procureur Général près la Cour d'Appel de Versailles

8. sous le n° 24955/2010

9. sous le n°

10. Signature :



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,

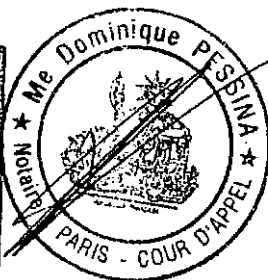
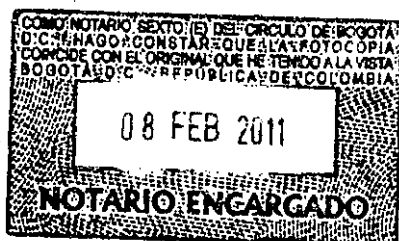
le 9 août 2010

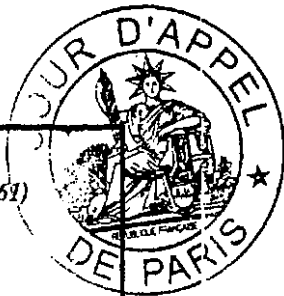
Le Président,

Olivier APPERT

COPIE CONFORME
A L'ORIGINAL

Le 21 janvier 2011





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

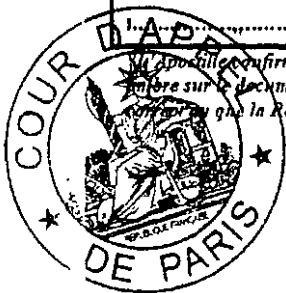
7. par le Procureur général près Cour d'appel de Paris

8. sous n° 1815

9. Sceau :

Jean MARTIN
Avocat général

10. Signature :



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



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

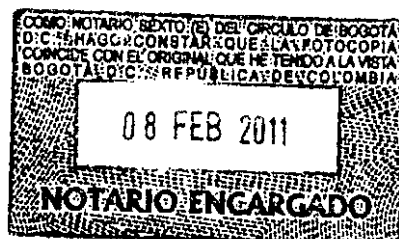
ALFRED ELMALEH, DIRECTOR DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

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.



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

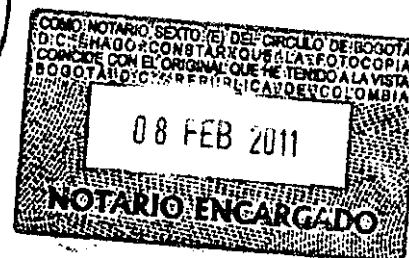
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

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

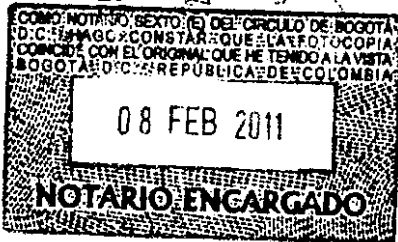
Helewa Uniba

CUYA FOTOGRAFIA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

DOM. FEB - 12:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.



TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

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



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

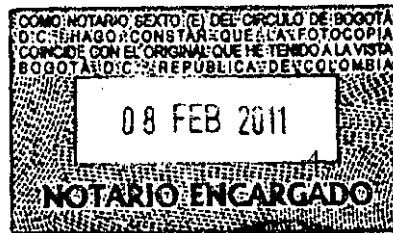
10. FIRMADO: HENRI GENIN, SUBSTITUTO DEL PROCURADOR
GENERAL

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
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTÁ
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA
CONFORME CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
08 FEB 2011
NOTARIO ENCARGADO

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

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

PG 18877
INPI PARIS 34 SP
18 DE AGOSTO DE 2010

PODER

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

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

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

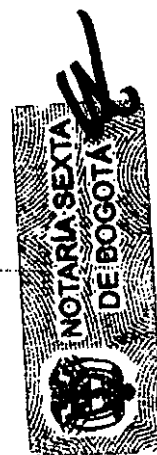
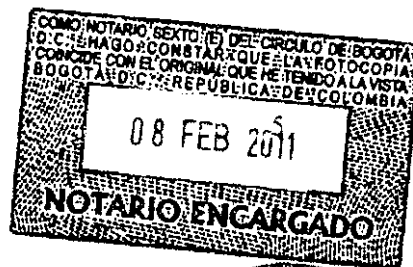
El Presidente

FIRMADO: OLIVIER APPERT.

COPIA CONFORME AL ORIGINAL

21 DE ENERO DE 2011

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



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

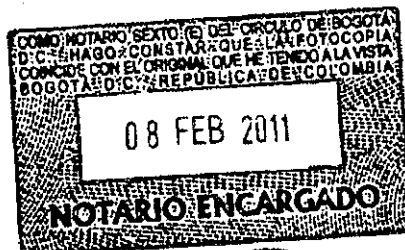
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

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



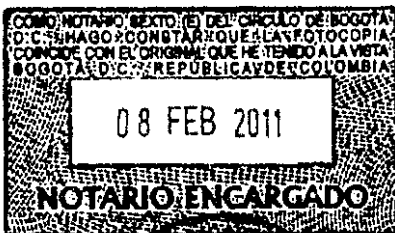
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

04780-
Helevo Unbe
Cuya firma aparece en el
DOCUMENTO DESCOMPENSA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB 11 12:56

JEFE DE RELACIONES
BOGOTÁ D.C.





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 - - - -

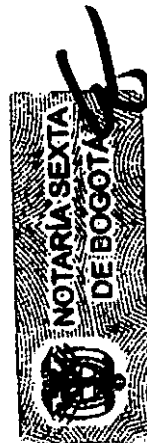
EN BLANCO... EN BLANCO

Adriana Zapata Giraldo
ADRIANA ZAPATA GIRALDO

C.C. 51680061

TEL. 3473611

Representante Legal de CAVELIER ABOGADOS





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

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



ES FIEL Y OCTAVA 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



PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES PARAFÍNICOS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES MEDIANTE UN PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO CONTINUO

La invención se refiere a un proceso para la producción de hidrocarburos parafínicos para usar como combustibles provenientes de fuentes renovables tales como aceites y grasas de origen vegetal o animal.

El contexto internacional actual se caracteriza en primer lugar por el rápido aumento de la demanda de combustibles, en particular aceites base de gas oil y kerosene, y en segundo lugar por la importancia de los problemas vinculados al calentamiento global y emisiones de gases de efecto invernadero. Esto produce un impulso hacia para reducir la dependencia de las fuentes de energía primarias de origen fósil y reducir las emisiones de CO₂. En este contexto, la búsqueda de nuevas alimentaciones derivadas de las fuentes renovables constituye una estrategia de importancia creciente. Los ejemplo de tales alimentaciones que se pueden citar son aceites vegetales (calidad alimenticia de o de otro modo) o los derivados de algas o grasas animales.

Tales alimentaciones están compuestas principalmente de triglicéridos y ácidos grasos libres, estas moléculas que comprenden cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos que contiene en el rango de 4 a 24 átomos de carbono y en general en el rango de 0 a 3 enlaces insaturados, con valores más altos, por ejemplo para los aceites de algas. Las alimentaciones renovables contienen impurezas tales como compuestos que contienen nitrógeno y metales presentes en la forma de fosfolípidos que contienen elementos tales como fósforo, calcio, potasio y sodio.

La masa molecular muy alta (> 600 g/mol) de los triglicéridos y la alta viscosidad de las alimentaciones en consideración significan que el uso en forma directa o como una mezcla de bases de combustible provoca dificultades en los motores modernos. Sin embargo, las cadenas hidrocarbonadas constituyentes de los triglicéridos son esencialmente lineales y su extensión (número de átomos de carbono) es compatible con los hidrocarburos presentes en las base de combustible.

En consecuencia, es necesario transformar estas alimentaciones a fin de obtener bases de combustible de buena calidad (que incluye diesel y kerosene) que cumple con las especificaciones en forma directa o después de mezclar con otros cortes del aceite crudo. El diesel debe cumplir con la especificación EN590 y el

combustible parafínico desoxigenado en la presencia de hidrógeno (hidrotratamiento).

Durante el hidrotratamiento, el alimentación que contiene triglicéridos experimenta las siguientes reacciones:

- una reacción para la hidrogenación de enlaces saturados de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos de triglicéridos y ésteres;
- reacciones de desoxigenación, por dos vías de reacción:
 - hidrodeshidrogenación (HDO), que lleva a la formación de agua por el consumo de hidrógeno y a la formación de hidrocarburos que contiene un número de carbonos $(C)_n$ igual al de las cadenas de ácidos grasos inicial;
 - descarboxilación/descarbonilación, que lleva a la formación de óxidos de carbono (monóxido y dióxido de carbono: CO y CO₂) y a la formación de hidrocarburos que contienen unos pocos átomos de carbono (C_{n-1}) en comparación con las cadenas de ácidos grasos iniciales;
- reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN), que es la designación para las reacciones que pueden eliminar nitrógeno de la alimentación con la producción de NH₃.

La hidrogenación de enlaces insaturados de cadenas hidrocarbonadas (enlaces doble carbono-carbono) es altamente exotérmica y el aumento en la temperatura causado por la liberación de calor puede producir niveles de temperatura en los que las reacciones de descarboxilación son significativas.

Las reacciones de hidrodeshidrogenación, que incluyen las reacciones de descarboxilación también son reacciones exotérmicas. La hidrodeshidrogenación generalmente está favorecida con respecto a la descarboxilación/descarbonilación a temperaturas más bajas. Las reacciones de hidrodeshidrogenación reacciones son más difíciles y necesitan temperaturas más altas que la hidrogenación e hidrodeshidrogenación. La hidrodeshidrogenación es generalmente necesaria ya que los compuestos que contienen nitrógeno generalmente inhiben los catalizadores de hidroisomerización que se usan opcionalmente después del hidrotratamiento. La hidroisomerización puede mejorar las propiedades en frío de las bases de combustible después del hidrotratamiento, especialmente cuando se planifica la producción de kerosene.

Técnica previa

Como resultado, es necesario un control estricto de la temperatura en la

sección de hidrotratamiento; una temperatura demasiado alta trae inconvenientes al favorecer reacciones secundarias no deseadas tales como polimerización, craqueo, depósito de coque y desactivación del catalizador.

En consecuencia, el documento EP 1 741 768, que describe un proceso para el hidrotratamiento del aceite vegetal que contiene más de 5% en peso de ácidos grasos libres, crea reacciones no deseadas. A fin de reducir este problema, este tipo de material de partida experimenta un hidrotratamiento catalítico a una temperatura en el rango de 200°C a 400°C en la presencia de un agente diluyente, la relación del agente diluyente a la alimentación fresca está en el rango de 5 a 30 en peso. El agente diluyente con preferencia es un producto del proceso que se recicla.

Sin embargo, el proceso propuesto en EP 1 741 768 Al aún sufre de las siguientes desventajas:

- la cantidad de reciclado para proporcionar la cantidad necesaria de agente diluyente es muy alta. Esto presenta una carga hidráulica alta corriente abajo del reactor y necesita sustancial transformación de las unidades existentes a fin de acomodar las dimensiones necesarias del reactor;
- el consumo de hidrógeno se reduce al promover la desoxigenación por las reacciones de descarboxilación (formación de CO y CO₂) a través de la selección apropiada del catalizador de hidrotratamiento. Sin embargo, la desoxigenación de triglicéridos por descarboxilación lleva a una gran caída de la producción de parafina, una pérdida de actividad del catalizador debido al efecto inhibidor de CO y aumento de la corrosión debido a la presencia de CO₂.

El documento US 2009/0318737 describe un proceso para producir combustibles (diesel) que se originan de materiales iniciales renovables tales como aceites y grasas de origen vegetal y animal. El proceso consiste en tratar una primera porción de un material inicial renovable por hidrogenación y desoxigenación en una primera zona de reacción y una segunda porción de material inicial renovable por hidrogenación y desoxigenación en una segunda zona de reacción. Una porción del producto hidrocarbonado se recicla a la primera zona de reacción para aumentar la solubilidad del hidrógeno de la mezcla de reacción, usando una relación para el reciclado a la primera porción del material inicial renovable en el rango de 2 a 8 en volumen (relación de peso en el rango de 1,7 a 6,9). El hecho de que la cantidad de hidrógeno en la fase líquida esté maximizada significa que se puede reducir el grado de desactivación del catalizador, lo que significa que se puede reducir la presión, se

pueden promover la reacciones de descarboxilación/descarbonilación y se pueden reducir las reacciones de hidrodeshidrogenación, y de este modo se reduce el consumo de hidrógeno. No se da información con respecto a la cantidad de nitrógeno en los materiales iniciales y los efluentes parafínicos.

La Solicitud de EP 2 226 375 propone un proceso para la hidrogenación continua de una alimentación originada de las fuentes renovables que contienen triglicéridos en un sistema de reactor de lecho fijo que contiene una pluralidad de lechos catalíticos dispuestos en serie y que comprenden un catalizador de la hidrogenación, usando menos reciclado y como resultado requiera la transformación limitada de las unidades existentes. La alimentación se introduce por inyección escalonada de modo que los diversos lechos catalíticos reciban más y más alimentación en la dirección del flujo. El líquido reciclado se añade solo a la primera zona catalítica. Esta limitación de la cantidad de producto reciclado al reactor significa que se puede limitar el caudal de flujo total en el reactor, y de este modo la carga hidráulica corriente abajo del reactor. El rango preferido para el reciclado total para la alimentación fresca es menor de 1, con preferencia menor de 0,5 en peso. La relación del diluyente fresco que ingresa a cada lecho catalítico es 4 en peso o menos. La temperatura de entrada es idéntica para cada lecho.

La solicitud EP 2 226 375 promueve la vía de hidrodeshidrogenación para eliminar oxígeno y formar agua, más que eliminar oxígeno por las reacciones de descarboxilación. A fin de tratar el problema con los compuestos que contienen nitrógeno y proteger los catalizadores de la hidroisomerización, el documento EP 2 226 375 recomienda la posibilidad de usar un segundo reactor que lleva a cabo la hidrodeshidrogenación después del reactor de hidrotratamiento. Este reactor opera a temperaturas más altas que para el hidrotratamiento, ya que las temperaturas de hidrotratamiento no son suficientemente alta para la realizar la hidrodeshidrogenación.

El solicitante ha observado que la cantidad de nitrógeno en el material inicial renovable puede variar considerablemente en función del origen del material. En particular, el contenido de nitrógeno es generalmente más alta en las grasas animales que en aceites vegetales. Además, el ajuste de la temperatura en las diversas zonas catalíticas del reactor de hidrotratamiento a los niveles en que son tan bajos como sea posible para promover las reacciones de hidrodeshidrogenación que lleva a la formación de agua puede causar dificultades para obtener niveles de contenido de nitrógeno bajo en el combustible parafínico producido después del hidrotratamiento. En consecuencia, es bien sabido que las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN) son

más difíciles de realizar que las reacciones de hidrodesulfurización (HDS) o reacciones de hidrodesoxigenación (HDO), y como resultado necesitan temperaturas más altas a fin de alcanzar el mismo nivel. Un nivel demasiado alto de compuestos nitrogenados en el combustible parafínico producido por el proceso de hidrotratamiento produce el performance más bajo para la hidroisomerización corriente abajo opcional. La hidroisomerización (HIS) puede ser ventajosa a fin de producir diesel con mejores propiedades de flujo en frío y/o para producir kerosene satisface las especificaciones del punto de congelamiento. A fin de compensar este efecto, luego puede ser necesario aumentar la severidad de la sección de HIS, lo que produce menor rendimiento para productos de valor alto tales como combustible diesel y kerosene, y un ciclo reducido y como resultado, un aumento en los costos operativos.

Tema de la invención

En consecuencia, el objeto de la presente invención es proponer un proceso para el hidrotratamiento de alimentaciones renovables que pueden promover las reacciones de hidrodesoxigenación todo lo posible por la formación de agua a al vez que usar de modo eficiente el mismo proceso para llevar a cabo la hidrodesnitrogenación necesaria para conservar la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización opcional.

En consecuencia, la presente invención trata de un proceso para el hidrotratamiento de una alimentación originada de fuentes renovables a fin de producir hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en exceso del consumo de hidrógeno teórico y en condiciones de hidrotratamiento en un reactor de lecho fijo que tiene una pluralidad de zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprende un catalizador del hidrotratamiento, caracterizado porque:

- a) el flujo de alimentación total F se divide en un cierto número de diferentes flujos parciales F_1 o F_n igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, el primer flujo parcial F_1 se inyecta en la primera zona catalítica, el segundo flujo parcial F_2 se inyecta en la segunda zona catalítica y demás, si n es mayor de 2; los diversos flujos parciales se inyectan en sucesivas zonas catalíticas en proporciones crecientes de modo que F_1/F sea menor de o igual a F_2/F , que de por sí es menor de o igual a F_3/F y demás hasta que $F_{(n-1)}/F$ sea menor de o igual a F_n/F , a fin de producir un efluente que contiene hidrocarburos parafínicos;
- b) dicho efluente experimenta al menos una etapa de separación a fin de separar

- una fracción gaseosa que contiene hidrógeno, CO, CO₂, H₂S, agua y gases livianos y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos;
- c) al menos una porción de dicha fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos se recicla a la primera zona catalítica de modo que la relación de peso entre el flujo de dicho reciclado y el flujo parcial introducido en la primera zona catalítica F1 es 10 o más.

Una ventaja de la presente invención es que se puede usar para realizar la hidrogenación y hidrodesoxigenación en la misma zona catalítica sin tener que recurrir a un segundo reactor de hidrogenación corriente abajo. En efecto, introducir la alimentación en proporciones crecientes acoplado con un gran reciclado en la primera zona significa que, por medio de un perfil de temperatura creciente, se puede obtener una zona suficientemente caliente en el fin de la zona catalítica para permitir la hidrogenación mientras que se mantiene la temperatura suficientemente baja en la entrada en la zona catalítica para promover las reacciones hidrodesoxigenación.

Una ventaja adicional de la presente invención consiste en promover la vía de hidrodesoxigenación por la eliminación del oxígeno y formación del agua, más que por la eliminación del oxígeno por reacciones de descarboxilación, al controlar las temperaturas para adaptarlas a la hidrodesoxigenación en la entrada a cada zona catalítica. Las ventajas de esta solución son un aumento en el rendimiento de los hidrocarburos parafínicos y una reducción de la cantidad de CO/CO₂ formado, que significa que se puede limitar el efecto inhibitor del CO sobre la actividad del catalizador del hidrotratamiento. La promoción de la vía de hidrodesoxigenación también significa que la corrosión debido a la presencia del CO₂ en el reactor.

Una ventaja adicional de la presente invención es la limitación en la cantidad de producto reciclado en el reactor, lo que significa que se puede limitar el flujo total en el reactor, y en consecuencia la alimentación hidráulica corriente abajo del reactor.

Descripción

El proceso de la presente invención consiste convertir en hidrocarburos parafínicos, más precisamente en destilados intermedios (kerosenes y/o gas oil), una amplia variedad de alimentaciones de origen renovable, esencialmente compuestas de triglicéridos y ácidos grasos. Estas alimentaciones se caracterizan generalmente por una masa molar alta (usualmente más de 800 g/mol); las cadenas de los ácidos

grasos de los cuales están compuestos contienen el rango de 4 a 24 átomos de carbono, y en general en el rango de 0 a 3 enlaces insaturados por cadena, con valores más altos posiblemente obtenidos para ciertas alimentaciones específicas. Los ejemplos no exhaustivos de las alimentaciones que se puede convertir por el proceso de la presente invención que se pueden citar son: aceites vegetales tales como aceites de colza, jatrofa, soja, nuez de palma, girasol, oliva, copra y camelina, aceites de pescado o aceites de alga heterotrófica o autotrófica o grasas animales tales como sebo de carne o residuos de la industria del papel (por ejemplo, aceite de resina) o mezclas de estas varias alimentaciones.

Con preferencia, las alimentaciones derivadas de las fuentes renovables se seleccionan de aceites y grasas de origen animal o vegetal o mezclas de tales alimentaciones, que contiene triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres.

Los diversos flujos parciales de la alimentación son idénticos o diferentes de naturaleza. Una ventaja del proceso de la invención consiste en su gran flexibilidad, de acuerdo con el origen de la alimentación. Las alimentaciones que difieren sustancialmente entre sí, en particular con diferentes grados de instauración de la cadena hidrocarbonada, o con diferentes contenidos de impureza de nitrógeno, se pueden convertir completamente tanto en cuanto a la eliminación de oxígeno como en cuanto a la eliminación de nitrógeno. Como ejemplo, es posible tratar una alimentación con una carga de nitrógeno menor (con preferencia en la primera zona) con una alimentación con una a carga de nitrógeno mayor (con preferencia introducido en una zona posterior).

Todas estas alimentaciones tienen contenidos de oxígeno altos, y también compuestos que contienen azufre, en cantidades muy variables de acuerdo con el origen de las alimentaciones, pero también los compuestos que contienen nitrógeno y metales tales como fósforo, calcio, magnesio, potasio o sodio. La cantidad de metales puede ser hasta 2500 ppm. Las cantidades de nitrógeno y azufre son generalmente en el rango de 1 ppm a 100 ppm en peso aproximadamente, con preferencia menor de 100 ppm, de acuerdo con su naturaleza. Estos pueden alcanzar hasta 1% en peso para las alimentaciones particulares.

La alimentación tratada puede ser no refinada o también puede haberse sometido a un tratamiento de refinado o pre-refinado destinado a reducir el contenido de los metales. Esta etapa de pretratamiento ya se puede haber llevado a cabo o se puede llevar a cabo en una sección de pretratamiento colocada corriente arriba del reactor de hidrotratamiento. Esta etapa pretratamiento opcional puede consistir en un

tratamiento térmico asociado con el pasaje sobre los sólidos tales como alúmina o sílice-alúminas, o un tratamiento de vapor, o un tratamiento con ácido tales como ácido fosfórico, por ejemplo, o un tratamiento con resina de intercambio iónico, o una combinación de varias de estas etapas de pre-tratamiento. En general, el pre-tratamiento puede incluir cualquier método (desgomado, desfosfatación, etc) que es conocido por los expertos para el refinado de aceite de calidad alimenticia.

La invención se describirá a continuación con referencia a las figuras a fin de facilitar la comprensión; las figuras no limitan la naturaleza general de la invención.

Hidrotratamiento

La alimentación no refinada, también denominada como alimentación fresca, se inyecta en la línea 1 mostrada en la Figura 1. Esta alimentación se mezcla con un gas rico en hidrógeno 2, que también puede contener otros compuestos hidrocarbonados inertes, es decir, que no reaccionan per se con los constituyentes de la alimentación. El hidrógeno puede derivar ventajosamente de una estructura de hidrógeno y/o de un reciclado de gas rico en hidrógeno de la etapa de separación después de la etapa de hidrotratamiento. En la práctica, la estructura de hidrógeno puede derivar de la reformación de vapor o reformación catalítica, y la pureza de hidrógeno está usualmente en el rango de 75% a 95% en volumen, los otros gases presentes generalmente son metano, etano, propano y butano. El gas rico en hidrógeno proveniente de la etapa de separación después de la etapa de hidrotratamiento o de la etapa de fraccionamiento después de la etapa de hidroisomerización opcional con preferencia hay se ha sometido a uno o más tratamientos de purificación intermedios antes de reciclarse al proceso de hidrotratamiento y/o hidroisomerización.

De acuerdo con una característica de la invención, el hidrógeno usado está en exceso con respecto al consumo teórico, el exceso de hidrógeno que representa al menos 50% de dicho consumo teórico, con preferencia en el rango de 75% a 400%, y con más preferencia en el rango de 30 100% a 300%, con 150% como valor típico. La cantidad de hidrógeno usado se controla por la presión parcial del hidrógeno.

Las siguientes definiciones se darán a continuación, para proporcionar una mejor comprensión de la presente invención. Ellas hacen referencia a la Figura 2. El reactor comprende "n" zonas catalíticas. Todos los flujos se expresan como el caudal de en peso.

F: flujo total de la alimentación renovable tratada en el proceso;

F1: flujo parcial de la alimentación introducida en la primera zona catalítica Z I;

F2: flujo parcial de alimentación introducida en la segunda zona catalítica Z2;

F3: flujo parcial de alimentación introducida en la tercera zona catalítica Z3;

y así sucesivamente...

F_n: flujo parcial de alimentación introducida en la última zona catalítica Z_n;

R: flujo reciclado, reciclado a la primera zona catalítica Z1.

El reciclado total RT se define como la relación en peso del flujo reciclado enviado a la primera zona catalítica Z1, R, y el flujo total de la alimentación renovable, F:

$$RT = R/F$$

El reciclado local RF1 se define como la relación en peso del flujo reciclado enviado a la primera zona catalítica Z1, R, y el flujo parcial de la alimentación introducida en la primera zona catalítica 1, F1 : $RF1 = R/F1$

Excepto durante el proceso de la fase de iniciación, el agente diluyente que se recicla a la zona catalítica Z1, y en consecuencia corriente arriba del primer lecho catalítico, está constituido por una porción del producto hidrocarbonado líquido que sale de la sección de hidrotratamiento. En el resto de la presente descripción, este agente diluyente reciclado a la entrada a la primera zona catalítica también denominada el reciclado líquido o reciclado y su caudal de flujo se indica R en las definiciones anteriores. La sección de hidrotratamiento del proceso se diseña para convertir completamente las alimentaciones tratadas, y de este modo el reciclado líquido producido es un flujo de hidrocarburos que está libre de oxígeno, que significa que su contenido de oxígeno está por debajo del límite de detección analítico y es esencialmente compuesto de parafina. Como consecuencia, este reciclado líquido es inerte a las reacciones de hidrotratamiento y en consecuencia cumple su papel como diluyente para la alimentación, lo que significa que el ascenso de temperatura en la primera zona catalítica está limitado debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones que allí ocurren. No obstante, para una capacidad dada, es decir, para un caudal de flujo másico de la alimentación tratada, indicado F, el objetivo es limitar la cantidad de reciclado líquido inyectado en la primera zona, indicada R, a fin de limitar el caudal de flujo total del flujo suministrado a dicha zona catalítica. Esto significa que se pueden usar reactores de hidrotratamiento con dimensiones comparables a las de los reactores para el hidrotratamiento de cortes de aceite tales como gas oil (de este modo se limitan los costos), se pueden limitar las caídas de presión y se puede evitar el fenómeno de obstrucción del reactor. En la práctica, de acuerdo con una

característica preferida de la invención, la relación de peso entre el flujo reciclado enviado a la primera zona catalítica Z1 (indicado R) y el flujo total de la alimentación renovable tratada (indicado F), también denominado el reciclado total RT, con preferencia es menor de 1,0, y con más preferencia menor de 0,5, dichos flujos se expresan como caudal de flujo másico.

Se ha descubierto que es ventajoso inyectar la alimentación en diversas zonas catalíticas (caudal de flujo másico F1 inyectado en la zona Z1, F2 en la zona Z2, etc), lo que asegura de este modo que proporciones crecientes de la alimentación se inyecten en las sucesivas zonas catalíticas. Esto se puede expresar como la siguiente relación:

$F1/F$ menor de o igual a $F2/F$, a su vez menor de o igual a $F3/F$, etc, y más generalmente $F(n-1)/F$ es menor de o igual a Fn/F , para el caso general en que n es el número de zonas catalíticas empleadas.

La ventaja de tal distribución de alimentación en las varias zonas catalíticas sucesivas reside en el hecho que las temperaturas de salida para las diversas zonas sigue un perfil de elevación, que significa que se pueden obtener temperaturas suficientes para reducir las cantidades residuales de nitrógeno en el producto que sale de las varias zonas tanto como sea posible, con el objetivo de retener la actividad catalítica de la sección hidroisomerización corriente abajo.

En particular, el solicitante ha descubierto que es ventajoso inyectar un flujo parcial de alimentación F1 en la primera zona catalítica de modo que la relación de peso entre el flujo reciclado R líquido inyectado en la entrada de la primera zona catalítica Z1 y el flujo parcial de alimentación inyectado en la entrada de la zona 1, F1, es 10,0 p más alta, dichos flujos se expresan como un caudal de flujo másico. Esta relación también es conocida como el reciclado local. El uso de tal disposición de los caudales de flujo de la alimentación y el reciclado líquido significa:

- en primer lugar, que se puede obtener una temperatura homogénea en la sección completa del reactor en la salida de la zona Z1;
- en segundo lugar, que se puede obtener una temperatura suficiente en la salida de la zona Z1, lo que significa que se pueden desencadenar reacciones de hidrodeshidrogenación y en consecuencia se pueden reducir las cantidades residuales de nitrógeno en el hidrocarburo líquido producido en la salida de la zona Z1;
- y que se pueden obtener temperaturas superiores en la salida desde las zonas catalíticas después de la zona Z1 (zonas Z2 a Zn), que son suficientes para

aumentar los porcentajes de eliminación de nitrógeno.

La introducción de la alimentación en proporciones crecientes acoplada con un gran reciclado local en la primera zona significa que, por medio de un perfil de temperaturas crecientes, se obtiene una zona suficientemente caliente en el extremo de la zona catalítica para permitir la hidrodesnitrogenación mientras se mantiene la temperatura suficientemente baja en la entrada de la zona catalítica para promover las reacciones de hidrodesoxigenación. La relación del reciclado local de 10 o más significa que se inyecta relativamente poca alimentación en la primera zona, de este modo permite que el resto de la alimentación sea inyectado en las sucesivas zonas catalíticas en proporciones mayores y crecientes. El aumento de la cantidad de alimentación inyectada en las zonas sucesivas significa que se puede obtener un perfil de entrada y salida para las diversas zonas.

Los flujos que ingresan en la segunda zona catalítica son por lo tanto los siguientes:

- alimentación no refinada inyectada en la entrada a la zona Z2 (F2), de modo que la relación de peso $F2/F$ es más de la relación de peso $F1/F$;
- reciclado líquido inyectado en la entrada a la zona Z1, casi exclusivamente compuesto de hidrocarburos parafínicos que han atravesado la zona Z1;
- efluente formado por la conversión de la alimentación en la zona Z1, correspondiente al caudal de flujo F1. Los hidrocarburos líquidos presentes en este efluente están libres de oxígeno y casi exclusivamente hidrocarburos parafínicos.

Durante las fases iniciales, se puede inyectar una amplia variedad de hidrocarburos tales como, por ejemplo, un gas oil liviano, hasta que una cantidad suficiente de producto parafínico esté disponible para reciclarse en la entrada a la zona Z1.

La alimentación se suministra por medio de la línea 1, como se observa en la Figura 1, mientras que el gas rico en hidrógeno se inyecta por medio de la línea 2. La alimentación se distribuye en varios flujos $F1$, $F2$, ..., F_n , que suministran las diversas zonas catalíticas sucesivas. El gas rico en hidrógeno se distribuye como el flujo $H1$, $H2$, ..., H_n . El flujo de alimentación $F1$ se mezcla con flujo de gas $H1$; flujo de alimentación $F2$ se mezcla con el flujo de gas $H2$, y así sucesivamente a la enésima zona catalítica.

La temperatura del flujo de alimentación $F1$, $F2$, ..., F_n es menor de 150°C , con

preferencia menor de 100°C, y con más preferencia menor de 80°C. Debe ser suficiente para permitir una reducción suficiente de la viscosidad y en consecuencia transferencia adecuada desde los tanques de almacenamiento a la sección de la reacción de hidrotratamiento. No es útil ni deseable tener la temperatura de la alimentación en valores más altos en ausencia de hidrógeno, para evitar cualquier degradación de las alimentaciones como resultado, por ejemplo de la polimerización o coquización.

De la misma manera, la temperatura del gas rico en hidrógeno que se mezcla con la alimentación es tan bajo como sea posible a la vez que es compatible con la operación del proceso, debido a que es ventajoso para el proceso mezclar la alimentación con el hidrógeno a temperatura baja a fin de reducir la temperatura por un efecto de inactivación aplicado a los productos hidrocarbonados que sales de las diversas zonas catalíticas. En la práctica, debido a que la temperatura asciende cuando se comprime el gas rico en hidrógeno, el hidrógeno con frecuencia se enfría después de la compresión. Usualmente, la temperatura del gas rico en hidrógeno está en el rango de 40°C a 100°C, por ejemplo 50°C.

La temperatura del flujo inyectado en la entrada a la zona catalítica Z1 (alimentación + reciclado líquido constituido por una porción del producto líquido que sale de la etapa de separación b)) se debe regular cuidadosamente.

La temperatura en la entrada a la zona catalítica Z1 debe ser un mínimo de 180°C, con preferencia 200°C a fin de permitir que se desencadene la reacción en serie: reacciones para eliminar oxígeno de acuerdo con un mecanismo que produce la formación de agua, o de acuerdo con un mecanismo de descarboxilación/descarbonilación que produce la formación de CO₂ y CO, pero también reacciones de hidrodesnitrogenación en al menos una porción de dicha zona catalítica. Esta temperatura de entrada se puede ajustar en función de la naturaleza de la alimentación. En forma ventajosa, la temperatura en la salida de la zona Z1 es más que 250°C. El volumen del catalizador empleado en dicha zona catalítica se adapta de modo que la conversión, es decir, el grado de eliminación de oxígeno, está completo en la salida de dicha zona Z1.

El segundo flujo de alimentación, F2, que representa una mayor proporción de alimentación que el inyectado en la entrada a la zona Z1, se añade en la salida de la zona catalítica Z1. Esta alimentación inyectada en la entrada de zona Z2 puede ser estrictamente idéntica a la inyectada en la entrada a la zona Z1, pero también puede ser una alimentación de origen renovable pero de naturaleza diferente. Este flujo de

alimentación se suplementa con gas rico en hidrógeno H_2 , y todo se inyecta en la zona de reacción donde se mezcla con el efluente de la zona Z1. Esto puede reducir la temperatura del producto formado en la salida de la zona Z1 y la temperatura en la entrada a la zona Z2 en consecuencia es generalmente más alta que en la entrada a la zona Z1. Las mismas categorías de reacción se producen en la zona Z2 y la zona Z1, con cinética ligeramente más rápida en la zona Z2 debido a la temperatura media más alta.

El mismo principio se aplica en las zonas catalíticas sucesivas, el flujo de alimentación se añade al producto completamente convertido formado en las zonas catalíticas posteriores.

A medida que la alimentación se transforma en hidrocarburos parafínicos en una zona catalítica, la temperatura aumenta en la zona, ya que las reacciones de hidrogenación y desoxigenación son reacciones altamente exotérmicas. En consecuencia, la temperatura es suficientemente alta para la salida de una zona catalítica para poder llevar a cabo la reacción de hidrodeshidrogenación. La temperatura en la salida de al menos una zona catalítica con preferencia es más de $300^{\circ}C$, con más preferencia más de $320^{\circ}C$.

Las relaciones entre los flujos de hidrógeno añadidos a cada de dichos flujos $F_1...$, F_n , y los caudales de flujo másico de la alimentación F_1 , ..., F_n son del mismo orden de magnitud para la serie de zonas catalíticas, la relación entre el caudal de flujo de hidrógeno y el caudal de flujo de alimentación está en el rango de 300 a 1500 Nm^3/m^3 , con preferencia en el rango de 600 a 900 Nm^3/m^3 .

Opcionalmente, es posible inyectar un flujo líquido complementario entre las zonas catalíticas si se siente que existe una necesidad de diluir adicionalmente la alimentación.

En una variación preferida, las válvulas para regular los flujos parciales de alimentación y hidrógeno se pueden controlar por las temperaturas en las entradas y salidas para las zonas catalíticas de modo de ajustar el flujo parcial de la alimentación y el flujo de hidrógeno así como el flujo reciclado líquido durante la operación. De esta manera, se mantiene la temperatura deseada en la entrada a las zonas catalíticas y en las zonas catalíticas. Esto se ilustra con las líneas de puntos en la Figura 1. De modo similar, la temperatura se puede controlar por la variación de la temperatura de la alimentación y/o hidrógeno y/o el reciclado inyectados (por medio del intercambiador 14 en el sistema reactor (ver anteriormente)).

El reactor de hidrotratamiento para el proceso de la invención puede contener

un número variable de zonas catalíticas. Normalmente comprende 3 a 10 zonas catalíticas, con preferencia en el rango de 3 a 6 zonas catalíticas. El término "zona catalítica" significa un lecho catalítico. Cada zona catalítica puede comprender una o más capas de catalizadores, idénticos o diferentes, opcionalmente suplementados con capas inertes. Las zonas catalíticas pueden contener catalizadores idénticos o diferentes.

El tipo de catalizadores usados en la sección de hidrotratamiento de este proceso bien conocido en la técnica.

Con referencia a los catalizadores activos en la forma de sulfuro, y las alimentaciones no refinadas tratadas generalmente tienen contenidos de azufre limitados (menor de 100 ppm en peso en general, y usualmente menor de 50 ppm en peso), es suficiente añadir un compuesto que contiene azufre tal como dimetildisulfuro (DMDS) en el conjunto de flujos de alimentación; en las condiciones de temperatura en la sección de hidrotratamiento, se descompone en H_2S y metano. Este dispositivo significa que los catalizadores de hidrotratamiento usados en el presente proceso se pueden mantener en su forma sulfuro y en consecuencia se puede mantener suficiente actividad catalítica a lo largo del ciclo. Los contenidos de DMDS inyectados recomendados están en el rango de 10 a 50 ppm en peso de azufre equivalente con respecto a la alimentación. En la práctica, la adición de DMDS correspondiente a 50 ppm en peso azufre de equivalente con respecto a la alimentación es suficiente para retener la actividad catalítica a lo largo del ciclo.

Los catalizadores usados en la sección de hidrotratamiento del proceso de la invención puede ser una asociación de los catalizadores que se describen a continuación.

El catalizador del hidrotratamiento es un catalizador sulfurado que comprende uno o más elementos de los grupos 6, 8, 9 y 10 de la clasificación periódica de los elementos, con preferencia níquel, molibdeno, tungsteno y/o cobalto.

El catalizador de lecho fijo es ventajosamente un catalizador del hidrotratamiento que comprende una función de hidrodehidrogenación que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o grupo VIB, usado solo o como una mezcla, y un soporte seleccionado del grupo formado por alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesita, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Dicho soporte también puede incluir ventajosamente otros compuestos, por ejemplo óxidos seleccionados del grupo formado por óxido de boro, zirconia, óxido de titanio y anhídrido fosfórico. El soporte preferido es un soporte de alúmina, con mucha preferencia η , δ ó α alúmina.

Dicho catalizador es de modo ventajoso un catalizador que comprende metales del grupo VIII, con preferencia seleccionado de níquel y cobalto, usado solo o como una mezcla, con preferencia en asociación con al menos un metal del grupo VIB, con preferencia seleccionado de molibdeno y tungsteno, usado solo o como una mezcla. Con preferencia, se usa un catalizador tipo NiMo.

La cantidad de óxidos de metales del grupo VIII, con preferencia óxido de níquel, es de forma ventajosa en el rango de 0,5% a 10% en peso de óxido de níquel (NiO), con preferencia en el rango de 1% a 5% en peso de de óxido de níquel, y la cantidad de óxidos de metales del grupo VIB, con preferencia trióxido de molibdeno, es de forma ventajosa en el rango de 1% a 30% en peso de óxido de molibdeno (MoO₃), con preferencia 5% a 25% en peso, los porcentajes se expresan como un % en peso con respecto a la masa del catalizador total.

La cantidad total de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII en el catalizador usado es de modo ventajoso en el rango de 5% a 40% en peso, con preferencia en el rango de 6% a 30% en peso con respecto a la masa de catalizador total.

La relación de peso, expresado como el óxido de metal. del metal (o metales) del grupo VIB al metal (o metales) del grupo VIII es de modo ventajoso en el rango de 20 a 1, con preferencia en el rango de 10 a 2.

Dicho catalizador usado en la etapa de hidrotratamiento del proceso de la invención se puede caracterizar ventajosamente por una potencia de hidrogenación fuerte a fin de orientar la selectividad de la reacción en la medida de lo posible hacia una hidrogenación que mantiene el número de átomos de carbono de las cadenas grasas, es decir, la vía de hidrodeshidrogenación, a fin de maximizar la producción de hidrocarburos en el rango de destilación de gas oil y/o kerosene. Para esa razón, es preferible operar a una temperatura relativamente baja. La maximización de la función de hidrogenación también significa que las condiciones de polimerización y/o condensación que llevan a la formación de coque, que puede degradar la estabilidad de los rendimientos catalíticos, están limitadas.

Dicho catalizador usado en la etapa de hidrotratamiento del proceso de la invención también puede contener ventajosamente un elemento dopante seleccionado de fósforo y boro, usado solo o como una mezcla. Dicho elemento dopante se puede introducir en la matriz o, como es preferible, se deposita en el soporte. También es posible depositar silicio en el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor.

La cantidad en peso del óxido de dicho elemento dopante es de modo ventajoso menor de 20%, con preferencia menor de 10%, y es de modo ventajoso al

menos 0,001% con respecto a la masa del catalizador total.

En una variación preferida, los catalizadores usados son similares a los descritos en la solicitud FR 2 943 071, que describe catalizadores con alta selectividad para las reacciones de hidrodesoxigenación. Esta solicitud describe catalizadores a granel o en soporte que comprenden una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB y al menos un elemento del grupo VIII, dicho elemento del grupo VIB se selecciona de molibdeno y tungsteno; con preferencia, dicho elemento del grupo VIB es molibdeno y dicho elemento del grupo VIII se selecciona de níquel y cobalto; con preferencia, dicho elemento del grupo VIII es níquel, con dicho elementos que están en forma de sulfuro, la relación atómica del metal (o metales) del grupo VIII al metal (o metales) del grupo VIB es estrictamente mayor de 0 y menor de 0,095, con preferencia en el rango de 0,01 a 0,05, y con más preferencia en el rango de 0,01 a 0,03.

En el caso en que dicho catalizador está en forma sobre un soporte, la cantidad del óxido del elemento del grupo VIB está de modo ventajoso en el rango de 1% a 30% en peso con respecto a la masa del catalizador total, y la cantidad del óxido del elemento del grupo VIII es de modo ventajoso estrictamente mayor de 0 y menor de 1,5% en peso con respecto a la masa del catalizador total.

En el caso en que dicho catalizador esté en forma a granel, las cantidades de óxido de los elementos de los grupos VIB y VIII se define con las relaciones atómicas del metal (o metales) del grupo VIII al metal (o metales) del grupo VIB como se define en la invención. Para una relación atómica de metal (o metales) del grupo VIII al metal (o metales) del grupo VIB de estrictamente mayor de 0 y menor de 0,095, la cantidad de elemento del grupo VIB es de modo ventajoso más de 95,3% y estrictamente menor de 100% en peso del óxido equivalente del elemento del grupo VIB, y la cantidad del elemento del grupo VIII es de modo ventajoso estrictamente mayor de y menor de 4,7% en peso del óxido equivalente del elemento del grupo VIII.

Los soportes usados en la solicitud FR 2 943 071 son idénticos a los descritos anteriormente; con preferencia, está constituido exclusivamente por alúmina.

El catalizador también puede contener de modo ventajoso al menos un elemento dopante a fin de obtener un alto grado de conversión a la vez mantener la selectividad de reacción para la vía de hidrodesoxigenación. La fase activa en el caso en que dicho catalizador esté en la forma a granel y/o el soporte en el caso que dicho catalizador esté en forma con soporte en consecuencia de modo ventajoso contiene al menos un elemento dopante seleccionado de fósforo, flúor y boro; con preferencia, el

elemento dopante es fósforo. Los expertos en la técnica sabrán que estos elementos tienen efectos indirectos sobre la actividad catalítica: una mejor dispersión de la fase activa sulfurada y un aumento en la acidez del catalizador promueve las reacciones de hidrotratamiento (Sun et al, Catalysis Today, 86 (2003), 173).

La cantidad de elemento dopante, con preferencia fósforo, es de modo ventajoso estrictamente mayor de 1% y menor de 8% en peso del óxido P_2O_5 con respecto a la masa del catalizador total, con preferencia más de 1,5% y menor de 8% y con mayor preferencia más de 3% y menor de 8% en peso.

De acuerdo con otra variación preferida, se usan catalizadores tales como los descritos en la solicitud FR 2 940 144 que describen catalizadores con soporte o a granel que comprenden una fase activa constituida por un elemento que contiene azufre del grupo VIB, el elemento del grupo VIB es molibdeno; en el caso en que el catalizador es un catalizador con soporte, tiene una cantidad del elemento del grupo VIB en el rango de 17% a 35% en peso del óxido de dicho elemento del grupo VIB con respecto a la masa del catalizador total y también comprende un elemento dopante seleccionado de fósforo, boro y silicio, depositado sobre dicho soporte. Dichos catalizadores tienen una selectividad muy alta para las reacciones de hidrodesoxigenación y se pueden usar para limitar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y en consecuencia se limitan las desventajas causadas por la formación de óxidos con carbono. Estos catalizadores con preferencia se usan en al menos la primera zona catalítica.

En el caso en que el catalizador sea con soporte, de modo ventajoso comprende un soporte como se describió anteriormente; con preferencia, está constituido exclusivamente con alúmina.

En el caso en que dicho catalizador está en la forma con soporte, la cantidad del elemento del grupo VIB está de modo ventajoso en el rango de 18% a 33% en peso, con más preferencia en el rango de 20% a 32% en peso del óxido del elemento del grupo VIB con respecto a la masa del catalizador total.

En el caso en que dicho catalizador esté en forma con soporte, dicho catalizador también comprende al menos un elemento dopante seleccionado de fósforo, flúor y boro; con preferencia, el elemento dopante es fósforo, a fin de producir un grado de conversión que es alto mientras se mantiene la selectividad para la reacción de hidrodesoxigenación. La cantidad de elemento dopante, dicho elemento dopante con preferencia es fósforo, es de modo ventajoso estrictamente mayor de 0,5% y menor de 8% en peso del óxido P_2O_5 con respecto a la masa del catalizador

total, con preferencia más de 1% y menor de 8%, y con mayor preferencia más de 3% y menor de 8% en peso.

Este catalizador puede estar alternativamente en forma a granel; en este caso, dicho catalizador no contiene un soporte.

En el caso en que dicho catalizador esté en forma a granel, la cantidad del elemento del grupo VIB está de modo ventajoso en el rango de 92% a 100% en peso del óxido del elemento del grupo VIB con respecto a la masa del catalizador total, con preferencia más de 92% y estrictamente menor de 99,5% en peso, con preferencia en el rango de 92% a 99% en peso y con mayor preferencia en el rango de 92% a 97% en peso.

En el caso en que dicho catalizador esté en forma a granel, el catalizador de la invención también puede contener de modo ventajoso al menos un elemento dopante seleccionado de fósforo, flúor y boro; con preferencia, el elemento dopante es fósforo. La cantidad de elemento dopante, dicho elemento dopante con preferencia es fósforo, es de modo ventajoso estrictamente mayor de 0,5% y menor de 8% en peso del óxido P_2O_5 con respecto a la masa del catalizador total, con preferencia más de 1% y menor de 8% y con mayor preferencia más de 3% y menor de 8% en peso.

El contexto de la presente invención también abarca el uso, en la etapa de hidrotratamiento del proceso de la invención, en forma simultánea o sucesiva, de un catalizador único o una pluralidad de catalizadores diferentes en las zonas catalíticas.

En el contexto de la invención, en consecuencia es posible mantener una conversión total de la alimentación que se origina de una fuente renovable, es decir, una conversión por hidrodeshidrogenación y descarboxilación/descarbonilación juntas, que es de modo ventajoso 90% o más; con preferencia, la conversión total de la alimentación es igual a 100%, mientras que se maximiza el rendimiento del producto de hidrodeshidrogenación o la conversión por hidrodeshidrogenación que, de acuerdo con la invención, permanece a 50% o mayor.

En el caso en que se usan catalizadores con una alta selectividad para HDO (como se describió antes), la conversión por hidrodeshidrogenación es 90% o mayor, con preferencia 95% o mayor y con más preferencia 96% o mayor. En este caso, la conversión por descarboxilación/descarbonilación o descomposición/descarbonilación del producto obtenido de la alimentación de las fuentes transcutáneas está limitado de modo ventajoso a lo sumo 10%, con preferencia limitado a lo sumo a 5% y con más preferencia a lo sumo a 4%.

La reacción de hidrodeshidrogenación produce la formación de agua por

consumo de hidrógeno y formación de hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbono como en las cadenas de ácidos grasos iniciales. El efluente de las reacciones de hidrodeshidrogenación comprende hidrocarburos numerados pares tales como hidrocarburos C14 a C24 y son en la mayor parte comparados con los hidrocarburos numerados impares tales como C15 a C23 obtenida por las reacciones de descarboxilación/descarbonilación. La selectividad para la vía de hidrodeshidrogenación se demuestra por la medición del rendimiento total de hidrocarburos que contiene número pares de átomos de carbono y el rendimiento total de hidrocarburos que contiene un número de átomos de carbono impar en la fracción líquida que se puede elevar para el combustible. Los rendimientos de hidrocarburos de números pares e impares que proporcionan acceso a la selectividad de la reacción (HDO/descarboxilación/descarbonilación) se obtienen por análisis cromatográfico gaseoso de los efluentes líquidos a partir de la reacción que se puede mejorar para combustible. La técnica de análisis cromatográfico gaseoso es un método que es conocido por los expertos.

A menos que se indique de otro modo, el proceso de la invención opera en condiciones de hidrotratamiento que son conocidas generalmente en la técnica (ver, por ejemplo, patente EP 1 741 768). La presión total generalmente está en el rango de 20 a 150 bar (2 MPa a 15 MPa), con preferencia en el rango de 50 a 100 bar (5 MPa a 10 MPa).

Como se indicó anteriormente, el hidrógeno se usa en exceso. En el proceso de la invención, la relación entre el caudal de flujo de hidrógeno y el caudal de flujo de la alimentación no refinada está en el rango de 300 a 1500 Nm³/m³, con preferencia en el rango de 600 a 900 Nm³/m³.

Una operación satisfactoria del proceso de la invención produce un HSV global (definido como la relación entre el caudal de flujo del volumen total de la alimentación tratada no refinada y el volumen total del catalizador en la sección de hidrotratamiento) en el rango de 0,1 a 5,0 h⁻¹, con preferencia en el rango de 0,1 a 1,5 h⁻¹.

Las temperaturas usadas en las diversas zonas de la sección de hidrotratamiento se deben controlar con cuidado a fin de evitar, en la medida que sea posible, reacciones deseadas tales como:

- reacciones de polimerización de alimentación, que lleva al depósito de coque y en consecuencia a la desactivación del catalizador;
- reacciones de descarboxilación/descarbonilación, resultantes en una pérdida de producción del destilado medio;

y en el mismo momento llevar a cabo la conversión total de la alimentación tanto en cuanto a la eliminación de los compuestos que contienen oxígeno como en cuanto a la eliminación de compuestos que contienen nitrógeno. En general, el proceso de la invención opera a una temperatura en el rango de 200°C a 400°C. La introducción de la alimentación en proporciones crecientes acopladas con un sustancial reciclado a la primera zona catalítica significa que se puede obtener un perfil de temperatura creciente a la entrada en las zonas y también en la salida de las zonas.

La temperatura a la entrada a la zona Z1 debe ser mayor de 180°C, con preferencia más de 200°C. Las temperaturas en la entrada a las posteriores zonas catalíticas debe ser más alta que a la entrada a la zona precedente, generalmente menor de 300°C y con preferencia menor de 280°C.

La temperatura en la salida de al menos una zona catalítica es con preferencia más de 300°C, con preferencia más de 320°C. Las temperaturas en la salida de cada una de las zonas catalíticas con preferencia debe ser menor de 400°C, con más preferencia menor de 380°C, a fin de limitar la desactivación del catalizador por coquización.

El proceso de la invención usa reactores por goteo fijo que son conocidos por los expertos en la técnica. Los reactivos (alimentación e hidrógeno) se introducen en el reactor como un flujo de co-corriente descendente desde la parte superior a la inferior del reactor. Los ejemplos de tales reactores se describen en el documento US 7 070 745.

Entre cada zona catalítica, es posible inyectar hidrógeno suplementario a fin de aprovechar un efecto de enfriamiento y obtener las temperaturas deseadas en la entrada a la próxima zona catalítica. En consecuencia, se pueden instalar cajas de enfriamiento entre cada zona catalítica a fin de asegurar una óptima homogeneidad de temperatura para la sección completa del reactor, y para todas las zonas catalíticas.

De la misma manera, se pueden instalar los distribuidores entre cada zona catalítica a fin de garantizar un suministro homogéneo de la alimentación líquida para la sección completa del reactor, y para todas las zonas catalíticas.

Una ventaja del proceso de la invención consiste en su gran flexibilidad que depende del origen de la alimentación. Las alimentaciones que difieren, en particular de los diversos grados de instauración de las cadenas hidrocarbonadas, se pueden convertir completamente tanto en cuanto a la eliminación de oxígeno (que lleva a la máxima eficiencia de dilución de la alimentación no refinada en la próxima zona) y en cuanto a la eliminación de nitrógeno (que lleva al mejor funcionamiento de la etapa de

hidroisomerización corriente abajo).

Opcionalmente, el proceso también puede convertir las alimentaciones de las fuentes renovables mixtas con cortes de petróleo tales como gas oil, kerosenes, o incluso naftas provenientes de procesos de refinado del petróleo. Con preferencia, los cortes de petróleo son alimentaciones de petróleo del tipo de destilado intermedio seleccionado del grupo formado por gas oil y/o kerosenes de extracción directa y gas oil y/o kerosenes de procesos de conversión o cualquier mezcla de estos.

Con preferencia, los cortes de petróleo se seleccionan del grupo formado por gas oil atmosférico directo, gas oil de procesos de conversión tales como los derivados de la coquización, por ejemplo, procesos de hidroconversión de lecho fijo (tales como los de los procesos de HYVAHL® que tratan las alimentaciones pesadas y fue desarrollado por el solicitante) o hidrotratamiento de lecho en ebullición para alimentaciones pesadas (tales como las derivadas de los procesos H-OIL®) o petróleos desasfaltados con solventes (por ejemplo usando propano, butano o pentano) a partir de la desasfaltación de residuos de destilación al vacío directos o residuos derivados de procesos de conversión de la alimentación pesada tales como HYVAHL® o H-OIL®. Las alimentaciones también se pueden formar de modo ventajoso por la mezcla de estas diversas fracciones. Estas también pueden contener de modo ventajoso cortes de gas oil o kerosene livianos con un perfil de destilación de aproximadamente 100°C a aproximadamente 370°C. Estos también pueden contener de modo ventajoso extractos aromáticos y parafinas obtenidas en el contexto de fabricación de aceites lubricantes.

En este caso, la cantidad de reciclado líquido enviado a la primera zona catalítica de la sección de hidrotratamiento se puede reducir mucho o incluso prescindir, ya que los flujos de alimentaciones de aceite luego resultan de su tratamiento con hidrógeno, con menos calor liberado que cuando se usan alimentaciones de origen renovable que comprenden cantidades sustanciales de oxígeno.

Separación

El producto líquido formado en la última zona catalítica se extrae en la línea 11 y luego se somete a al menos una etapa de separación a fin de separar una fracción gaseosa que contiene hidrógeno, CO, CO₂, H₂S, agua y gases livianos y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos.

En una variación, la separación se puede realizar en una sola etapa usando un

separador de temperatura de alta presión 8 que opera sin reducción de presión a una temperatura en el rango de 145°C a 280°C.

En otra variación, la etapa de separación comprende la separación en dos etapas sin reducción de la presión, la primera separación se realiza entre 145°C y 280°C en un separador de temperatura alta 8, la segunda se realiza en el rango de 25°C a 100°C en un separador de temperatura baja 9. En una implementación preferida, el condensado de la fracción obtenida de la segunda etapa de separación se introduce en un receptáculo de desgasificación 12.

Con preferencia, el efluente líquido de la precedente separación de gas/líquido luego se somete a la separación de al menos una porción, con preferencia el total, del agua restante que se ha formado, de al menos una base hidrocarbonado líquido, el agua que se ha producido durante las reacciones de hidrodeshidrogenación.

El objetivo de esta etapa es separar el agua del efluente hidrocarbonado líquido. El término "eliminación de agua" significa eliminación del agua producida por las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO). La eliminación de agua más o menos completa es de modo ventajoso una función de la tolerancia al agua del catalizador de hidroisomerización usado en la etapa posterior opcional del proceso de la invención. El agua se puede eliminar usando cualquier método y técnica que es conocida por los expertos en la técnica, tales como el secado, pasaje sobre un desecante, evaporación instantánea, extracción con solventes, destilación o decantación, por ejemplo, o por combinación de al menos dos de estos métodos.

Opcionalmente, una etapa final para la purificación de los diversos contaminantes se puede realizar usando métodos que son conocidos por los expertos, tales como, por ejemplo separación con vapor o separación con nitrógeno o por coalescencia y/o usando una masa de captura.

La porción del efluente líquido 10 que no se recicla por la adición al flujo de alimentación inyectado en la zona Z1 como un reciclado líquido R se envía directamente a la mezcla para la incorporación en la mezcla de gas oil pool o directamente a la sección de hidroisomerización (HIS) opcional, a fin de producir bases de kerosene y/o gas oil. El efluente líquido se desnitrógeno suficientemente para mantener la actividad catalítica de la sección de hidroisomerización. Un reactor de hidrodeshidrogenación entre el hidrotratamiento y la hidroisomerización no es necesario.

Hidroisomerización

De acuerdo con una implementación preferida, al menos una porción de la fracción líquida 10 que contiene los hidrocarburos parafínicos obtenidos al fin de la etapa de separación precedente se hidroisomeriza en la presencia de un catalizador de hidroisomerización. Los catalizadores de hidroisomerización usados son de modo ventajoso de tipo bifuncional, es decir, tienen una función de hidrodehidrogenación y una función de hidroisomerización.

Dicho catalizador de hidroisomerización de modo ventajoso comprende al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como una función de hidrodeshidrogenación y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como la función de hidroisomerización.

Dicho catalizador de hidroisomerización de modo ventajoso comprende al menos un metal noble de grupo VIII, con preferencia seleccionado de platino y paladio, que son activos en su forma reducida, o al menos un metal del grupo VIB, con preferencia seleccionado de molibdeno y tungsteno, en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, con preferencia seleccionado de níquel y cobalto, con preferencia usada en su forma sulfurada.

En el caso en que el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal noble del grupo VIII, la cantidad total del metal noble del catalizador de hidroisomerización está de modo ventajoso en el rango de 0,01% a 5% en peso con respecto al catalizador terminado, con preferencia en el rango de 0,1% a 4% en peso y con más preferencia en el rango de 0,2% a 2% en peso.

Con preferencia, el catalizador de hidroisomerización comprende platino o paladio; con más preferencia, el catalizador de hidroisomerización comprende platino. La función de hidrodehidrogenación metálica de modo ventajoso se puede introducir en dicho catalizador por medio de cualquier método conocido por los expertos, tales como co-mezclado, impregnación seca, o impregnación por intercambio.

En el caso en que el catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, la cantidad de metal del grupo VIB del catalizador de hidroisomerización está de modo ventajoso en el rango de, como el óxido equivalente, 5% a 40% en peso con respecto al catalizador terminado, con preferencia en el rango de 10% a 35% en peso y con mayor preferencia en el rango de 15% a 30% en peso, y la cantidad del metal del grupo VIII de dicho catalizador está de modo ventajoso en el rango de, como el óxido equivalente, 0,5% a 10% en peso con respecto al catalizador terminado, con preferencia en el rango de 1% a 8% en peso y con más preferencia en el rango de

1,5% a 6% en peso. Con preferencia, el catalizador de hidroisomerización comprende NiW.

De acuerdo con una implementación preferida, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un soporte mineral amorfo como una función de hidroisomerización, dicho soporte mineral amorfo se selecciona de alúminas dopadas con flúor y/o cloro, sílice-alúminas y aluminosilicatos, con preferencia sílice-alúminas. Con mayor preferencia, el catalizador comprende NiW sobre sílice-alúmina.

De acuerdo con otra implementación preferida, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un tamiz molecular, con preferencia al menos un tamiz molecular zeolítico y con más preferencia al menos un tamiz molecular zeolítico mono-dimensional 10MR como la función de hidroisomerización.

Los tamices moleculares zeolíticos se definen en el "Atlas of Zeolite Structure Types", W M Meier, D H Olson y Ch Baerlocher, 5th edición revisada, 2001, Elsevier, a la cual hace referencia la presente solicitud. Las zeolitas de la presente se clasifican por el tamaño de sus poros o aberturas del canal.

Los tamices moleculares zeolíticos mono-dimensionales 10MR tienen poros o canales con una aberturas que se define con un anillo que contiene 10 átomos de oxígeno (aberturas de 10 MR). Los canales del tamiz molecular zeolítico con un aberturas de 10 MR son de modo ventajoso canales no interconectados mono-dimensionales que abren directamente al exterior de dicha zeolita. Los tamices moleculares zeolíticos mono-dimensionales 10MR presentes en dicho catalizador de hidroisomerización de modo ventajoso comprenden silicio y al menos un elemento T seleccionado del grupo formado por aluminio, hierro, galio, fósforo y boro, con preferencia aluminio. Las relaciones Si/Al de las zeolitas descriptas anteriormente son de modo ventajoso los obtenidos en la síntesis u obtenidos después de los tratamientos de desaluminación pos-síntesis que son bien conocidos por los expertos, cuyos ejemplos no exhaustivos son tratamientos hidrotérmicos que pueden o no ser seguidos por ataques ácidos o ataques ácidos directos usando soluciones de ácidos minerales u orgánicos. Con preferencia, ellos está en la práctica completamente en la forma de ácido, es decir, la relación atómica entre el catión compensador monovalente (por ejemplo, sodio) y el elemento T insertado en la estructura cristalina del sólido es de modo ventajoso menor de 0,1, con preferencia menor de 0,05 y con más preferencia menor de 0,01. En consecuencia, las zeolitas en la composición de dicho catalizador de hidroisomerización selectivo son de modo ventajoso calcinado e intercambiado en al menos un tratamiento con una solución de al menos una sal de

amonio a fin de obtener la forma de sal de amonio de las zeolitas, que una vez calcinadas, producen la forma ácida de dichas zeolitas.

Dicho tamiz molecular zeolítico mono-dimensional 10 MR de dicho catalizador de hidroisomerización es de modo ventajoso seleccionado de tamices moleculares zeolíticos con estructura tipo TON, tales como NU-10, FER, tales como ferrierita, EUO, seleccionada de EU-1 y ZSM-50, usados solos o como una mezcla, o los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, usados solos o como una mezcla. Con preferencia, dicho tamiz molecular zeolítico mono-dimensional 10 MR se selecciona de los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 y COK-7, solos o como una mezcla, y con más preferencia de los tamices moleculares zeolíticos ZSM-48 y ZBM-30, usados solos o como una mezcla. Con mayor preferencia, dicho tamiz molecular zeolítico mono-dimensional 10 MR es ZBM-30 y aun con más preferencia, ZBM-30, sintetizada con la trietilentetramina molde orgánica.

Con preferencia, el catalizador de hidroisomerización comprende una fase metálica activa constituida por platino y una función de hidroisomerización basada en la ZBM-30; con más preferencia, el catalizador de hidroisomerización comprende una fase metálica activa constituida por platino y una función de hidroisomerización basada en la ZBM-30 sintetizada con la trietilentetramina molde orgánica.

La zeolita ZBM-30 se describe en la patente EP 0 046 504, y la zeolita COK-7 se describe en las solicitudes de patente EP 1 702 888 y FR 2 882 744. La zeolita IZM-1 se describe en la solicitud de patente FR 2 911 866. La zeolita con estructura tipo TON se describe en el trabajo "Atlas of Zeolite Structure Types" citado anteriormente y la zeolita NU-10 se describe en las patentes EP 0 065 400 y EP 0 077 624. La zeolita con estructura tipo FER se describe en el trabajo "Atlas of Zeolite Structure Types" citado anteriormente.

La cantidad de tamiz molecular zeolítico mono-dimensional 10 MR está de modo ventajoso en el rango de 5% a 95% en peso, con preferencia en el rango de 10% a 90% en peso, con más preferencia en el rango de 15% a 85% en peso y aún con más preferencia en el rango de 20% a 80% en peso con respecto al catalizador terminado.

Con preferencia, dicho catalizador de hidroisomerización también comprende un aglutinante constituido por una matriz mineral porosa. Dicho aglutinante de modo ventajoso se puede usar durante la etapa para moldear dicho catalizador de hidroisomerización.

Con preferencia, el moldeado se lleva a cabo con un aglutinante constituido por

una matriz que contiene alúmina, en cualquier forma que es conocida por los expertos, y con más preferencia con una matriz que contiene gamma alúmina.

Los catalizadores de hidroisomerización obtenidos de modo ventajoso se moldean en forma de granos con varias formas y dimensiones. En general se usan en la forma de extrudidos cilíndricos o polilobulados tales como bilobulados, trilobulados, o polilobulados con una forma recta o contorneada, pero opcionalmente se pueden fabricar y usar en la forma de polvos triturados, comprimidos, anillos, microesferas o ruedas. Se pueden usar de modo ventajoso otras técnicas de extrusión tales como peletización o granulación en bol.

En el caso en que el catalizador de hidroisomerización contiene al menos un metal noble, el metal noble contenido en dicho catalizador de hidroisomerización se debe reducir de modo ventajoso. Un método preferido para realizar la reducción del metal es el tratamiento en hidrógeno a una temperatura en el rango de 150°C a 650°C y a una presión total en el rango de 1 a 250 bar (0,1 MPa a 25 MPa). A modo de ejemplo, una reducción consiste en una etapa de temperatura a 150°C que dura dos horas, luego se eleva la temperatura a 450°C a una velocidad de 1°C/min seguido por una etapa de temperatura constante de 2 horas a 450°C; a lo largo de esta etapa de reducción, el caudal de flujo de hidrógeno es 1000 normal m³ de hidrógeno/m³ de catalizador y la presión total se mantiene constante a 1 bar. Se puede prever de modo ventajoso cualquier método de reducción ex situ.

En la etapa de hidroisomerización, la alimentación de modo ventajoso se pone en contacto con dicho catalizador de hidroisomerización en la presencia de hidrógeno a temperaturas y presiones operativas que de modo ventajoso se pueden usar para llevar a cabo la hidroisomerización de la alimentación y limitar el craqueo, es decir, por la limitación de la producción de la fracción de 150°C.

En consecuencia, la etapa opcional de hidroisomerización del proceso de la invención de modo ventajoso opera a una temperatura en el rango de 150°C a 500°C, con preferencia en el rango de 150°C a 450°C, y con mayor preferencia en el rango de 200°C a 450°C, a una presión en el rango de 1 MPa a 10 MPa, con preferencia en el rango de 2 MPa a 9 MPa y con mayor preferencia en el rango de 3 MPa a 7 MPa, a una velocidad espacial horaria que es de modo ventajoso en el rango de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹, con preferencia en el rango de 0,2 h⁻¹ a 7 h⁻¹ y con más preferencia en el rango de 0,5 h⁻¹ a 5 h⁻¹, y a un caudal de flujo de hidrógeno de modo que la relación de volumen de hidrógeno/hidrocarburos es de modo ventajoso en el rango de 70 a 1000 Nm³/m³ de alimentación, con preferencia en el rango de 100 a 1000 normal m³ de hidrógeno

per m³ de alimentación y con mayor preferencia en el rango de 150 a 1000 normal m³ de hidrógeno por m³ de alimentación.

Con preferencia, las etapas opcionales de hidroisomerización operan en modo de co-corriente.

Fraccionamiento

Al menos una porción, con preferencia el total, del efluente hidroisomerizado luego se somete de modo ventajoso a una o más separaciones.

La etapa de fraccionamiento puede comprender la separación por evaporación instantánea para separar el gas del líquido y/o destilación atmosférica. Con preferencia, la etapa de fraccionamiento comprende destilación atmosférica. El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido, y en particular recuperar los gases ricos en hidrógeno que también pueden contener compuestos livianos tales como el corte C1-C4, un corte de nafta (150°C-) y al menos un corte de destilados intermedios (150°C+) que contienen kerosene y/o gas oil.

El enriquecimiento del corte de gasolina (o nafta) no es el objetivo de la presente invención, pero este corte se puede enviar de modo ventajoso a una unidad de craqueo por vapor para la producción de hidrógeno o para la reformación catalítica. El hidrógeno producido de este modo se puede inyectar en el hidrotratamiento y/o etapa de hidroisomerización.

El corte de los destilados intermedios que representa las bases de combustible deseadas pueden comprender un corte que contiene gas oil y kerosene, o los dos cortes se pueden recuperar por separado. Estos productos se basan en fuentes renovables y no contienen compuestos que contienen azufre.

Al menos una porción del corte o cortes del destilado intermedio se puede reciclar a la etapa de hidrotratamiento como un reciclado.

En una variación, al menos una porción del corte de 150°C+ se puede reciclar a la etapa de hidroisomerización. Esta fracción en consecuencia experimenta isomerización una vez más, lo que significa que mejoran las propiedades en frío.

En otra variación, al menos a porción de la fracción de 300°C+ se puede reciclar a la etapa de hidroisomerización. Esta fracción en consecuencia experimenta isomerización una vez más, lo que significa que se puede enriquecer en productos más livianos y se pueden mejorar las propiedades en frío.

En otra variación, al menos una porción del corte de 150°C+ se puede reciclar a la etapa de hidrotratamiento.

El gas que contiene hidrógeno 13 que se ha separado durante la etapa de separación del proceso de hidrodesoxigenación de la invención y/o la etapa de hidroisomerización opcional, si es necesario, se trata de modo ventajoso al menos en parte para reducir su contenido de compuesto liviano (C1 a C4). De modo similar, de modo ventajoso este experimenta una o más tratamientos de purificación intermedio, con preferencia al menos un lavado con al menos una amina, con preferencia seguido por metanación y/o separación por adsorción de oscilación de presión, PSA, antes de reciclarse.

De modo ventajoso, el hidrógeno reciclado, con preferencia purificado, se puede introducir con la alimentación que entra en la etapa de hidrodesoxigenación de la invención y/o en la etapa de hidroisomerización opcional, o en la forma de enfriar el hidrógeno entre los lechos de los catalizadores de la hidrodesoxigenación de la invención y/o los lechos de catalizadores de hidroisomerización.

También es ventajoso suplementar el gas reciclado con una cierta cantidad de compuesto que contiene azufre (tales como DMDS, dimetildisulfuro), que produce sulfuro de hidrógeno, H₂S, después de la descomposición térmica. Este dispositivo se puede usar si es necesario para mantener el catalizador de la etapa de hidrotratamiento y/o la etapa de hidroisomerización opcional (en el caso de un catalizador activo en la forma sulfuro) en la condición sulfurada.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

La alimentación tratada fue un aceite de colza con las principales características mostradas en la Tabla 1a.

Tabla 1a
Característica de la alimentación tratada (aceite vegetal de colza)

Alimentación tratada	Aceite de colza
Densidad a 15°C (kg/m ³)	920,0
Oxígeno (% en peso)	11,0
Hidrógeno (% en peso)	11,4
Azufre (ppm en peso)	4
Nitrógeno (ppm en peso)	23
Fósforo (ppm en peso)	10

100 g/h de esta alimentación se trataron en un reactor de hidrotratamiento constituido por 3 lechos catalíticos.

Cada zona catalítica se constituyó con un lecho catalizador. El catalizador

usado fue idéntico en las tres zonas catalíticas de la etapa de hidrotratamiento y estaba compuesto 4% en peso de NiO, 21% en peso de MoO₃ y 5% en peso de P₂O₅ con soporte de gamma alúmina. Dicho catalizador tenían una relación atómica Ni/Mo de 0,4.

Los catalizadores de soporte se prepararon por impregnación seca de los precursores de óxido en solución luego se sulfuriza in situ antes del ensayo, a una temperatura de 350°C, usando una alimentación de gas oil suplementada con 2% en peso de azufre del dimetildisulfuro (DMDS).

Después de la sulfurización in situ en la unidad bajo presión, la alimentación de una fuente renovable constituida por aceite de colza descrita en la Tabla 1 se envió a cada una de las tres zonas catalíticas.

A fin de mantener el catalizador en estado de sulfuro, se añadieron 50 ppm en peso de azufre en la forma de DMDS a la alimentación. En las condiciones de reacción, la DMDS se descompuso por completo para formar metano y H₂S.

El método para preparar los catalizadores no limita el alcance de la invención.

La cantidad de líquido reciclado usado e inyectado con la alimentación no refinada sobre la zona Z1 fue 100 g/h, que produjo una relación de masa total del reciclado de 1,0.

La presión operativa total fue 50 bar relativa (5 MPa relativa). El hidrógeno puro se mezcló con cada uno de los flujos de la alimentación, con un caudal de flujo tal que la entrada a cada una de las zonas catalíticas, la relación de H₂/alimentación no refinada fue 700 Nm³/m³.

La Tabla 1b indica los caudales de flujo de los tres flujos de alimentación, así como la relación de diluyente/alimentación para cada una de las 3 zonas catalíticas.

Tabla 1b
Condiciones operativas para la sección de hidrotratamiento y características del efluente producido

Caudal del flujo de alimentación, zona Z 1 (F1) (g/h)	25,0
Caudal del flujo de alimentación, zona Z2 (F2) (g/h)	30,0
Caudal del flujo de alimentación, zona Z3 (F3) (g/h)	45,0
Total caudal del flujo de alimentación (F) (g/h)	100,0
Caudal del flujo reciclado líquido (R) (g/h)	100,0
Diluyente/alimentación ratio, zona Z 1 (g/g)	4,0
Diluyente/alimentación ratio, zona Z2 (g/g)	4,0
Diluyente/alimentación ratio, zona Z3 (g/g)	3,5
Temperatura de entrada, zona Z1 (°C)	203
Temperatura de salida, zona Z3 (°C)	284

Características del efluente producido	
Caudal del flujo de hidrocarburos producido (g/h)	86,0
Densidad a 15°C (kg/m3)	790
Oxígeno (% en peso)	< 0,2
Nitrógeno (ppm en peso)	5

El experimento se realizó en este caso por el mantenimiento de un grado de dilución casi idéntico en todas las zonas catalíticas de cerca de 4 g de diluyente por 1 g de alimentación no refinada. El hidrocarburo producido en la salida de la sección de hidrotratamiento contenía trazad de nitrógeno (5 ppm en peso).

El hidrocarburo líquido producido anterior luego se inyectó en un reactor que contiene 100 cm³ de un catalizador de hidroisomerización compuesto de NiW/SiAl.

El hidrocarburo se inyectó a un caudal del flujo de volumen de 100 cm³/g, es decir, un HSV en la sección de hidroisomerización de 1,0.

La etapa de hidroisomerización se realizó en un lecho de catalizador fijo usando una presión de 50 bar relativa (5 MPa relativa) y un caudal del flujo de hidrógeno puro tal que la relación entre el caudal del flujo de volumen de hidrógeno y el caudal del flujo de volumen de hidrocarburo líquido fue 700 Nm³/m³. En consecuencia, en la salida para los gases C4, se obtuvieron un corte de nafta (C5-150°C), y un corte de kerosene (150°C). La tabla 1c proporciona las características de este kerosene

Tabla 1c: Características de corte de kerosene producido

Densidad a 15°C (kg/m ³)	780,1
Punto inicial D86 (°C)	160
Punto final D86 (°C)	305
Nitrógeno (ppm en peso)	< 0,3
Punto de congelamiento (°C)	-5
Punto de inflamación (°C)	50

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se trató la misma alimentación no refinada que el ejemplo precedente (aceite de colza). El catalizador y su preparación fueron idénticas a las descritas en el Ejemplo 1. Las condiciones operativas para la sección de hidrotratamiento fueron idénticos a los usados en el Ejemplo 1.

Se usó estrictamente la misma cantidad de reciclado líquido inyectado con la alimentación no refinada, es decir, 100 g/h, lo que significa que la relación del reciclado total en peso fue idéntica e igual a 1,0.

En contraste, la operación se realizó de modo que en la primera zona catalítica,

exista un grado muy alto de dilución entre el reciclado y la alimentación inyectada en la zona catalítica Z1. Esta relación fue 11 g de reciclado líquido por 1 g de alimentación no refinada inyectadas en la zona Z1.

La Tabla 2b indica los caudales de flujo de cada uno de los tres flujos de alimentación así como las relaciones de diluyente/alimentación no refinada para cada una de las 3 zonas catalíticas.

Tabla 2b
Condiciones operativas para la sección de hidrotratamiento y características del efluente producido

Caudal del flujo de alimentación, zona Z1 (F1) (g/h)	9,0
Caudal del flujo de alimentación, zona Z2 (F2) (g/h)	36,0
Caudal del flujo de alimentación, zona Z3 (F3) (g/h)	55,0
Total caudal del flujo de alimentación (F) (g/h)	100,0
Caudal del flujo reciclado líquido (R) (g/h)	100,0
Diluyente/alimentación ratio, zona Z1 (g/g)	11,1
Diluyente/alimentación ratio, zona Z2 (g/g)	3,0
Diluyente/alimentación ratio, zona Z3 (g/g)	2,6
Temperatura de entrada, zona Z1 (°C)	203
Temperatura de salida, zona Z3 (°C)	317
Características del efluente producido	
Caudal del flujo de hidrocarburos producido (g/h)	86,0
Densidad a 15°C (kg/m3)	790
Oxígeno (% en peso)	< 0,2
Nitrógeno (ppm en peso)	< 0,3

Como consecuencia, se obtuvo mejor homogeneidad de temperatura en la salida de la zona Z1. Las proporciones para la alimentación inyectada en las zonas posteriores fueron más altas que en el Ejemplo 1, y el perfil de temperatura se modificó de modo que el contenido de nitrógeno residual en el hidrocarburo líquido producido por la sección de hidrotratamiento estaba por debajo del límite de detección, es decir, menor de 0,3 ppm en peso.

Este hidrocarburo líquido luego se trató en un reactor de hidroisomerización y condiciones operativas estrictamente idénticas a las descriptas en el Ejemplo 1. En consecuencia, en la salida para los gases C4+, se obtuvieron un corte de nafta (C5-150°C) y un corte de kerosene (150°C+).

La Tabla 2c proporciona las características de este corte de kerosene producidas en estas condiciones.

Tabla 2c: Características del corte de kerosene producido

Densidad a 15°C (kg/m ³)	764,5
Punto inicial D86 (°C)	160
Punto final D86 (°C)	295
Nitrógeno (ppm en peso)	< 0,3
Punto de congelamiento (°C)	-50
Punto de inflamación (°C)	50

Se observará que el punto de congelamiento para el corte de kerosene producido de acuerdo con la presente invención satisface las especificaciones que requieren un punto de congelamiento inferior a -47°C.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el hidrotratamiento de una alimentación originada de fuentes renovables a fin de producir hidrocarburos parafínicos en la presencia de hidrógeno en exceso del consumo de hidrógeno teórico y en condiciones de hidrotratamiento en un reactor de lecho fijo que tiene una pluralidad de zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprende un catalizador de hidrotratamiento, caracterizado porque:
 - a) el flujo de alimentación total F se divide en un cierto número de diferentes flujos parciales F_1 a F_n igual al número de zonas catalíticas n en el reactor, el primer flujo parcial F_1 se inyecta en la primera zona catalítica, el segundo flujo parcial F_2 se inyecta en la segunda zona catalítica y similares, si n es mayor de 2; los diversos flujos parciales se inyectan en zonas catalíticas sucesivas en proporciones crecientes de modo que F_1/F es menor de o igual a F_2/F , que de por sí es menor de o igual a F_3/F y así sucesivamente hasta que $F_{(n-1)}/F$ sea menor de o igual a F_n/F , a fin de producir un efluente que contiene hidrocarburos parafínicos;
 - b) dicho efluente se somete a al menos una etapa de separación a fin de separar una fracción gaseosa que contiene hidrógeno, CO, CO₂, H₂S, agua y gases livianos y una flujo parcial de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos;
 - c) al menos una porción de dicha fracción líquida que contiene hidrocarburos parafínicos se recicla a la primera zona catalítica de modo que la relación de peso entre el flujo de dicho reciclado enviado a la primera zona catalítica y el flujo parcial F_1 introducido en la primera zona catalítica es 10 o más.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, en que el exceso de hidrógeno usado en la etapa de hidrotratamiento es al menos 50% del consumo teórico.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la relación de peso entre el flujo reciclado enviado a la primera zona catalítica y el flujo total de la alimentación es menor de 1, con preferencia menor de 0,5.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el reactor comprende en el rango de 3 a 10 zonas catalíticas, con

preferencia en el rango de 3 a 6 zonas catalíticas.

5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el hidrotratamiento se opera a una temperatura en el rango de 200°C a 400°C, una presión total en el rango de 2 MPa a 15 MPa, a una velocidad espacial horaria en el rango de 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹ y en la presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la alimentación de modo que la relación de hidrógeno/alimentación está en el rango de 300 a 1500 Nm³ de hidrógeno/m³ de la alimentación.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador sulfurado que comprende uno o más elementos de los grupos 6, 8, 9 y 10 de la clasificación periódica de los elementos, con preferencia níquel, molibdeno, tungsteno y/o cobalto.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la etapa de separación b) se lleva a cabo usando un separador de alta presión y alta temperatura que opera sin reducción de la presión a una temperatura en el rango de 145°C a 280°C.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que las alimentaciones originadas de fuentes renovables se seleccionan de aceites y grasas de origen vegetal o animal o mezclas de dichas alimentaciones, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos y/o ésteres libres.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que los diversos flujos parciales de la alimentación son de naturaleza idéntica o diferente.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que las alimentaciones de las fuentes renovables se co-tratan con una alimentación de petróleo de los destilados intermedios tipo seleccionado del grupo formado por gasoil y/o kerosene directos y gasoil y/o kerosenes derivados de los procesos de conversión, o cualquier mezcla de ellos.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que al menos una porción de la fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos posteriormente se somete a una etapa de hidroisomerización realizada en presencia de un catalizador de hidroisomerización, dicha hidroisomerización opera a una temperatura en el rango de 150°C a 500°C, a una presión en el rango de 1 MPa a 10 MPa, a una velocidad espacial horaria

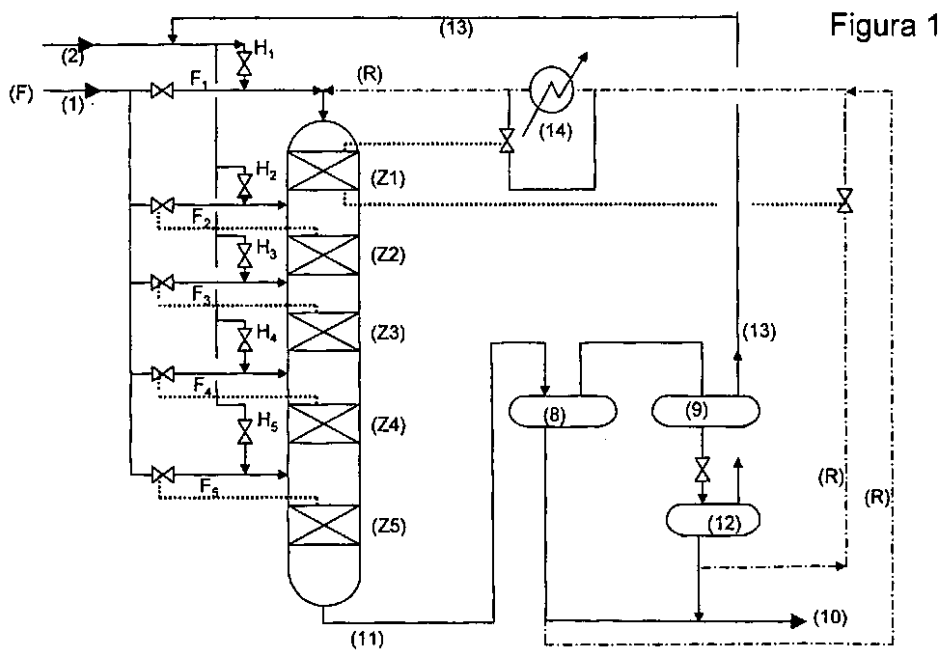
en el rango de $0,1 \text{ h}^{-1}$ a 10 h^{-1} , a un caudal de flujo de hidrógeno tal que la relación de volumen de hidrógeno/hidrocarburos está en el rango de 70 a 1000 Nm^3/m^3 de alimentación, dicho catalizador de hidroisomerización comprende al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB como una función de hidrodeshidrogenación, y al menos un tamiz molecular o un soporte mineral amorfo como una función de hidroisomerización.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en que el efluente de la etapa de hidroisomerización se somete a una etapa de separación a fin de obtener un corte de gas, un corte de nafta (150°C^-), y al menos un corte de destilados intermedios (150°C^+) que contiene kerosene y/o diesel.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en que al menos una porción de la fracción de 150°C^+ derivada de la etapa de separación después de la etapa de hidroisomerización se recicla a la etapa de hidroisomerización.

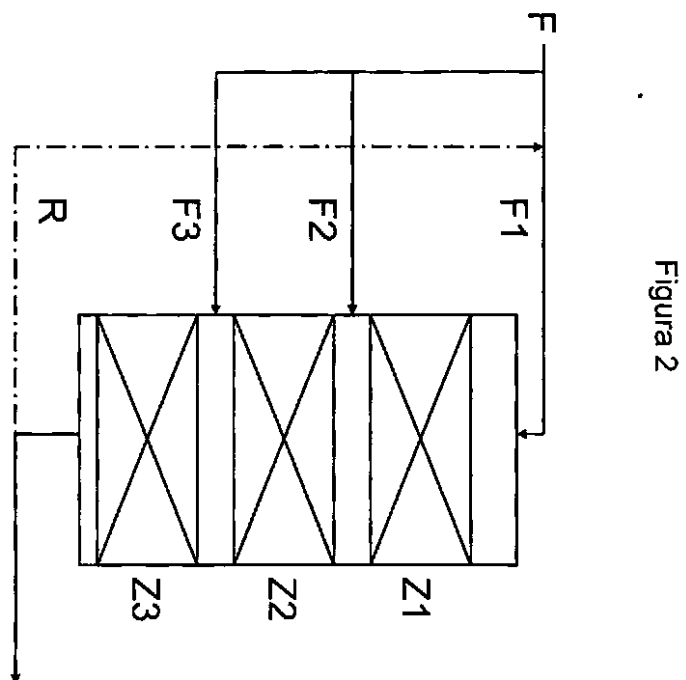
RESUMEN

La invención trata de un proceso para hidrotratar una alimentación originada de fuentes renovables tales aceites vegetales para producir hidrocarburos parafínicos en presencia de hidrógeno en exceso respecto del consumo de hidrógeno teórico y en condiciones de hidrotratamiento en un reactor de lecho fijo que tiene una pluralidad de zonas catalíticas dispuestas en serie y que comprende un catalizador de hidrotratamiento. El flujo de alimentación total se divide en un número determinado de diferentes flujos parciales igual al número de zonas catalíticas del reactor; los diversos flujos parciales se inyectan en las sucesivas zonas catalíticas en proporciones crecientes para producir un efluente que comprende hidrocarburos parafínicos. El efluente se somete a una etapa de separación a fin de separar una fracción de gas y una fracción líquida que contiene los hidrocarburos parafínicos. Al menos una porción de dicha fracción líquida se recicla a la primera zona catalítica de modo que la relación de peso entre dicho reciclado y el flujo parcial introducido en la primera zona catalítica es 10 o más.

La Figura 1 será publicada.



1/2



2/2

INPI

INSTITUTO NACIONAL
DE LA PROPIEDAD
INDUSTRIAL

Patente de invención

Certificado de utilidad

COPIA OFICIAL

El Director general del Instituto nacional de la propiedad industrial certifica que el documento adjunto es una copia auténtica de conformidad con una solicitud de título de propiedad industrial presenta el Instituto.

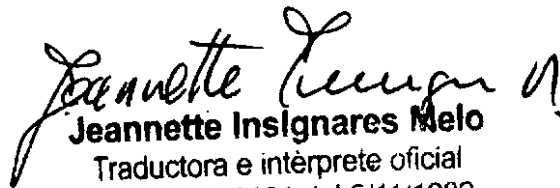
Realizado en París, el 14 de octubre de 2011

Por el Director general del Instituto
Nacional de la propiedad intelectual
Director de Registros y Títulos
(Firma ilegible)
Martine PLANCHE

Sede: 26, bis, rue de Saint-Petersbourg – 75800 Paris Cedex 08 – Teléfono : 0 820 213 213 – Fax: 33 (01) 53
04 45 23 – www.inpi.fr – contact@inpi.fr

Establecimiento público nacional creado por la ley No. 51-444 del 19 de abril de 1951

Traducción No. 1142/2011 de un documento expedido en francés. Traducción realizada por Jeannette Insignares Melo, traductora e intérprete oficial juramentada de francés-español-francés según la Resolución 5451 de 1982 del Ministerio de justicia de Colombia. Bogotá. D.C., noviembre 22 de 2011.


Jeannette Insignares Melo
Traductora e intérprete oficial
Resolución 5451 del 5/11/1982



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 14 OCT. 2011

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

Martine PLANCHE

266/s, 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 08

REMISE DE LA REQUÊTE DATE 22/12/2010 LIEU 75 INPI - Paris SP26bis N° D'ENREGISTREMENT 10/05027 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 22 DEC. 2010		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE IFP Energies nouvelles Direction Propriété Industrielle 1 et 4 avenue de Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison cedex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) VM/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		☒	
Demande de certificat d'utilité		☐	
Demande divisionnaire		☐	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		☐ N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PRODUCTION DE CARBURANTS PARAFFINIQUES A PARTIR DE MATIERES RENOUVELABLES PAR UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT EN CONTINU			
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° _____ Date _____ ☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR <i>Cochez l'une des 2 cases</i>		☒ Personne morale ☐ Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		IFP Energies nouvelles	
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

REMISE DES PIÈCES **22/07/2010** Réservé à l'INPI
DATE **75 INPI - Paris SP26bis**
LIEU
N° D'ENREGISTREMENT **10/05027**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

BB 540 W - 02 08

6 MANDATAIRE			
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 d'invention de transformation)	
Établissement différé		☐ Cochez la case si l'établissement du rapport de recherche doit être différé (si la case n'est pas cochée, la redevance de rapport de recherche doit être payée dans le mois de la remise des pièces)	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		☐ Personne(s) physique(s) ☐ PME (attestation à fournir dans le mois du dépôt) ☒ Organisme à but non lucratif dans le domaine de l'enseignement ou de la recherche (attestation à fournir dans le mois du dépôt)	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		☐	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		☐	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH, Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE L'INPI 	



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



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

08 113 0 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		VM/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		1005027
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PRODUCTION DE CARBURANTS PARAFFINIQUES A PARTIR DE MATIERES RENOUVELABLES PAR UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT EN CONTINU		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
IFP Energies nouvelles		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DUPASSIEUX
	Prénoms	Nathalie
Adresse	Rue	18 rue des Tourelles
	Code postal et ville	69005 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	CHAPUS
	Prénoms	Thierry
Adresse	Rue	23 rue des Flesselles
	Code postal et ville	69007 LYON
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 20 décembre 2010 ELMALEH Alfred Directeur - Propriété Industrielle		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention concerne un procédé pour la production d'hydrocarbures paraffiniques utilisables comme carburants à partir de matières renouvelables telles que les huiles et graisses d'origine végétale ou animale.

5

Le contexte international actuel est marqué d'abord par la croissance rapide en besoin de carburants, en particulier de bases gazoles et kérosènes et ensuite par l'importance des problématiques liées au réchauffement planétaire et l'émission de gaz à effet de serre. Il en résulte une volonté de réduire la dépendance énergétique vis à vis des matières premières d'origine fossile et de réduction des émissions de CO₂. Dans ce contexte, la recherche de nouvelles charges issues de sources renouvelables constitue un enjeu d'une importance croissante. Parmi ces charges, on peut citer par exemple les huiles végétales (alimentaires ou non) ou issues d'algues et les graisses animales.

10

15

Ces charges sont principalement composées de triglycérides et d'acides gras libres, ces molécules comprenant des chaînes hydrocarbonées d'acides gras avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 24, et un nombre d'insaturations généralement compris entre 0 et 3, avec des valeurs plus élevées pour les huiles d'algues par exemple. Les charges renouvelables contiennent des impuretés comme des composés azotés, et des métaux présents sous forme de phospholipides contenant des éléments comme le phosphore, le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium.

20

La masse moléculaire très élevée (>600g/mol) des triglycérides et la viscosité élevée des charges considérées font que leur utilisation directe ou en mélange dans les bases carburants posent des difficultés pour les moteurs modernes. Cependant, les chaînes hydrocarbonées qui constituent les triglycérides sont essentiellement linéaires et leur longueur (nombre d'atomes de carbone) est compatible avec les hydrocarbures présents dans les bases carburants.

25

Il est donc nécessaire de transformer ces charges pour obtenir des bases carburants (y compris le diesel et le kérosène) de bonne qualité répondant notamment aux spécifications directement ou après mélange avec d'autres coupes issues de pétrole brut. Le diesel doit répondre à la spécification EN590 et le kérosène doit satisfaire

30

aux exigences décrites dans le « International Air Transport Association matériel (IATA) Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specifications » comme ASTM D1655.

- 5 Une approche possible est la transformation catalytique de triglycérides en carburant paraffinique désoxygéné en présence d'hydrogène (hydrotraitement).

Lors de l'hydrotraitement les réactions subies par la charge contenant les triglycérides sont les suivantes:

- 10
- la réaction d'hydrogénation des insaturations des chaînes hydrocarbonées des acides gras des triglycérides et esters,
 - les réactions de désoxygénations selon deux voies réactionnelles :
 - 15
 - l'hydrodésoxygénation (HDO) conduisant à la formation d'eau par consommation d'hydrogène et à la formation d'hydrocarbures de nombre de carbone (C_n) égal à celui des chaînes d'acides gras initiales,
 - la décarboxylation/décarbonylation conduisant à la formation d'oxydes de carbone (monoxyde et dioxyde de carbone : CO et CO₂) et à la formation d'hydrocarbures comptant un carbone en moins (C_{n-1}) par rapport aux chaînes d'acides gras initiales,
 - 20
 - les réactions d'hydrodézazotation (HDN), par laquelle on désigne les réactions permettant d'enlever l'azote de la charge avec la production de NH₃.

25 L'hydrogénation des insaturations des chaînes hydrocarbonées (double liaisons carbone-carbone) est fortement exothermique et l'augmentation de température provoquée par le dégagement de chaleur peut conduire à des niveaux de température où la part des réactions de décarboxylation devient significative. Les réactions d'hydrodésoxygénation, y compris les réactions de décarboxylation, sont également des réactions exothermiques. L'hydrodésoxygénation est généralement favorisée à plus basse température par rapport à la décarboxylation/décarbonylation. Les réactions d'hydrodézazotation sont plus difficiles et nécessitent des températures supérieures à l'hydrogénation et l'hydrodésoxygénation. L'hydrodézazotation est généra-

30

lement nécessaire, car les composés azotés sont généralement des inhibiteurs de catalyseurs d'hydroisomérisation qui sont optionnellement utilisés après l'hydrotraitement. L'hydroisomérisation permet d'améliorer les propriétés à froid des bases carburants après l'hydrotraitement, notamment lorsque la production de kérosène est visée.

Etat de l'art

Par conséquent, un contrôle strict de la température dans la section hydrotraitement est nécessaire, une température trop élevée présente les inconvénients de favoriser les réactions secondaires indésirables comme la polymérisation, le craquage, le dépôt de coke et la désactivation du catalyseur.

Ainsi, le document EP 1 741 768 qui décrit un procédé d'hydrotraitement d'huile végétale qui contient plus de 5% en poids d'acides gras libres, ce qui crée des réactions indésirables. Afin d'atténuer ce problème, il est proposé de soumettre ce type de matières premières à un hydrotraitement catalytique à une température entre 200 et 400°C en présence d'un agent diluant, le ratio d'agent diluant à la charge fraîche étant dans la plage de 5 à 30 en poids. L'agent diluant est de préférence un produit recyclé issu du procédé.

Toutefois, le procédé proposé dans le document EP 1 741 768 A1 a encore les inconvénients suivants :

- La quantité de recycle pour fournir la quantité nécessaire d'agent diluant est très élevée. Ceci présente une forte charge hydraulique en aval du réacteur et nécessite une transformation considérable des unités existantes afin d'adapter les dimensions nécessaires du réacteur.

- La consommation d'hydrogène est réduite par la promotion de la désoxygénation par des réactions de décarboxylation (formation de CO et de CO₂) grâce à une sélection appropriée du catalyseur d'hydrotraitement. Toutefois, la désoxygénation des triglycérides par décarboxylation mène à une perte importante du rendement en paraffines, une perte de l'activité du catalyseur en raison de l'effet inhibiteur du CO et une corrosion augmentée en raison de la présence du CO₂.

Le document US 2009/0318737 décrit un procédé pour produire des carburants (diesel) issus de matières premières renouvelables telles que les huiles et graisses d'origine végétale et animale. Le procédé consiste à traiter une première partie d'une matière première renouvelable par hydrogénation et par désoxygénation dans une première zone de réaction et une seconde partie d'une matière première renouvelable par hydrogénation et par désoxygénation dans une seconde zone de réaction. Une partie du produit d'hydrocarbure est recyclée à la première zone de réaction pour augmenter la solubilité hydrogène du mélange réactionnel en utilisant un ratio recycle à la première partie de matières premières renouvelables compris entre 2 et 8 en volume (ratio massique entre 1.7 et 6.9). Le fait de maximiser la quantité d'hydrogène dans la phase liquide permet de réduire le taux de désactivation du catalyseur, ce qui permet de réduire la pression, de favoriser les réactions de décarboxylation/décarbonylation et de réduire les réactions d'hydrodésoxygénation, et donc de réduire la consommation d'hydrogène. Aucune information n'est donnée quant à la quantité d'azote dans les matières premières et les effluents paraffiniques.

Le demande EP 2 226 375 propose un procédé d'hydrogénation en continu d'une charge issue de sources renouvelables contenant des triglycérides dans un système de réacteur à lit fixe ayant plusieurs lits catalytiques disposés en série et comprenant un catalyseur d'hydrogénation en utilisant moins de recycle et requérant par conséquent une transformation limitée des unités existantes. La charge est introduite par une injection étagée de façon que les différents lits catalytiques reçoivent de plus en plus de charge dans le sens de l'écoulement. Le liquide recyclé n'est ajouté qu'à la première zone catalytique. Cette limitation de la quantité de produit recyclé dans le réacteur permet de limiter le débit total dans le réacteur, puis la charge hydraulique en aval du réacteur. La plage préférée de recycle au total de la charge fraîche est inférieur à 1, et de préférence inférieur à 0,5 en poids. Le rapport de diluant sur charge fraîche entrant à chaque lit catalytique est inférieur ou égal à 4 en poids. La température d'entrée est identique pour chaque lit.

La demande EP 2 226 375 privilégie la voie hydrodésoxygénation par élimination de l'oxygène et la formation de l'eau, plutôt que l'élimination de l'oxygène par des réactions de décarboxylation. Afin de gérer le problème des composés azotés pour pro-

téger les catalyseurs d'une hydroisomérisation, le document EP 2 226 375 préconise la possibilité d'un deuxième réacteur effectuant l'hydrodéazotation après le réacteur d'hydrotraitement. Ce réacteur opère à des températures plus élevées que celui de l'hydrotraitement, les températures de l'hydrotraitement n'étant pas assez élevées pour effectuer l'hydrodéazotation.

La demanderesse a observé que la teneur en azote dans la matière première renouvelable peut varier considérablement en fonction de l'origine de la matière. En particulier, la teneur en azote est généralement plus élevée dans les graisses animales que dans les huiles végétales. En outre, le réglage de température dans les différentes zones catalytiques du réacteur d'hydrotraitement à des niveaux aussi bas que possible, afin de favoriser les réactions d'hydrodésoxygénation conduisant à la formation d'eau, peut entraîner des difficultés pour atteindre des niveaux faibles de la teneur en azote dans le combustible paraffinique produit après hydrotraitement. Ainsi, il est bien connu que les réactions hydrodéazotation (HDN) sont plus difficiles à réaliser que les réactions d'hydrodésulfuration (HDS) ou des réactions d'hydrodésoxygénation (HDO), et nécessitent par conséquent des températures plus élevées pour atteindre le même niveau. Une teneur trop élevée en composés azotés dans le carburant paraffinique produit par le procédé d'hydrotraitement provoque une moins bonne performance dans l'hydroisomérisation optionnelle en aval. L'hydroisomérisation (HIS) peut être avantageuse pour produire du diesel avec des propriétés d'écoulement à froid améliorée et/ou pour produire du kérosène répondant aux spécifications en point de disparition des cristaux (freezing point selon le terme anglo-saxon). Afin de compenser cet effet, il serait alors nécessaire d'augmenter la sévérité de la section HIS, conduisant à un rendement plus faible en produits de valeur comme le carburant diesel et le kérosène, et à un cycle réduit, et par conséquent à une augmentation des coûts d'exploitation.

Objet de l'invention

L'objectif de la présente invention est alors de proposer un procédé d'hydrotraitement de charges renouvelables permettant de favoriser majoritairement les réactions d'hydrodésoxygénation par la formation d'eau tout en effectuant effica-

cement par ce même procédé l'hydrodéazotation nécessaire pour préserver l'activité catalytique de la section d'hydroisomérisation optionnelle.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'une charge issue de sources renouvelables pour produire des hydrocarbures paraffiniques en présence d'hydrogène en excès de la consommation d'hydrogène théorique et à des conditions d'hydrotraitement dans un réacteur à lit fixe ayant plusieurs zones catalytiques disposées en série et comprenant un catalyseur d'hydrotraitement caractérisé en ce que :

a) le flux de la charge totale F est divisé en un certain nombre de différents flux partiels F_1 à F_n égal au nombre de zones catalytiques n dans le réacteur, le premier flux partiel F_1 est injecté dans la première zone catalytique, le deuxième flux partiel F_2 est injecté dans la deuxième zone catalytique et ainsi de suite, si n est supérieur à 2,

les différents flux partiels sont injectés dans les zones catalytiques successives dans des proportions croissantes de telle manière que F_1/F soit inférieur ou égal à F_2/F , lui-même inférieur ou égale à F_3/F et ainsi de suite jusqu'à $F_{(n-1)}/F$ soit inférieur ou égal à F_n/F , pour produire un effluent contenant des hydrocarbures paraffiniques,

b) ledit effluent est soumis à au moins une étape de séparation permettant de séparer une fraction gazeuse contenant l'hydrogène, le CO , le CO_2 , l' H_2S , l'eau et les gaz légers et une fraction liquide contenant les hydrocarbures paraffiniques

c) au moins une partie de ladite fraction liquide contenant des hydrocarbures paraffiniques est recyclée à la première zone catalytique de telle sorte que le rapport massique entre le flux dudit recycle et le flux partiel introduit dans la première zone catalytique F_1 soit supérieur ou égal à 10.

Un intérêt de la présente invention est de pouvoir effectuer l'hydrodéazotation et l'hydrodésoxygénation dans une même zone catalytique sans faire appel à un deuxième réacteur d'hydrodéazotation en aval. En effet, l'introduction de la charge en proportions croissantes couplé avec un recycle important sur la première zone, permet d'atteindre par un profil montant de températures, une zone suffisamment chaude en fin de zone catalytique pour permettre l'hydrodéazotation tout en maintenant la

température suffisamment basse à l'entrée de la zone catalytique pour favoriser les réactions d'hydrodésoxygénation.

Un autre intérêt de la présente invention consiste à privilégier la voie hydrodésoxygénation par élimination de l'oxygène et la formation de l'eau, plutôt que l'élimination de l'oxygène par des réactions de décarboxylation par le contrôle des températures adaptée à l'hydrodésoxygénation en entrée de chaque zone catalytique. Les avantages apportés par cette solution sont une augmentation du rendement des hydrocarbures paraffiniques, et la réduction de la quantité du CO/CO₂ formé, ce qui permet de limiter l'effet inhibiteur du CO sur l'activité du catalyseur d'hydrotraitement. Le fait de privilégier la voie hydrodésoxygénation permet également de réduire la corrosion due à la présence de CO₂ dans le réacteur.

Un autre intérêt de la présente invention est la limitation de la quantité de produit recyclé dans le réacteur ce qui permet de limiter le débit total dans le réacteur, puis la charge hydraulique en aval du réacteur.

Description

Le procédé selon la présente invention consiste à convertir en hydrocarbures paraffiniques, et plus précisément en distillats moyens (kérosènes et/ou gazoles), une large gamme de charges d'origine renouvelable, essentiellement composées de triglycérides et d'acides gras. Ces charges sont généralement caractérisées par une masse molaire élevée (supérieure à 800 g/mole le plus souvent), et les chaînes d'acides gras qui les composent ont un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 24, et un nombre d'insaturations par chaîne généralement compris entre 0 et 3, avec des valeurs supérieures qui peuvent être atteintes sur certaines charges spécifiques.

Parmi les charges qui peuvent être converties par le procédé selon la présente invention, on peut citer, cette liste n'étant pas exhaustive : les huiles végétales telles que les huiles de colza, de jatropha, de soja, de palme, de tournesol, d'olive, de coprah, de camelina, des huiles de poisson ou des huiles algales hétérotrophes ou autotrophes, ou encore des graisses animales telles que le suif de bœuf, ou encore des résidus issus de l'industrie papetière (tels que le "tall oil"), ou des mélanges de ces diverses charges.

De préférence les charges issues de sources renouvelables sont choisies parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters.

5 Les différents flux partiels de charge sont de nature identique ou différente. Un avantage du procédé selon l'invention consiste dans sa grande flexibilité, selon l'origine de la charge. Des charges différant notablement entre elles, en particulier de par leurs différents degrés d'insaturation des chaînes hydrocarbonées, ou leurs différentes teneurs en impuretés azotées, peuvent être converties totalement aussi bien en ce qui concerne l'élimination de l'oxygène qu'en ce qui concerne l'élimination de
10 l'azote. On peut par exemple traiter une charge moins chargée en azote (de préférence dans la première zone) avec une charge plus chargée en azote (de préférence introduit dans une zone suivante).

Toutes ces charges contiennent des teneurs en oxygène élevées, ainsi que, à des
15 teneurs très variables selon l'origine des charges, des composés soufrés, mais aussi des composés azotés, et des métaux comme le phosphore, le calcium, le magnésium, le potassium ou le sodium. La teneur en métaux peut aller jusqu'à 2500 ppm. Les teneurs en azote et en soufre sont généralement comprises entre 1 ppm et 100 ppm poids environ et de préférence inférieures à 100 ppm, selon leur nature. Elles
20 peuvent atteindre jusqu'à 1% poids sur des charges particulières.

La charge traitée peut être brute, ou peut aussi avoir subi un traitement de raffinage ou pré-raffinage, dont le but est d'abaisser la teneur en métaux. Cette étape de pré-traitement peut avoir été réalisée au préalable, ou dans une section de prétraitement
25 placé en amont du réacteur d'hydrotraitement. Cette étape optionnelle de prétraitement peut consister en un traitement thermique, associé à un passage sur des solides tels que les alumines ou les silice-alumines, ou encore un traitement à la vapeur d'eau, ou encore un traitement à l'acide comme par exemple l'acide phosphorique, ou encore un traitement par résine échangeuse d'ions, ou encore une association de
30 plusieurs de ces étapes de pré-traitement. D'une manière générale, le prétraitement peut inclure toutes méthodes (dégommage, déphosphatation...) connus de l'homme du métier traitant du raffinage de l'huile à des fins alimentaires.

Dans la suite, l'invention sera décrite en se référant aux figures pour faciliter la compréhension, les figures ne limitant pas le caractère général de l'invention.

Hydrotraitement

5 La charge brute encore appelée la charge fraîche, est injectée dans la ligne (1) représentée dans la figure 1. Cette charge est mélangée avec un gaz riche en hydrogène (2), mais qui peut également contenir d'autres composés hydrocarbures inertes, c'est à dire qui en réagissent pas en tant que tels avec les constituants de la charge. L'hydrogène peut avantageusement venir d'un appoint d'hydrogène et/ou du
10 recyclage du gaz riche en hydrogène issu de l'étape de séparation après l'étape d'hydrotraitement. En pratique, l'hydrogène d'appoint peut provenir du reformage à la vapeur ou du reformage catalytique, et sa pureté en hydrogène est le plus souvent comprise entre 75 et 95 % volume, les autres gaz présents étant généralement le méthane, l'éthane, le propane et le butane. Le gaz riche en hydrogène issu de l'étape
15 de séparation après l'étape d'hydrotraitement ou encore issu de l'étape de fractionnement après l'étape d'hydroisomérisation optionnelle subit de préférence préalablement un ou plusieurs traitements de purification intermédiaire avant d'être recyclé dans le procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydroisomérisation.

Selon une caractéristique de l'invention, l'hydrogène utilisé est en excès par rapport
20 à la consommation théorique, l'excédent d'hydrogène représente au moins 50% de cette consommation théorique, de préférence entre 75 et 400%, et de façon encore préférée entre 100% et 300%, 150% étant une valeur typique. La quantité d'hydrogène mise en jeu est contrôlée par la pression partielle d'hydrogène.

25 Pour une compréhension plus aisée de la présente invention, les définitions suivantes sont introduites. Elles font référence à la figure 2. Le réacteur comprend n zones catalytiques. Tous les flux sont exprimés en débit massique.

F: flux total de la charge renouvelable traitée dans le procédé

F1 : flux partiel de la charge introduit dans la première zone catalytique Z1

30 F2 : flux partiel de la charge introduit dans la deuxième zone catalytique Z2

F3 : flux partiel de la charge introduit dans la troisième zone catalytique Z3

et ainsi de suite...

F_n : flux partiel de la charge introduit dans la dernière zone catalytique Z_n

R : flux de recycle, recyclée dans la première zone catalytique Z_1

5 Le recycle total (RT) est défini comme le rapport massique entre le flux du recycle envoyé dans la première zone catalytique Z_1 (R) et le flux total de la charge renouvelable (F) :

$$RT = R/F$$

10 Le recycle local (RF1) est défini comme le rapport massique entre le flux du recycle envoyé dans la première zone catalytique Z_1 (R) et le flux partiel de la charge introduite dans la première zone catalytique 1 (F_1) :

$$RF1 = R/F_1$$

15 Excepté durant la phase de démarrage du procédé, l'agent diluant qui est recyclé au niveau de la zone catalytique Z_1 , donc en amont du premier lit catalytique, est constitué par une partie du produit hydrocarbure liquide sortant de la section hydrotraitement. Cet agent diluant recyclé à l'entrée de la première zone catalytique, est appelé aussi recycle liquide ou recycle dans la suite de cette description, et son débit est noté R dans les définitions qui précèdent. La section hydrotraitement du procédé

20 étant conçue de façon à convertir totalement les charges traitées, le recycle liquide produit est un flux d'hydrocarbure exempt d'oxygène, ce qui signifie que sa teneur en oxygène est inférieure à la limite de détection analytique, et est essentiellement composé de paraffines. En conséquence, ce recycle liquide est inerte vis-à-vis des réactions d'hydrotraitement, et joue ainsi pleinement son rôle de diluant de la charge, ce qui permet de limiter l'élévation de température dans la première zone catalytique,

25 due à l'exothermie des réactions qui s'y produisent. Néanmoins, l'objectif est, pour une capacité donnée, c'est à dire pour un débit massique donné de charge traitée, noté F , de limiter la quantité de recycle liquide injecté dans la première zone, noté R , ceci afin de limiter le débit total du flux alimentant cette zone catalytique. Ceci permet d'utiliser des réacteurs d'hydrotraitement de dimensions comparables à celles des

30 réacteurs d'hydrotraitement de coupes pétrolières comme les gazoles (et donc de limiter les coûts), de limiter les pertes de charges et d'éviter des phénomènes d'engorgement du réacteur. En pratique, selon une caractéristique préférée de l'inven-

tion, le rapport massique entre le flux du recycle envoyé dans la première zone catalytique Z1 (noté R) et le flux total de la charge renouvelable traité (noté F), aussi appelée recycle total (RT) est de préférence inférieur à 1.0, et de manière encore préférée inférieur à 0.5, lesdits flux étant exprimés en débit massique.

5

Il a été découvert qu'il était avantageux d'injecter la charge dans les différentes zones catalytiques (débit massique F1 injecté dans la zone Z1, F2 dans la zone Z2, etc...) en faisant en sorte que des proportions croissantes de charge soient injectées dans les zones catalytiques successives. Ceci se traduit par la relation suivante :

10 F1/F inférieur ou égal à F2/F, lui-même inférieur ou égal à F3/F, etc..., et plus généralement $F(n-1)/F$ inférieur ou égal à F_n/F , pour le cas général où n est le nombre de zones catalytiques mises en jeu.

15 L'avantage apporté par une telle distribution de la charge dans les différentes zones catalytiques successives, réside dans le fait que les températures de sortie des différentes zones suivent un profil montant, ce qui permet d'atteindre des températures suffisantes afin de réduire le plus possible les teneurs résiduelles en azote dans le produit sortant des différentes zones, ceci dans le but de préserver l'activité catalytique de la section d'hydroisomérisation en aval.

20

En particulier, le demanderesse a découvert qu'il était avantageux d'injecter un flux partiel de charge F1 dans la première zone catalytique de telle sorte que le rapport massique entre le flux du recycle liquide (R) injecté en entrée de la première zone catalytique Z1, et le flux partiel de charge injectée en entrée de zone 1 (F1), soit supérieur ou égal à 10.0, lesdits flux étant exprimés en débit massique. Ce rapport est aussi appelé recycle local. L'utilisation d'un tel agencement des flux de charge et de recycle liquide permet :

- d'une part, d'obtenir une température homogène dans toute la section du réacteur en sortie de zone Z1.
- 30 - d'autre part, d'atteindre en sortie de zone Z1 une température suffisante, permettant d'amorcer les réactions d'hydrodéazotation et ainsi de réduire les te-

neurs résiduelles en azote dans l'hydrocarbure liquide produit en sortie de la zone Z1.

- d'atteindre des températures supérieures en sortie des zones catalytiques suivant la zone Z1 (zones Z2 à Zn), et suffisantes pour augmenter les taux d'élimination de l'azote.

5

10

15

En effet, l'introduction de la charge en proportions croissantes couplé avec un recycle local important sur la première zone, permet d'atteindre par un profil montant de températures, une zone suffisamment chaude en fin de zone catalytique pour permettre l'hydrodéazotation tout en maintenant la température suffisamment basse à l'entrée de la zone catalytique pour favoriser les réactions d'hydrodésoxygénation. Le ratio du recycle local supérieur ou égale à 10 signifie qu'on injecte relativement peu de charge sur la première zone, permettant ainsi d'injecter le restant de la charge dans des proportions plus importantes et croissantes dans les zones catalytiques successives. L'augmentation de la quantité de la charge injectée dans les zones successives permet d'obtenir un profil montant en températures d'entrée et de sortie des différentes zones.

20

25

Les flux entrant dans la seconde zone catalytique sont donc :

- la charge brute injectée en entrée de zone Z2 (F2), telle que le rapport massique $F2/F$ soit supérieur au rapport massique $F1/F$,
- le recycle liquide injecté en entrée de zone Z1, composé quasi-exclusivement d'hydrocarbures paraffiniques et ayant traversé la zone Z1,
- l'effluent formé par la conversion de la charge dans la zone Z1, correspondant au débit F1. Les hydrocarbures liquides présents dans cet effluent sont exempts d'oxygène et quasi-exclusivement des hydrocarbures paraffiniques.

30

Durant les phases de démarrage, une large gamme d'hydrocarbures peut être injectée, comme par exemple une coupe gazole légère, jusqu'à ce qu'une quantité suffisante de produit paraffinique soit disponible pour être recyclée en entrée de zone Z1.

La charge est alimentée par la ligne (1), comme le montre la figure 1, tandis que le gaz riche en hydrogène l'est par la ligne (2). La charge est distribuée en différents flux $F_1, F_2, \dots, F_n$ alimentant les différentes zones catalytiques successives. Le gaz riche en hydrogène est distribué en autant de flux $H_1, H_2, \dots, H_n$. Le flux de charge F_1 est mélangée au flux de gaz (H_1), le flux de charge (F_2) est mélangé au flux de gaz (H_2), et ainsi de suite jusqu'à la n -ième zone catalytique.

La température des flux de charge $F_1, F_2, \dots, F_n$ est inférieure à 150°C , de préférence inférieure à 100°C , et de manière encore préférée inférieure à 80°C . Elle doit être suffisante pour permettre un abaissement de viscosité suffisant et donc un transfert adéquat des bacs de stockage jusqu'à la section réactionnelle de l'hydrotraitement. Il n'est ni utile ni souhaitable de porter la température de la charge à des valeurs supérieures en l'absence d'hydrogène, de façon à éviter toute dégradation des charges par suite de polymérisation et par suite de cokage par exemple.

De la même façon, la température du gaz riche en hydrogène, qui est mélangé à la charge, est la plus basse possible compatible avec l'opération du procédé, puisqu'il est avantageux pour le procédé de mélanger la charge à de l'hydrogène à basse température, de façon à abaisser la température par effet de quench appliqué aux produits hydrocarbures sortant des différentes zones catalytiques. En pratique, comme une élévation de température se produit lors de la compression du gaz riche en hydrogène, l'hydrogène est souvent refroidi après compression. Le plus souvent, la température du gaz riche en hydrogène est comprise entre 40 et 100°C , par exemple 50°C .

La température du flux injecté à l'entrée de la zone catalytique Z1 (charge + recycle liquide constitué par une partie du produit liquide sortant de l'étape de séparation b) doit être soigneusement réglée.

La température à l'entrée de la zone catalytique Z1 doit être au minimum de 180°C , de préférence 200°C de façon à permettre l'amorçage de l'ensemble des réactions : réactions d'élimination de l'oxygène selon mécanisme conduisant à la formation d'eau, ou selon mécanisme de décarboxylation/ décarbonylation conduisant à la formation de CO_2 et CO , mais aussi réactions d'hydrodéazotation dans au moins une

partie de cette zone catalytique. Cette température d'entrée peut être ajustée selon la nature de la charge. Avantageusement, la température à la sortie de la zone Z1 est supérieure à 250°C. Le volume de catalyseur mis en jeu dans cette zone catalytique est adapté de façon à ce que la conversion –c'est à dire le taux d'élimination de l'oxygène- soit complète en sortie de cette zone Z1.

En sortie de la zone catalytique Z1, est ajouté le second flux de charge F2, qui représente une plus grande proportion de charge que celle injectée en entrée de zone Z1. Cette charge injectée en entrée de zone Z2, peut être strictement identique à celle injectée en entrée de zone Z1, mais aussi être une charge d'origine renouvelable mais de nature différente. Ce flux de charge est additionné au flux de gaz riche en hydrogène (H_2), le tout est injecté dans la zone réactionnelle, où il est mélangé à l'effluent provenant de la zone Z1. Ceci permet un abaissement de la température du produit formé à l'issue de la zone Z1, et la température en entrée de la zone Z2 est donc généralement supérieure à celle en entrée de zone Z1. Les mêmes familles de réactions se produisent dans la zone Z2 et la zone Z1, avec une cinétique un peu plus rapide dans la zone Z2 en raison d'une température moyenne supérieure.

Le même principe se déroule ensuite dans les zones catalytiques successives, le flux de charge étant additionné au produit totalement converti formé dans les zones catalytiques antérieures.

Au fur et à mesure que la charge se transforme en hydrocarbures paraffiniques dans une zone catalytique, la température augmente dans la zone, les réactions d'hydrogénation et de déoxygénation étant des réactions fortement exothermiques. Ainsi, la température est suffisamment élevée vers la sortie d'une zone catalytique pour pouvoir effectuer la réaction d'hydrodénitratation. La température à la sortie d'au moins une zone catalytique est de préférence supérieure à 300°C, de préférence supérieure à 320°C.

Les ratios entre débits d'hydrogène ajoutés à chacun de ces flux (F_1), ... (F_n) et débits massiques de charge (F_1), ... (F_n), sont du même ordre de grandeur pour l'en-

semble des zones catalytiques, le ratio entre le débit d'hydrogène et le débit de charge est compris entre 300 et 1500 Nm³/m³, de préférence entre 600 et 900 Nm³/m³.

Optionnellement, il est possible d'injecter entre les zones catalytiques, un flux liquide
5 complémentaire si le besoin de diluer davantage la charge se fait sentir.

Selon une variante préférée, des vannes de régulation des flux partiels de charge et d'hydrogène peuvent être contrôlées par les valeurs de température au niveau des
10 entrées et des sorties des zones catalytiques de manière à ajuster les flux partiels de charge et d'hydrogène ainsi que le flux du recycle liquide pendant le fonctionnement. De cette manière la température désirée à l'entrée des zones catalytiques et dans les zones catalytiques est maintenue. Ceci est illustré par les lignes pointillées dans la figure 1. De même, le contrôle de la température peut être réalisé en variant la tem-
15 pérature de la charge et/ou de l'hydrogène injectées et/ou du recycle (via l'échangeur (14)) dans le système de réacteur (voir ci-dessus).

Le réacteur d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut contenir un nombre variable de zones catalytiques. Il comprend habituellement entre 3 et 10 zones cata-
lytiques, de préférence entre 3 et 6 zones catalytiques. On entend par zone catalyti-
20 que un lit catalytique. Chaque zone catalytique peut comprendre une ou plusieurs couches de catalyseurs, identiques ou différentes, éventuellement complétée par des couches inertes. Les zones catalytiques peuvent contenir des catalyseurs identiques ou différents.

25 Le type de catalyseurs utilisés dans la section hydrotraitement de ce procédé, est bien connu dans l'art antérieur.

S'agissant de catalyseurs actifs sous forme sulfures, et les charges brutes traitées ayant en général des teneurs en soufre limitées (moins de 100 ppm poids générale-
30 ment, et le plus souvent moins de 50 ppm poids), il convient d'ajouter à l'ensem- ble des flux de charge, un composé soufré tel que le Di-Méthyl-Di-Sulfure (DMDS), qui dans les conditions de température de la section hydrotraitement, se décompose-

ra en H₂S et en méthane. Ce dispositif permet de conserver sous leur forme sulfure les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés dans le présent procédé, et ainsi de maintenir une activité catalytique suffisante tout au long du cycle. Les teneurs en DMDS injectées préconisées sont comprises entre 10 et 50 ppm poids équivalent soufre par rapport à la charge. En pratique, une addition de DMDS correspondant à 50 ppm poids équivalent soufre par rapport à la charge, est suffisante pour conserver l'activité catalytique tout au long du cycle.

10 Les catalyseurs utilisés dans la section hydrotraitement du procédé selon l'invention, peut être une association des catalyseurs décrits dans ce qui suit.

Le catalyseur d'hydrotraitement est un catalyseur sulfuré qui comprend un ou plusieurs éléments des groupes 6, 8, 9 et 10 de la classification périodique, de préférence le nickel, le molybdène, le tungstène et/ou le cobalt.

15 Le catalyseur en lit fixe est avantageusement un catalyseur d'hydrotraitement comprenant une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB, pris seul ou en mélange et un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également avantageusement renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. Le support préféré est un support d'alumine et de manière très préférée de l'alumine η , δ ou γ .

25 Ledit catalyseur est avantageusement un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII de préférence choisis parmi le nickel et le cobalt, pris seul ou en mélange, de préférence en association avec au moins un métal du groupe VIB de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène, pris seul ou en mélange. De façon préférée on utilise un catalyseur de type NiMo.

30 La teneur en oxydes de métaux des groupes VIII et de préférence en oxyde de nickel est avantageusement comprise entre 0,5 et 10 % en poids d'oxyde de nickel (NiO) et de préférence entre 1 et 5 % en poids d'oxyde de nickel et la teneur en oxydes de

métaux des groupes VIB et de préférence en trioxyde de molybdène est avantageusement comprise entre 1 et 30 % en poids d'oxyde de molybdène (MoO_3), de préférence de 5 à 25 % en poids, les pourcentages étant exprimés en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

- 5 La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII dans le catalyseur utilisé est avantageusement comprise entre 5 et 40 % en poids et de manière préférée comprise entre 6 et 30 % en poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est avantageusement compris entre 20 et 1
10 et de manière préférée entre 10 et 2.

- Ledit catalyseur utilisé dans l'étape d'hydrotraitement du procédé selon l'invention doit être avantageusement caractérisé par un fort pouvoir hydrogénant de façon à orienter le plus possible la sélectivité de la réaction vers une hydrogénation conservant le nombre d'atomes de carbone des chaînes grasses c'est à dire la voie hydro-
15 déoxygénation, ceci afin de maximiser le rendement en hydrocarbures entrant dans le domaine de distillation des gazoles et/ou des kérosènes. C'est pourquoi de manière préférée, on opère à une température relativement basse. Maximiser la fonction hydrogénante permet également de limiter les réactions de polymérisation et/ou de condensation conduisant à la formation de coke qui dégraderait la stabilité des
20 performances catalytiques.

- Ledit catalyseur utilisé dans l'étape d'hydrotraitement du procédé selon l'invention peut également avantageusement contenir un élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore, pris seuls ou en mélange. Ledit élément dopant peut être introduit dans la matrice ou de préférence être déposé sur le support. On peut également dé-
25 poser du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore et/ou le bore et/ou le fluor.

La teneur en poids d'oxyde dudit élément dopant est avantageusement inférieure à 20 % et de manière préférée inférieure à 10 % et elle est avantageusement d'au moins 0.001 % par rapport à la masse totale du catalyseur.

- 30 Selon une variante préférée, on utilisera les catalyseurs tels que décrits dans la demande FR 2 943 071 décrivant des catalyseurs ayant une forte sélectivité pour les

réactions d'hydrodésoxygénation. Cette demande décrit des catalyseurs massiques ou supportés comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, ledit élément du groupe VIB étant choisi parmi le molybdène et le tungstène et de préférence, ledit élément du groupe VIB est le molybdène et ledit élément du groupe VIII est choisi parmi le nickel et le cobalt et de préférence ledit élément du groupe VIII est le nickel, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, de manière préférée entre 0,01 et 0,05 et de manière très préférée entre 0,01 et 0,03.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supportée, la teneur en oxyde d'élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 1 % et 30 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, et la teneur en oxyde d'élément du groupe VIII est avantageusement strictement supérieure à 0 % et inférieure à 1,5 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, les teneurs en oxyde des éléments des groupes VIB et VIII sont définies par les rapports atomiques du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB définis selon l'invention. Pour un rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement supérieure à 95,3% et strictement inférieure à 100% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIB et la teneur en élément du groupe VIII est avantageusement strictement supérieure à 0 et inférieure à 4,7% poids en équivalent oxyde de l'élément du groupe VIII.

Les supports utilisés dans la demande FR 2 943 071 sont identiques à ceux décrits ci-dessus, de préférence il est constitué uniquement d'alumine.

Le catalyseur peut également avantageusement contenir au moins un élément dopant afin d'atteindre un niveau de conversion élevé tout en maintenant une sélectivité de réaction pour la voie d'hydrodésoxygénation. La phase active dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique et/ou le support dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supportée peuvent donc également avantageusement contenir au

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

La teneur en élément dopant, de préférence en phosphore est avantageusement strictement supérieure à 1% et inférieure à 8 % poids d'oxyde P_2O_5 par rapport à la masse totale du catalyseur et de préférence supérieure à 1,5% et inférieure à 8% et de manière très préférée supérieure à 3% et inférieure à 8% poids.

Selon une autre variante préférée, on utilisera les catalyseurs tels que décrit dans la demande FR 2 940 144 décrivant des catalyseurs supportés ou massiques comprenant une phase active constituée d'un élément sulfuré du groupe VIB, l'élément du groupe VIB étant le molybdène, ledit catalyseur, dans le cas où celui-ci est un catalyseur supporté, présentant une teneur en élément du groupe VIB comprise entre 17 et 35% poids d'oxyde dudit élément du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur et comprenant également un élément dopant choisis parmi le phosphore, le bore et le silicium, déposé sur ledit support. Ces catalyseurs présentent une sélectivité très élevée pour les réactions d'hydrodésoxygénation et permet de limiter les réactions de décarboxylation/décarbonylation et ainsi de limiter les inconvénients engendrés par la formation d'oxydes de carbone. On utilisera ces catalyseurs de préférence dans au moins la première zone catalytique.

Dans le cas où ce catalyseur est supporté, il comporte avantageusement un support tel que décrit ci-dessus, de préférence il est constitué uniquement d'alumine.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supportée, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement entre 18 et 33% poids et de manière très préférée entre 20 et 32% poids d'oxyde de l'élément du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme supporté, ledit catalyseur comprend également au moins un élément dopant choisi parmi le phosphore, le fluor et le bore et de préférence, l'élément dopant est le phosphore, afin d'atteindre un niveau de conversion élevé tout en maintenant une sélectivité de réaction pour la voie d'hydro-

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

Ce catalyseur peut alternativement être massique, dans ce cas, ledit catalyseur ne contient pas de support.

Dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, la teneur en élément du groupe VIB est avantageusement comprise entre 92 et 100% poids d'oxyde de l'élément du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence supérieur à 92% et strictement inférieure à 99,5% poids, de manière préférée comprise entre 92 et 99% poids et de manière très préférée, comprise entre 92 et 97% poids.

Le catalyseur selon l'invention, dans le cas où ledit catalyseur est sous forme massique, peut également avantageusement contenir au moins un élément dopant choisis parmi le phosphore, le fluor et le bore et de préférence, l'élément dopant est le phosphore. La teneur en élément dopant, ledit élément dopant étant de préférence le phosphore, est avantageusement strictement supérieure à 0,5% et inférieure à 8 % poids d'oxyde P_2O_5 par rapport à la masse totale du catalyseur et de préférence supérieure à 1% et inférieure à 8% et de manière très préférée supérieure à 3% et inférieure à 8% poids.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans l'étape d'hydrotraitement du procédé selon l'invention, de manière simultanée ou de manière successive, un seul catalyseur ou plusieurs catalyseurs différents dans les zones catalytiques.

Dans le cadre de l'invention, il est ainsi possible de maintenir une conversion globale de la charge issue de source renouvelable, c'est à dire une conversion par hydrodésoxygénation et décarboxylation/décarbonylation confondue, avantageusement supérieure ou égale à 90 % et de préférence une conversion globale de la charge égale à 100 %, tout en maximisant le rendement en produit d'hydrodésoxygénation

ou la conversion par hydrodésoxygénation qui reste, conformément à l'invention, supérieure ou égale à 50%.

Dans le cas où les catalyseurs ayant une forte sélectivité pour l'HDO (tels que décrits ci-dessus) sont utilisés, la conversion par hydrodésoxygénation est supérieure ou égale à 90%, de préférence supérieure ou égale à 95% et de manière préférée, supérieure ou égale à 96%. Dans ce cas la conversion par décarboxylation/décarbonylation ou rendement en produit de décarboxylation/décarbonylation de la charge issue de sources renouvelables est avantageusement limitée à au plus 10%, et de préférence limitée à au plus 5% et de manière plus préférée à au plus 4%.

La réaction d'hydrodésoxygénation conduit à la formation d'eau par consommation d'hydrogène et à la formation d'hydrocarbures de nombre de carbone égal à celui des chaînes d'acides gras initial. L'effluent issu de l'hydrodésoxygénation comporte des composés hydrocarbures pairs, tels que les hydrocarbures C14 à C24 et sont largement majoritaires par rapport aux composés hydrocarbures impairs, tels que C15 à C23, obtenu par les réactions de décarbonylation/décarboxylation. La sélectivité pour la voie hydrodésoxygénation est mise en évidence par la mesure du rendement total en hydrocarbure ayant un nombre d'atome de carbone pair et du rendement total en hydrocarbure ayant un nombre d'atome de carbone impair dans la fraction liquide valorisable en carburant. Les rendements en hydrocarbures pairs et impairs permettant d'accéder à la sélectivité de réaction (HDO/décarbonylation/décarboxylation) sont obtenus par analyse chromatographique en phase gazeuse des effluents liquides de réaction valorisable en carburant. La technique de mesure par analyse chromatographique en phase gazeuse est une méthode connue de l'homme du métier.

Sauf indication contraire, le procédé selon l'invention est opéré dans des conditions d'hydrotraitement généralement connues dans l'art antérieur (cf. par exemple brevet EP 1 741 768). La pression totale est généralement comprise entre 20 et 150 bar (2 MPa et 15 MPa), et de préférence entre 50 et 100 bar (5 MPa et 10 MPa).

Comme indiqué précédemment, l'hydrogène est utilisé en excès. Dans le procédé selon l'invention, le ratio entre le débit d'hydrogène et le débit de charge brute est compris entre 300 et 1500 Nm³/m³, de préférence entre 600 et 900 Nm³/m³.

5 Une opération satisfaisante du procédé selon l'invention conduit à utiliser une VVH globale (définie comme étant le ratio entre le débit volumique total de charge brute traitée et le volume total de catalyseur dans la section hydrotraitement) comprise entre 0.1 et 5.0 h⁻¹, de préférence entre 0.1 et 1.5 h⁻¹.

10 Les températures utilisées dans les différentes zones de la section hydrotraitement, doivent être soigneusement contrôlées, afin d'éviter le plus possible les réactions indésirables telles que :

- les réactions de polymérisation de la charge, conduisant au dépôt de coke et donc à la désactivation du catalyseur,
- les réactions de décarboxylation/décarbonylation, conduisant à une perte de rendement en distillats moyens,

15 et dans le même temps de réaliser la conversion totale de la charge, aussi bien en élimination des composés oxygénés que des composés azotés. D'une manière générale, le procédé selon l'invention opère à une température comprise entre 200 et 400 °C. L'introduction de la charge en proportions croissantes couplé avec un recycle important sur la première zone catalytique permet d'obtenir un profil montant de températures en entrée des zones, mais aussi en sortie des zones.

20 La température à l'entrée de la zone Z1 doit être supérieure à 180°C, de préférence supérieure à 200°C. Les températures à l'entrée des zones catalytiques suivantes doivent être supérieures à celle en entrée de la zone précédente, généralement inférieure à 300°C et de préférence inférieure à 280°C.

25 La température à la sortie d'au moins une zone catalytique est de préférence supérieure à 300°C, de préférence supérieure à 320°C. Les températures à la sortie de chacune des zones catalytiques doivent être de préférence inférieures à 400°C, et de manière encore préférée inférieure à 380°C, de façon à limiter la désactivation du catalyseur par cokage.

30

Le procédé selon l'invention utilise des réacteurs en lit fixe à écoulement ruisselant connus de l'homme du métier. Les réactifs (charge et hydrogène) sont introduits dans le réacteur suivant un écoulement descendant en co-courant du haut vers le bas du réacteur. De tels réacteurs sont par exemple décrits dans le document US 7 070 745.

Entre chaque zone catalytique, il est possible d'injecter de l'hydrogène supplémentaire, afin de profiter d'un effet de trempe (quench selon le terme anglo-saxon) et d'atteindre les températures souhaitées en entrée de la zone catalytique suivante. Ainsi, des boîtes de quench sont possiblement installées entre chaque zone catalytique, afin d'assurer une meilleure homogénéité des températures sur toute la section du réacteur, et pour l'ensemble des zones catalytiques.

De la même manière, des distributeurs sont possiblement installés entre chaque zone catalytique, afin de garantir une alimentation homogène en charge liquide, sur toute la section du réacteur, et pour l'ensemble des zones catalytiques.

Un avantage du procédé selon l'invention consiste dans sa grande flexibilité, selon l'origine de la charge. Des charges différant notablement entre elles, en particulier de par leurs différents degrés d'insaturation des chaînes hydrocarbonées, peuvent être converties totalement aussi bien en ce qui concerne l'élimination de l'oxygène (ce qui amène une efficacité maximale de dilution de la charge brute dans la zone suivante) qu'en ce qui concerne l'élimination de l'azote (qui permet un bien meilleur fonctionnement de l'étape d'hydroisomérisation en aval).

Optionnellement, le procédé peut également convertir des charges issues de sources renouvelables en mélange avec des coupes pétrolières telles que les gazoles, les kérosènes, voire les essences issus des procédés de raffinage pétrolier. De préférence les coupes pétrolières sont des charges pétrolières de type distillats moyens choisies dans le groupe formé par les gazoles et/ou les kérosènes de distillation atmosphérique directe et les gazoles et/ou les kérosènes issus de procédés de conversion, ou l'un quelconque de leur mélange.

De préférence, les coupes pétrolières sont choisies dans le groupe formé par les gazoles atmosphériques de distillation directe, les gazoles issus de procédés de conversion tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe (tels que ceux issus des procédés HYVAHL® de traitement des lourds mis au point par la demanderesse) ou des procédés d'hydrotraitement des lourds en lit bouillonnant (tels que ceux issus des procédés H-OIL®), ou encore les huiles désasphaltées au solvant (par exemple au propane, au butane, ou au pentane) venant du désasphaltage de résidu sous vide de distillation directe, ou de résidus issus des procédés de conversion des charges lourdes tels que par exemple HYVAHL® et H-OIL®. Les charges peuvent aussi avantageusement être formées par mélange de ces diverses fractions. Elles peuvent également avantageusement contenir des coupes gazoles légers ou kérosènes avec un profil de distillation d'environ 100°C à environ 370°C. Elles peuvent aussi avantageusement contenir des extraits aromatiques et des paraffines obtenus dans le cadre de la fabrication d'huiles lubrifiantes.

Dans ce cas de figure, la quantité de recycle liquide envoyé à la première zone catalytique de la section hydrotraitement, peut être grandement réduit voire supprimé, puisque ces flux de charges pétrolières conduisent lors de leur traitement à l'hydrogène, à des dégagements de chaleur plus limités que lors du traitement de charges d'origine renouvelable comportant des quantités notables d'oxygène.

Séparation

Le produit liquide formé dans la dernière zone catalytique est soutiré dans la ligne (11), et est soumis ensuite à au moins une étape de séparation permettant de séparer une fraction gazeuse contenant l'hydrogène, le CO, le CO₂, l'H₂S, l'eau et les gaz légers et une fraction liquide contenant les hydrocarbures paraffiniques.

Selon une variante, la séparation peut être effectuée en une seule étape par un séparateur haute température haute pression (8) opérant sans réduction de pression à une température entre 145°C et 280°C.

Selon une autre variante, l'étape de séparation comprend une séparation en deux étapes sans réduction de pression, la première séparation étant effectuée entre

145°C et 280°C dans un séparateur à haute température (8), la deuxième étant effectuée entre 25°C et 100°C dans un séparateur à basse température (9). Dans un mode de réalisation préféré, le condensat de la fraction obtenu à partir de la deuxième étape de séparation est introduit dans un récipient de dégazage (12).

5

De préférence, l'effluent liquide issu de la séparation gaz/liquide précédente subit ensuite une séparation d'au moins une partie et de préférence la totalité restante de l'eau formée, d'au moins une base hydrocarbonée liquide, l'eau étant produite lors des réactions d'hydrodésoxygénation.

- 10 Le but de cette étape est de séparer l'eau de l'effluent hydrocarboné liquide. On entend par élimination de l'eau, l'élimination de l'eau produite par les réactions d'hydrodésoxygénation (HDO). L'élimination plus ou moins complète de l'eau est avantageusement fonction de la tolérance à l'eau du catalyseur d'hydroisomérisation utilisé dans l'étape optionnelle suivante du procédé selon l'invention. L'élimination de
- 15 l'eau peut être réalisée par toutes les méthodes et techniques connues de l'homme du métier, telles que par exemple par séchage, passage sur un dessicant, flash, extraction par solvant, distillation et décantation ou par association d'au moins deux de ces méthodes.

- De façon optionnelle, une étape de purification finale des différents polluants peut
- 20 être mise en oeuvre par des méthodes connues de l'homme du métier telles que par exemple par strippage à la vapeur ou à l'azote ou par coalescence et/ou masse de captation.

- La partie de l'effluent liquide (10) qui n'est pas recyclée pour être additionnée au flux
- 25 de charge injectée dans la zone Z1 comme recycle liquide (R), est envoyée soit directement au pool pour être incorporée au pool gazole, soit directement dans la section d'hydroisomérisation (HIS) optionnelle, afin de produire des bases kérosènes et/ou gazoles. En effet, l'effluent liquide est suffisamment déazoté pour préserver l'activité catalytique de la section d'hydroisomérisation. Un réacteur
- 30 d'hydrodéazotation entre l'hydrotraitement et l'hydroisomérisation n'est pas nécessaire.

Hydroisomérisation

Selon un mode de réalisation préféré, une partie au moins de la fraction liquide (10) contenant les hydrocarbures paraffiniques obtenue à l'issue de l'étape de séparation précédente est hydroisomérisée en présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation. Les catalyseurs d'hydroisomérisation utilisés sont avantageusement de type bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils possèdent une fonction hydro/déshydrogénante et une fonction hydroisomérisante.

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

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

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

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

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

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

Selon un mode de réalisation préféré, ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un support minéral amorphe en tant que fonction hydroisomérisante, ledit support minéral amorphe étant choisi parmi les alumines dopées au fluor et/ou chlore, les silice-alumines et les alumines silicées et de manière préférée les silice-alumines. De manière très préférée, le catalyseur comprend du NiW sur silice-alumine.

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

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

Les tamis moléculaires zéolithiques 10 MR monodimensionnels présentent des pores ou canaux dont l'ouverture est définie par un anneau à 10 atomes d'oxygène (ouverture à 10 MR). Les canaux du tamis moléculaire zéolithique ayant une ouver-

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

Ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel dudit catalyseur d'hydroisomérisation est avantageusement choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques de type structural TON, tel que la NU-10, FER, tel que la ferrierite, EUO, choisis parmi la EU-1 et la ZSM-50, prises seules ou en mélange, ou les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 et EU-11, pris seul ou en mélange. De manière préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est choisi parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 et COK-7, pris seul ou en mélange, de manière encore plus préférée parmi les tamis moléculaires zéolithiques ZSM-48 et ZBM-30, pris seul ou en mélange. De manière très préférée, ledit tamis moléculaire zéolithique 10 MR monodimensionnel est la ZBM-30 et de manière encore plus préférée, la ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine.

De préférence, le catalyseur d'hydroisomérisation comprend une phase active métallique constituée de platine et une fonction hydroisomérisante à base de ZBM-30 et de manière préférée, le catalyseur d'hydroisomérisation comprend une phase active métallique constituée de platine et une fonction hydroisomérisante à base de ZBM-30 synthétisée avec le structurant organique triéthylènetétramine.

La zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP 46 504, et la zéolithe COK-7 est décrite dans les demandes de brevet EP 1 702 888 ou FR 2 882 744. La zéolithe IZM-1 est décrite dans la demande de brevet FR 2 911 866. La zéolithe de type structural TON est décrite dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité et en ce qui concerne la zéolithe NU-10, dans les brevets EP 65400 et EP 77624. La zéolithe de type structural FER est décrite dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", ci-dessus cité.

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

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

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

Les catalyseurs d'hydroisomérisation obtenus sont avantageusement mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent avantageusement être utilisées.

Dans le cas où le catalyseur d'hydroisomérisation contient au moins un métal noble, le métal noble contenu dans ledit catalyseur d'hydroisomérisation doit avantageusement être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 1 et 250 bar (0.1 MPa et 25 MPa). Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de deux heures puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de deux heures à 450°C ; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 normaux m³ hydrogène/m³ catalyseur et la pression totale maintenue constante à 1 bar.

10 Toute méthode de réduction ex-situ peut avantageusement être envisagée.

Dans l'étape d'hydroisomérisation, la charge est avantageusement mise en contact, en présence d'hydrogène avec ledit catalyseur d'hydroisomérisation, à des températures et des pressions opératoires permettant avantageusement de réaliser une hydroisomérisation de la charge en limitant le craquage, c'est-à-dire en limitant la production de la fraction 150°C.

15

Ainsi, l'étape optionnelle d'hydroisomérisation du procédé selon l'invention opère avantageusement à une température comprise entre 150°C et 500°C, de préférence entre 150°C et 450°C, et de manière très préférée, entre 200°C et 450°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, de préférence entre 2 MPa et 9 MPa et de manière très préférée, entre 3 MPa et 7 MPa, à une vitesse volumique horaire avantageusement comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 7 h⁻¹ et de manière très préférée entre 0,5 et 5 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est avantageusement compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge, de préférence entre 100 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge et de manière très préférée entre 150 et 1000 normaux m³ d'hydrogène par m³ de charge.

20

25

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

Fractionnement

L'effluent hydroisomérisé est ensuite avantageusement soumis au moins en partie, et de préférence en totalité, à une ou plusieurs séparations.

L'étape de fractionnement peut comprendre une séparation flash permettant de séparer les gaz du liquide et/ou une distillation atmosphérique. De préférence l'étape du fractionnement comprend une distillation atmosphérique. Le but de cette étape est de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer les gaz riches en hydrogène pouvant contenir également des légers tels que la coupe $C_1 - C_4$, une coupe essence ($150\text{ }^{\circ}\text{C}^-$), et au moins une coupe distillats moyens (150°C^+) contenant du kérosène et/ou du gazole.

La valorisation de la coupe essence (ou naphta) n'est pas l'objet de la présente invention, mais cette coupe peut avantageusement être envoyée dans une unité de vapocraquage pour la production d'hydrogène ou de reformage catalytique. L'hydrogène ainsi produit peut être injecté dans l'étape d'hydrotraitement et/ou d'hydroisomérisation optionnelle.

La coupe distillats moyens qui représente les bases carburants recherchées peut comprendre une coupe contenant le gazole et le kérosène ou les deux coupes peuvent être récupérés séparément. Ces produits sont à base de sources renouvelables et ne contiennent pas de composés soufrés.

Une partie au moins de la ou des coupes distillats moyens peut être recyclée dans l'étape d'hydrotraitement comme recycle.

Selon une variante, au moins une partie de la fraction 150°C^+ peut être recyclée dans l'étape d'hydroisomérisation. Ainsi, cette fraction est resoumise à l'isomérisation ce qui permet d'améliorer les propriétés à froid.

Selon une autre variante, au moins une partie de la fraction 300°C^+ peut être recyclée dans l'étape d'hydroisomérisation. Ainsi, cette fraction est resoumise à l'isomérisation ce qui permet de valoriser cette coupe en produits plus légers et d'améliorer les propriétés à froid.

Selon une autre variante, une partie au moins de la fraction 150°C⁺ peut être recyclée dans l'étape d'hydrotraitement.

5 Le gaz contenant l'hydrogène (13) qui a été séparé lors de l'étape de séparation issue du procédé d'hydrodésoxygénation selon l'invention et/ou de l'étape optionnelle d'hydroisomérisation, est, si nécessaire, avantageusement au moins en partie traité pour réduire sa teneur en légers (C₁ à C₄). De même, il subit avantageusement un ou plusieurs traitements de purification intermédiaire, de préférence au moins un lavage avec au moins une amine, suivi de préférence d'une méthanation et/ou d'une sépa-
10 ration par adsorption modulée en pression (en anglais Pressure Swing Adsorption ou (PSA)), avant d'être recyclé.

On peut avantageusement introduire l'hydrogène de recycle, de préférence purifié, soit avec la charge entrant dans l'étape d'hydrodésoxygénation selon l'invention et/ou dans l'étape d'hydroisomérisation optionnelle, soit sous forme d'hydrogène de trempe
15 entre les lits de catalyseurs d'hydrodésoxygénation selon l'invention et/ou d'hydroisomérisation.

Il est également avantageux d'ajouter au gaz de recyclage une certaine quantité de composé soufré (tel que par exemple le DMDS, di-méthyl disulfure), qui par décomposition thermique produit de l'hydrogène sulfuré H₂S. Ce dispositif permet de
20 maintenir si nécessaire le catalyseur de l'étape d'hydrotraitement et/ou de l'hydroisomérisation optionnelle (dans le cas d'un catalyseur actif sous forme sulfure) à l'état sulfuré.

25

30

EXEMPLE 1 (NON CONFORME A L'INVENTION)

La charge à traiter est une huile de colza, dont les principales caractéristiques se trouvent dans le tableau 1a.

Tableau 1a

5 Caractéristiques de la charge traitée (huile végétale de colza)

Charge traitée	Huile de colza
Densité à 15°C (kg/m ³)	920.0
Oxygène (% poids)	11.0
Hydrogène (% poids)	11.4
Soufre (ppm poids)	4
Azote (ppm poids)	23
Phosphore (ppm poids)	10

On souhaite traiter 100 g/h de cette charge dans un réacteur d'hydrotraitement constitué de 3 lits catalytiques.

10 Chaque zone catalytique est constituée d'un lit de catalyseur. Le catalyseur utilisé est identique dans les trois zones catalytiques de l'étape d'hydrotraitement et comprend 4% poids de NiO, 21% poids de MoO₃ et 5% poids de P₂O₅ supporté sur une alumine gamma. Ledit catalyseur présente un rapport atomique Ni/Mo égal à 0.4.

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

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

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

La quantité de recycle liquide utilisé, et injecté avec la charge brute sur la zone Z1, est de 100 g/h, ce qui conduit à un taux de recycle total massique de 1.0.

5 La pression opératoire totale est de 50 bar rel (5 MPa rel). On mélange à chacun des flux de charge, de l'hydrogène pur, avec un débit tel qu'en entrée de chacune des zones catalytiques, on a un ratio H₂/charge brute de 700 Nm³/m³.

Le tableau 1b indique les débits de chacun des trois flux de charge, ainsi que les rapport diluant/charge pour chacune des 3 zones catalytiques.

10

Tableau 1b
Conditions opératoires de la section hydrotraitement
Et caractéristiques de l'effluent produit

Débit charge zone Z1 (F1) (g/h)	25.0
Débit charge zone Z2 (F2) (g/h)	30.0
Débit charge zone Z3 (F3) (g/h)	45.0
Débit total charge (F) (g/h)	100.0
Débit de recycle liquide (R) (g/h)	100.0
Rapport diluant / charge zone Z1 (g/g)	4.0
Rapport diluant / charge zone Z2 (g/g)	4.0
Rapport diluant / charge zone Z3 (g/g)	3.5
Température entrée zone Z1 (°C)	203
Température sortie zone Z3 (°C)	284
Caractéristiques effluent produit	
Débit d'hydrocarbures produits (g/h)	86.0
Densité à 15°C (kg/m3)	790
Oxygène (% poids)	< 0.2
Azote (ppm poids)	5

15 L'expérience est réalisée ici en maintenant un taux de dilution quasi-identique sur toutes les zones catalytiques, voisin de 4 g de diluant pour 1g de charge brute. L'hy-

drocarbure produit contient, en sortie de la section hydrotraitement, des traces d'azote (5 ppm poids).

L'hydrocarbure liquide produit précédemment est ensuite injecté dans un réacteur contenant 100 cm³ d'un catalyseur d'hydroisomérisation, composé de NiW/SiAl.

5 On injecte l'hydrocarbure avec un débit volumique de 100 cm³/g, soit une VVH dans la section d'hydroisomérisation de 1.0 h⁻¹.

L'étape d'hydroisomérisation est réalisée sur un lit fixe de catalyseur, en utilisant une pression de 50 bar rel (5 MPa rel) et un débit d'hydrogène pur tel que le rapport entre le débit volumique d'hydrogène et le débit volumique d'hydrocarbure liquide est de
10 700 N m³/m³. On obtient alors en sortie des gaz (C4⁻), une coupe naphta (C5-150°C), et une coupe kérosène (150°C⁺). Le tableau 1c fournit les caractéristiques de cette coupe kérosène.

Tableau 1c : Caractéristiques de la coupe kérosène produite

Densité à 15°C (kg/m3)	780.1
Point initial D86 (°C)	160
Point final 86 (°C)	305
Azote (ppm poids)	< 0.3
Point de disparition des cristaux (°C)	-5
Point de flash (°C)	50

EXEMPLE 2 (CONFORME A L'INVENTION)

15 On traite la même charge brute que dans l'exemple précédent (huile de colza). Le catalyseur ainsi que sa préparation est identique à celui de l'exemple 1. Les conditions opératoires de la section hydrotraitement sont identiques à celles utilisées dans l'exemple 1.

On utilise strictement la même quantité de recycle liquide injecté avec la charge
20 brute sur la première zone de catalyseur, soit 100 g/h, ce qui signifie que le taux de recycle total massique est identique et égal à 1.0.

En revanche, l'opération est menée de telle sorte que sur la première zone catalyti-
que, on ait un très fort taux de dilution entre le recycle et la charge injectée dans la
25 zone catalytique Z1. Ce taux est de 11 g de recycle liquide pour 1g de charge brute

5

Tableau 2b

En conséquence, une meilleure homogénéité de température est obtenue en sortie de zone Z1. Les proportions de charge injectées dans les zones suivantes sont plus élevées que dans l'exemple 1, et le profil de température s'en trouve modifié, de telle sorte que la teneur résiduelle en azote dans l'hydrocarbure liquide produit par la section hydrotraitement, est inférieure à la limite de détection, soit inférieure à 0.3 ppm poids.

15

ple 1. On obtient alors en sortie des gaz (C4⁺), une coupe naphta (C5-150°C), et une coupe kérosène (150°C⁺).

Le tableau 2c fournit les caractéristiques de la coupe kérosène produite dans ces conditions.

Tableau 2c
Caractéristiques de la coupe kérosène produite

Densité à 15°C (kg/m ³)	764.5
Point initial D86 (°C)	160
Point final 86 (°C)	295
Azote (ppm poids)	< 0.3
Point de disparition des cristaux (°C)	-50
Point de flash (°C)	50

On observe que le point de disparition des cristaux de la coupe kérosène produite selon la présente invention répond aux spécifications requérant un point de disparition des cristaux en dessous de -47°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrotraitement d'une charge issue de sources renouvelables pour produire des hydrocarbures paraffiniques en présence d'hydrogène en excès de la consommation d'hydrogène théorique et à des conditions d'hydrotraitement dans un réacteur à lit fixe ayant plusieurs zones catalytiques disposées en série et comprenant un catalyseur d'hydrotraitement, caractérisé en ce que :

a) le flux de la charge totale F est divisé en un certain nombre de différents flux partiels F_1 à F_n égal au nombre de zones catalytiques n dans le réacteur, le premier flux partiel F_1 est injecté dans la première zone catalytique, le deuxième flux partiel F_2 est injecté dans la deuxième zone catalytique et ainsi de suite, si n est supérieur à 2,

les différents flux partiels sont injectés dans les zones catalytiques successives dans des proportions croissantes de telle manière que F_1/F soit inférieur ou égal à F_2/F , lui-même inférieur ou égale a F_3/F et ainsi de suite jusqu'à $F_{(n-1)}/F$ soit inférieur ou égal à F_n/F , pour produire un effluent contenant les hydrocarbures paraffiniques,

b) ledit effluent est soumis à au moins une étape de séparation permettant de séparer une fraction gazeuse contenant l'hydrogène, le CO , le CO_2 , l' H_2S , l'eau et les gaz légers et une fraction liquide contenant les hydrocarbures paraffiniques,

c) au moins une partie de ladite fraction liquide contenant les hydrocarbures paraffiniques est recyclée à la première zone catalytique de telle sorte que le rapport massique entre le flux dudit recycle envoyé dans la première zone catalytique et le flux partiel F_1 introduit dans la première zone catalytique soit supérieur ou égal à 10.

2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'excédent d'hydrogène utilisé dans l'étape d'hydrotraitement est d'au moins 50% de la consommation théorique.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport massique entre le flux du recycle envoyé dans la première zone catalytique et le flux total de la charge est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,5.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le réacteur comprend entre 3 et 10 zones catalytiques, de préférence entre 3 et 6 zones catalytiques.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'hydrotraitement est opéré à une température comprise entre 200 et 400°C, à une pression totale comprise entre 2 MPa et 15 MPa, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 5 h⁻¹ et en présence d'une quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge telle que le ratio hydrogène/charge soit compris entre 300 et 1500 Nm³ d'hydrogène/m³ de charge.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur d'hydrotraitement est un catalyseur sulfuré qui comprend un ou plusieurs éléments des groupes 6, 8, 9 et 10 de la classification périodique, de préférence le nickel, le molybdène, le tungstène et/ou le cobalt.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de séparation b) est effectuée par un séparateur haute température haute pression opérant sans réduction de pression à une température entre 145°C et 280°C.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les charges issues de sources renouvelables sont choisies parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les différents flux partiels de charge sont de nature identique ou différente.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les charges issues de sources renouvelables sont co-traitées avec une charge pétrolière de type distillats moyens choisie dans le groupe formé par les gazoles et/ou kéro-

sènes de distillation atmosphérique directe et les gazoles et/ou kérosènes issus de procédés de conversion, ou l'un quelconque de leur mélange.

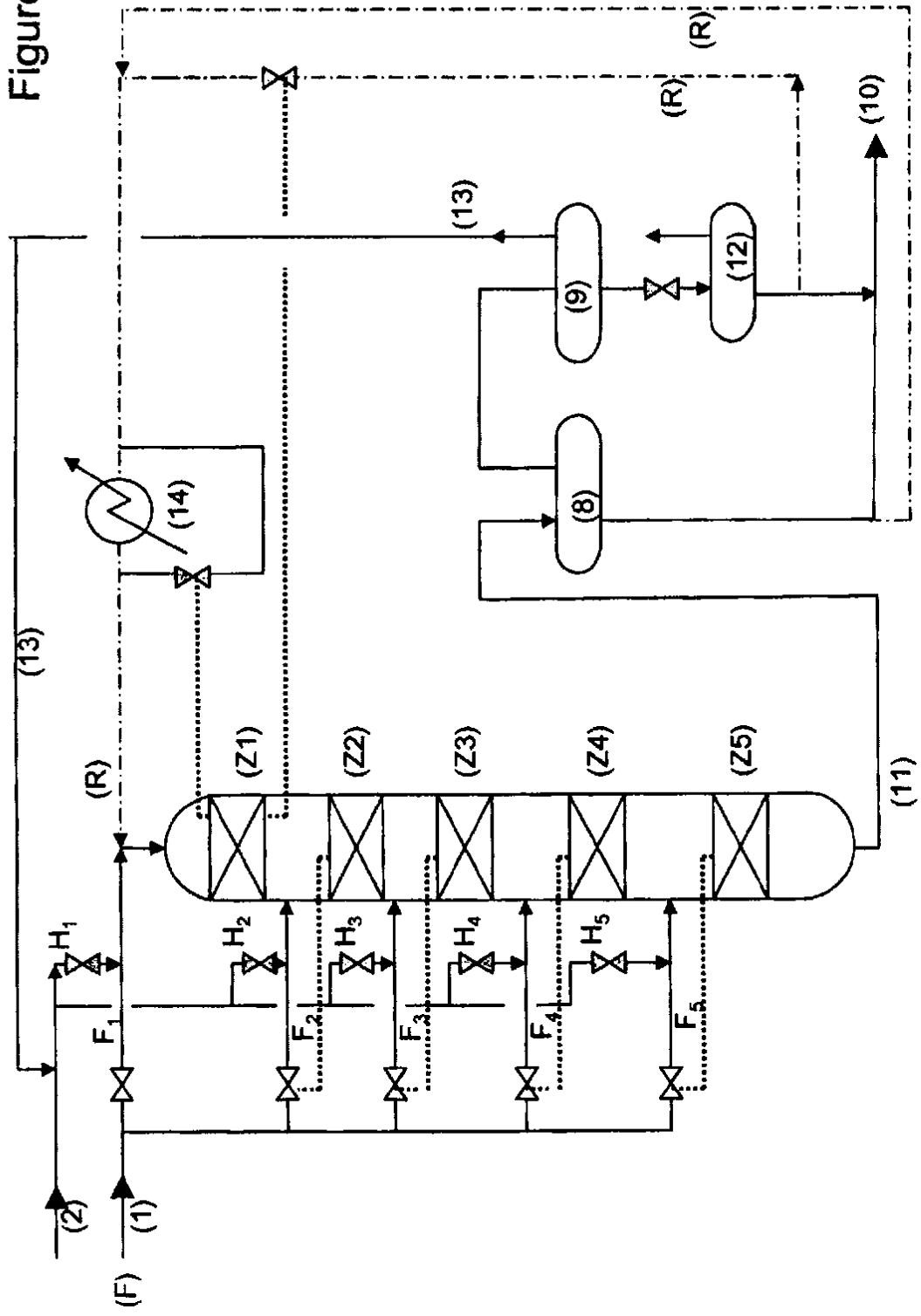
5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie de la fraction liquide contenant les hydrocarbures paraffiniques subit ensuite une étape d'hydroisomérisation en présence d'un catalyseur d'hydroisomérisation, ladite étape d'hydroisomérisation opère à une température comprise entre 150 et 500°C, à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 h⁻¹ et 10 h⁻¹, à un débit d'hydrogène tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures est compris entre 70 et 1000 Nm³/m³ de charge, ledit catalyseur d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB en tant que fonction hydrodéshydrogénante et au moins un tamis moléculaire ou un support minéral amorphe en tant que fonction hydroisomérisante.

15 12. Procédé selon les revendications 11 dans lequel l'effluent de l'étape d'hydroisomérisation est soumis à une étape de séparation permettant d'obtenir une coupe gazeuse, une coupe essence (150 °C⁺), et au moins une coupe distillats moyens (150°C⁺) contenant du kérosène et/ou du diesel.

20 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel la fraction 150°C⁺ issue de la séparation après l'hydroisomérisation est au moins en partie recyclée dans l'étape d'hydroisomérisation.

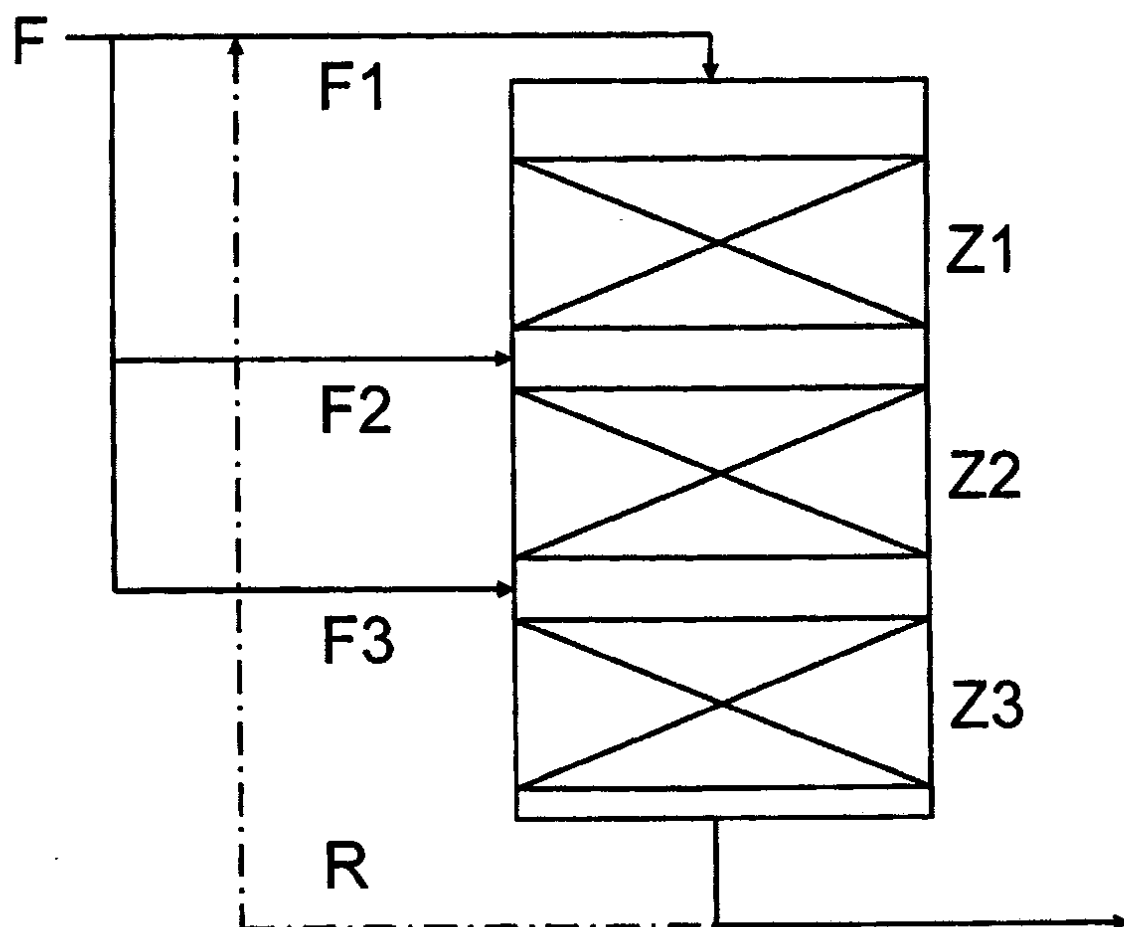
25

Figure 1



2/2

Figure 2



Sobre

con

Artes

87

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 122640

Bogotá D.C., Diciembre 16 de 2011 - 18:38:37

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427470886	16/12/2011	36.506.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	BENTISTICO	CONCEPTO	VR LINDITARIO	VR CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-176745- -00000-0000

Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

COLO: 17934-801-006-9

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Diciembre 16 de 2011 - 18:38:48

88

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 117643
		Bogotá D.C., Diciembre 05 de 2011 - 07:29:21

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS	NI 860.041.367
---------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411754512	02/12/2011	57.421.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LUNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	27.000.00
			\$27.000.00
=====			

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: [Signature]
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-176745-00000-0000
Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90
Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

COLO: 17934-801-006-9.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 122579
		Bogotá D.C., Diciembre 16 de 2011 - 18:38:37

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

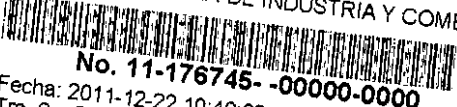
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427470886	16/12/2011	36.506.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr UNITARIO Vr CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00 27.000.00
			\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-176745-00000-0000
Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90
Fecha: 2011-12-22 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

COLO: 17934-801-006-9,

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
-/-

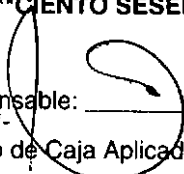
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 122606
		Bogotá D.C., Diciembre 16 de 2011 - 18:38:37

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427470886	16/12/2011	36.506.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NUEVAS CREACIONES	162.000.00 162.000.00
			\$162.000.00

SON: **CIENTO SESENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-176745- -00000-0000

Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

COLO: 17734-801-006-9

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Diciembre 16 de 2011 - 18:38:47



No. 11-176745- -00000-0000

Fecha: 2011-12-22 10:49:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 2 PATENTES

Eve: 1 REGDEPOSITO

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 90

S

No. 2 PATENTES

Eve: 1 REGDEPOSITO

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 91

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIAPATENTE DE INVENCION ☒MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00



Indicación que se solicita una patente.



Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud



Descripción de la invención



Dibujos de ser estos pertinentes



Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐Incompleta ☐PATENTE DE INVENCION PCT ☐MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única



Indicación que se solicita una PCT



Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)



Dibujos de ser estos pertinentes



Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐Incompleta ☐DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)



Indicación que se solicita Diseño industrial



Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud



Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño



Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐Incompleta ☐ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)



Indicación que se solicita un esquema de trazado



Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud



Representación gráfica de un esquema de trazado



Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐Incompleta ☐