



No. 12-036097- -00000-0000

Fecha: 2012-03-01 10:30:50 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

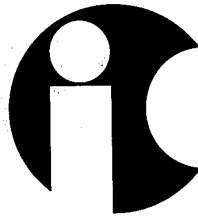
Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 96

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 95



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** _____ METODO PARA CONVERTIR CARGAS A PARTIR DE FUENTES

RENOVABLES EN CO- PROCESAMIENTO CON UNA CARGA DE PETROLEO

UTILIZANDO UN CATALIZADOR CON BASE EN NIQUEL Y MOLIBDENO

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____ IFP ENERGIES NOUVELLES

DOMICILIO _____ RUEIL-MAINMAISON CEDEX, FRANCIA

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

22. **BOGOTÁ, D.C.,** _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-036097- -00000-0000
Fecha: 2012-03-01 10:30:50 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

☒ Patente de Invención.
☒ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☐ Capítulo II.

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. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ 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. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número 35.456.344 T.P 23.555

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Nathalie DUPASSIEUX
18, rue des Tourelles,
F-69005 Lyon,
Francia

3. Thierry CHAPUS
23, rue de Flesselles,
F-69001 Lyon,
Francia

2. Antoine DAUDIN
3 allée Maryse Bastie,
F-69960 Corbas,
Francia

5

PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/FR2010/000543 Fecha: 27 de julio de 2010
Publicación Internacional No. WO 2011/030009 A1 Fecha: 17 de marzo de 2011

6

Título (54)
MÉTODO PARA CONVERTIR CARGAS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES EN
CO- PROCESAMIENTO CON UNA CARGA DE PETRÓLEO UTILIZANDO UN
CATALIZADOR CON BASE EN NÍQUEL Y MOLIBDENO

7

Clasificación Internacional (51) B01J 023/088

8

Prioridad
SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen
FR

(32) Fecha
02 de septiembre de 2009

(31) Número de Solicitud
09/04.162

9	Comprobante de pago No.: <u>12-0019347</u> Comprobante de pago No.: <u>12-0019199</u> Comprobante de pago No.: <u>12-0019174</u>	Fecha: <u>27 de febrero de 2012</u> Fecha: <u>27 de febrero de 2012</u> Fecha: <u>27 de febrero de 2012</u>
---	--	---

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 590.000.oo.

☒

Comprobante de pago por 5 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$150.000.oo.

☒

Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.

☒

Poder de **IFP ENERGIES NOUVELLES**

☐

Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.

☐

Declaraciones.

☐

Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)

☒

Copia de la carátula de la Publicación Internacional WO 2011/030009 A1.

☒

Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)

☐

Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐

Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐

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

☐

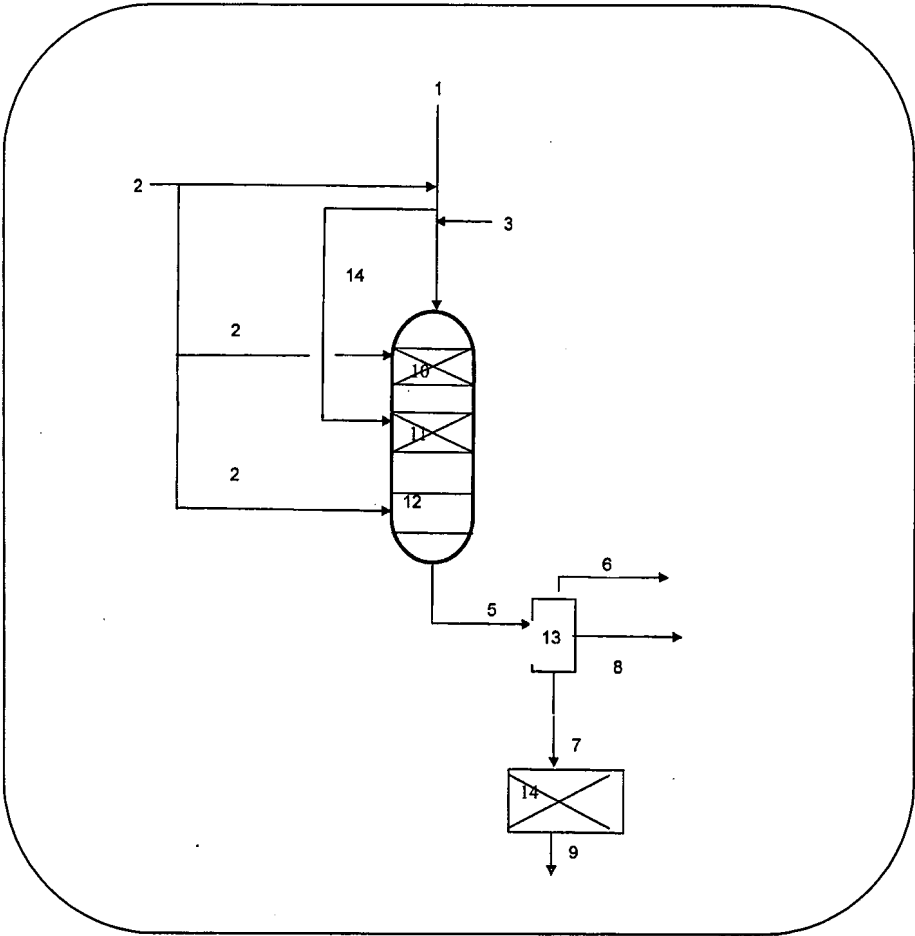
De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

☒

Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA : *Luiz Clemencia de Paez*
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2011/030009 A1

Descripción:

Páginas 53 en español

Reivindicaciones: Número (s) 15

Figuras: Número (s) 1

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 9

DE LA ESCRITURA NUMERO: 0494
FECHA: 08/Febrero/2011

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



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



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

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



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

ACTO: PODER - - -

PODERDANTE: CAVELIER ABOGADOS

Nit. 860.041.367-3

APODERADOS: - - -

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344

NIDIA OSORIO LOPEZ

C.C. 39.787.682

OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA

C.C. 79.524.634

EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY

C.C. 52.006.265

JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL

C.C. 16.209.380

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

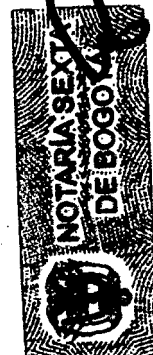
Compareció: con minuta escrita la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO**, mayor
de edad, vecina de esta ciudad, casada, identificada con la cédula de ciudadanía
No. 51.680.061 de Bogotá, y dijo: - - -

ESTIPULACIONES - - -

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

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

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



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

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

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

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

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



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

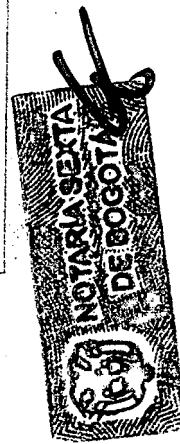
6A. BTA.

1-I-1.983-NO. 100.000

COPIA NOTARIO SERVIDOR DE BOGOTA
DICHA HACER CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA
CON DE CON EL ORIGINAL QUE DE TIENE A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

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:

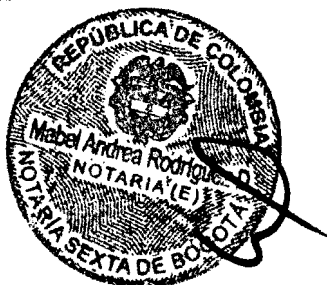
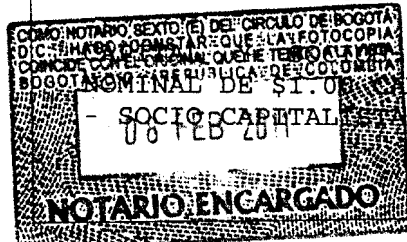
VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

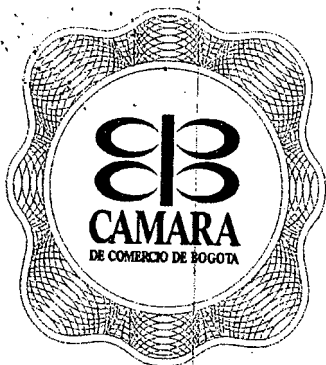
CERTIFICA:

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 :





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 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

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

NO. CUOTAS: 1,200.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

NO. CUOTAS: 0.00

CHAVARRO JORGE

NO. CUOTAS: 0.00

TOTALES

NO. CUOTAS: 10,000.00

N.I.T. 000008001722568

VALOR: \$8,800.00

C.E. 000000000131100

VALOR: \$1,200.00

C.C. 000000035456344

VALOR: \$0.00

C.C. 000000016209380

VALOR: \$0.00

VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **

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

NOMBRE

IDENTIFICACION

PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO

CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 000000002877924

QUE POR ACTA NO. 26 DE ASAMBLEA GENERAL DEL 13 DE MAYO DE 2010 INSCRITA EL 24 DE MAYO DE 2010 BAJO EL NUMERO 0

COMO NOTARIO SEXTO DE BOGOTA
DEL 24 DE MAYO DE 2010
CONCIDE CON EL ORIGINAL QUE SE TIENE A VISTA
BOGOTA D.C. - REPUBLICA DE COLOMBIA

08 FEB 2011

NOTARIO ENCARGADO



FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

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

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

NOMBRE

IDENTIFICACION

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

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **

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

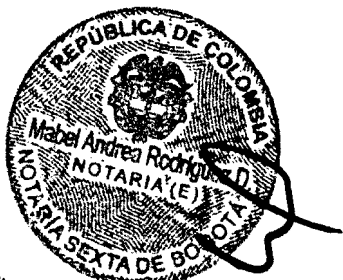
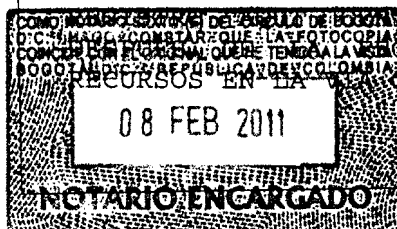
NOMBRE

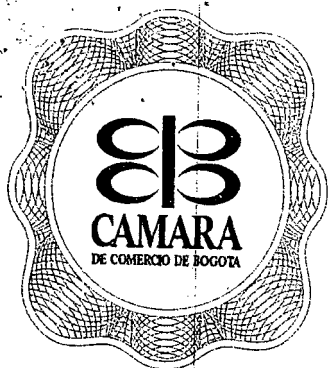
IDENTIFICACION

REVISOR FISCAL	
RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO	C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

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

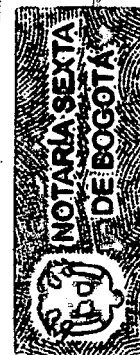
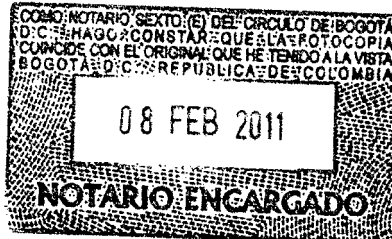
SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER 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 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

6048/Co
1011615
colombie
4-02

REPRESENTACION

REPRESENTATION

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

IFP ENERGIES NOUVELLES

domiciliado (s) Cedex, Francia
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Círculo 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.

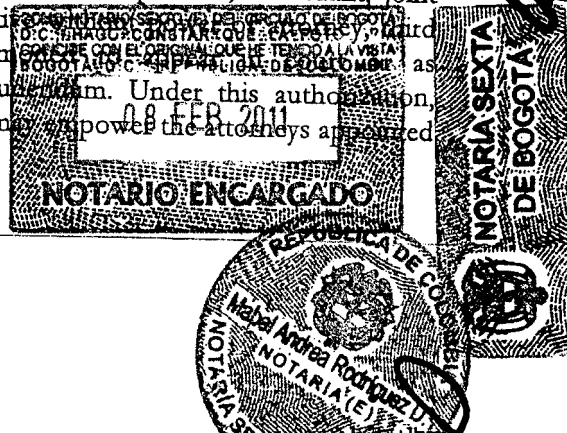
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en 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, or as a party, when summoned, to intervene 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

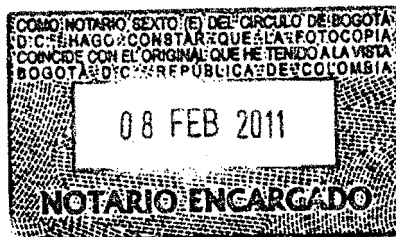
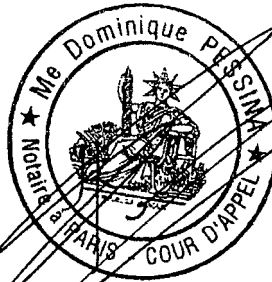
Vu pour certification matérielle

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

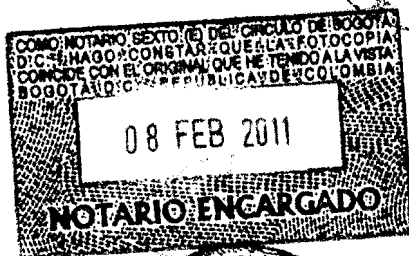
6. le... 29 NOV. 2010.....

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

8. sous n° 88021.....

9. Sceau : Jean MARTIN
Avocat général

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





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

Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

IDENTIFICATION

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

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A LA PERSONNE

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

ADMINISTRATION

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

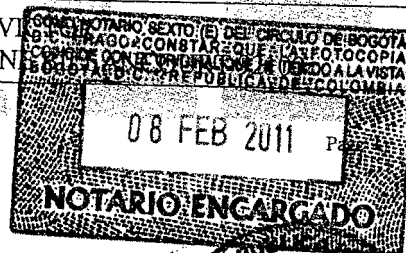
Administrateur représentant l'Etat Madame LEYDIER Laurence, Danièle
nom d'usage PIKETTY
né(e) le 13/11/1963 à PARIS 75012
de nationalité Française
demeurant 34 Bis Avenue Galois 92340 Bourg La Reine

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

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

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

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



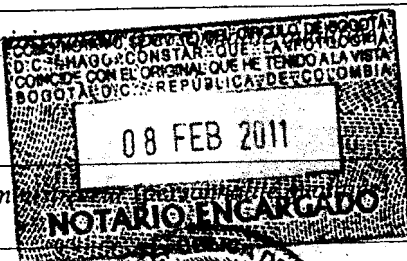


Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

	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



Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

né(e) le 14/07/1965 à ALENCON 61000

de nationalité Française

demeurant 83 Rue Jacques Dulud 92200 Neuilly Sur Seine

Administrateur (personnalité qualifiée)

Monsieur FAURY Guillaume, Marie, Jean, Dominique

né(e) le 22/02/1968 à CHERBOURG 50000

de nationalité Française

demeurant 16 Avenue Traverse Des Dominicaines 13100 Aix En
Provence

Commissaire aux comptes titulaire

GRANT THORNTON

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

100 Rue De Courcelles 75017 Paris

Forme juridique Société anonyme

Commissaire aux comptes titulaire

DELOITTE & ASSOCIES

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

185 Avenue Charles De Gaulle 92200 Neuilly Sur Seine

Forme juridique Société anonyme

Commissaire aux comptes suppléant

Monsieur HENGOAT GILLES

né(e) le 30/11/1956 à ROUEN 76000

de nationalité Française

demeurant 100 Rue De Courcelles 75017 Paris

Commissaire aux comptes suppléant

BEAS

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

7-9 Villa Houssay 92200 Neuilly Sur Seine

Forme juridique Société à responsabilité limitée

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A L'ACTIVITE COMMERCIALE

Origine de la société :

Cette société se constitue

Origine du fonds ou de l'activité :

Création

Activité :

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

Nom commercial :

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

Adresse de l'établissement principal :

1 Et 4 Avenue De Bois Preau 92500 Rueil Malmaison

Commencement d'activité le :

13 Janvier 1944

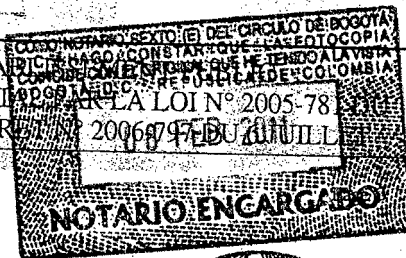
Mode d'exploitation :

Exploitation directe

OBSERVATIONS

19 Décembre 2006 , numéro 75924

TRANSFORMATION EN ETABLISSEMENT INDUSTRIEL ET COMMERCIAL
PAR LA LOI N° 2005-78
13 JUILLET 2005 ET LE DECRET N° 2006-795 DU 10 JUILLET 2006





Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS
Extrait au 11 Octobre 2010

2006 -

ETABLISSEMENTS HORS LE RESSORT DU GREFFE

Greffes de LYON (6901)
Etablissement Secondaire

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

Le Greffier,



Fin de l'extrait

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

1. République Française
Le présent acte public

2. à été signé par Neaut

3. en tant qu'en qualité de greffier

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

Attesté
5. à VERSAILLE Henri GÉNIN
Substitut du Procureur Général

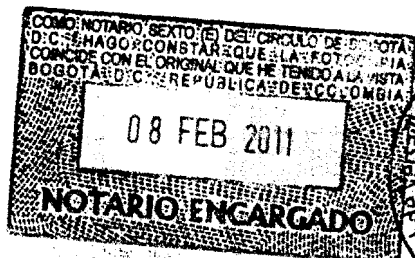
6. le 24 NOV. 2010

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

8. sous le n° 24955 / 2010

9. scellé

10. Signature :



PG 18877

INPI PARIS 34 SP

1 8 AOUT 2010

POUVOIR

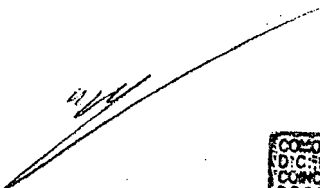
Je soussigné, Olivier APPERT, Président de l'IFP Energies nouvelles, établissement public industriel et commercial, domicilié, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON Cedex (RCS 775 729 155 – APE : 7219Z), donne par la présente pouvoir à Messieurs Richard COMPEYRON et Alfred ELMALEH, même 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.

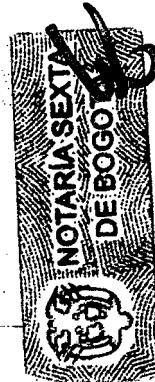
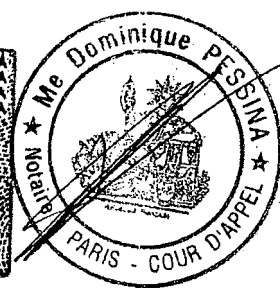
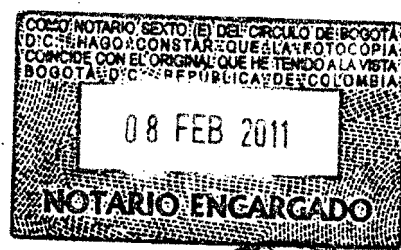
En conséquence, signer toutes pièces ou registres ; donner toutes décharges ; faire toutes réclamations ; présenter toutes demandes relatives à des additions, perfectionnements, prolongations ou introductions, demandes d'établissement du rapport de recherche, de correction, d'autorisation d'exploiter,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

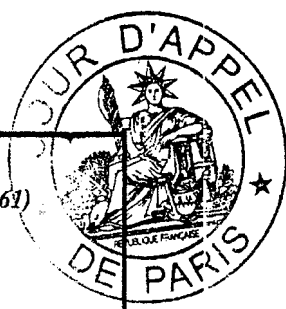
Fait à Rueil-Malmaison,
le 9 août 2010
Le Président,

COPIE CONFORME
A L'ORIGINAL

Le 21 janvier 2011


Olivier APPERT





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Le présent acte public

2. a été signé par Pessieria

3. agissant en qualité de Notaire

4. est revêtu du sceau/timbre de Son étude

Attesté

5. à Paris 21 JAN. 2011

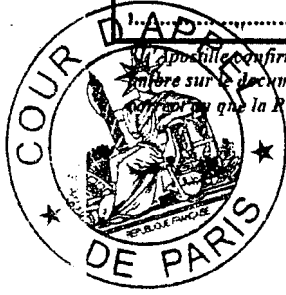
6. le

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

8. sous n° 1815

Jean MARTIN

9. Sceau : 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"



15

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

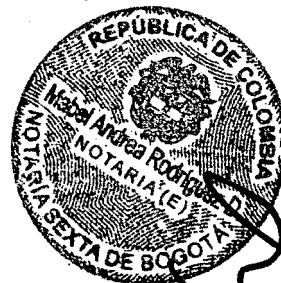
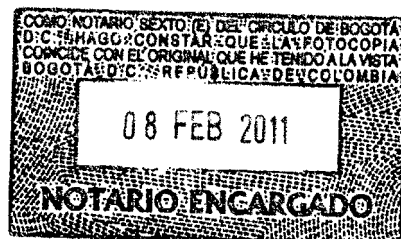
ALFRED ELMALEH, DIRECTOR DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

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.



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

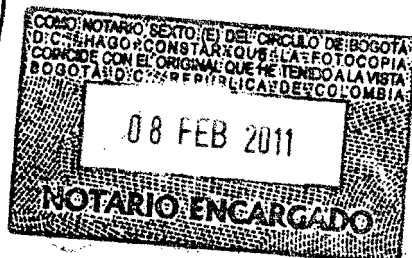
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

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

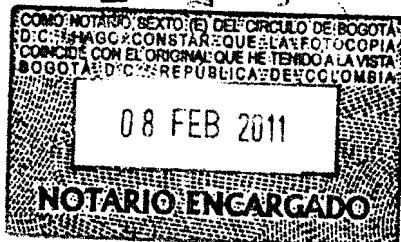
Uniba

CUYA FIRMADA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB - 11 12:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.



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



TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPÚBLICA FRANCESA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR:

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: SECRETARIO

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

CERTIFICADO

5. EN: VERSALLES

6. EL: 24 DE NOVIEMBRE DE 2010

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

8. BAJO EL NO. 24955/2010

9. SELLO: CORTE DE APELACIONES DE VERSALLES

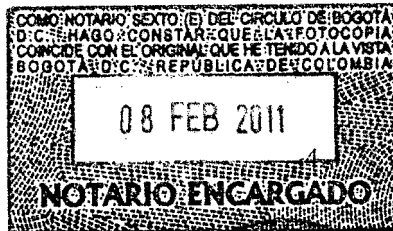
10. FIRMADO: HENRI GENIN, SUBSTITUTO DEL PROCURADOR
GENERAL

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

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

047801

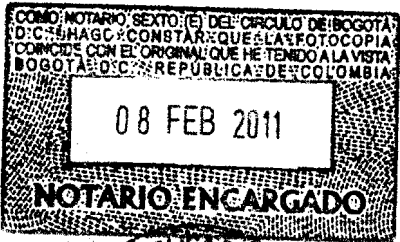
Melero Uribe
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB -3

55

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.



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

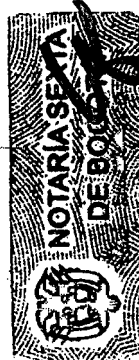
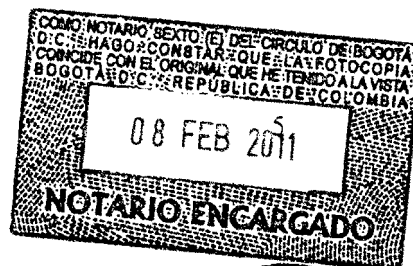
El Presidente

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

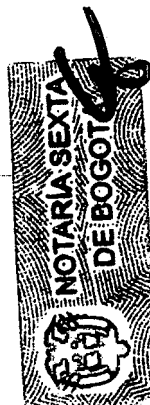
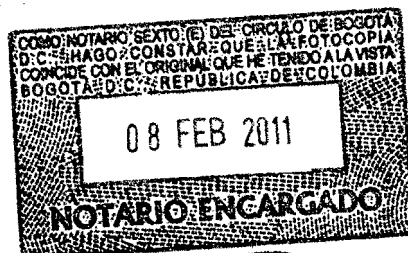
10. FIRMADO: **JEAN MARTIN**, ABOGADO GENERAL

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

047804
Heleno Uribe
Cuya firma aparece en el
documento de sempena
las funciones indicadas.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 FEB 12: 5b
JEFE DE RELACIONES
BOGOTÁ D.C.

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

REPÚBLICA DE COLOMBIA
Mabel Andrea Rodríguez D.
NOTARIA (E)
NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ



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

C.C. 51680061

TEL. 3473611

Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**





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

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



ES FIEL Y NOVENA 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



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/030009 A1

(43) Date de la publication internationale
17 mars 2011 (17.03.2011)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 23/88 (2006.01) *C10G 65/04* (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

(74) Mandataire : NGUYEN, Jean Paul; IPF Energies Nouvelles, Adjoint au Directeur - Propriété Industrielle, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000543

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
27 juillet 2010 (27.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09/04.162 2 septembre 2009 (02.09.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

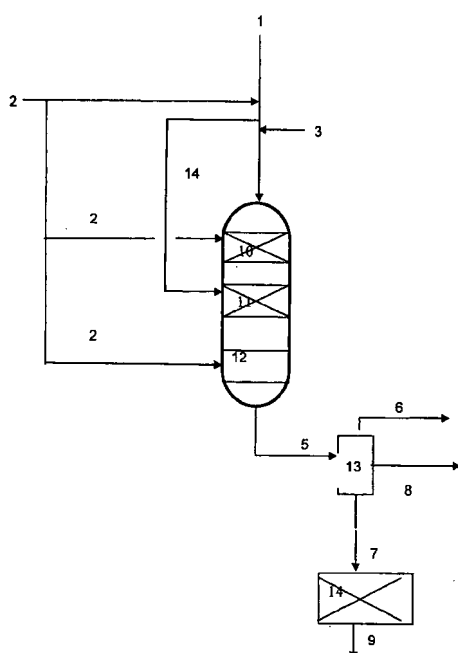
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUPASSIEUX, Nathalie [FR/FR]; 18, rue des Tourelles, F-69005 Lyon (FR). DAUDIN, Antoine [FR/FR]; 3 allée Maryse Bastie, F-69960 Corbas (FR). CHAPUS, Thierry [FR/FR]; 23, rue de Flesselles, F-69001 Lyon (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR CONVERTING CHARGES FROM RENEWABLE SOURCES INVOLVING COPROCESSING WITH A PETROLEUM FEEDSTOCK, USING A MOLYBDENUM- AND NICKEL-BASED CATALYST

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION DE CHARGES ISSUES DE SOURCES RENOUVELABLES EN CO-TRAITEMENT AVEC UNE CHARGE PETROLIERE METTANT EN OEUVRE UN CATALYSEUR A BASE DE NICKEL ET DE MOLYBDENE



(57) Abstract : The invention relates to a method for the coprocessing-based hydroprocessing of petroleum feedstocks mixed with at least one charge from renewable sources, in order to produce fuel bases (kerosene and/or gas oil) having a sulphur content below 10 ppm. The method comprises: (a) a first hydroprocessing step in which the charge moves into at least a first fixed-bed catalytic area including at least one supported or solid catalyst comprising an active phase formed by at least one element from group VIB and at least one element group VIII, whereby said elements take the form of sulphide and the atomic ratio of the metal (or metals) from group VIII in relation to the metal (or metals) from group VIB is strictly greater than 0 and less than 0.095; and (b) a second hydroprocessing step in which the effluent resulting from the first hydroprocessing step is transferred directly and in which said effluent moves into at least a second fixed-bed catalytic area including at least one hydroprocessing catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'hydrotraitement en co-traitement de charges pétrolières, en mélange avec au moins une charge issue de

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/030009 A1

Publiée : — avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

sources renouvelables, pour produire des bases carburants (kérosène et/ou gazole) ayant une teneur en soufre inférieure à 10 ppm, ledit procédé comprenant les étapes suivantes : a) une première étape d'hydrotraitement dans laquelle ladite charge passe dans au moins une première zone catalytique en lit fixe comprenant au moins un catalyseur massique ou supporté comprenant une phase active constituée d'au moins un élément du groupe VIB et d'au moins un élément du groupe VIII, lesdits éléments étant sous forme sulfure et le rapport atomique du métal (ou métaux) du groupe VIII sur métal (ou métaux) du groupe VIB, étant strictement supérieur à 0 et inférieur à 0,095; b) une seconde étape d'hydrotraitement dans laquelle l'effluent issu de la première étape d'hydrotraitement est directement envoyé, et dans laquelle ledit effluent passe dans au moins une seconde zone catalytique en lit fixe comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement.

**MÉTODO PARA CONVERTIR CARGAS A PARTIR DE FUENTES
RENOVABLES EN CO- PROCESAMIENTO CON UNA CARGA DE PETRÓLEO
UTILIZANDO UN CATALIZADOR CON BASE EN NÍQUEL Y MOLIBDENO**

5 La presente invención se relaciona con un método de hidrotratamiento de una carga constituida por una mezcla de cargas obtenidas a partir de fuentes renovables y en particular aceites de origen vegetal o animal, combinados con fracciones de petróleo con la ayuda de bases combustibles que producen gasóleo. Esta se relaciona con un método que permite que se cumplan las especificaciones
10 ambientales requeridas, por ejemplo para un gasóleo atmosférico obtenido mediante destilación directa de un petróleo crudo, en una mezcla con una carga obtenida a partir de una fuente renovable, con el fin de producir combustibles de gasóleo y/o querosene de buena calidad, es decir que cumplan con las especificaciones 2009, es decir que tengan menos de 10 ppm de azufre y un
15 número de cetano mejorado en el caso de combustible gasóleo.

La conversión de hidrotratamiento de cargas obtenidas a partir de fuentes renovables utiliza reacciones complejas, que se promueven por un sistema catalítico de hidrogenación. Estas reacciones en particular comprenden:

- 20 - hidrogenación de insaturaciones,
- desoxigenación de acuerdo con dos rutas de reacción:
- hidrodesoxigenación (HDO): eliminación de oxígeno mediante el consumo de hidrógeno y conduce a la formación de agua
- descarboxilación/descarbonilación (DCO): eliminación de oxígeno
25 mediante formación de monóxido y dióxido de carbono: CO y CO₂.

La invención se relaciona con el procesamiento de estas cargas de origen renovable en una mezcla con fracciones de petróleo de origen fósil, tal como por ejemplo gasóleos que provienen de diversos orígenes en el proceso de refinación.

5 Las estructuras químicas del tipo triglicérido y/o ácido graso contenidas en las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables, bajo las condiciones de operación de hidrotratamiento y con los catalizadores utilizados de acuerdo con la invención, se pueden convertir totalmente a hidrocarburos del tipo parafina. En principio, el procesamiento de las cargas de este tipo en una mezcla con
10 fracciones de gasóleo de origen de petróleo típicamente procesado en la refinería, ofrece las siguientes ventajas:

- Limitación de las polimerizaciones vinculadas al precalentamiento de carga renovable en sistemas de horno, la temperatura requerida de la mezcla de
15 'carga renovable más carga de petróleo' que se alcanzan al ajustar la temperatura de la carga de petróleo que es térmicamente más estable antes de mezclado. De hecho, se sabe por un experto en la técnica que elevar la temperatura ($>180^{\circ}\text{C}$) de los aceites vegetales solo es altamente favorable para la formación de gomas o polímeros pesados mediante
20 degradación térmica o mediante termo-oxidación de un aceite vegetal (A. Rosssignol-Castera. "La thermo-oxydation des huiles végétales" Institut des corps gras ITERG -2006). Este fenómeno se acentúa mediante la presencia de insaturaciones de ácidos grasos y trazas de metales (tales como Cu, Fe, Zn, Al). Estas reacciones producen principalmente polímeros de triglicéridos
25 o se oxidan previamente a triglicéridos ya sea mediante formación de puente de epóxido o mediante oligomerización de los enlaces dobles (mecanismo radical) (J.L. PERRIN et al. "Etude analytique profonde d'huiles chauffées - Techniques analytiques et essais préliminaires" Revue française

des corps gras, 1992, Vol. 32, No.4, p. 151-158). Estos compuestos son problemáticos para el manejo de los procesos ya que son susceptibles a obstruir el reactor o generar productos de degradación no deseados. El calentamiento de la carga obtenida a partir de fuentes renovables al mezclar con la corriente de origen de petróleo y en la presencia de hidrógeno evita los riesgos de la degradación térmica de aceites vegetales en el equipo para precalentar en este proceso.

- reducir, mediante dilución, los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos en la carga que se va a procesar globalmente en la etapa de hidrotratamiento del método de acuerdo con la invención. Las cargas de origen renovable están de hecho generalmente libre de compuestos aromáticos, y tienen menores contenidos de azufre y nitrógeno que las cargas de origen de petróleo y en particular los gasóleos típicamente procesados en el proceso de refinación. Esto permite una relajación significativa de las condiciones de operación requeridas para este tratamiento, y una disminución en el consumo de hidrógeno en esta etapa.

- Limitación de los efectos exotérmicos vinculados al hidrotratamiento de estas cargas de origen vegetal y/o animal. El procesamiento en una mezcla con una fracción de origen de petróleo y en particular con gasóleo permite por lo tanto mejor manejo de este efecto exotérmico, y protege así el catalizador, de la formación de puntos calientes, que tienden a promover la formación de coque, y por lo tanto degradar la estabilidad del rendimiento y reducir el tiempo de ciclo. Más aún, el gradiente térmico se utiliza de forma ventajosa para calentar la mezcla a la temperatura requerida para la entrada a la segunda etapa de hidrotratamiento, en la que tiene lugar las reacciones de hidrodeshidrosulfuración.

- mejora la calidad de la fracción de gasóleo producida general, y en particular el número cetano, debido a la formación, mediante hidrogenación de las estructuras de triglicérido y/o ácido graso, de hidrocarburos del tipo parafina, caracterizado por un excelente número de cetano.
- incremento en la solubilidad de hidrógeno en la mezcla que se va a tratar durante la etapa de desoxigenación. De hecho, la solubilidad de hidrógeno es mayor en las cargas de origen de petróleo que en las cargas obtenidas a partir de solo fuentes renovables. Así, al mezclar una carga obtenida a partir de una fuente renovable con una carga de petróleo convencional es posible incrementar la solubilidad de hidrógeno en la mezcla que se va a tratar y así limitar el uso de altas presiones para incrementar la cantidad de hidrógeno en solución, necesaria para las reacciones de hidrogenación y desoxigenación. Al controlar de esta forma el nivel de hidrógeno disuelto en la fase líquida es posible promover las reacciones de hidrodeshidrogenación, y limitar la formación de coque en el catalizador y el fenómeno de polimerización de los compuestos oxigenados.

20 Técnica anterior

La Solicitud de patente EP 1,693,432 A1 (Petrobras) describe un método que permite la hidroconversión de una mezcla de 1% a 75% en volumen de aceites vegetales y de 99% a 25% en volumen de hidrocarburos en un reactor de hidrotratamiento sencillo, a una presión de 4 MPa a 10 MPa y operar a una temperatura comprendida entre 320° C y 400° C en la presencia de un catalizador de hidrotratamiento que comprende sulfuros de los metales de transición del Grupo VIB promovidos por los metales del grupo VIII. El beneficio de este método es la ganancia en términos de número cetano y la reducción en la densidad

proporcionada al mezclar con aceite vegetal relacionado con las propiedades obtenidas mediante procesamiento directo de la base de petróleo. Más aún, mezclar las cargas de hidrocarburo con aceites vegetales hace posible mejorar las propiedades de baja temperatura de los efluentes obtenidos relacionados con aquellos que se podrían obtener al procesar solo aceites vegetales.

La Patente FR2904324 (Total) describe una aplicación similar en un método de hidrotratamiento catalítico en catalizadores del tipo NiMo, NiW, CoMo, Pt, Pd, de una carga de origen de petróleo del tipo gasóleo en la que los aceites o grasas animales se incorporan en un contenido máximo de 30% en peso.

Sin embargo, estas aplicaciones tienen varios inconvenientes. El primer inconveniente es la aplicación de una única etapa para co-procesar el aceite vegetal y la base de petróleo. De hecho, esto se limita por operación óptima de los catalizadores de hidrotratamiento anteriormente mencionados, que debe efectuar las reacciones de desoxigenación y de hidrodesulfuración de forma simultánea. La actividad y estabilidad del catalizador como se utiliza en estas patentes se afecta de forma adversa por la formación de los subproductos monóxido y dióxido de carbono que resultan de las reacciones de descarboxilación/ descarbonilación (eliminación de oxígeno de la carga de origen renovable mediante formación de monóxido y dióxido de carbono) promovidas en este tipo de catalizador bajo las condiciones de presión y temperatura descritas. Estas moléculas son de hecho bien conocidas un experto en la técnica por su efecto, respectivamente de desactivación e inhibición, sobre los catalizadores de hidrotratamiento (US 2003/0221994). Más aún, la aplicación como se describe en estos documentos (EP 1,693,432 A1 y FR2904324) llevaría a la refinería a trabajar con grandes cantidades de catalizador y a altas temperaturas para lograr las especificaciones actuales. Esto provocaría a un consumo excesivo de servicios públicos para

mantener las altas temperaturas y envejecimiento acelerado del catalizador. Teniendo en cuenta el costo de las operaciones de carga y descarga, el precio de las materias primas de los catalizadores y su reciclaje, parece importante para los refinadores maximizar el tiempo de ciclo de la unidad y por consiguiente la vida de trabajo del catalizador de hidrotratamiento para obtener combustibles que cumplen las especificaciones.

Adicionalmente, la solicitud de patente WO08/084145 propone utilizar el co-procesamiento de una mezcla formada a partir de aceites de origen vegetal o animal y bases de petróleo recibidas de destilación o una unidad de conversión con el fin de producir bases combustibles de gasóleo directamente a las especificaciones, en particular en términos de contenido de azufre, densidad y propiedades de estabilidad de baja temperatura, en un método de hidrotratamiento que comprende dos unidades en serie con destilación estabilizadora intermedia.

La primera unidad se dedica más particularmente a las reacciones de hidrodesoxigenación sobre los aceites de origen vegetal o animal mezclados, mientras que se pretrata la carga de hidrocarburo, la segunda unidad funciona a mayor severidad para promover la hidrodesulfuración. La destilación estabilizadora intermedia hace posible eliminar el monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua, que resultan del hidrotratamiento de los triglicéridos que constituyen el aceite de origen vegetal o animal sobre el primer lecho catalizador, antes de la etapa de desulfurización final. Sin embargo, la instalación de destilación estabilizadora intermedia es costosa, ya que requiere gastos adicionales y manejo más complejo de los gases. Más aún, el principal inconveniente de esta aplicación es todavía el control de la corrosión, vinculado a la presencia de monóxido y dióxido de carbono. La inversión en términos de materiales especiales necesarios para la aplicación de co-procesamiento con producción de CO y CO₂ mediante descarboxilación y descarbonilación de los triglicéridos es muy alta.

Subsiste una gran necesidad industrial de utilizar co-procesamiento de la carga de petróleo y la carga obtenida a partir de las fuentes renovables aunque limitando el gasto del capital, los costos de operación vinculados a la desactivación de los catalizadores y deterioro de las unidades por la corrosión. Con el fin de superar estos inconvenientes, el solicitante por lo tanto procura encontrar un método que permita la reducción de la presencia de monóxido y dióxido de carbono durante las operaciones de co-procesamiento de una carga a partir de fuentes renovables obtenidas y una carga de origen de petróleo mientras que suministra producción de una fracción de gasóleo y/o querosene de excelente calidad.

El método de acuerdo con la invención consiste en mezclar una carga obtenida a partir de una fuente renovable y una fracción de petróleo típicamente procesada en la refinería. Como las condiciones requeridas para llevar a cabo la conversión de las estructuras de triglicérido y/o ácido graso contenidas en las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables son generalmente más leves que aquellas requeridas para la desulfurización profunda de las fracciones de origen de petróleo, y preferiblemente las fracciones de gasóleo, la carga total se envía a una primera zona de reacción de hidrotratamiento, en donde las reacciones de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas de ácido graso de los triglicéridos que constituyen la carga obtenida a partir de una fuente renovable así como también se llevan a cabo principalmente las reacciones de desoxigenación y preferiblemente las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO).

25

El efluente líquido y gaseoso que lleva esta primera zona de reacción luego se carga en una segunda zona catalítica destinada para el hidrotratamiento de dicho efluente, es decir para hidrodeshidrogenación, para hidrogenación y para

hidrogenación de los compuestos aromáticos, de tal manera que el efluente cumple las especificaciones ambientales requeridas, a saber por debajo de 10 ppm en peso de azufre. Preferiblemente, la segunda zona catalítica está destinada esencialmente para hidrodeshulfuración de cualquiera de los compuestos que contienen azufre presentes. Ahora, la presencia de monóxido de carbono (CO) y de dióxido de carbono (CO₂) producido durante las reacciones de desoxigenación en la primera zona catalítica es un veneno de los catalizadores de hidrotratamiento utilizados convencionalmente en la hidrodeshulfuración profunda. Descubrimos que al utilizar un catalizador particular en la primera zona catalítica, se promueve en gran medida el proceso de refinación de acuerdo con la ruta de hidrodeshoxigenación (HDO), llevando a una disminución considerable en la producción de CO y CO₂, y por lo tanto evitando la ocurrencia de la inhibición marcada de las reacciones de hidrotratamiento en la segunda zona catalítica.

La aplicación de esta secuencia utilizando, en una primera etapa de hidrotratamiento, un catalizador de hidrogenación y hidrodeshoxigenación que favorece la ruta HDO seguida por una segunda etapa de hidrotratamiento utilizando un catalizador de hidrodeshulfuración convencional, hace posible, debido a la ausencia de CO y CO₂ formado en la primera etapa, y en relación a la aplicación con base en un catalizador de hidrotratamiento convencional:

- evitar la pérdida de actividad en HDS en la segunda etapa.
- evitar el fenómeno de corrosión, de tal manera que existan unidades de refinación que se puedan utilizar más fácilmente. De hecho, la presencia de CO y de CO₂ significaría utilizar materiales resistentes a la corrosión más costosos, y posiblemente modificar las unidades existentes en la refinería en forma considerable, con un aumento consecuente en la inversión total requerida.

- mejorar la producción de base de combustible, ya que la excelente selectividad para la ruta de hidrodesoxigenación (HDO) hace posible formar parafinas con el mismo número de átomos de carbono como las cadenas de ácido graso presentes en las cargas de fuentes renovables.
- 5 - reducir el tamaño de la sección para purificación del gas de recicl. De hecho, en la presencia de CO y CO₂ formado en la primera zona de reacción, sería necesario por un lado incrementar el tamaño de la sección para el lavado con aminas para purificación del gas de recicl, así como eliminar el H₂S pero también el CO₂ y por otro lado proporcionar una
10 metanación o sección de Desplazamiento de Gas de Agua para eliminar el CO que no se puede tratar mediante el lavado con aminas.

Resumen de la invención

Más precisamente, la invención se relaciona con un método de
15 hidrotratamiento en co- procesamiento de cargas de petróleo, en una mezcla con por lo menos una carga obtenida a partir de fuentes renovables, para producir bases combustibles (querosene y/o gasóleo) que tiene un contenido de azufre por debajo de 10 ppm, dicho método comprende las siguientes etapas:

- a) una primera etapa de hidrotratamiento en la cual dicha carga pasa a través
20 de por lo menos una primer zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador volumétrico o soportado que comprende una fase activa constituida mediante por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, dichos elementos están en la forma de sulfuro y la relación atómica del metal del grupo VIII (o
25 metales) con el metal del grupo VIB (o metales), es estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095,
- b) una segunda etapa de hidrotratamiento en la cual se envía directamente el efluente desde la primera etapa de hidrotratamiento, y en la cual dicho

efluente pasa a través de por lo menos una segunda zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador de hidrotratamiento.

El efluente de la primera etapa de hidrotratamiento se envíe preferiblemente sin una etapa de separación intermedia y muy preferiblemente, sin una etapa de destilación estabilizadora intermedia.

Descripción de la invención

De acuerdo con la invención, dicho método de hidrotratamiento procesa una mezcla de cargas de petróleo, con por lo menos una carga obtenida a partir de fuentes renovables, para producir bases combustibles.

Las cargas de petróleo tratadas en el método de hidrotratamiento de acuerdo con la invención ventajosamente son cargas del tipo destilado medio.

Dentro del significado de la presente descripción, el término destilado medio denota fracciones de hidrocarburo con un punto de ebullición en el rango de aproximadamente 130° C a aproximadamente 410° C, generalmente de aproximadamente 140° C a aproximadamente 375° C y por ejemplo de aproximadamente 150° C a aproximadamente 370° C y que contiene por lo menos 0.01% en peso de azufre. Una carga de destilado medio también puede comprender una fracción de gasóleo o diesel, o se puede designar con uno de estos nombres. Los gasóleos a partir de destilación directa u obtenidos a partir de craqueo catalítico (LCO) o a partir de otro método de conversión (coquización, viscorreducción, hidroconversión de residuo etc.) constituyen una parte de las cargas típicas del método de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, las cargas de petróleo se seleccionan del grupo que comprende gasóleos atmosféricos a partir de destilación directa, gasóleos

obtenidos a partir del proceso de conversión, por ejemplo aquellos obtenidos a partir de la coquización, a partir de la hidroconversión de lecho fijo (tal como aquellos de los procesos HYVAHL® para tratamiento de fracciones pesadas desarrolladas por la solicitud) o procesos para hidrotratamiento de fracciones pesadas de lecho fluido (tales como aquellas de los procesos H-OIL®), o aceites desasfaltados con un disolvente (por ejemplo con propano, con butano, o con pentano) obtenidos a partir de desasfaltado de residuo de vacío a partir de destilación directa, o de residuos obtenidos a partir de los procesos de conversión de cargas pesadas, por ejemplo HYVAHL® y H-OIL®. Las cargas ventajosamente también se pueden formar al mezclar estas varias fracciones. Ventajosamente también pueden contener fracciones livianas de gasóleo o querosene con un perfil de destilación de aproximadamente 100° C a aproximadamente 370° C. Ventajosamente también pueden contener extractos aromáticos y parafinas obtenidas en la fabricación de los aceites de lubricación.

Las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables utilizadas en la presente invención se seleccionan ventajosamente de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o a partir de mezclas de dichas cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres. Los aceites vegetales pueden ser ventajosamente crudos o refinados, total o parcialmente, derivados de las siguientes plantas: colza, girasol, soya, palma, palmito, oliva, coco, jatropha, esta lista no es limitativa. También son adecuados los aceites de algas o de pescado. Los aceites también se pueden obtener de organismos modificados genéticamente. Las grasas animales se seleccionan ventajosamente de manteca de cerdo o grasas compuestas de residuos de la industria alimenticia u obtenidas de la industria de la hostelería.

Estas cargas esencialmente contienen estructuras químicas del tipo triglicérido que un experto en la técnica también conoce por los nombres de triésteres de ácido graso así como también ácidos grasos libres. Un triéster de ácido graso es así compuesto de tres cadenas de ácido graso esterificadas con una base de glicerol. Estas cadenas de ácido graso en la forma de triéster o en la forma de ácidos grasos libres tienen un número de insaturaciones por cadena, también llamado número de enlaces dobles carbono- carbono por cadena, generalmente comprendidos entre 0 y 3 pero que puede ser mayor en particular para los aceites obtenidos de las algas, que generalmente tienen un número de insaturaciones por cadena de 5 a 6.

Las moléculas presentes en las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables utilizadas en la presente invención por lo tanto tienen un número de insaturaciones, expresado por molécula de triglicérido, ventajosamente comprendido entre 0 y 18. En estas cargas, el grado de insaturación, expresado en número de insaturaciones por cadena de hidrocarburo graso, ventajosamente está comprendido entre 0 y 6. Las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables tienen un número de yodo de 0 a 600 generalmente 5 a 200 y un contenido de oxígeno de 5 a 20% y preferiblemente 8% y 13%. Las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables pueden tener contenidos de nitrógeno comprendidos entre 1 ppm y 500 ppm en peso.

La mezcla de carga de petróleo convencional y la carga de una fuente renovable ventajosamente se puede constituir de 1 a 99% en peso de bases de petróleo y de 99 a 1% en peso de aceites de origen vegetal o animal y preferiblemente 60 a 99% en peso de carga de petróleo convencional y de 1 a 40% en peso de aceites de origen vegetal o animal y muy preferiblemente, de 70 a 99% en peso de carga

de petróleo convencional y de 1 a 30% en peso de aceites de origen vegetal o animal.

Las bases de gasóleo producido de acuerdo con la invención son de excelente calidad:

- tienen un bajo contenido de azufre es decir por debajo de 10 ppm en peso, y el contenido de diaromáticos está por debajo de 2% en peso
- tienen un excelente número de cetano por encima de 51, preferiblemente por encima de 55.
- tienen buenas propiedades de estabilidad a baja temperatura.
- la densidad obtenida es baja, generalmente comprendida entre 825 y 845 kg/m³

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, el método de hidrotratamiento utiliza una mezcla de cargas de petróleo con por lo menos una carga obtenida a partir de fuentes renovables en una primera etapa de hidrotratamiento en la cual dicha carga pasa a través de por lo menos una primer zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador particular que lleva a cabo las reacciones de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas de ácido graso de los triglicéridos que constituyen la carga obtenida a partir de una fuente renovable así como también las reacciones de desoxigenación y preferiblemente las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO) seguido por una segunda etapa de hidrotratamiento en la cual se envía directamente el efluente desde la primera etapa de hidrotratamiento, y preferiblemente sinb una etapa de separación intermedia y muy preferiblemente, sin una etapa de destilación estabilizadora intermedia, y en la cual dicho efluente pasa a través de por lo menos una segunda

zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador de hidrotratamiento, preferiblemente que lleva a cabo la hidrodesulfuración.

Durante el hidrotratamiento (HDT), la carga total constituido por la mezcla de cargas de petróleo y por lo menos una carga de una fuente renovable se somete a las siguientes reacciones:

- la reacción de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas insaturadas de los ácidos grasos de los triglicéridos y ésteres que constituyen la carga obtenida a partir de fuentes renovables.
- 10 - las reacciones de desoxigenación, que se pueden separar en:
 - la reacción de descarbonilación, que representa todas las reacciones para eliminar un oxígeno y un carbono de un grupo carboxilo, que forma monóxido de carbono (CO).
 - la reacción de descarboxilación, que representa todas las reacciones
15 para eliminar un grupo carboxilo de un grupo ácido carboxílico, que forma dióxido de carbono (CO₂)
 - la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) que corresponde a las reacciones que llevan a la formación de agua en la presencia de hidrógeno.
- 20 - la reacción de hidrodesulfuración (HDS), que denota las reacciones para eliminar azufre de la carga de petróleo con producción de H₂S.
- la reacción de hidrogenación (HDN), que denota las reacciones para eliminar nitrógeno de la carga de petróleo con producción de NH₃.
- la reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos, que denota la
25 conversión de compuestos aromáticos en la carga de petróleo a compuestos naftalénicos y naftalenoaromáticos.

Cada etapa puede comprender uno o más reactores y una o más zonas catalíticas (o lechos). Es así posible adaptar las condiciones de procesamiento en cada una de las unidades y/o zonas con el fin de separar las reacciones que tienen lugar en las diferentes unidades y/o zonas. Así, el hidrotratamiento de la mezcla de cargas obtenidas a partir de fuentes renovables y de hidrocarburos se puede llevar a cabo a más baja temperatura y más baja presión que las reacciones de hidrotratamiento, hidrodesulfuración, hidrogenación y las reacciones de hidrogenación de los compuestos aromáticos.

10 Etapas 1) - hidrotratamiento de la carga total

La carga de una fuente renovable y la carga de petróleo, preferiblemente caliente, se mezclan ventajosamente.

Preferiblemente, las condiciones de temperatura de la corriente a la entrada de la primera zona catalítica de la primera etapa de hidrotratamiento a) del método de acuerdo con la invención se ajustan al agregar la carga de petróleo previamente calentada. La temperatura de la corriente que ingresa a la primera zona catalítica de la primera etapa de hidrotratamiento a), dicha corriente está constituida por la mezcla de la carga obtenida a partir de una fuente renovable y de la carga de petróleo, ventajosamente está comprendida entre 150 y 260° C y preferiblemente entre 180 y 220° C y muy preferiblemente entre 180 y 210° C. Estas condiciones de temperatura de dicha corriente entrante puede iniciar la reacción de hidrogenación de las insaturaciones de los triglicéridos contenidos en la carga obtenida a partir de una fuente renovable, mientras que controla el efecto exotérmico de estas reacciones. Así, el cambio de temperatura entre dicha corriente entrante y el efluente que lleva a la primera zona catalítica se limita ventajosamente de tal manera que la temperatura del efluente que lleva la primera

zona catalítica ventajosamente está comprendida entre 280 y 370° C, preferiblemente entre 280 y 330° C y más preferiblemente por encima de 300° C.

Así este principio hace posible operar a temperatura reducida en la parte superior de la primera zona catalítica de la primera etapa de hidrotratamiento a) y por lo tanto alcanza una disminución generalizada del nivel de temperatura promedio de la zona de reacción, que promueve las reacciones de hidrodesoxigenación y por lo tanto la producción de base de gasóleo.

En el caso cuando la primera etapa de hidrotratamiento a) utiliza más de una zona catalítica y preferiblemente por lo menos dos zonas catalíticas, las temperaturas de las corrientes que entran y que salen de las zonas catalíticas siguiendo la primera, están dentro de los rangos definidos por la primera zona catalítica, preferiblemente al utilizar:

- ya sea una corriente constituida por carga de una fuente renovable o de la carga total constituida por una mezcla de cargas de petróleo y por lo menos una carga de una fuente renovable,
- o una corriente del efluente hidrotratado a partir de la etapa de hidrotratamiento a) o b), en una relación de reciclo comprendida entre 1:10 y 8:1,

la temperatura de la corriente está comprendida entre 20 y 100° C. Esto hace posible manejar el efecto exotérmico en las diversas zonas catalíticas y por lo tanto elevar la temperatura.

La carga que contiene por lo menos la carga de petróleo se puede precalentar mediante cualesquier medios conocidos por un experto en la técnica antes de esto se carga en la primera etapa de hidrotratamiento. Sin limitar el

alcance de la invención, se puede mencionar el uso de intercambiadores de calor y/o un horno de precalentamiento.

El mezclado de la carga obtenida a partir de una fuente renovable y la carga de petróleo puede tener lugar en varios puntos en el proceso de refinación.

Una primera posibilidad consiste en inyectar la carga obtenida a partir de una fuente renovable después de precalentamiento de la carga de petróleo al pasar en la presencia de hidrógeno a través de un intercambiador efluente de carga y luego a través de un horno de precalentamiento.

Un segundo método consiste en mezclar la carga de petróleo y la carga obtenida a partir de una fuente renovable en la presencia de hidrógeno después el precalentamiento de la carga de petróleo al pasar a través de un intercambiador efluente de carga, el efluente es de la primera zona. En este caso, el mezclado de las cargas de petróleo y de la carga obtenida a partir de una fuente renovable opcionalmente se puede completar al pasar a través de un horno de precalentamiento.

Finalmente, el mezclado de la carga obtenida a partir de una fuente renovable y la carga de petróleo puede tener lugar en la presencia de hidrógeno antes de precalentamiento, en cuyo caso la temperatura de la mezcla primero se incrementa al pasar a través de un intercambiador efluente de carga y luego opcionalmente a través de un horno de precalentamiento.

25

Las cargas también se pueden mezclar antes de la introducción de hidrógeno o posteriormente. Preferiblemente, el mezclado de la carga obtenida a partir de una fuente renovable con la carga de petróleo tiene lugar en la presencia

de hidrógeno, ya sea antes del intercambiador efluente de carga, antes del horno de precalentamiento o antes que entre al reactor. Muy preferiblemente, el mezclado de la carga obtenida a partir de una fuente renovable con la carga de petróleo tiene lugar en la presencia de hidrógeno después de elevar la temperatura de la carga de petróleo mediante por lo menos una etapa de calentamiento.

En el caso cuando la segunda etapa de hidrotratamiento b) se utiliza más de una zona catalítica y preferiblemente por lo menos dos zonas catalíticas, la carga de petróleo ventajosamente se puede inyectar en cada zona catalítica de dicha segunda etapa de hidrotratamiento b).

La mezcla de carga de petróleo convencional y la carga de una fuente renovable ventajosamente se puede constituir por 1 a 99% en peso de bases de petróleo y 99 a 1% en peso de carga de una fuente renovable y preferiblemente 60 a 99% en peso de carga de petróleo convencional y 1 a 40% en peso de carga de una fuente renovable y muy preferiblemente, 70 a 99% en peso de carga de petróleo convencional y 1 a 30% en peso de carga de una fuente renovable.

De acuerdo con una primera modalidad preferida, en el caso cuando la mezcla de carga de petróleo convencional y la carga de una fuente renovable está constituida por 60 a 99% en peso de carga de petróleo convencional y 1 a 40% en peso de carga de una fuente renovable y muy preferiblemente, 70 a 99% en peso de carga de petróleo convencional y 1 a 30% en peso de carga de una fuente renovable, no se utiliza reciclaje del efluente líquido hidrotratado que resulta del método de acuerdo con la invención para el manejo del efecto exotérmico de las reacciones de hidrodeshidrogenación.

De hecho, debido al calor liberado por los efectos exotérmicos de las reacciones de hidrogenación de las insaturaciones y desoxigenación y de la proporción de la carga obtenida a partir de una fuente renovable en la carga total, el efluente de la primera etapa de hidrotratamiento a) que constituye la carga de la segunda etapa de hidrotratamiento b), alcanza ventajosamente la temperatura requerida para entrar en la segunda etapa de hidrotratamiento b), es decir una temperatura comprendida entre 280 y 370° C, preferiblemente entre 280 y 330° C y más preferiblemente por encima de 300° C con el fin de permitir, en particular, las reacciones de hidrodeshidrosulfuración, sin que sea necesario ningún reciclaje del efluente líquido hidrotratado. Más aún, esto hace posible evitar que exceda las temperaturas lo que lleva a riesgos de formación de coque en la primera etapa de desoxigenación, es decir temperaturas por encima de 350° C,

De acuerdo con una segunda modalidad preferida, en el caso cuando la mezcla de carga de petróleo convencional y la carga de una fuente renovable está constituida por 40 a 99% en peso de carga de una fuente renovable y 1 a 60% en peso de bases de petróleo, se implementa el reciclaje del efluente líquido hidrotratado que resulta del método de acuerdo con la invención para el manejo del efecto exotérmico de las reacciones de hidrogenación de las insaturaciones y de desoxigenación de la carga obtenida a partir de una fuente renovable en una relación de reciclo ventajosamente comprendida entre 1:10 y 8:1. Esta aplicación también ayuda a mantener el nivel de hidrógeno disuelto en la fase líquida, con el fin de promover las reacciones de hidrodeshidrosulfuración, para limitar la formación de coque en el catalizador y el fenómeno de polimerización de los compuestos que contienen oxígeno. La cantidad de reciclo utilizada es tal que el calor liberado durante las reacciones de hidrogenación y de desoxigenación significa que en la salida de la primera etapa de hidrotratamiento a) dicha etapa de hidrodeshidrosulfuración no excede la temperatura requerida para entrar en la

segunda etapa de hidrotratamiento b), es decir una temperatura comprendida entre 280 y 370° C, preferiblemente entre 280 y 330° C y más preferiblemente por encima de 300° C con el fin de permitir, en particular, las reacciones de hidrodesulfuración.

5

En esta segunda modalidad preferida y en el caso cuando la primera etapa de hidrotratamiento utiliza más de una zona catalítica y preferiblemente por lo menos dos zonas catalíticas, una inyección de una corriente a una temperatura comprendida entre 20 y 100° C, constituida por la carga de una fuente renovable o de la carga total constituida por una mezcla de cargas de petróleo y de por lo menos una carga de una fuente renovable, también se puede aplicar ventajosamente en cada zona catalítica siguiendo la primera zona catalítica de la primera etapa de hidrotratamiento a), con el fin de manejar el efecto exotérmico en las diferentes zonas catalíticas y por lo tanto elevar la temperatura.

10

Así, la temperatura de la corriente que ingresa en cada zona catalítica siguiendo la primera zona catalítica en la primera etapa de hidrotratamiento a), ventajosamente siempre está comprendida entre 150 y 260° C y preferiblemente entre 180 y 220° C y muy preferiblemente entre 180 y 210° C.

15

Ventajosamente, antes de la primera etapa de hidrotratamiento a), la carga total se puede pretratar o pre-refinar con el fin de eliminar, mediante un tratamiento apropiado, los contaminantes que están presentes de forma natural en las cargas de fuentes renovables tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, y metales de transición, así como también nitrógeno. Los tratamientos apropiados pueden ser por ejemplo tratamientos térmicos y/o químicos bien conocidos por un experto en la técnica y preferiblemente la aplicación de un lecho de protección ventajosamente ubicado en el mismo reactor

20

25

o en un reactor diferente a aquel utilizado para la etapa de hidrotratamiento del método de acuerdo con la invención. Los catalizadores para el lecho de protección son conocidos por un experto en la técnica.

5 De acuerdo con la invención, la carga total, opcionalmente pretratada de antemano, se somete a la primera etapa de hidrotratamiento a) en la cual dicha carga pasa a través de por lo menos una primer zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador volumétrico o soportado que comprende una fase activa constituida mediante por lo menos un elemento del
10 grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, dichos elementos están en la forma de sulfuro y la relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales), es estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095.

La "fase activa" es la fase que contiene el elemento o elementos en la forma
15 de sulfuro de los grupos de metales, en el presente caso la fase activa del catalizador utilizado en la primera etapa de hidrotratamiento a) está constituida mediante por lo menos un sulfuro de un elemento del grupo VIB y por lo menos un sulfuro de un elemento del grupo VIII.

20 De acuerdo con la presente invención, el catalizador utilizado en el método de acuerdo con la invención puede estar soportado, es decir tiene un soporte mineral amorfo seleccionado del grupo que comprende alúmina, silicio, aluminosilicatos, magnesia, arcillas y mezclas de por lo menos dos de estos minerales. Dicho soporte ventajosamente también puede contener otros
25 compuestos, por ejemplo óxidos seleccionados del grupo que comprende óxido de boro, óxido de circonio, óxido de titanio, anhídrido fosfórico.

Preferiblemente, el soporte de mineral amorfo es un soporte alúmina (η , δ o γ).

De acuerdo con la presente invención, dicho catalizador utilizado en el método de acuerdo con la invención puede alternativamente ser un catalizador volumétrico, es decir no soportado.

De acuerdo con el método de la invención, la fase activa de dicho catalizador en forma soportada o volumétrica está constituida mediante por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, dicho elemento del grupo VIB se selecciona de molibdeno y tungsteno y preferiblemente, dicho elemento del grupo VIB es molibdeno y dicho elemento del grupo VIII se selecciona de níquel y cobalto y preferiblemente dicho elemento del grupo VIII es níquel.

De acuerdo con el método de la invención, la relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales), es estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095, preferiblemente comprendida entre 0.01 y 0.08, preferiblemente entre 0.01 y 0.05 y muy preferiblemente entre 0.01 y 0.03.

Preferiblemente, el metal del grupo VIB es molibdeno y el metal del grupo VIII es níquel y la relación atómica del metal del grupo VIII con el metal del grupo VIB, es decir la relación atómica Ni/Mo, es estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095, preferiblemente comprendida entre 0.01 y 0.08, preferiblemente entre 0.01 y 0.05 y muy preferiblemente entre 0.01 y 0.03.

En el caso cuando dicho catalizador está en forma soportada, el contenido de óxido del elemento del grupo VIB ventajosamente está comprendido entre 1 y

30% en peso en relación con el peso total del catalizador, preferiblemente comprendido entre 10 y 25% en peso, muy preferiblemente entre 15 y 25% en peso y aún más preferiblemente entre 17 y 23% en peso y el contenido de óxido del elemento del grupo VIII es ventajosamente estrictamente mayor de 0% y menor de 1.5% en peso en relación con el peso total del catalizador, preferiblemente comprendido entre 0.05 y 1.1% en peso, muy preferiblemente entre 0.07 y 0.65% en peso y aún más preferiblemente entre 0.08 y 0.36% en peso.

El valor mínimo de la relación atómica Ni/Mo igual a 0.01, para un contenido de óxido de molibdeno de 1% en peso, dentro del alcance de la invención, corresponde a un contenido de níquel de 50 ppm en peso, detectable mediante las técnicas usuales del análisis elemental mediante ICP (plasma acoplado inductivamente), dichos límites de detección de níquel están en el orden de 1 ppm.

En el caso cuando dicho catalizador está en forma volumétrica, los contenidos de óxido de elementos de los grupo VIB y VIII se definen mediante las relaciones atómicas del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) definidos de acuerdo con la invención.

Para una relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095, el contenido de elemento del grupo VIB es ventajosamente mayor de 95.3% y estrictamente por debajo de 100% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido de elemento del grupo VIII es ventajosamente estrictamente mayor de 0 y menor de 4.7% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) comprendida entre 0.01 y 0.08, el contenido de elemento del grupo VIB ventajosamente está comprendida entre 96 y 99.4% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido de elemento del grupo VIII ventajosamente está comprendido entre 0.6 y 4% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) comprendida entre 0.01 y 0.05, el contenido de elemento del grupo VIB ventajosamente está comprendida entre 97.4 y 99.4% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido de elemento del grupo VIII ventajosamente está comprendido entre 0.6 y 2.6% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIII.

Para una relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) comprendida entre 0.01 y 0.03, el contenido de elemento del grupo VIB ventajosamente está comprendida entre 98.4 y 99.4% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIB y el contenido de elemento del grupo VIII ventajosamente está comprendido entre 0.6 y 1.6% en peso en equivalente de óxido del elemento del grupo VIII.

El catalizador utilizado en el método de acuerdo con la invención ventajosamente también puede contener por lo menos un elemento de dopaje con el fin de alcanzar un alto nivel de conversión mientras que se mantiene una selectividad de reacción para la ruta de hidrodeshidrogenación (HDO). La fase activa en el caso cuando dicho catalizador está en la forma volumétrica y/o soportada en el caso cuando dicho catalizador está en la forma soportada por lo tanto ventajosamente también puede contener por lo menos un elemento de dopaje

seleccionado de fósforo, flúor y boro y preferiblemente, el elemento de dopaje es fósforo. Se sabe por un experto en la técnica que estos elementos tienen efectos indirectos sobre la actividad catalizadora: una mejor dispersión de la fase activa de sulfuro y un incremento en la acidez del catalizador que es favorable a las reacciones de hidrotratamiento (Sun et al., Catalysis Today 86(2003) 173).

Dicho elemento de dopaje se puede introducir en la matriz o se puede depositar sobre el soporte. Ventajosamente, silicio también se puede depositar sobre el soporte, solo o con fósforo y/o boro y/o flúor.

El contenido del elemento de dopaje, preferiblemente de fósforo, ventajosamente es estrictamente mayor de 1% y menor de 8% en peso de óxido P_2O_5 en relación con el peso total del catalizador y preferiblemente mayor de 1.5% y menor de 8% y muy preferiblemente mayor de 3% y menor de 8% en peso.

El uso del catalizador descrito anteriormente en el método de acuerdo con la invención hace posible limitar la formación de monóxido de carbono por las razones mencionadas previamente al limitar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación.

Dentro del alcance de la presente invención, así es posible obtener selectividades en la hidrodeshidrogenación (HDO) en la primera etapa de hidrotratamiento a), ventajosamente mayor de o igual a 90% y preferiblemente mayor de o igual a 95% y preferiblemente mayor de o igual a 96%.

La selectividad en la descarboxilación/descarbonilación de la carga obtenida a partir de fuentes renovables ventajosamente se limita a lo sumo al

10%, y preferiblemente se limita a lo sumo al 5% y más preferiblemente a lo sumo al 4% en la primera etapa de hidrotreatmento a).

Se calcula la selectividad en hidrodeshidrogenación (HDO) como sigue:

- 5 Utilizando R_{DCO} para denotar el rendimiento teórico de $CO+CO_2$ para una carga obtenida a partir de una fuente renovable dada, que se transforma exclusivamente de acuerdo con la ruta de descarboxilación (DCO), expresada como porcentaje en peso relativo a la carga, y R denota la producción de $CO + CO_2$ obtenido experimentalmente durante el hidrotreatmento de una carga
- 10 obtenida a partir de una fuente renovable pura, entonces se define el S_{HDO} como la selectividad en HDO mediante la siguiente ecuación simple.

$$S_{hidro} = 100 * (R_{DCO} - R) / R_{DCO}$$

- Así se ha demostrado que es posible controlar la selectividad de las
- 15 reacciones de hidrodeshidrogenación de cargas obtenidas a partir de fuentes renovables y minimizar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación en relación con la naturaleza de la fase activa y más particularmente en relación con la relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB
- (o metales) de dicha fase activa.

20

- De forma sorprendente, el uso de un catalizador que tiene una relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) de dicha fase activa y en particular el uso de una relación atómica Ni/Mo estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095 hace posible controlar e incrementar
- 25 la selectividad para las reacciones de hidrodeshidrogenación y así limitar las reacciones de descarboxilación/descarbonilación y por lo tanto limitar los inconvenientes que resultan de la formación de óxidos de carbono.

Más aún, incrementar el contenido de elemento del grupo VIII y en particular níquel tiende a promover la reacción de descarboxilación/ descarbonilación, aún si la reacción de hidrodeshidrogenación es todavía la reacción principal. Así, se demuestra que la selectividad en la hidrodeshidrogenación es
5 óptima en particular para los valores de la relación atómica Ni/Mo comprendidos entre 0.01 y 0.03.

En el caso cuando se utiliza un catalizador soportado en el método de acuerdo con la invención, se puede introducir la función de hidrogenación sobre
10 dicho catalizador mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica, por ejemplo co- mezclado o impregnación seca, y la sulfurización luego se lleva a cabo in-situ o ex-situ de acuerdo con un método conocido por un experto en la técnica. En el caso cuando se utiliza un catalizador volumétrico en el método de acuerdo con la invención, dicho catalizador se prepara de acuerdo con
15 métodos conocidos por un experto en la técnica, por ejemplo la descomposición de tiosales de metal.

En el caso cuando la primera etapa de hidrotratamiento a) comprende por lo menos dos zonas catalíticas, dichas zonas catalíticas pueden utiliza
20 catalizadores que son idénticos o diferentes, y preferiblemente dichos catalizadores son idénticos.

El uso de tal un catalizador en la primera etapa de hidrotratamiento a) por lo tanto hace posible obtener alta selectividad para las reacciones de
25 hidrodeshidrogenación (HDO) y hace posible limitar las reacciones de descarboxilación/ descarbonilación (DCO) y así limitar los inconvenientes que resultan de la formación de óxidos de carbono.

Más aún, el co-procesamiento de la carga obtenida a partir de una fuente renovable con una carga de petróleo hace posible mejor control de los efectos exotérmicos durante las reacciones de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas de hidrocarburo de ácido graso de los triglicéridos y de HDO. Esto hace posible limitar el uso de reciclaje. Más aún, el gradiente térmico se utiliza ventajosamente para llevar el efluente desde la primera etapa de hidrotratamiento, que constituye la carga de la segunda etapa de hidrotratamiento, a la temperatura requerida para ingresar la segunda etapa de hidrotratamiento y permitir en particular el inicio de las reacciones de hidrodeshidrosulfuración. La temperatura del efluente de la primera etapa de hidrotratamiento a) que constituye la carga de la segunda etapa de hidrotratamiento b) por lo tanto ventajosamente está comprendida entre 280 y 340° C y preferiblemente entre 280 y 320° C y preferiblemente a temperatura por encima de 300° C con el fin de permitir, en particular, las reacciones de hidrodeshidrosulfuración.

La primera etapa de hidrotratamiento a) opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 120 y 450° C, preferiblemente entre 120 y 350° C, preferiblemente entre 150 y 320° C, y aún más preferiblemente entre 180 y 310° C a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 1 MPa y 6 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0.1 h⁻¹ y 10 h⁻¹ y preferiblemente entre 0.2 y 5 h⁻¹, y a una relación de hidrógeno/carga comprendida entre 50 y 3000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga, preferiblemente entre 70 y 2000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga y preferiblemente entre 150 y 1500 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga.

El método de acuerdo con la invención ofrece la opción, con el fin de limitar la inhibición del sistema catalizador en la primera etapa de hidrodeshidrosulfuración mediante la producción de agua y dilución del hidrógeno mediante el agua y el

propano formado, de la operación del primer reactor en contracorriente para la introducción de hidrógeno. De hecho, como es un proceso de lecho fijo, hay un gradiente de concentración de los gases producidos hacia el fondo del reactor. La introducción de hidrógeno en contracorriente permite mejor actividad del catalizador al incrementar la relación H_2/HC .

La primera etapa de hidrotratamiento a) por lo tanto es ventajosamente de forma predominante el lugar de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas de ácido graso de los triglicéridos y de hidrodeshidrogenación de carga de una fuente renovable.

La segunda etapa de hidrotratamiento b) es de forma predominante el lugar de las reacciones de hidrodeshidrogenación, hidrogenación y hidrogenación de los compuestos aromáticos y de forma predominante de las reacciones de hidrodeshidrogenación de la carga de petróleo.

La segunda etapa de hidrotratamiento b), llamada la etapa de hidrodeshidrogenación, opera bajo condiciones más duras que la primera etapa de hidrotratamiento a), llamada la zona de hidrodeshidrogenación.

20

Etapas 2) Hidrotratamiento del efluente a partir de la primera etapa de hidrotratamiento

El efluente hidrodeshidrogenado obtenido a partir de la etapa de hidrotratamiento a) luego se envía directamente, preferiblemente sin una etapa de separación intermedia y preferiblemente sin una etapa de destilación estabilizadora intermedia, en la segunda etapa de hidrotratamiento.

25

Debido al gradiente de temperatura en la etapa de hidrotratamiento a), el efluente de la primera etapa de hidrotratamiento a) que constituye la carga de la segunda etapa de hidrotratamiento b) lleva dicha primera etapa a una temperatura ventajosamente comprendida entre 280 y 370° C, preferiblemente entre 280 y 330° C y más preferiblemente por encima de 300° C y luego se inyecta directamente en por lo menos una y preferiblemente por lo menos dos zonas catalíticas que comprenden por lo menos un catalizador de hidrotratamiento.

El gradiente térmico por lo tanto se utiliza ventajosamente para calentar el efluente de la primera etapa de hidrotratamiento a) a la temperatura requerida para ingresar a la segunda etapa de hidrotratamiento b) y permitir en particular el inicio de las reacciones de hidrodesulfuración.

El catalizador de hidrotratamiento utilizado en la segunda etapa de hidrotratamiento b) del método de acuerdo con la invención ventajosamente comprende una función de hidrodeshidrogenación y un soporte. Preferiblemente, el soporte se selecciona del grupo que comprende alúmina, silicio, aluminosilicatos, magnesia, arcillas y mezclas de por lo menos dos de estos minerales. Este soporte ventajosamente también puede contener otros compuestos y por ejemplo óxidos seleccionados del grupo que comprende óxido de boro, óxido de circonio, óxido de titanio, anhídrido fosfórico. Preferiblemente, el soporte está constituido por alúmina y muy preferiblemente alúmina η , δ o γ .

Dicha función de hidrogenación del catalizador utilizado en la segunda etapa de hidrotratamiento b) del método de acuerdo con la invención ventajosamente comprende por lo menos un metal del grupo VIII y/o por lo menos un metal del grupo VIB.

Preferiblemente, dicho catalizador ventajosamente comprende por lo menos un metal del grupo VIII seleccionado de níquel y cobalto y por lo menos un metal del grupo VIB seleccionado de molibdeno y tungsteno.

5 Preferiblemente, el elemento del grupo VIII es níquel y el elemento del grupo VIB es molibdeno y dicho catalizador comprende un contenido de óxido de níquel comprendido entre 0.5 y 10% en peso y preferiblemente entre 1 y 5% en peso y un contenido de trióxido de molibdeno comprendido entre 1 y 30% en peso y preferiblemente entre 5 y 25% en peso, sobre un soporte mineral amorfo
10 alúmina, los porcentajes se expresan en % en peso en relación con el peso total del catalizador. Preferiblemente, el catalizador de hidrotratamiento utilizado en la segunda etapa de hidrotratamiento b) tiene una relación atómica Ni/Mo mayor de 0.1.

15 Dicho catalizador utilizado en la segunda etapa de hidrotratamiento b) del método de acuerdo con la invención ventajosamente también puede contener por lo menos un elemento seleccionado de fósforo y boro. Este elemento se puede introducir ventajosamente en la matriz o preferiblemente depositar sobre el soporte. Ventajosamente, el silicio también se puede depositar sobre el soporte,
20 solo o con fósforo y/o boro y/o flúor.

El contenido en peso de óxido de dicho elemento es usualmente ventajosamente por debajo del 20% y preferiblemente por debajo de 10% y es usualmente ventajosamente por lo menos 0.001%.

25

Los metales de los catalizadores utilizados en la segunda etapa de hidrotratamiento b) del método de acuerdo con la invención son ventajosamente sulfuros de metales o fases metálicas.

En el caso cuando la segunda etapa de hidrotratamiento b) comprende por lo menos dos zonas catalíticas, dichas zonas catalíticas pueden utilizar catalizadores que pueden ser idénticos o diferentes.

5

La etapa de hidrotratamiento b) opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 250 y 450° C y preferiblemente entre 300 y 400° C, a una presión total de 0.5 a 30 MPa (preferiblemente entre 1 y 25 MPa), una velocidad espacial horaria de 0.1 a 20 h⁻¹ (preferiblemente entre 0.2 y 4 h⁻¹), una relación de
10 hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medida bajo condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida generalmente de 50 NI/l a 2000 NI/l.

Con el objetivo de producir un combustible gasóleo con propiedades
15 mejoradas, el efluente de hidrocarburo luego se procesa de acuerdo con las siguientes etapas opcionales:

El efluente hidrotratado que resulta del método de acuerdo con la invención
luego se somete a por lo menos una etapa de separación y preferiblemente una
20 etapa de separación gas/líquido opcionalmente seguida por separación de agua y de por lo menos una base de hidrocarburo líquido, dichas etapas son opcionales y se pueden aplicar en cualquier orden entre sí.

Preferiblemente, el efluente hidrotratado que resulta del método de acuerdo
25 con la invención se somete primero a una etapa de separación gas/líquido. El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido, y en particular recuperar los gases ricos en hidrógeno, que también pueden contener gases tales como H₂S, trazas de CO y de CO₂, y propano y por lo menos un efluente líquido, y

dichos gases también se pueden verificar ventajosamente mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

Preferiblemente, el efluente líquido que resulta de la separación gas/líquido opcional precedente luego se somete a la separación de por lo menos alguna y preferiblemente toda el agua formada, de por lo menos una base de hidrocarburo líquido, el agua que se produce durante las reacciones de hidrogenación que tienen lugar durante la primera etapa de hidrotratamiento a) del método de acuerdo con la invención.

El objetivo de esta etapa es separar el agua del efluente de hidrocarburo líquido. La eliminación de agua significa eliminación del agua producida por las reacciones de hidrogenación (HDO). La eliminación más o menos completa del agua es ventajosamente una función de la tolerancia del agua del catalizador de hidroisomerización utilizado en la siguiente etapa opcional del método de acuerdo con la invención. El agua se puede eliminar mediante cualesquier métodos y técnicas conocidas por un experto en la técnica, tal como por ejemplo mediante secado, pasando sobre un agente de secado, flash, extracción del disolvente, destilación y decantación o mediante una combinación de por lo menos dos de estos métodos.

Por lo menos una porción del efluente líquido hidrotratado, que opcionalmente ha experimentado una etapa de eliminación de agua, ventajosamente se puede reciclar a la parte superior de cada zona catalítica de la etapa de hidrotratamiento a) siguiendo la primera zona catalítica y/o a la parte superior de cada zona catalítica de la segunda etapa de hidrotratamiento b) en el caso cuando la mezcla de carga de petróleo convencional y la carga de una fuente

renovable está constituida por 40 a 99% en peso de carga de una fuente renovable y 1 a 40% en peso de bases de petróleo.

Por lo menos una porción del efluente gaseoso rico en hidrógeno de la
5 etapa de separación opcional y que preferiblemente ha experimentado un
tratamiento de purificación para el propósito de reducir la concentración de
impurezas que resultan de las reacciones presentes en el efluente gaseoso en el
momento de la etapa de separación, ventajosamente se puede inyectar, ya sea
mezclado con por lo menos una porción del efluente líquido hidrotratado de la
10 etapa de separación en el caso cuando se prevé el reciclaje del efluente líquido
hidrotratado, o de forma separada, a la parte superior de cada zona catalítica de
etapa de hidrotratamientos a) y b).

La etapa de separación ventajosamente se puede aplicar cualquier método
15 conocido por un experto en la técnica, tal como por ejemplo una combinación de
uno o más separadores de presión más altos y/o bajos, y/o de etapas de
destilación por presión altas y/o bajas presión destilación y/o destilación
estabilizada.

20 Etapas 3): Hidroisomerización del efluente hidrotratado

El efluente líquido hidrotratado que resulta del método de acuerdo con la
invención se constituye esencialmente por n-parafinas, que se pueden incorporar
en el estanque de gasóleo. Mejorar las propiedades de baja temperatura de este
efluente líquido hidrotratado, es necesaria una etapa de hidroisomerización para
25 transformr las n-parafinas a parafinas ramificadas, que tienen mejores
propiedades de baja temperatura.

Por lo menos una porción del efluente líquido hidrotratado, y preferiblemente todo, que ha experimentado opcionalmente una etapa de separación como anteriormente, luego se somete a una etapa de hidroisomerización opcional en la presencia de un catalizador de hidroisomerización selectivo.

La etapa de hidroisomerización se aplica ventajosamente en un reactor separado. Los catalizadores de isomerización utilizado son ventajosamente del tipo bifuncional, es decir ellos tienen una función de hidro/deshidrogenación y una función de hidroisomerización.

Dicho catalizador de hidroisomerización ventajosamente comprende por lo menos un metal del grupo VIII y/o por lo menos un metal del grupo VIB como función de hidrodeshidrogenación y por lo menos un tamiz molecular o un soporte de mineral amorfo como función de hidroisomerización.

Dicho catalizador de hidroisomerización ventajosamente comprende por lo menos un metal precioso del grupo VIII preferiblemente seleccionado de platino o paladio, activo en su forma reducida, o por lo menos un metal del grupo VIB, preferiblemente seleccionado de molibdeno o tungsteno, en combinación con por lo menos un metal básico del grupo VIII, preferiblemente seleccionado de níquel y cobalto, preferiblemente utilizado en su forma de sulfuro.

Preferiblemente, dicho catalizador de hidroisomerización comprende por lo menos un metal del grupo VIB, preferiblemente seleccionado de molibdeno o tungsteno, en combinación con por lo menos un metal básico del grupo VIII, preferiblemente seleccionado de níquel y cobalto, preferiblemente utilizado en su

forma sulfuro. Muy preferiblemente, el elemento del grupo VIB es molibdeno y el metal básico del grupo VIII es níquel.

En el caso cuando el catalizador de hidroisomerización comprende por lo menos un metal precioso del grupo VIII, el contenido total de metal precioso en el catalizador de hidroisomerización ventajosamente está comprendido entre 0.01 y 5% en peso con relación al catalizador terminado, preferiblemente entre 0.1 y 4% en peso y muy preferiblemente entre 0.2 y 2% en peso.

Preferiblemente, el catalizador de hidroisomerización comprende platino o paladio y más preferiblemente el catalizador de hidroisomerización comprende platino.

En el caso cuando el catalizador de hidroisomerización comprende por lo menos un metal del grupo VIB en combinación con por lo menos un metal básico del grupo VIII, el contenido del metal del grupo VIB del catalizador de hidroisomerización ventajosamente, en equivalente de óxido, está comprendido entre 5 y 40% en peso con relación al catalizador terminado, preferiblemente entre 10 y 35% en peso y muy preferiblemente entre 15 y 30% en peso y el contenido de metal del grupo VIII de dicho catalizador ventajosamente, en equivalente de óxido, está comprendido entre 0.5 y 10% en peso con relación al catalizador terminado, preferiblemente entre 1 y 8% en peso y muy preferiblemente entre 1.5 y 6% en peso.

La función de hidro/deshidrogenación metálica se puede introducir ventajosamente en dicho catalizador mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica, por ejemplo c-mezclado, impregnación en seco, impregnación por intercambio.

De acuerdo con una modalidad preferida, dicho catalizador de hidroisomerización comprende por lo menos un soporte de mineral amorfo como función de hidroisomerización, dicho un soporte de mineral amorfo se selecciona de las silicio-alúminas y aluminosilicatos y preferiblemente las silicio-alúminas.

5

Un catalizador de hidroisomerización preferido comprende una fase activa basada en níquel y tungsteno y un soporte de mineral amorfo de silicio-alúmina.

De acuerdo con otra modalidad preferida, dicho catalizador de hidroisomerización comprende por lo menos un tamiz molecular, preferiblemente por lo menos un tamiz molecular de zeolita y más preferiblemente, por lo menos un tamiz molecular de zeolita unidimensional 10 MR como función de hidroisomerización.

15 Los tamices moleculares de zeolita se definen en la clasificación "Atlas of Zeolite Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier, a la cual la presente solicitud también hace referencia. Las zeolitas se clasifican de acuerdo con el tamaño de sus aberturas de canal o poro.

20 Los tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10 MR tiene poros o canales, la abertura de los cuales se define por un anillo con 10 átomos de oxígeno (abertura 10 MR). Los canales en los tamices moleculares de zeolita que tienen una abertura 10 MR ventajosamente son canales no interconectados unidimensionales que se abren directamente al exterior de dicha zeolita. Los
25 tamices moleculares de zeolitas unidimensionales presentes en dicho catalizador de hidroisomerización ventajosamente comprenden silicio y por lo menos un elemento T seleccionado del grupo que comprende aluminio, hierro, galio, fósforo y boro, preferiblemente aluminio. Las relaciones Si/Al de las zeolitas descritas

anteriormente son ventajosamente aquellas obtenidas durante la síntesis o de otro modo aquellas obtenidas después post-síntesis de tratamientos de aluminación que son bien conocidos por un experto en la técnica, tal como, tratamientos hidro-térmicos no limitativos ya sea seguido o no por ataque con ácidos o
5 alternativamente ataque ácido directo con soluciones de ácido mineral u orgánico. Preferiblemente, ellos están práctica y completamente en la forma de ácido, es decir la relación atómica del catión de compensación monovalente (por ejemplo sodio) al elemento T insertado en la red cristalina del sólido es ventajosamente menor de 0.1, preferiblemente menor de 0.05 y muy preferiblemente menor de
10 0.01. Así, las zeolitas incluidas en la composición de dicho catalizador de hidroisomerización selectivo ventajosamente se calcinan e intercambian mediante por lo menos un tratamiento con una solución de por lo menos una sal de amonio con el fin de obtener la forma amonio de las zeolitas que, una vez calcinadas, llevan a la forma ácido de dichas zeolitas.

15

Dichos tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10 MR de dicho catalizador de hidroisomerización ventajosamente se seleccionan de los tamices moleculares de zeolita del tipo estructural TON, tal como NU-10, FER, tal como ferrierita, EUO, seleccionado de EU-1 y ZSM-50, utilizados solos o en una mezcla,
20 o los tamices moleculares de zeolita ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 y EU-11, utilizados solos o en una mezcla. Preferiblemente, dichos tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10 MR se seleccionan de los tamices moleculares de zeolita ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 y COK-7, utilizados solos o en una mezcla. Aún más preferiblemente, dichos tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10
25 MR se seleccionan de los tamices moleculares de zeolita ZSM-48 y ZBM-30, utilizados solos o en una mezcla. Muy preferiblemente, dichos tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10 MR son ZBM-30 y aún más

preferiblemente, dichos tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10 MR son ZBM-30 sintetizado con el agente de estructuración trietilentetramina.

Preferiblemente, el catalizador de hidroisomerización comprende una fase metálica activa constituida por platino y una función de hidroisomerización con base en ZBM-30, y preferiblemente el catalizador de hidroisomerización comprende una fase metálica activa constituida por platino y una función de hidroisomerización con base en ZBM-30 sintetizado con el agente de estructuración orgánico trietilentetramina.

La Zeolita ZBM-30 se describe en la patente EP-A-46 504, y la zeolita COK-7 se describe en las solicitudes de patente EP 1 702 888 A1 o FR 2 882 744 A1.

La Zeolita IZM-1 se describe en la solicitud de patente FR-A-2 911 866.

Las zeolitas de tipo estructural TON se describen en la obra "Atlas of Zeolite Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baerlocher, 5th Revised edition, 2001, Elsevier. La zeolita de tipo estructural TON se describe en la obra "Atlas of Zeolite Structure Types", citada anteriormente y, con respecto a la zeolita NU-10, en las patentes EP-65400 y EP-77624.

La zeolita de tipo estructural FER se describe en la obra "Atlas of Zeolite Structure Types", citada anteriormente.

El contenido de los tamices moleculares de zeolita unidimensionales 10 MR ventajosamente está comprendido entre 5 y 95% en peso, preferiblemente entre 10 y 90% en peso, más preferiblemente entre 15 y 85% en peso y muy preferiblemente entre 20 y 80% en peso con relación al catalizador terminado.

Preferiblemente, dicho catalizador de hidroisomerización también comprende un aglutinante constituido por una matriz de mineral poroso. Dicho aglutinante se puede utilizar ventajosamente durante la etapa de formación de dicho catalizador de hidroisomerización.

Preferiblemente, la formación se lleva a cabo con un aglutinante constituido por una matriz que contiene alúmina, en todas sus formas conocidas por un experto en la técnica, y muy preferiblemente con una matriz que contiene alúmina gama.

Los catalizadores de hidroisomerización obtenidos se forman ventajosamente como granos de varias formas y tamaños. Se utilizan generalmente en la forma de extruídos cilíndricos o extruídos multilobulados tales como bilobulado, trilobulado, multilobulado de forma recta o torcida, pero opcionalmente también se pueden fabricar y utilizar en la forma de polvos, comprimidos, anillos, esferas, ruedas. También se pueden utilizar ventajosamente técnicas diferentes a la extrusión, tales como formación de comprimidos o recubrimiento de partícula.

20

En el caso cuando el catalizador de hidroisomerización contiene por lo menos un metal precioso, ventajosamente se debe reducir el metal precioso contenido en dicho catalizador de hidroisomerización. Uno de los métodos preferidos para llevar a cabo la reducción del metal es el tratamiento bajo hidrógeno a una temperatura comprendida entre 150° C y 650° C y una presión total comprendida entre 1 y 250 bar. Por ejemplo, una etapa de reducción consiste de una meseta a 150° C durante dos horas luego se eleva la temperatura a 450° C en un índice de 1° C/min luego una meseta de dos horas a 450° C; a lo largo de

25

esta etapa de reducción, el índice de flujo de hidrógeno es 1000 normal m³ de hidrógeno/ m³ de catalizador con la presión total mantenida constante a 1 bar. Se puede prever ventajosamente un método de reducción ex-situ.

- 5 En la etapa de hidroisomerización, la carga se pone en contacto ventajosamente, en la presencia de hidrógeno, con dicho catalizador de hidroisomerización, a temperaturas y presiones operantes que permiten ventajosamente la hidroisomerización de la carga no convertida que se lleva a cabo. Esto significa que la hidroisomerización se lleva a cabo con una conversión de la fracción 150°
- 10 C⁺a la fracción 150° C⁻ de menos de 20% en peso, preferiblemente menor de 10% en peso y muy preferiblemente menos de 5% en peso.

- Así, la etapa de hidroisomerización opcional del método de acuerdo con la invención opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre 150 y 500°
- 15 C, preferiblemente entre 150° C y 450° C, y muy preferiblemente, entre 200 y 450° C, a una presión entre 1 MPa y 10 MPa, preferiblemente entre 1 MPa y 10 MPa y muy preferiblemente, entre 2 MPa y 9 MPa, a una velocidad espacial horaria ventajosamente comprendida entre 0.1 h⁻¹ y 10 h⁻¹, preferiblemente entre 0.2 y 7 h⁻¹ y muy preferiblemente, entre 0.5 y 5 h⁻¹, en un índice de flujo de hidrógeno de tal
- 20 manera que la relación de volumen de hidrógeno/ hidrocarburos ventajosamente está comprendida entre 70 y 1000 Nm³/m³ de carga , entre 100 y 1000 normal m³ de hidrógeno por m³ de carga y preferiblemente entre 150 y 1000 normal m³ de hidrógeno por m³ de carga .

- 25 Preferiblemente, la etapa de hidroisomerización opcional opera en contracorriente.

El efluente hidroisomerizado se somete luego ventajosamente por lo menos parcialmente, y preferiblemente completamente, a una o más separaciones. El objetivo de esta etapa es separar los gases del líquido, y en particular, recuperar los gases ricos en hidrógeno que también pueden contener fracciones livianas tales como la fracción C_1-C_4 y por lo menos una fracción de gasóleo que cumple con las especificaciones y una fracción nafta. La utilización de la fracción nafta no es el objeto de la presente invención, pero esta fracción se puede enviar ventajosamente a una corriente de craqueo o unidad de reformación catalítica.

10 Descripción de los dibujos

El dibujo ilustra una modalidad preferida del método de acuerdo con la invención.

La carga obtenida a partir de fuentes renovables (1) se mezcla con hidrógeno (2) y con a carga precalentada de origen de petróleo (3), no se muestran los medios de calentamiento en la Figura 1. La mezcla se carga en la primera etapa de hidrotratamiento a) que comprende dos zonas catalíticas (10) y (11) en las que las reacciones de hidrogenación de las insaturaciones y de desoxigenación de acuerdo con la así llamada ruta de hidrodesoxigenación de la carga de una fuente renovable tiene lugar, limitando así la formación de CO y de CO₂. El efluente que sale de la segunda zona catalítica (11) de la primera etapa de hidrotratamiento a) luego se inyecta en la segunda etapa de hidrotratamiento que comprende una zona catalítica (12) en la que tienen lugar las reacciones convencionales de hidrotratamiento y en particular de hidrodeshulfuración. El efluente que sale de la segunda zona catalítica (12) luego se carga a través de una tubería (5) en una zona de separación gas/líquido y separación de agua (13) en la que la corriente gaseosa (6), y agua (8) se separan del efluente hidrocarburo líquido (7). Se aplica una inyección en etapas de carga de una fuente renovable a

través de una tubería (14) en la segunda zona catalítica (11). El efluente de hidrocarburo (7) se envía a una última zona catalítica para hidroisomerización (14). El efluente (9) producido es, después de separación de los gases, una base de combustible (queroseney/ogasóleo) que tiene un contenido de azufre por debajo de 10 ppm.

Ejemplo

Los siguientes ejemplos ilustran la invención aunque sin limitar su alcance.

Ejemplo comparativo 1: Método de hidrotratamiento de un gasóleo de petróleo en una etapa utilizando un catalizador de hidrotratamiento del tipo NiMoP/alúmina (no de acuerdo con la invención).

Por lo tanto no es un método de hidrotratamiento en el co- procesamiento de una carga de petróleo mezclada con una carga obtenida a partir de fuentes renovables – solo se procesa una carga de petróleo.

La carga de petróleo procesada en el ejemplo comparativo 1 es un gasóleo atmosférico de destilación directa, obtenido de un crudo del Medio Oriente. Sus principales características con como sigue:

- Densidad a 15° C 0.8522 g/cm³
- Azufre 13000 ppm en peso
- Nitrógeno 120 ppm en peso
- Aromáticos totales 29.5% en peso
- Diaromáticos+ 12 5 en peso
- número cetano motor 56
- TLF (*) +1° C

(*) Límite de Temperatura de Filtrabilidad

El hidrotratamiento de esta carga se lleva a cabo en una unidad isotérmica de lecho fijo del tipo de flujo descendente que contiene 100 ml de catalizador densamente empacado del Tipo NiMoP/ alúmina. El catalizador contiene 21.0% en peso de MoO₃ , 5.0% en peso de P₂O₅ y 4.3% en peso de NiO, soportado sobre alúmina gama y tiene una relación atómica Ni/Mo igual a OA. El catalizador se sulfura in situ en la unidad bajo presión, al agregar 2% en peso de disulfuro de dimetilo al gasóleo de petróleo. El efluente que sale de la etapa de hidrotratamiento luego se somete a hidroisomerización sobre 50 ml de catalizador del tipo NiW/silicio- alúmina caracterizado por un contenido de NiO de 3.5% en peso y un contenido de WO₃ de 27% en peso posicionado corriente debajo de la zona catalítica que contiene el catalizador de hidrotratamiento NiMoP.

La Tabla 1 adelante da las condiciones de operación utilizadas en el hidrotratamiento así como también las características de la fracción de gasóleo producida.

Tabla 1 Características de la fracción de gasóleo producida mediante hidrotratamiento de un gasóleo de petróleo sobre catalizador NiMoP/ alúmina

Condiciones de operación	
Presión total (MPa rel)	5
entrada del reactor H ₂ /HC (N l/l)	700
LHSV (h ⁻¹)	1.6
Temperatura (° C)	350
Características de base de combustible (150° C+ fracción)	
Azufre(ppm en peso)	5
Nitrógeno (ppm en peso)	25.0
Aromáticos Totales (% en peso)	6.0
Diaromáticos+ (% en peso)	58
número cetano Motor	+1

TLF (° C)	
-----------	--

Ejemplo comparativo 2: Método de etapa de hidrotratamiento doble de una mezcla constituida por una carga de petróleo y un aceite vegetal utilizando un catalizador convencional de tipo NiMo /alúmina en ambas etapas de hidrotratamientos (no de acuerdo con la invención) sin destilación estabilizadora intermedia

La carga de petróleo es idéntica al gasóleo atmosférico de la destilación directa, derivado de un crudo del Medio Oriente, las características de la cual se muestran en la Tabla 1 del Ejemplo 1.

La carga de una fuente renovable es un aceite vegetal de colza de grado DND (desgomado, neutralizado y seco) las principales características de la cual son como sigue:

- Densidad a 15°C 0.920 g/cm³
- Azufre 5 ppm en peso

El método de hidrotratamiento de acuerdo con el Ejemplo 2 procesa una carga constituida por una mezcla de 70% en peso de la anterior carga de petróleo mezclada con 30% en peso del aceite de colza DND. El contenido de azufre de la carga total que se va a tratar es 9100 ppm en peso, su contenido de nitrógeno es 84 ppm en peso, su contenido de aromáticos totales es 20.7% en peso y su contenido de diaromáticos+ es 8.4% en peso.

El co-procesamiento de esta mezcla se lleva a cabo en una unidad isotérmica de lecho fijo del tipo flujo descendente que contiene 100 ml de catalizador densamente empacado del Tipo NiMoP/ alúmina. El catalizador NiMoP es de la misma composición como aquel descrito en el Ejemplo 1, a saber 21.0%

en peso de MoO_3 , 5.0% en peso de P_2O_5 y 4.3% en peso de NiO , soportados sobre alúmina gama y con una relación atómica Ni/Mo igual a 0.4. Se utiliza el mismo catalizador en ambas etapas de hidrotratamiento del método de acuerdo con el Ejemplo 2 para llevar a cabo las reacciones de HDO (desoxigenación) y de HDS (hidrodesulfuración) y por lo tanto en dos zonas catalíticas. Las dos etapas de hidrotratamiento se aplican sin una etapa de destilación estabilizadora intermedia. Todo el efluente hidrotratado luego se somete a una etapa de separación de agua mediante decantación y el efluente hidrocarburo líquido luego se somete a una etapa de hidroisomerización con el fin de mejorar, mediante hidroisomerización, las propiedades de baja temperatura de la fracción de gasóleo, y en particular la temperatura límite de filtrabilidad, sobre 50 ml de catalizador del tipo NiW /silicio-alúmina caracterizado por un contenido de NiO de 3.5% en peso y un contenido de WO_3 de 27% en peso, dicho catalizador se posiciona corriente debajo de las zonas catalíticas que contienen el catalizador de hidrotratamiento NiMoP.

Después de sulfurización in situ de los catalizadores a 350° C en la unidad bajo presión, llevada a cabo al agregar 2% en peso de disulfuro de dimetilo al gasóleo de petróleo, luego se lleva a cabo del hidrotratamiento bajo las siguientes condiciones, resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2

Condiciones de operación de las varias zonas catalíticas

Índice de carga total (cm^3/h)	160
Presión total (MPa rel)	5
<u>Zona 1 (HDO)</u>	
entrada H_2/HC (N I/I)	700
catalizador LHSV NiMoP (h^{-1})	3.2
Temperatura (° C)	300

<u>Zona 2 (HDS)</u>	
entrada H ₂ /HC (N I/I)	700
catalizador LHSV NiMoP (h ⁻¹)	3.2
Temperatura (° C)	350
<u>Zona 3 (hidroisom.)</u>	
entrada H ₂ /HC (N I/I)	700
catalizador LHSV NiWP (h ⁻¹)	3.2
Temperatura (° C)	340

La Tabla 3 adelante muestra los Rendimientos obtenidos en las varias zonas catalíticas (expresados en % en peso con relación a la carga de partida fresca), así como también las principales características de la fracción de combustible producida a la entrada de cada zona a.

Tabla 3

Rendimientos obtenidos en cada zona de hidrotratamiento y características de la fracción obtenida

Zona de hidrotratamiento	Zona 1 NiMoP (HDO)	Zona 2 NiMoP (HDS)	Zona 3 NiW (Hidroisom.)
Grado de desoxigenación (%)	100	-	-
Selectividad HDO (% en peso)	70	-	-
Rendimientos (% en peso de carga fresca)			
H ₂ S		0.9	0.9
C1+C2		0.2	0.2
C3		1.5	1.5
C4		0.1	0.1
CO + CO ₂		1.4	1.4
H ₂ O		2.6	2.6
Nafta (150° C-)		-	7.0
Querosene + Gasóleo (150° C+)		94.7	87.7
Consumo de H ₂		1.4	1.4
Características de base de			

combustible (150° C+ fracción)	1250	240	200
Azufre (ppm en peso)	40	10	10
Nitrógeno (ppm en peso)	19.3	18.0	18.0
Aromáticos Totales (% en peso)	7.5	6.5	6.5
Diaromáticos+ (% en peso)	59	60	60
Número cetano motor	+1	+1	-1
TLF (OC)			

En la etapa de hidrotratamiento 1, esencialmente para el propósito de desoxigenación del aceite de colza, el grado de desoxigenación es total, pero la selectividad de la ruta HDO (hidrodesoxigenación con eliminación de oxígeno en la forma de agua) es 70%.

La selectividad en hidrodesoxigenación (HDO) se calcula como sigue:

Utilizando R_{DCO} para denotar el rendimiento teórico de $CO+CO_2$ para una carga obtenida a partir de una fuente renovable dada, que se transforma exclusivamente de acuerdo con la ruta de descarboxilación (DCO), expresada como porcentaje en peso relativo a la carga, y R denota la producción de $CO + CO_2$ obtenido experimentalmente durante el hidrotratamiento de una carga obtenida a partir de una fuente renovable pura, entonces se define el S_{HDO} como la selectividad para HDO mediante la siguiente ecuación simple.

$$S_{hidro}= 100 * (R_{DCO}-R)/R_{DCO}$$

Se puede observar que, con relación a los resultados descritos en el Ejemplo 1 que procesa solo una carga de petróleo, y obtenidos bajo las mismas condiciones de operación de hidrotratamiento, existe una clara degradación del rendimiento de HDS, debido a que el contenido de azufre de la fracción destilada media obtenida es 200 ppm. Para satisfacer las especificaciones requeridas de

ppm max. en peso para la fracción de gasóleo, es necesario aumentar la temperatura de operación a 20° C. Sin embargo, aumentar la temperatura de operación como tiene sus efectos adversos especialmente en términos de índice de desactivación del catalizador mediante coquización, y bajo condiciones industriales conduce a una reducción considerable en el tiempo del ciclo del catalizador.

Ejemplo 3 de acuerdo con la invención: Método de hidrotratamiento de una mezcla constituida por una carga de petróleo y un aceite vegetal utilizando una serie de catalizadores de NiMo/alúmina que tienen una relación atómica Ni/Mo igual a 0.02 + NiMo/alúmina convencional que tiene una relación atómica Ni/Mo igual a 0.4 en ambas etapas de hidrotratamiento a) y b).

La carga de petróleo y la carga de aceite de colza son estrictamente idénticas a aquellas descritas en el Ejemplo 2. La mezcla procesada también es estrictamente idéntica a aquella descrita en el Ejemplo 2 y constituida por 70% en peso de gasóleo de petróleo y 30% en peso de aceite de colza DNO.

El co-procesamiento de esta mezcla se lleva a cabo en una unidad isotérmica de lecho fijo del tipo flujo descendente:

La carga total se somete a una primera etapa de hidrotratamiento a) en la cual la carga pasa a través de una zona catalítica que comprende 50 ml de catalizador NiMoP/ alúmina que tiene una relación atómica Ni/Mo igual a 0.02 destinada a promover las reacciones de HDO del aceite vegetal.

El efluente de la primera etapa de hidrotratamiento a) se envía directamente sin una etapa de destilación estabilizadora intermedia a una segunda etapa de hidrotratamiento b) que comprende 50 ml de catalizador de NiMoP/ alúmina que

tiene una relación atómica Ni/Mo igual a 0.4 y destinada a promover las reacciones de HDS de la carga.

Todo el efluente hidrotratado luego se somete a una etapa de separación de agua mediante decantación y el efluente hidrocarburo líquido luego se somete a una etapa de hidroisomerización sobre 50 ml de catalizador del tipo NiW/alúmina, destinado a mejorar las propiedades de baja temperatura y en particular la temperatura límite de filtrabilidad, de la fracción de gasóleo.

El catalizador NiMoP/ alúmina utilizado en la zona catalítica de la primera etapa de hidrotratamiento a) se caracteriza por un contenido NiO de 0.22% en peso, un contenido de MoO₃ de 21% en peso y un contenido de P₂O₅ de 5% en peso, y por lo tanto mediante una relación atómica Ni/Mo igual a 0.02, dicho catalizador está soportado sobre alúmina gama.

El catalizador NiMoP/ alúmina utilizado en la zona catalítica de la segunda etapa de hidrotratamiento b) es de la misma composición como aquella descrita en el Ejemplo 1, a saber 21.0% en peso de MoO₃, 5.0% en peso de P₂O₅ y 4.3% en peso de NiO, y por lo tanto una relación atómica Ni/Mo igual a 0.4, dicho catalizador está soportado sobre alúmina gama.

El catalizador NiW/silicio- alúmina, utilizado especialmente para hidroisomerización de las parafinas que resultan de la transformación del aceite vegetal el final de la primera y segunda etapas de hidrotratamiento a) y b), se caracteriza por un contenido NiO de 3.5% en peso y un contenido WO₃ de 27% en peso.

Los catalizadores se preparan mediante impregnación en seco de los precursores de óxido en la solución acuoso. El método de preparación de los catalizadores no limita el alcance de la invención. Después de la sulfuración de los catalizadores a 350° C en la unidad bajo presión, llevada a cabo al agregar 2% en peso de disulfuro de dimetilo al gasóleo de petróleo, el hidrotratamiento luego se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones, resumidas en la Tabla 4. Las condiciones de operación son idénticas a aquellas utilizadas para el Ejemplo 2. El solo cambio es la naturaleza del catalizador utilizado esencialmente para la etapa de desoxigenación y en particular la primera etapa de hidrotratamiento a) de hidrodesoxigenación.

Tabla 4

Condiciones de operación de las varias zonas catalíticas

Índice de carga total (cm ³ /h)	160
Presión total (MPa rel)	5
<u>Zona 1 (HDO)</u>	
entrada H ₂ /HC (N I/I)	700
catalizador LHSV NiMoP[Ni/Mo 0.02](h ⁻¹)	3.2
Temperatura (° C)	300
<u>Zona 2 (HDS)</u>	
entrada H ₂ /HC (N I/I)	700
catalizador LHSV NiMoP [Ni/Mo 0.4] (h ⁻¹)	3.2
Temperatura (° C)	350
<u>Zona 3 (hidroisom.)</u>	
entrada H ₂ /HC (N I/I)	700
catalizador LHSV NiW (h ⁻¹)	3.2
Temperatura (° C)	340

La Tabla 5 muestra adelante los rendimientos obtenidos en las varias zonas catalíticas (expresados en % en peso con relación la carga de partida fresca), así

como también las principales características de la fracción de combustible producida a la salida de cada zona.

Tabla 5

5 Rendimientos obtenidos en cada zona de hidrotratamiento y características de la fracción obtenida

Zona de hidrotratamiento	Zona 1 (HDO)	Zona 2 (HDS)	Zona 3 (Hidroisom.)
Catalizador NiMo [at/at.]	NiMoP 0.02	NiMoP 0.4	NiW -
Grado de desoxigenación (%)	100	-	-
Selectividad HDO (% en peso)	96.8	-	-
Rendimientos (% en peso de carga fresca)			
H ₂ S		0.9	0.9
C1+C2		0.2	0.2
C3		1.5	1.5
C4		0.1	0.1
CO + CO ₂		0.3	0.3
H ₂ O		3.5	3..5
Nafta (150° C-)		-	6.0
Querosene + Gasóleo (150° C+)		95.0	89
Consumo de H ₂		1.5	1.5
Características de base de combustible (150° C+ fracción)	1500	8	6
Azufre (ppm en peso)	50	6	6
Nitrógeno (ppm en peso)	19.5	17.5	17.5
Aromáticos Totales (% en peso)	8.0	6.0	.0
Diaromáticos+ (% en peso)	58	63	62
Número cetano motor	+1	+1	-3
TLF (OC)			

Con relación a los resultados descritos en el Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención), se observa lo siguiente:

- una mejora en la producción de base de gasóleo, debido a los mejores rendimientos en peso de base de gasóleo obtenido al promover la ruta de hidrodesoxigenación (HDO).
- mejor calidad de la base de gasóleo producida.
- una mejora considerable en el desempeño de la hidrodesulfuración (HDS), que hace posible producir a una temperatura de 350° C durante la segunda etapa de hidrotratamiento b) de HDS, una base de gasóleo que cumple con las especificaciones para azufre de 10 ppm en peso máx.

Este resultado se puede alcanzar debido a particularmente la alta selectividad del catalizador NiMo de acuerdo con la invención, que tiene una relación atómica Ni/Mo bien definida, utilizada en la primera etapa de hidrotratamiento a) que es muy favorable a la desoxigenación del aceite vegetal de acuerdo con la ruta de hidrodesoxigenación (HDO) (que se acompaña mediante formación de agua) más que de acuerdo con la ruta de descarboxilación (que se acompaña mediante formación de CO y CO₂) con relación al catalizador de NiMo convencional en la primera etapa de hidrotratamiento en el ejemplo comparativo 2. La muy pequeña cantidad de CO y CO₂ formado proporciona evidencia de esta muy buena selectividad para la hidrodesoxigenación (HDO).

REIVINDICACIONES

1. Método de hidrotratamiento en co- procesamiento de cargas de petróleo, en una mezcla con por lo menos una carga obtenida a partir de fuentes renovables, para producir bases combustibles que tiene un contenido de azufre por debajo de 10 ppm, dicho método comprende las siguientes etapas:

a) una primera etapa de hidrotratamiento en la cual dicha carga pasa a través de por lo menos una primer zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador volumétrico o soportado que comprende una fase activa constituida mediante por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, dichos elementos están en la forma de sulfuro y la relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) es estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095,

b) una segunda etapa de hidrotratamiento en la cual se envía directamente el efluente desde la primera etapa de hidrotratamiento, y en la cual dicho efluente pasa a través de por lo menos una segunda zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador de hidrotratamiento.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la temperatura de la corriente que entra en la primera zona catalítica de la primera etapa de hidrotratamiento a), dicha corriente está constituida por la mezcla de la carga obtenida a partir de una fuente renovable y de la carga de petróleo, está comprendida entre 180 y 220° C.

3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el cual la fase activa de dicho catalizador está constituido mediante por lo menos un elemento del grupo VIB, dicho elemento del grupo VIB es molibdeno y por lo menos un elemento del grupo VIII, dicho elemento del grupo VIII es níquel.

4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual la relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) está comprendida entre 0.01 y 0.03.

5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual en el caso cuando el catalizador está en la soportada, el contenido de óxido del elemento del grupo VIB está comprendido entre 1 y 30% en peso en relación con el peso total del catalizador y el contenido de óxido del elemento del grupo VIII es estrictamente mayor de 0% y menor de 1.5% en peso de óxido en relación con el peso total del catalizador.

6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual la primera etapa de hidrotratamiento a) es una etapa de hidrogenación de las insaturaciones de las cadenas de ácido graso de los triglicéridos e hidrodeshidrogenación de la carga.

7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la primera etapa de hidrotratamiento a) opera a una temperatura comprendida entre 120 a 450° C, a una presión total comprendida entre 1 y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0.1 y 10 h⁻¹ y en una relación de hidrógeno/ carga como volumen de hidrógeno, medida bajo

condiciones de temperatura y de presión normales, por volumen de carga líquida generalmente comprendida entre 50 NI/l y 3000 NI/l.

5 **8.** Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual la selectividad para hidrodesoxigenación (HDO) de la primera etapa de hidrotratamiento a) mayor de 95%.

10 **9.** Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual el efluente de la primera etapa de hidrotratamiento a) se envía directamente, sin una etapa de destilación estabilizadora intermedia, a la segunda etapa de hidrotratamiento b).

15 **10.** Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual la temperatura del efluente que lleva la primera etapa de hidrotratamiento a) está por encima de 300° C.

20 **11.** Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual el catalizador de hidrotratamiento utilizado en la segunda etapa de hidrotratamiento b) comprende níquel como elemento del grupo VIII y molibdeno como elemento del grupo VIB y dicho catalizador comprende un contenido de óxido de níquel comprendido entre 0.5 y 10% en peso y un contenido de trióxido de molibdeno comprendido entre 1 y 30% en peso sobre un soporte mineral amorfo alúmina, los porcentajes se expresan en % en peso en relación con el peso total del catalizador.

25

12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el cual el efluente hidrotratado se somete a una etapa de separación de agua y de por lo menos una base de hidrocarburo líquido.

13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en el cual todo el efluente líquido hidrotratado luego se somete a una etapa de hidroisomerización en la presencia de un catalizador de hidroisomerización selectivo.

5

14. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 en el cual las cargas de petróleo se seleccionan del grupo que comprende gasóleos atmosféricos a partir de destilación directa, gasóleos obtenidos a partir de procesos de conversión, y las cargas obtenidas a partir de fuentes renovables se seleccionan de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas cargas, que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres y/o ésteres.

10

15. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 en el cual la mezcla de carga de petróleo convencional y la carga de una fuente renovable está constituida por 60 a 99% en peso de carga de petróleo convencional y 1 a 40% en peso de carga de una fuente renovable.

15

20

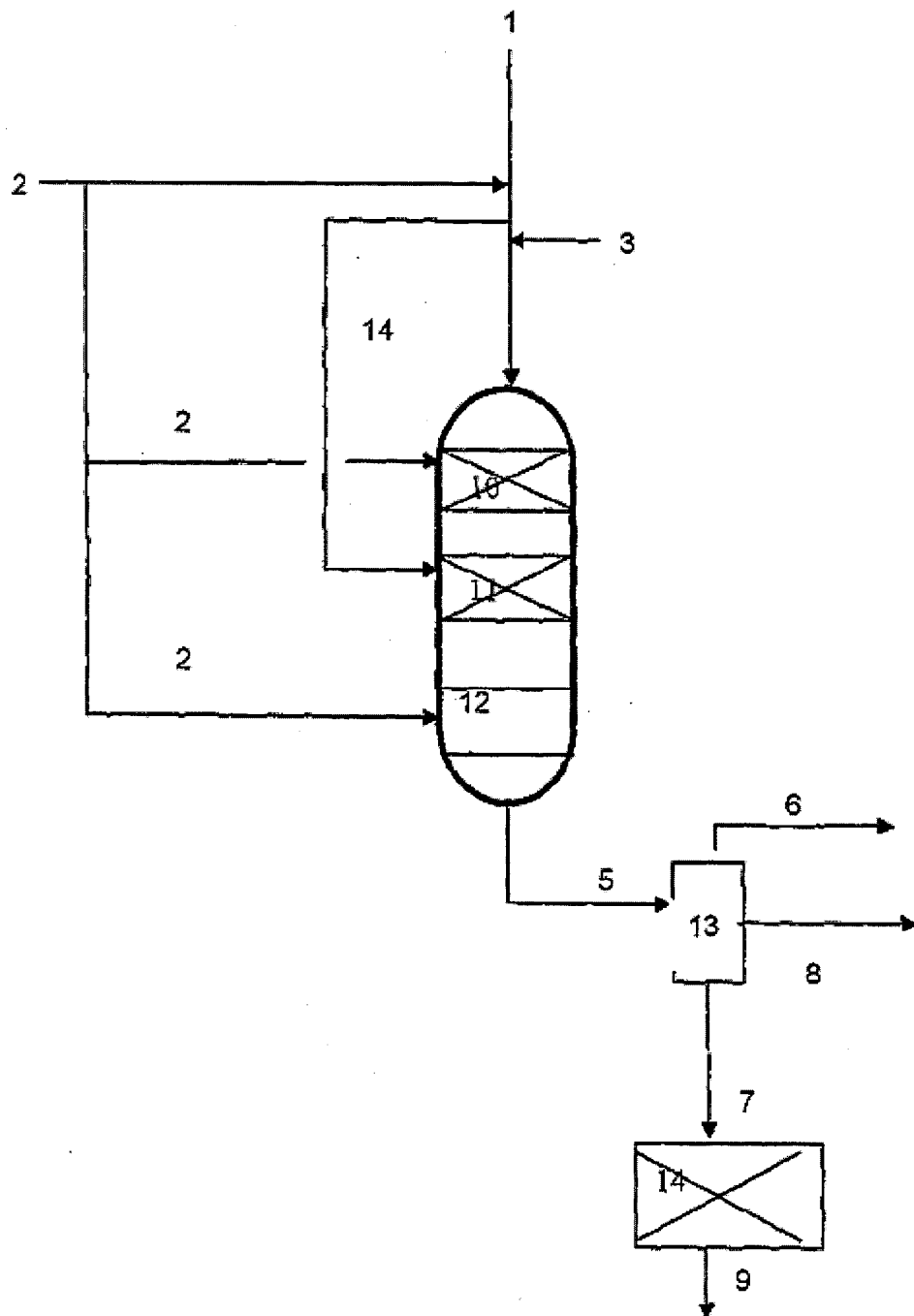
Inventores: Nathalie Dupassieux, Antoine Daudin, Thierry Chapus

Resumen

La invención se relaciona con un método de hidrotratamiento en co-procesamiento de cargas de petróleo, en una mezcla con por lo menos una carga obtenida a partir de fuentes renovables, para producir bases combustibles (querosene y/o gasóleo) que tiene un contenido de azufre por debajo de 10 ppm, dicho método comprende las siguientes etapas:

- a) una primera etapa de hidrotratamiento en la cual dicha carga pasa a través de por lo menos una primer zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador volumétrico o soportado que comprende una fase activa constituida mediante por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, dichos elementos están en la forma de sulfuro y la relación atómica del metal del grupo VIII (o metales) con el metal del grupo VIB (o metales) es estrictamente mayor de 0 y menor de 0.095,
- b) una segunda etapa de hidrotratamiento en la cual se envía directamente el efluente desde la primera etapa de hidrotratamiento, y en la cual dicho efluente pasa a través de por lo menos una segunda zona de catalizador de lecho fijo que comprende por lo menos un catalizador de hidrotratamiento.

Figura 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/000543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/88 C10G45/08 C10G65/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 910 483 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 June 2008 (2008-06-27) page 5, line 24 - page 6, line 15; claims; examples -----	1-15
X	FR 2 917 423 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 19 December 2008 (2008-12-19) claims; examples -----	1-15
X	US 2009/158637 A1 (MCCALL MICHAEL J [US] ET AL) 25 June 2009 (2009-06-25) claims; examples -----	1-15
X	US 2004/230085 A1 (JAKKULA JUHA [FI] ET AL) 18 November 2004 (2004-11-18) claims; examples ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2011

Date of mailing of the international search report

14/02/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schoofs, Bart

86

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/000543

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 741 768 A1 (NESTE OIL OYJ [FI]) 10 January 2007 (2007-01-10) claims; examples -----	1-15
X,P	EP 2 138 553 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 December 2009 (2009-12-30) claims; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/000543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2910483	A1	27-06-2008	AR 064632 A1 15-04-2009
		CN 101568622 A 28-10-2009	
		EP 2106428 A2 07-10-2009	
		WO 2008081101 A2 10-07-2008	
		US 2008161615 A1 03-07-2008	
FR 2917423	A1	19-12-2008	CA 2689990 A1 08-01-2009
		CN 101679875 A 24-03-2010	
		EP 2167614 A2 31-03-2010	
		WO 2009004180 A2 08-01-2009	
		JP 2010529981 T 02-09-2010	
		KR 20100040719 A 20-04-2010	
		US 2010292518 A1 18-11-2010	
US 2009158637	A1	25-06-2009	NONE
US 2004230085	A1	18-11-2004	NONE
EP 1741768	A1	10-01-2007	BR PI0612723 A2 30-11-2010
		CN 101287812 A 15-10-2008	
		ZA 2008000059 A 31-12-2008	
EP 2138553	A1	30-12-2009	BR PI0902184 A2 13-04-2010
		FR 2932812 A1 25-12-2009	
		JP 2010047745 A 04-03-2010	
		SG 158050 A1 29-01-2010	
		US 2009326290 A1 31-12-2009	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000543

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01J23/88 C10G45/08 C10G65/04

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B01J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 910 483 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) page 5, ligne 24 - page 6, ligne 15; revendications; exemples	1-15
X	FR 2 917 423 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 19 décembre 2008 (2008-12-19) revendications; exemples	1-15
X	US 2009/158637 A1 (MCCALL MICHAEL J [US] ET AL) 25 juin 2009 (2009-06-25) revendications; exemples	1-15
X	US 2004/230085 A1 (JAKKULA JUHA [FI] ET AL) 18 novembre 2004 (2004-11-18) revendications; exemples	1-15
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 février 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/02/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schoofs, Bart

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/000543

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 741 768 A1 (NESTE OIL OYJ [FI]) 10 janvier 2007 (2007-01-10) revendications; exemples -----	1-15
X,P	EP 2 138 553 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 décembre 2009 (2009-12-30) revendications; exemples -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000543

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2910483	A1	27-06-2008	AR 064632 A1	15-04-2009
			CN 101568622 A	28-10-2009
			EP 2106428 A2	07-10-2009
			WO 2008081101 A2	10-07-2008
			US 2008161615 A1	03-07-2008

FR 2917423	A1	19-12-2008	CA 2689990 A1	08-01-2009
			CN 101679875 A	24-03-2010
			EP 2167614 A2	31-03-2010
			WO 2009004180 A2	08-01-2009
			JP 2010529981 T	02-09-2010
			KR 20100040719 A	20-04-2010
			US 2010292518 A1	18-11-2010

US 2009158637	A1	25-06-2009	AUCUN	

US 2004230085	A1	18-11-2004	AUCUN	

EP 1741768	A1	10-01-2007	BR PI0612723 A2	30-11-2010
			CN 101287812 A	15-10-2008
			ZA 200800059 A	31-12-2008

EP 2138553	A1	30-12-2009	BR PI0902184 A2	13-04-2010
			FR 2932812 A1	25-12-2009
			JP 2010047745 A	04-03-2010
			SG 158050 A1	29-01-2010
			US 2009326290 A1	31-12-2009

Sobra

con

Artes

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0019347

Bogotá D.C., Febrero 27 de 2012 - 07:20:23

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	157716576	24/02/2012	88.600.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-036097- -00000-0000

Fecha: 2012-03-01 10:30:50

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 96

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 95

Cólo: 17934-841-002-0

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

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

Febrero 27 de 2012 - 07:20:48

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

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0019199
		Bogotá D.C., Febrero 27 de 2012 - 07:20:23

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	157716576	24/02/2012	88.600.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
120.000.00		120.000.00		120.000.00
				\$120.000.00
=====				

SON: **CIENTO VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-036097- -00000-0000

Fecha: 2012-03-01 10:30:50 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

Colo: 17934-841-002-0

45

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

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0019174

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Bogotá D.C., Febrero 27 de 2012 - 07:20:23

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	157716576	24/02/2012	88.600.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	0005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	30.000.00
				\$30.000.00
			=====	

SON: **TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-036097- -00000-0000

Fecha: 2012-03-01 10:30:50 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

Q601.17934-841-002-0

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

Febrero 27 de 2012 - 07:20:43



No. 12-036097- -00000-0000

Fecha: 2012-03-01 10:30:50 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96



1000

120 DIR.NUEVASCR
FASENACIONALI

95

PATENTE 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 ☐