

SUPERINTENDENCIA DE IN



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-171900- -00000-0000

Fecha: 2012-10-01 16:28:22

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 34

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS

54. TITULO _____

DE LA REFINERÍA

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____

INTEVEP, S.A.

DOMICILIO _____

CARACAS, VENEZUELA

74. APODERADO _____

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. SANTAFE DE BOGOTÀ, D.C. _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-171900- -00000-0000

Fecha: 2012-10-01 16:28:22
Tra. 11 PATENTE I/II
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 34

icación

AS. 122.182

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL –PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/GB2011/050422	Fecha 03.03.2011
Publicación Internacional No.		WO 2011/107802	Fecha 09.09.2011
3	TÍTULO DE LA INVENCION (200 caracteres o espacios máximos)		
MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS DE LA REFINERÍA			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
1. INTEVEP, S.A.			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN Apartado 76343, 1070A		No. TELÉFONO	
CIUDAD Caracas		CORREO ELECTRÓNICO	
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O VE	
PAÍS DE RESIDENCIA VE		LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
1. GRIMLEY		Matthew Stephen	GB
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
2.			
3.			
4.			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
1. GB		Brigg	45 Bigby Road, Lincolnshire, DN20 8HP
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
2.			
3.			
4.			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja de información complementaria.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
CADENA SARMIENTO		JUAN PABLO	C.C. 80.410.337 T.P. 57492
DIRECCIÓN Calle 70A 4 41		No. TELÉFONO 7442200	
CIUDAD Bogotá, D.C.		CORREO ELECTRÓNICO	
PAÍS CO		No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
1. GB		GB	1003578.0
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
2.			2010.03.04
3.			

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 12-81263, 12-56072	Fecha: 04.09.2012
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)		
			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
☒ Descripción N° de folios: 5-16 ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 24 ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 23-25 ☒ Resumen. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. ☐ Arte final 12 x 12. ☐ Anexo formato digital.		☒ Poderes, si fuera el caso. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar: ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)
 (19) World Intellectual Property Organization
 International Bureau
 (43) International Publication Date
 9 September 2011 (09.09.2011)
 (10) International Publication Number
WO 2011/107802 A3



- (51) International Patent Classification:
 C22B 7/00 (2006.01) C22B 23/02 (2006.01)
 C22B 23/00 (2006.01) C22B 34/22 (2006.01)
 C22B 34/34 (2006.01) C22B 3/12 (2006.01)
 C22B 3/44 (2006.01)
- (21) International Application Number:
 PCT/GB2011/050422
- (22) International Filing Date:
 3 March 2011 (03.03.2011)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
 1003578.0 4 March 2010 (04.03.2010) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): GRIMLEY SMITH ASSOCIATES (ENVIRONMENTAL) LTD [GB/GB]; GSA House, Market Place, Brigg, Lincolnshire DN20 8HA (GB).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): GRIMLEY, Matthew Stephen [GB/GB]; 45 Bigby Road, Brigg, Lincolnshire DN20 8HP (GB).
- (74) Agent: LOVEN, Keith James; West Central, Runcorn Road, Lincoln, Lincolnshire LN6 3QP (GB).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): 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.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(88) Date of publication of the international search report:
 27 October 2011

(54) Title: RECOVERY METHOD OF CATALYTIC METALS FROM OIL REFINERY RESIDUES

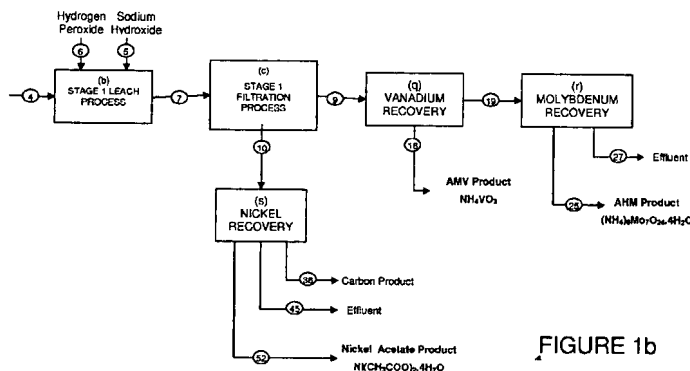


FIGURE 1b

(57) Abstract: A method of recovering vanadium, nickel and molybdenum from heavy crude oil refinery residues comprises pyrolysis and combustion of the residues at temperatures up to 900°C to produce an ash, converting the ash to an aqueous slurry comprising sodium hydroxide as leading agent and hydrogen peroxide as oxidizer, and extracting vanadium, nickel and molybdenum salts and oxides from the slurry. Extraction processes for the metals are disclosed.

WO 2011/107802 A3

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/GB2011/050422

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

DEHNS
St Bride's House
10 Sallsbury Square
London EC4Y 8JD
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 31 May 2012 (31.05.2012)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 439.112104	
International application No. PCT/GB2011/050422	International filing date (day/month/year) 03 March 2011 (03.03.2011)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address GRIMLEY SMITH ASSOCIATES (ENVIRONMENTAL) LTD GSA House Market Place Brigg Lincolnshire DN20 8HA United Kingdom	State of Nationality GB	State of Residence GB
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address INTEVEP, S.A. Apartado 76343 Caracas 1070A Venezuela	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☐ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Laskowski Marek e-mail pt04.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 04
---	---

Facsimile No. +41 22 338 89 95

Form PCT/IB/306 (January 2009)

I/SM6FRUV7NGHAGO

MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS DE LA REFINERÍA

Campo de la invención

Esta invención está dirigida a un método para recuperar metales a partir de residuos de la refinería tales como, por ejemplo, residuos generados a través de la aplicación de nuevas tecnologías de tipo suspensión catalítica para el hidrocrackeo profundo de residuos de vacío de crudos pesados.

Antecedentes de la invención

La calidad media del petróleo bruto producido en el mundo se está convirtiendo en más pesada (mayor densidad/enriquecido en más carbono) y en más ácida (mayor contenido en azufre), dado que se están agotando los campos petrolíferos de crudo dulce ligero. Crudos pesados-ácidos contienen elevadas concentraciones de metales tales como vanadio y níquel. La concentración de metales en el petróleo bruto puede variar desde unas pocas ppm hasta 1.000 ppm; la relación de vanadio a níquel es típicamente 6:1.

Se requieren procesos de conversión profunda (p. ej. coquización, flexicoquización, viscorreducción, gasificación, etc.) y procesos de separación de azufre para disgregar los productos pesados formando productos más ligeros. Cuanto más pesado y ácido sea el petróleo bruto, tanto más extensos y costosos serán los procesos de craqueo y de separación de azufre.

El contenido en metales de los residuos de la refinería del petróleo es una preocupación medioambiental creciente. El vanadio es un mutágeno conocido, y el níquel es un carcinógeno conocido; la liberación de estos metales al medio ambiente está siendo vigilada estrechamente de forma creciente y controlada por Agencias Medioambientales por todo el mundo.

Las vías de eliminación existentes de residuos de la refinería con elevados contenidos en azufre y metales se encuentran bajo una presión creciente, ya que el riesgo medioambiental para la separación de metales a partir del tratamiento de las corrientes de desechos, p. ej., procedentes de los gases de combustión después de la generación de energía, hacen el tratamiento inviable. Otras vías de eliminación tales como vertederos se están también volviendo más limitadas en

disponibilidad y con unos costes crecientes.

Los catalizadores han sido utilizados ampliamente durante muchos años en las industrias de refinado y de procesamiento químico. Catalizadores de hidroprocesamiento, incluidos catalizadores de hidrotratamiento y de hidrocrackeo, se emplean ahora ampliamente en instalaciones por todo el mundo. Estos catalizadores de hidroprocesamiento producen típicamente rendimientos incrementados, tiempos de reacción más cortos y propiedades del producto mejoradas cuando se comparan con procesos térmicos anteriores (no catalíticos) para convertir petróleos brutos en productos refinados.

Catalizadores de hidroprocesamiento típicamente empleados hoy en día en la aplicación comercial se clasifican como catalizadores “sobre soporte”. Estos soportes de catalizadores, que generalmente son tamices moleculares tales como SAPOs (silicoaluminofosfatos) o zeolitas, están a menudo compuestos por materiales tales como sílice, alúmina, zirconio, arcilla, o algún híbrido de éstos. Un material más costoso, que imparte gran cantidad de la actividad catalítica real, está impregnado sobre el soporte. Estos materiales catalíticos incluyen típicamente metales tales como níquel, molibdeno y cobalto. En algunos casos, se puede utilizar platino, paladio y wolframio.

Recientemente, ha surgido una nueva generación de catalizadores de hidroprocesamiento. Estos catalizadores no requieren un material de soporte. En su lugar, el catalizador está constituido por partículas de catalizador no soportadas, del tamaño de la micra, tales como sulfuro de molibdeno o sulfuro de níquel. Estos catalizadores, debido a factores tales como superficie específica incrementada y otros factores que no se discuten en esta memoria, son muchas veces más activos que los catalizadores sobre soporte tradicionales. El comportamiento se mejora grandemente durante las operaciones de conversión cuando se compara con catalizadores sobre soporte tradicionales. Un sector en el que actualmente se están empleando estos catalizadores no soportados y muy activos es el hidrocrackeo de residuos en vacío. En el proceso de ser utilizados en el servicio de hidrocrackeo de residuos, estos catalizadores no soportados padecen a menudo de una deposición de una gran cantidad de metales (específicamente vanadio) y coque, lo cual aumenta la necesidad de un catalizador de reconstitución de nueva aportación.

Un inconveniente tanto de los catalizadores sobre soporte como no soportados es su coste. Típicamente, los costes de sustitución por un catalizador

de metal noble costoso puede ser una partida de coste operativo principal en una refinería o planta química. Así, ha surgido un mercado para rescatar catalizadores agotados y, específicamente, catalizadores de hidroprocesamiento agotados, de modo que se puedan reciclar los metales valiosos. El elevado precio actual de diversos metales ha impulsado incluso más a esta necesidad. Varios rescatadores de catalizadores agotados están actualmente negociando en diversos lugares alrededor del mundo. Desgraciadamente, sin embargo, estos rescatadores basados en el tostado (o pirometalúrgico) están diseñados para recuperar metales a partir de catalizadores sobre soporte.

Debido a las elevadas concentraciones de metales, específicamente molibdeno y níquel, utilizadas en esta nueva generación de catalizadores no soportados, se ha identificado la necesidad de un proceso económico para la recuperación de metales de catalizador no soportado. Los autores de la invención han desarrollado un nuevo procedimiento para recuperar estos metales a partir de esta clase de catalizadores no soportados y muy activos, que están compuestos principalmente por MoS_2 o NiS . Este procedimiento permite la recuperación tanto de metales catalíticos, incluidos molibdeno y níquel, como de los metales depositados tales como vanadio y níquel.

En otras patentes se han descrito medios para la recuperación de vanadio, níquel y molibdeno a partir de catalizadores. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.762.812 describe un procedimiento para la recuperación de un catalizador sobre soporte agotado que comprende sulfuro de molibdeno a partir de un hidroproceso para la mejora en calidad de un aceite mineral hidrocarbonáceo que contiene níquel y vanadio. El catalizador se trata adicionalmente para separar molibdeno. El procedimiento recupera preferentemente molibdeno, al tiempo que deja gran cantidad del vanadio en el catalizador.

El documento US 4.544.533 describe un método para la recuperación de metales a partir de un catalizador de hidroprocesamiento sobre soporte agotado. Los metales recuperados pueden ser los obtenidos de petróleos brutos, incluidos hierro, níquel, vanadio y wolframio, así como metales catalíticos tales como molibdeno, cobalto o níquel. El catalizador se tuesta para separar residuos carbonáceos y sulfurosos y luego los metales son lixiviados simultáneamente a partir del catalizador agotado.

El documento US 4.514.369 describe la lixiviación de catalizadores sobre soporte agotados para obtener un líquido que contiene cobalto, níquel, molibdeno

y vanadio. Los metales se extraen, se aíslan y se purifican mediante técnicas de extracción líquido/líquido.

El documento US 4.432.949 describe la lixiviación de metales a partir de un soporte catalítico que ha sido previamente tostado. El vanadio se separa mediante precipitación y el níquel, cobalto y molibdeno se separan luego mediante intercambio de iones en serie.

Sumario de la invención

De acuerdo con la invención se proporciona un método para recuperar vanadio, níquel y molibdeno a partir de residuos de la refinería de aceites pesados, que comprende la pirólisis y combustión de los residuos a temperaturas de hasta 900°C para producir una ceniza, convertir la ceniza en una suspensión acuosa y extraer de la suspensión compuestos de vanadio, níquel y molibdeno, de manera adecuada sales y óxidos.

Otras características de la invención se recogen en las reivindicaciones 2 a 24.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos:

La Figura 1a proporciona una visión amplia del procedimiento de la invención;

la Figura 1b proporciona una vista de las partes de extracción del procedimiento; y

la Figura 2 describe el procedimiento en mayor detalle.

Descripción detallada de la realización ilustrada

El procedimiento de la invención permite la recuperación de metales, específicamente vanadio, molibdeno y níquel, a partir de catalizadores de hidroprocesamiento no soportados, agotados. El procedimiento comprende las etapas de lixiviar metales con hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno, recuperar sales de vanadio y molibdeno mediante precipitación con sulfato de amonio y recuperar hidróxido de níquel a través de una lixiviación ulterior, y

precipitación con óxido de magnesio.

La Figura 1a muestra una visión en síntesis del procedimiento de la presente invención. El residuo del proceso de la refinería es alimentado directamente del proceso de la refinería a un proceso de oxidación térmica. El proceso de oxidación térmica separa cualesquiera compuestos orgánicos residuales y aumenta la concentración de los metales en la ceniza resultante mediante combustión de una proporción del carbono. Del proceso de oxidación térmica se puede recuperar vapor de agua.

El proceso de oxidación térmica genera una alimentación adecuada para la recuperación de metales. Es preferible tener la concentración más elevada posible de metales en la alimentación a la planta de recuperación de metales. La concentración de metales en la alimentación tendrá un impacto sobre la escala del equipo del proceso requerido para la planta de recuperación de metales. Cuanto menor sea la concentración, tanto mayor será el equipo de procesamiento del extremo frontal y mayor la inversión de capital.

La ceniza procedente del proceso de oxidación térmica es alimentada a un tanque de mezcladura en donde se mezcla con agua para formar una suspensión. Después, la suspensión se bombea a un sistema de lixiviación (b) (Figura 1b) en donde el vanadio y molibdeno son lixiviados en solución utilizando una disolución alcalina de hidróxido de sodio. Se mantiene un entorno oxidante mediante la adición de peróxido de hidrógeno. El molibdeno y vanadio se lixivian en forma de sales de sodio solubles.

Después, la suspensión se filtra en un proceso de filtración (c) y el sobrenadante se hace pasar a una serie de tanques de precipitación (q) y (r) para la precipitación selectiva del vanadio y molibdeno en forma de sales de amonio sólidas, metavanadato de amonio (AMV) y tetramolibdato de amonio (ATM).

El ATM se convierte en heptamolibdato de amonio (AHM) para su reutilización como un catalizador en los procesos de aguas arriba.

El AMV se convierte en pentóxido de vanadio mediante tostado a baja temperatura. El tostado disgrega la sal amonio en amoníaco y V_2O_5 . El amoníaco se recupera en un depurador de ácido sulfúrico y se reutiliza en los procesos de precipitación.

Los sólidos insolubles recuperados de la primera etapa de filtración (c) se hacen pasar a un segundo sistema de lixiviación (s) en donde el níquel es lixiviado en solución utilizando ácido sulfúrico.

La suspensión, una mezcla de material carbonáceo insoluble y sulfato de níquel soluble, se filtra luego y el sobrenadante se hace pasar a un sistema de precipitación para la precipitación del níquel en forma de hidróxido de níquel sólido. Después, el hidróxido de níquel se disuelve en una disolución de ácido acético para formar una disolución concentrada de acetato de níquel. La disolución concentrada de acetato de níquel se hace pasar a una unidad de cristalización para la recuperación de cristales de acetato de níquel sólido para su reutilización en el proceso de aguas arriba.

Los sólidos recuperados de la segunda etapa de lixiviación serán una mezcla de cenizas desmetalizada, no tóxica, no peligrosa, y cualquier carbono residual.

Los efluentes del proceso, en los casos en los que sea práctico, serán reutilizados en el proceso. Otros efluentes serán tratados en el lugar para eliminar cualquier impacto medioambiental negativo antes de la eliminación.

Tanto el vanadio como el molibdeno se separan en la presente invención utilizando técnicas de precipitación. Se utiliza una elevada relación sólido/líquido en la etapa de lixiviación para obtener elevadas concentraciones de metales en el sobrenadante resultante. Esto permite la precipitación directa sin el uso de extracción mediante disolventes orgánicos costosos.

Tratamiento de la alimentación antes de la extracción con metales

El procedimiento utiliza una secuencia de procesos hidrometalúrgicos para recuperar molibdeno, vanadio y níquel a partir de los residuos del hidrocrackeo catalítico de residuos VR de aceites pesados, dejando un producto de carbono residual con un bajo contenido en metales. El vanadio se recupera en forma de metavanadato de amonio (AMV), el molibdeno en forma de heptamolibdato de amonio tetrahidrato (AHM) y el níquel en forma de acetato de níquel tetrahidrato.

Antes de cualquier proceso de recuperación de los metales, es necesario convertir el producto de los residuos de la refinería de aceite pesado en una forma a partir de la cual se puedan recuperar los metales. Para este fin, el residuo del proceso de conversión profunda de aceites pesados se sometió a una serie de ensayos para identificar regímenes adecuados para concentrar el Mo, Ni y V. Estos ensayos se realizaron para rastrear la sublimación de los metales bajo una gama de tratamientos térmicos a temperaturas que oscilan desde 500°C a

1250°C.

La técnica convencional espera que el Mo comience a sublimar a temperaturas $< 900^{\circ}\text{C}$, pero ensayos piloto han demostrado que este no es el caso en esta instancia. Los ensayos han demostrado que no se producen pérdidas de metales bajo oxidación térmica a temperaturas de hasta 900°C .

Existen otros procesos de pre-tratamiento, pero no se discuten aquí. La oxidación térmica se seleccionó en base a una combinación de inversiones de capital y seguridad técnica. El proceso de oxidación térmica propiamente dicho comprende dos fases, la pirólisis de los residuos del proceso de conversión profunda de aceite pesado para separar los alquitranes, seguido de la combustión del carbón residual para concentrar los metales en las cenizas resultantes. La combustión del carbón se puede llevar a cabo a bajas temperaturas (500°C) durante largos períodos de tiempo (p. ej. 20 horas) o períodos de tiempo más cortos a temperaturas elevadas ($600\text{-}900^{\circ}\text{C}$, > 1 hora). Esta oxidación térmica quemará cualesquiera compuestos orgánicos residuales y (la mayoría) del carbono, sin provocar que los metales se volaticen, y producirá una ceniza libremente fluyente en calidad de alimentación al proceso de extracción de metales.

El uso de la oxidación térmica es un proceso nuevo y atractivo en este caso, ya que proporciona una simple solución de bajo riesgo técnico con bajos costes de desarrollo. Esta opción produce una cantidad importante de calor que puede ser recuperada en una caldera de desechos para producir vapor de agua. Variaciones posibles implican la producción de energía a partir del vapor de agua producido.

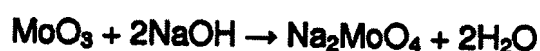
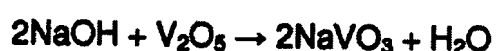
Se anticipa que esta opción de oxidación térmica requerirá la limpieza del gas de combustión en forma de desulfuración y, posiblemente, de separación de NO_x para alcanzar límites de emisiones internacionalmente aceptados.

Lixiviación de vanadio y molibdeno

Haciendo referencia a la Figura 2, la alimentación (tubería 1) es alimentada a la fase 1 del tanque de repulpado (a) para producir una suspensión utilizando agua de nueva aportación (tubería 2, relación de agua a alimentación = 2:1) y mezclando con líquidos regenerados (tubería 3), procedente del tanque de almacenamiento de líquidos regenerados (p).

La alimentación suspendida se transfiere al tanque de lixiviación (b) en donde el vanadio y molibdeno se lixivian en disolución utilizando hidróxido de sodio al 50% en peso (tubería 5) en el tanque de lixiviación, con un exceso de 120% de hidróxido de sodio. Es necesario asegurar que el vanadio y molibdeno se mantengan en sus estados de oxidación más altos y, así, se añade peróxido de hidrógeno (al 50% en peso) (tubería 6). La cantidad de peróxido de hidrógeno requerida se determinará caso por caso dependiendo de la caracterización del material de alimentación específico.

El proceso de lixiviación hace reaccionar iones vanadio y molibdeno con hidróxido de sodio para formar metavanadato de sodio soluble y molibdato de sodio. El níquel permanecerá en una forma insoluble. El rendimiento de vanadio y molibdeno en solución será > 95%. Las reacciones entre hidróxido de sodio, pentóxido de vanadio y óxido de molibdeno para producir sales de sodio solubles se muestran a continuación:



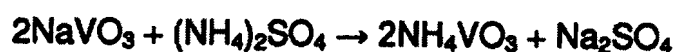
Estas reacciones se producen a diversas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de 50°C hasta aproximadamente 90°C, lo más preferiblemente en el intervalo de 60°C hasta aproximadamente 70°C. La lixiviación se produce en condiciones alcalinas con un intervalo de pH de 7 hasta aproximadamente 13, lo más preferiblemente de aproximadamente 8 hasta 8,5.

La suspensión del proceso de lixiviación (tubería 7) se hace pasar a la fase 1 de filtro de lixiviación (c) para separar el sobrenadante rico en metales de los sólidos insolubles. El agua de lavado (tubería 8) se alimenta a la fase 1 del filtro de lixiviación (c) en la relación de 1:1 a sólidos secos (carbón, cenizas y níquel) para separar los metales atrapados de la torta de filtración. Tanto los sólidos como el agua de lavado son transferidos a través de la tubería 10 hasta la fase 2 del tanque de repulpado (i) en la sección de extracción de níquel. El sobrenadante (tubería 9, rico en vanadio y molibdeno) será bombeado al tanque de precipitación de AMV (d).

Precipitación de vanadio

El vanadio se precipita en forma de AMV ajustando el pH hasta 7,9-8,2, calentando hasta 50°C y añadiendo iones amonio. Los iones amonio se

introducen añadiendo cristales de sulfato de amonio sólido (tubería 13) en un exceso del 10% para asegurar que precipite la proporción máxima del vanadio. Una vez que se cumplan las condiciones de precipitación y se añade el sulfato de amonio, los líquidos del proceso se enfrían con agua bruscamente enfriada hasta 10°C. Este enfriamiento aumenta los rendimientos y reduce drásticamente el tiempo de permanencia. La reacción de precipitación se muestra a continuación:



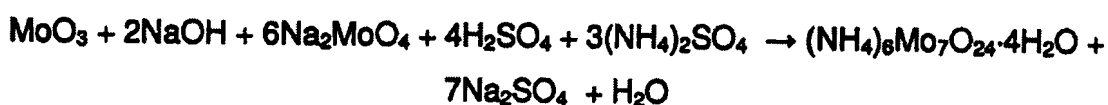
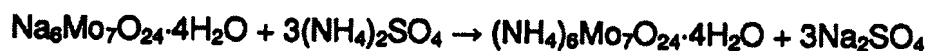
Esta reacción se produce a diversas temperaturas, pero preferiblemente en el intervalo de 50°C a 5°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 5°C y, lo más preferiblemente, en el intervalo desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 5°C. Valores del pH del proceso oscilan desde aproximadamente 8,5 hasta aproximadamente 7,3, más preferiblemente desde aproximadamente 8,2 hasta aproximadamente 7,5 y, lo más preferiblemente, a 7,9.

Tras completarse la reacción de precipitación, el AMV sólido en la tubería 16 es recuperado en el filtro de AMV (e). El producto de AMV se lava con agua limpia fría (tubería 17) en una relación en p/p de 1:1 a los sólidos recogidos para separar de la torta el filtrado atrapado. La tubería 18 consiste en el producto de AMV y líquidos de lavado del filtro. El sobrenadante (tubería 19, rica en molibdeno) se transfiere al tanque de precipitación (f) de heptamolibdato de amonio tetrahidrato (AHM).

Precipitación de molibdeno

Haciendo referencia a la Figura 2, cuando el trióxido de molibdeno (MoO_3) se disuelve en una disolución alcalina (hidróxido de sodio al 50% en peso, tubería 20), se produce el anión MoO_4^{2-} . A medida que el pH se reduce con ácido sulfúrico al 50% en peso (tubería 21) hasta < 4 , se forma el heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). El molibdeno se puede luego precipitar en forma de heptamolibdato de amonio tetrahidrato (AHM) mediante la adición de iones amonio en forma de sulfato de amonio sólido (tubería 22). Se requiere un exceso del 10% para asegurar que precipite la proporción máxima del molibdeno. El proceso de precipitación depende de la temperatura. El enfriamiento con agua bruscamente enfriada (tubería 12) desde 30°C a 10°C aumentará los rendimientos y reducirá el tiempo de permanencia. Las reacciones de precipitación se muestran

seguidamente:



Estas reacciones se pueden producir a diversas temperaturas, preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 5°C, más preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 5°C y, lo más preferiblemente, en el intervalo desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 5°C. Los valores del pH del proceso oscilan desde aproximadamente 5,3 hasta aproximadamente 7,1, más preferiblemente desde aproximadamente 6,2 hasta aproximadamente 6,7 y, lo más preferiblemente, desde aproximadamente 6,3 hasta aproximadamente 6,5.

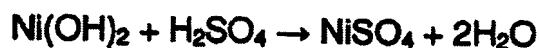
Tras completarse la reacción de precipitación, el AHM sólido (tubería 23) se recupera en el filtro de AHM (g) lavándolo con agua limpia fría (tubería 24) en una relación 1:1 para separar de la torta el filtrado atrapado. La tubería 25 consiste en el producto de AHM y los líquidos de lavado del filtro. El sobrenadante (tubería 26) se almacena en un tanque de retención y desde allí se transfiere a la fase 1 de unidad de intercambio de iones (h) para la separación de metales traza. El efluente resultante contendrá concentraciones de metales individuales de < 2 ppm (tubería 27).

Extracción de níquel

El carbono y níquel recuperados de la fase 1 del filtro de lixiviación (c) (tubería 10) se alimentan a la fase 2 del tanque de repulpado (i) y se mezclan con agua de nueva aportación (tubería 31) en una relación de sólido a líquido de 1:2.

La suspensión resultante (tubería 32) procedente de la fase 2 del tanque de repulpado (i) se transfiere al tanque (j) de lixiviación de níquel en donde se lixivia con ácido sulfúrico al 50% en peso (tubería 33a) en un exceso del 110% para asegurar una reacción completa, produciendo sulfato de níquel (tubería 35). El

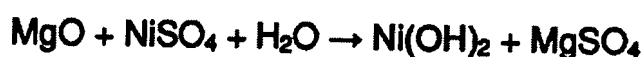
proceso de lixiviación de níquel tiene un rendimiento de > 97%:



Esta reacción puede producirse a diversas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de 20°C hasta 90°C, más preferiblemente en el intervalo desde 50°C hasta 80°C y, lo más preferiblemente, en el intervalo desde 50°C hasta 80°C. Los valores del pH del proceso oscilan desde 1,0 hasta 6,0, lo más preferiblemente desde 2,0 hasta 5,0 y, lo más preferiblemente, desde 3,0 hasta 4,0.

Los productos de la reacción (tubería 35) se filtran a través de la fase 2 del filtro de lixiviación (k) para separar el sobrenadante del producto de carbono insoluble. La torta de filtración se lava (tubería 36) para desprender del carbono trazas de metales atrapados en una relación de 1:1 al carbono insoluble. El sobrenadante (tubería 37) que contiene una solución rica en níquel se transfiere al tanque de precipitación de níquel (l).

El níquel se precipita del filtrado en forma de hidróxido de níquel, elevando el pH con óxido de magnesio (tubería 40) en el tanque de precipitación de níquel (l). El proceso de precipitación está controlado en temperatura, el calentamiento con inyección directa de vapor de agua a 35 psia (2,45 kg/m²) (tubería 39) desde 30°C a 60°C, aumentará los rendimientos y reducirá el tiempo de permanencia. La reacción de precipitación se muestra a continuación:



Esta reacción puede producirse a diversas temperaturas, preferiblemente en el intervalo de 20°C hasta 90°C, más preferiblemente en el intervalo desde 50°C hasta 80°C y, lo más preferiblemente, en el intervalo desde 50°C hasta 60°C. Los valores del pH del proceso oscilan desde 7,5 hasta 13,0, lo más preferiblemente desde 7,8 hasta 9,0 y, lo más preferiblemente, desde 8,0 hasta 8,3.

Tras completarse la reacción de precipitación, el hidróxido de níquel sólido (tubería 42) se recupera en el filtro de níquel (m) (tubería 50). El sobrenadante (tubería 44) se transfiere a la fase 2 de la unidad de intercambio de iones (o) para la separación de metales traza hasta < 2 ppm.

El hidróxido de níquel (tubería 50) se transfiere al tanque del sistema de producción de acetato de níquel (n) en donde se disuelve en ácido acético (tubería 49, relación 1:1 a sólidos de níquel seco) y se añade ácido acético al 100% en peso (tubería 51) para producir el producto final acetato de níquel tetrahidrato

(tubería 52). La reacción se muestra a continuación:



Esta reacción se produce a la temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para recuperar vanadio, níquel y molibdeno a partir de residuos de la refinería de aceites brutos pesados, que comprende la pirólisis y combustión de los residuos a temperaturas de hasta 900°C para producir una ceniza, convertir la ceniza en una suspensión acuosa y extraer de la suspensión compuestos de vanadio, níquel y molibdeno.
- 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de combustión se lleva a cabo a una temperatura superior a 600°C.
- 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que comprende la recuperación de vanadio y molibdeno mediante precipitación con iones amonio.
- 4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, que comprende recuperar níquel en forma de hidróxido de níquel mediante lixiviación y precipitación adicionales con óxido de magnesio.
- 5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende:
 - (a) suspender dicha ceniza con agua y regenerar líquido procedente de la etapa (p);
 - (b) tratar dichas cenizas suspendidas con un disolvente acuoso y un oxidante en una zona de lixiviación en condiciones de lixiviación;
 - (c) hacer pasar el efluente de la etapa (b), que comprende líquido y sólidos insolubles a una zona de filtración de la que se recupera material sólido en forma de una torta de filtración;
 - (d) hacer pasar el sobrenadante de la etapa (c), que comprende una fase acuosa y una fase orgánica, a una zona de mezclador-sedimentador, en donde el sobrenadante se ajusta en el pH y precipita metavanadato de amonio;
 - (e) hacer pasar el efluente de la etapa (d) a una zona de filtración para la separación de sólido de metavanadato de amonio;
 - (f) hacer pasar el sobrenadante de la etapa (e) a una zona de mezclador-sedimentador, en donde el sobrenadante se ajusta en el pH y heptamolibdato de amonio tetrahidrato precipitado;
 - (g) hacer pasar el efluente de la etapa (f) a una zona de filtración para la

separación de sólido de heptamolibdato de amonio tetrahidrato;

(h) hacer pasar el sobrenadante de la etapa (g) al sistema de tratamiento del efluente para la separación de trazas de metales y amonio (todas las cuales son hechas recircular a la etapa (p)) antes de la eliminación a través de la descarga de efluente de la refinería;

(i) suspender la torta de filtración de la etapa (c) con agua;

(j) tratar dichos sólidos insolubles suspendidos de la etapa (i) con un agente oxidante en una zona de lixiviación en condiciones de lixiviación;

(k) hacer pasar el efluente de la etapa (j) a una zona de filtración para la separación de contaminantes de coque sólidos;

(l) hacer pasar el sobrenadante de la etapa (k) a una zona de mezclador-sedimentador, en donde la disolución se neutraliza y precipita hidróxido de níquel;

(m) hacer pasar el efluente de la etapa (l) a una zona de filtración para la separación de hidróxido de níquel sólido;

(n) hacer pasar los sólidos insolubles de (m), que comprenden hidróxido de níquel, a una zona de disolución a la que se añade ácido acético bajo condiciones de disolución para obtener acetato de níquel tetrahidrato como producto;

(o) hacer pasar el sobrenadante de la etapa (m) al sistema de tratamiento del efluente para la separación de trazas de metales y amonio (todos los cuales son hechos recircular a (p)) antes de la eliminación a través de la descarga del efluente de la refinería;

(p) hacer recircular el líquido regenerado procedente de la etapa (n) y la etapa (h) a la etapa (a).

6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la zona de lixiviación en la etapa (b) es un tanque con un agitador, el disolvente acuoso comprende hidróxido de sodio, y el oxidante comprende peróxido de hidrógeno.

7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que reacciones de lixiviación en la etapa (b) se producen a una temperatura en el intervalo entre 60°C y 67°C y un pH en el intervalo de 7 a 13.

8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, 6 ó 7, en el que el sobrenadante (rico en vanadio y molibdeno) se separa de los sólidos insolubles (carbono, níquel,

torta de filtración de vanadio residual y molibdeno residual) en la etapa de la zona del filtro de lixiviación (c), y se añade agua de lavado en una relación de 1:1 a la torta de filtración para separar de ella los metales atrapados.

9.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la zona de mezclador-sedimentador en la etapa (d) es un tanque de precipitación, el sobrenadante se ajusta en el pH con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico y metavanadato de amonio (AMV) precipitado mediante la adición de iones amonio procedentes de sulfato de amonio.

10.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que las reacciones de precipitación de AMV en la etapa (d) se producen a una temperatura en el intervalo de 5°C a 10°C y un pH de 7,3 a 8,5.

11.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en el que el sobrenadante (rico en molibdeno y con molibdeno residual) se separa del AMV precipitado en la etapa de filtración de AMV (e), y se añade agua de lavado en una relación de 1:1 a la torta de AMV para separar de ella el filtrado atrapado.

12.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el que la zona de mezclador-sedimentador en la etapa (f) es un tanque de precipitación, el sobrenadante se ajusta en el pH con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico y heptamolibdato de amonio (AHM) precipitado mediante la adición de iones amonio procedentes de sulfato de amonio.

13.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en el que las reacciones de precipitación de AHM en la etapa (g) se producen a una temperatura en el intervalo de 5°C a 50°C y un pH en el intervalo de 5,3 a 7,1.

14.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, en el que el sobrenadante (con molibdeno residual y vanadio residual) se separa del AHM precipitado en una etapa de filtración de AHM (g) y se añade agua de lavado en una relación de 1:1 a torta de filtración de AHM para separar de ella el filtrado atrapado.

15.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, en el que el sistema de tratamiento del efluente en la etapa (h) es una unidad de intercambio de iones en la que como regeneradores se utilizan hidróxido de sodio y ácido sulfúrico, y los límites del efluente se ajustan a 2 ppm.

16.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 15, en el que la torta de filtración en la etapa (l) comprende carbono, níquel, vanadio residual y molibdeno residual.

17.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 16, en el que la zona de lixiviación en la etapa (j) es un tanque con un agitador y el agente oxidante comprende ácido sulfúrico.

18.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 17, en el que las reacciones de lixiviación en la etapa (j) se producen a una temperatura en el intervalo entre 50°C y 60°C, un pH en el intervalo de 2,0 a 3,0 y una eficacia para el níquel > 99%.

19.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 18, en el que el sobrenadante (rico en sulfato de níquel y con vanadio no oxidado y molibdeno no oxidado residuales) se separa del producto de carbono insoluble en la etapa de filtración del lixiviado (k) y se añade agua de lavado en una relación de 1:1 al producto de carbono insoluble para separar de él el filtrado atrapado.

20.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 19, en el que la zona de mezclador-sedimentador en la etapa (l) es un tanque de precipitación de níquel, el sobrenadante (disolución rica en níquel) se ajusta en el pH con hidróxido de sodio y precipita hidróxido de níquel mediante la adición de la suspensión de óxido de magnesio.

21.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 20, en el que reacciones de precipitación de hidróxido de níquel en la etapa (l) se producen a una temperatura en el intervalo de 20°C a 90°C y un pH en el intervalo de 7,5 a 13.

22.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 21, en el que el sobrenadante (con níquel residual, molibdeno residual y vanadio residual) se separa del hidróxido de níquel precipitado en la etapa de filtración (m) y agua de lavado se añade en una relación de 1:1 a la torta de hidróxido de níquel para separar de ella el filtrado atrapado.

23.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 22, en el que la zona de disolución es un tanque de re-suspensión de níquel, en el que el agua se encuentra en una relación 1:1 a sólidos de níquel secos y se añade ácido acético para producir el producto final acetato de níquel tetrahidrato a temperatura ambiente y un intervalo de pH entre 4,0 y 4,5.

24.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 23, en el que el sistema de tratamiento del efluente en la etapa (o) es una unidad de intercambio de iones en la que el hidróxido de sodio y ácido sulfúrico se utilizan en calidad de regeneradores, y los límites de efluentes se establecen a 2 ppm.

RESUMEN
MÉTODO PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS
DE LA REFINERÍA

Un método para recuperar vanadio, níquel y molibdeno a partir de residuos de la refinería de aceite bruto pesado comprende la pirólisis y combustión de los residuos a temperaturas de hasta 900°C para producir una ceniza, convertir la ceniza en una suspensión acuosa, y extraer de la suspensión sales y óxidos de vanadio, níquel y molibdeno. Se describen procesos de extracción para los metales.

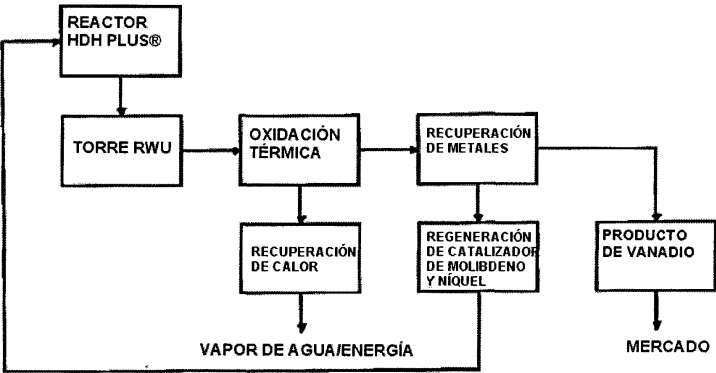
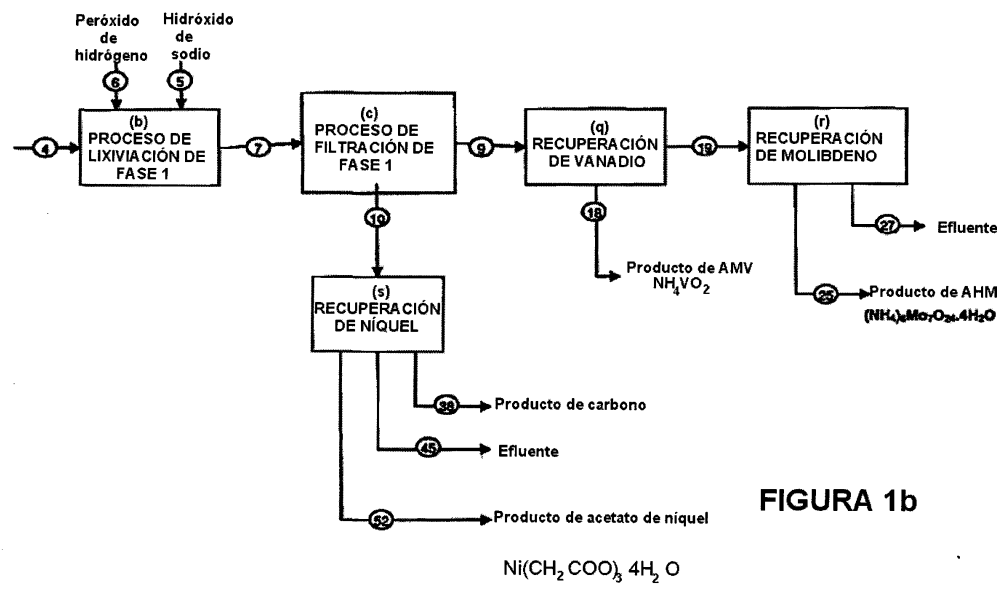


FIGURA 1a

23



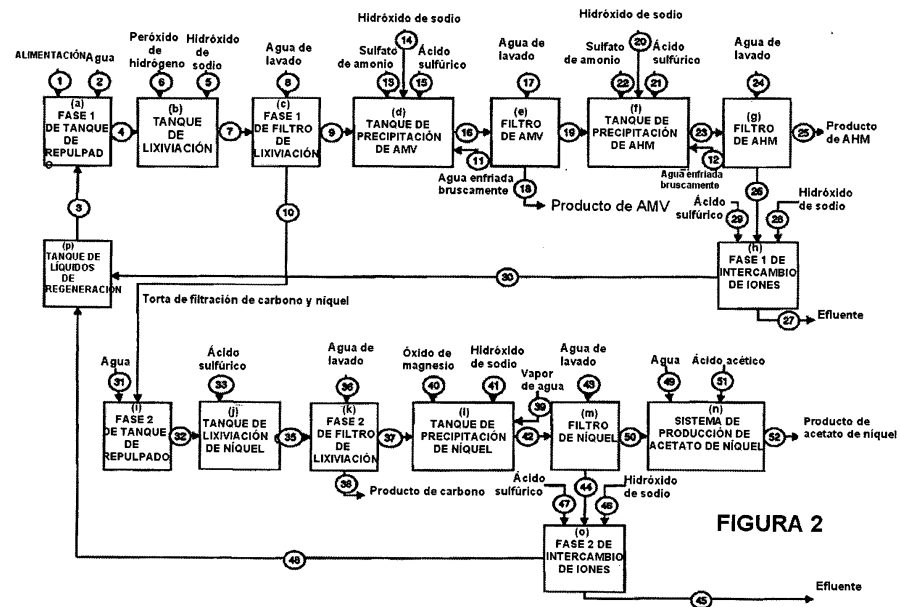


FIGURA 2

Pedro M...


Carlos Enrique Flores
Abogado
I.P.S.A. N° 32.550



Ciento noventa y dos
81 (196)

NOTARIA PÚBLICA DEL MUNICIPIO
GUACAIPURO DEL ESTADO MIRANDA
RECIBIDO EL 10-03-2005
PLANILLA N° 129605
VALIDO PARA EL DIA 10-03-2005

Yo, **BLANCA MATILDE NAVARRO LAGUNA**, venezolana, abogada en ejercicio, mayor de edad, domiciliada en Caracas, titular de la Cédula de Identidad N° 3.829.465, inscrita en el Instituto de Previsión Social del Abogado, bajo el N° 27.979, actuando en este acto en mi carácter de Apoderada Especial de **INTEVEP, S.A.**, Sociedad Mercantil domiciliada en Caracas, debidamente inscrita en el Registro Mercantil Primero de la Circunscripción Judicial del Distrito Federal y Estado Miranda, el treinta y uno (31) de mayo de 1979, bajo el N° 15, Tomo 65-A Segundo, reformada su Acta Constitutiva-Estatutos en diversas oportunidades, siendo su última reforma parcial la inscrita en el Registro Mercantil Segundo de la citada Circunscripción Judicial, el día 17 de Agosto de 1999, bajo el N° 17, Tomo 227-A Sgdo. y, finalmente, refundido en un solo texto dicho documento Constitutivo-Estatutos, según consta de documento inscrito ante la citada oficina de Registro, el día cinco (5) de junio de dos mil (2000), bajo el N° 72, Tomo 128-A Sgdo., inscrita en el Registro de Información Fiscal N° J-00110848-3, en ejercicio de la facultad que me confiere la Cláusula Veintinueve (27), del documento Constitutivo-Estatutos de la Compañía, debidamente autorizada para este acto, según consta en documento poder, debidamente autenticado por ante la Notaría Pública del Municipio Guacaipuro del Estado Miranda, el día 18 de marzo de 2003, bajo el N° 92, Tomo 27, de los Libros de Autenticaciones llevados por esa Notaría, por medio del presente documento declaro que: Sustituyo parcialmente y, en los términos expresamente descritos en el presente documento, las facultades que me han sido conferidas en los señores JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO y/o CARLOS H. PALACIO EASTMAN y/o HÉCTOR GÓMEZ MEJÍA, todos domiciliados en Bogotá, República de Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas y de policía, en cualquier instancia o recurso administrativos, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y enseñas, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales; así como, sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante

CONSULTORIA
INTEVEP
JUDICIAL

196050

cualquier Juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía; tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación. A este efecto, los faculto para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de los intereses de mi poderdante, con todas las demás facultades legales necesarias. Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en nombre de mi otorgante lo actuado; así como, la facultad de desistir, transigir, comprometer sobre derechos concedidos o en curso de concesión, previa autorización del otorgante. Asimismo, nombro, en representación de **INTEVEP, S.A.** a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO y/o CARLOS H. PALACIO EASTMAN y/o HÉCTOR GÓMEZ MEJÍA**, todos domiciliado(s) en la Carrera 7, N° 16-56, Piso 9, apoderados especiales en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y las previamente establecidas en este documento. Finalmente, revoco la sustitución de poder otorgada por mi a los señores **RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO S.**, según consta de documento autenticado por ante la Notaría Pública del Municipio Guaicaipuro del estado Miranda, el día 28 de marzo de 2003, bajo el N° 49, Tomo 32 de los libros de autenticaciones llevados por esta Notaría, legalizado por ante la Oficina Principal de Registro del estado Miranda, el día 28 de marzo de 2003; posteriormente, presentado por ante el Ministerio de Interior y Justicia, Dirección General de Registros y Notarías, el día 1 de abril de 2003 y luego apostillado de conformidad con el Convenio de La Haya del 5 de octubre de 1961, por ante el Ministerio de Relaciones Exteriores, Dirección General de Relaciones Consulares, el día 4 de abril de 2003, bajo el N° 026972. En Los Teques, a la fecha de su presentación y autenticación.

CONSULTORIA JURÍDICA
INTEVEP



[Handwritten signature]

CIENTO NOVENTA Y SEIS (196)

No. 81, Tomo: 30.

REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
MINISTERIO DEL INTERIOR Y JUSTICIA



NOTARIA PUBLICA DEL MUNICIPIO GUAICAIPURO. ESTADO MIRANDA. Los
Catorce (14) de Mayo De DOS MIL CINCO
(2.005).- 194° y 146° El anterior documento redactado por el Abogado: CARLOS ENRIQUE

FLORES, Inscrito en el impreabogado bajo el N° 32.550, Fue presentado para su Autenticación y Devolución según planilla N° 189632, de fecha: 10-03-2005. Presente (s) su (s) otorgante (s) dijo (eron) ser y llamarse: **BLANCA MATILDE NAVARRO LAGUNA** mayor (es) de edad, domiciliado (s) en: **LOS TEQUES**, de nacionalidad: **VENEZOLANA** de estado civil: **DIVORCIADA** portador (es) de la (s) Cédula(s) de Identidad No. **V-3.829.465**. Leído y confrontado con sus fotocopias, firmado en estas y en el presente original, en presencia del Notario el(los) Otorgante(s) expuso(ieron) "SU CONTENIDO ES CIERTO Y MIA(NUESTRAS) LA(S) FIRMA(S) QUE LO AUTORIZA(N)". El Notario en tal virtud, da



Fe Pública del presente documento y de las copias firmadas en originales que formaran el Tomo Principal y el Tomo Duplicado en presencia de los testigos: **LOURDES PERDOMO** y **JUDITH BRICEÑO**, titulares de las Cédulas de Identidad Nros: **V-8.682.840** y **V-8.870.509** dejándolo inserto bajo el Nro. 81 Tomo: 30 de los libros de Autenticaciones llevados por esta Notaría. El Notario que suscribe hace constar que ha dado cumplimiento al Artículo 78 del Decreto Ley de Registro y del Notariado e informó a las partes del contenido, naturaleza, trascendencia y consecuencias legales de los actos o negocios otorgados en su presencia, los cuales manifestaron su plena conformidad. FUE INUTILIZADOS TIMBRES FISCALES POR BOLIVARES 30.000,00. Igualmente le fue presentado Registro Mercantil de INTEVEP S.A. debidamente en el Registro Mercantil Primero de la Circunscripción Judicial del Distrito Federal y Estado Miranda de fecha: 31 de mayo de 1979, bajo el No: 15 Tomo: 65-A Segundo,



reformada su Acta Constitutiva Estatutos en diversas oportunidades, siendo la ultima reforma parcial la inscrita en el Registro Mercantil Segundo de la citada Circunscripción Judicial en fecha 17 de agosto de 1999, bajo el No. 17, Tomo: 227-A Segundo y finalmente refundido en un solo texto dicho documento Constitutivo Estatutos según consta de documento inscrito ante la citada Oficina de Registro en fecha: 5 de junio de 2000 bajo el No. 72, Tomo: 128-A Sgdo. Representada en este acto por su apoderada Especial

CIENTO NOVENTA Y SIETE (197) VTO.

ciudadana: BLANCA MATILDE NAVARRO LAGUNA según documento poder
autenticado por ante esta misma Notaria en fecha: 18-03-2003, anotado bajo el No. 92,
tomo: 27 La Notaria para este acto se traslado y constituyo en la sede de. INTEVEP
S.A., Estado Miranda, a las 10:30 AM fue autorizada para este acto la
ciudadana: JUDITH BRICEÑO Titular de la cédula de identidad No. 6.870.509
funcionaria de esta Notaria. Conforme al Artículo 29 del Reglamento de Registro y
Notaria Publica

EL NOTARIO PUBLICO



[Signature]
Dra. María del Carmen Escalona Aquino
NOTARIO INTERINO

EL (LOS) OTORGANTE (S)

[Signature]
BLANCA MATILDE NAVARRO LAGUNA

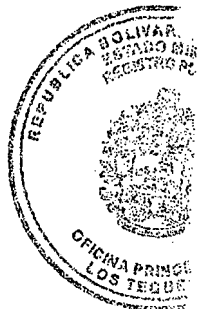
LOS TESTIGOS

[Signature]
[Signature]

Otorgado por:

[Signature]

82.16/3/05
ABOGADO
REVISADO



Nº 013777



REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
MINISTERIO DEL INTERIOR Y JUSTICIA

OFICINA PRINCIPAL DE REGISTRO PUBLICO DEL ESTADO MIRANDA

Los Teques, Diez y Seis (16) de Marzo del año 2005

AÑOS: 194º Y 146º

La Suscrita Registradora Principal del Estado Miranda, CERTIFICA que la firma que legaliza del anterior documento es autentica y la misma que utiliza en todos sus actos Públicos la ciudadana: Dra. MARÍA DEL CARMEN ESCALONA AQUINO. Quien para la fecha de la expedición del anterior documento a los Catorce (14) días del mes de Marzo del año 2005, era Notario Interino del Municipio Guaicaipuro del Estado Miranda. La presente LEGALIZACIÓN se expide sin prejuzgar acerca de ningún otro extremo de fondo ni de forma. - Causó Derechos de Registro y Timbres Fiscales. - El presente documento fue elaborado por Verónica Abache, Funcionaria adscrita a esta oficina, autorizado quien firma conjuntamente conmigo. -

La Registradora Principal

Dra. ROSA MERCEDES CARREÑO ESCOBAR



Verónica Abache
Planilla Nº 22259
Para el día: 18/03/2005.



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 01108679

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 09861861

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



OLIVARIANA
1000
Mil Bolívars

361776

No:

ción:



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 09861785

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 09861862

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



OLIVARIANA
1000
Mil Bolívars

361777

No:

ción:



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 09861863

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



OLIVARIANA
1000
Mil Bolívars

361778

No:

ción:



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 09861864

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



OLIVARIANA
1000
Mil Bolívars

361779

No:

ción:



REPUBLICA BOLIVARIANA
DE VENEZUELA
SENIA

1000
Mil Bolívars

F-02 09861865

Nombre del solicitante:

Número de identificación:

Fecha:

Concepto:



OLIVARIANA
1000
Mil Bolívars

361780

No:

ción:



Redoo. Martin 3
1497 - C

31		31
32		32
33		33
34	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars
35	SENIA	SENIA
36	F-02 09863086	F-02 09863091
37	Nombre del solicitante:	Nombre del solicitante:
38	Número de identificación:	Número de identificación:
39	Fecha:	Fecha:
40	Concepto:	Concepto:
41	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars
42	SENIA	SENIA
43	F-02 09863087	F-02 09863092
44	Nombre del solicitante:	Nombre del solicitante:
45	Número de identificación:	Número de identificación:
46	Fecha:	Fecha:
47	Concepto:	Concepto:
48	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars
49	SENIA	SENIA
50	F-02 09863088	F-02 09863093
51	Nombre del solicitante:	Nombre del solicitante:
52	Número de identificación:	Número de identificación:
53	Fecha:	Fecha:
54	Concepto:	Concepto:
55	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars
56	SENIA	SENIA
57	F-02 09863076	F-02 09863081
58	Nombre del solicitante:	Nombre del solicitante:
59	Número de identificación:	Número de identificación:
60	Fecha:	Fecha:
61	Concepto:	Concepto:
62	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars
63	SENIA	SENIA
64	F-02 09863077	F-02 09863082
	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars	REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA 1000 Mil Bolívars
	SENIA	SENIA
	F-02 09863078	F-02 09863083
	Nombre del solicitante:	Nombre del solicitante:
	Número de identificación:	Número de identificación:
	Fecha:	Fecha:
	Concepto:	Concepto:

U. CARRETE

República Bolivariana de Venezuela



MINISTERIO DEL INTERIOR Y JUSTICIA

Se legaliza la firma que antecede de la ciudadana

ROSA CARREÑO ESCOBAR

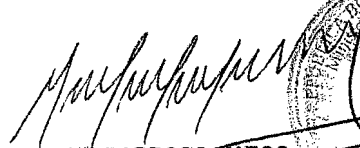
quien es como se titula, **Registradora Principal del Estado Miranda**

Se advierte que la presente legalización no prejuzga acerca de
ningún otro extremo de fondo ni de forma.

Caracas, **22 MAR 2005**

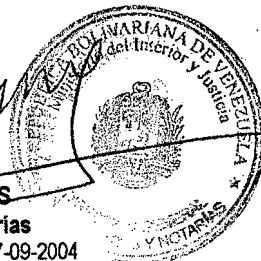
Años 194° y 146°

Por el Ministro,


MARIA CRISTINA BARROSO MATOS

Directora General de Registros y Notarías

Por delegación de firma, según Res. N° 434 del 17-09-2004
publicada en Gaceta Oficial N° 38.025 del 17-09-2004



N° 0001024

0004170



REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
DIRECCION GENERAL DE RELACIONES CONSULARES



APOSTILLE

Convention de La Haye del 5 Octobre 1961

- 1- Pais: VENEZUELA
- El presente documento público :
- 2- Ha sido suscrito por: MARIA CRISTINA BARROSO MATOS
- 3- Actuando en su calidad de: DIRECTOR GENERAL DE REGISTROS Y NOTARIAS
- 4- Llevando el sello/timbre de: MINISTERIO DE INTERIOR Y JUSTICIA

Certificado

- 5- En Caracas: 03/31/2005
- 6- Por el Ministro:
- 7- N°: 0004170
- 8-Sello/Timbre

9- Firma



Rebeca Puig de Escalona
Rebeca Puig de Escalona
Agregado Jurídico
Res. DGRH N°. 175 Del 09/08/01



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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0081263
		Bogotá D.C., Agosto 08 de 2012 - 17:03:39

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A. NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	447734755	08/08/2012	35.011.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	
1	50005-01-01 SOLICITUDES	7 TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUSTRIALES	
			Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
			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. 12-171900- -00000-0000
Fecha: 2012-10-01 16:28:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 34

122182 34

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

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0056072
		Bogotá D.C., Junio 04 de 2012 - 17:15:42

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.	NI 860.047.372
-------------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	452419531	04/06/2012	37.622.600.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
14 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00 420.000.00
			\$420.000.00
			=====

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

Responsable: 
--
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-171900- -00000-0000
Fecha: 2012-10-01 16:28:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 34



No. 12-171900- -00000-0000

Fecha: 2012-10-01 16:28:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 34

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE ☐

☐ 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 ☐