

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116-A-00000-0000

Fecha: 2013-01-09 10:40:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 103

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

10-131116

A

54. TÍTULO

Composición de Catalizador Polimérico Preparada Mediante la Reacción de un Grupo de Enlazamiento con un Catalizador Bis(Poliol) Oxotitanio(IV)

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

Auterra INC

DOMICILIO

Estados Unidos De América

74. APODERADO

Andres Marquez Acosta

22. BOGOTÁ, D.C.,

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116-A-00000-0000

Fecha: 2013-01-09 10:40:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 103

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116-00000-0000

Fecha: 2010-10-22 12:42:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 12 MODELOIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

PCT
 ENTRADA EN FASE NACIONAL

1		SOLICITUD DE :	
☐ Patente de Invención		☒ Patente Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I		☐ Capítulo II	
2 SOLICITANTE	Nombre: AUTERRA, INC.		IDENTIFICACIÓN ☐ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☒ Otro Cuál: CERTIFICATE OF INCORPORATION Número: _____
	Dirección: 10 HERMES ROAD MALTA, NEW YORK, 12020 U.S.A		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS		
	Lugar de Constitución: ESTADOS UNIDOS		
	Teléfono: _____ Fax: _____ e-mail: _____		
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: ANDRÉS MÁRQUEZ ACOSTA		IDENTIFICACIÓN ☒ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cuál: _____ Número: 71.666.347 TP: 156659
	Dirección: CALLE 11 B NR. 41-53 LOMA LALINDE, MEDELLIN, COLOMBIA		
	Teléfono: 4 6040450 Fax: 60404050 e-mail: amarquez@contextointelectual.com		
En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sirvase indicar el número de radicación (del poder): _____			
4 INVENTOR (ES)	Nombre: LITZ, KYLE E.		
	Dirección: 612 Minuteman Lane, Ballston Spa, NY 12020		
	Nacionalidad o Domicilio: _____		
	Nombre: JORDAN, TRACEY M.		
	Dirección: 93 Kardas Road, Valley Falls, NY 12185		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA		
	Nombre: ROSSETTI, MARK N.		
	Dirección: 1475 Carney Road, Castleton, NY 12033		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA		
	Nombre: LOUGHRAN, ANTHONY J.		
Dirección: 1831 Sleepy Hollow Road, Athens, NY 12015			
Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA			
Nombre: VREELAND, JENNIFER L.			
Dirección: 67 Brunswick Road, Troy, NY 12180			
Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA			
5 PCT (86)			
Solicitud Internacional No. PCT/US2008/082095 Fecha: 31 de octubre de 2008			
Publicación Internacional No. WO 2009/120238 A1 Fecha: 1 de octubre de 2009			
6 Título (54) SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME			
7 Clasificación Internacional (51) B01J 21/00			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) No. Solicitud
☐ SI ☐ NO	ESTADOS UNIDOS	26 de marzo de 2008	61/039,619
9 Comprobante de pago No. _____ Fecha: _____			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página			



No. 10-131116-A-00000-0000

Fecha: 2013-01-09 10:40:59 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 103

No. 10-131116-00010-0000

Fecha: 2012-11-30 09:22:20 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra 12 MODELOIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 329 C/OINFORMACION Folios: 101

de radicación

FORMULARIO UNICO DE CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

1 SOLICITUD DE:		
☐ Conversión ☒ División ☐ Fusión		
☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo Utilidad ☐ Registro de Diseño Industrial ☐ Esquemas de Trazado para Circuitos Integrados		
2 SOLICITANTE	Nombre: AUTERRA, INC. Dirección: 10 HERMES ROAD MALTA, NEW YORK, 12020 U.S.A. Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS Lugar de Constitución: ESTADOS UNIDOS Teléfono: Fax: E-mail:	IDENTIFICACIÓN ☐ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☒ Otro Cúal: <u>CERTIFICATE OF INCORPORATION</u> Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: ANDRES MARQUEZ ACOSTA Dirección: CALLE 11B Nro 41-53 LOMA LALINDE, MEDELLIN, COLOMBIA Teléfono: 604 04 50 Fax: 604 04 50 E-mail: amarquez@contextointelectual.com	IDENTIFICACIÓN ☒ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cúal: _____ Número: <u>71.666.347</u> TP <u>156.659</u> En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el numero de radicación (del poder). _____
4 CONVERSIÓN	5 DIVISIÓN	6 FUSIÓN
Expediente No.: _____	Expediente No.: <u>10-131116</u>	Expediente No.: _____
De: _____	No. de divisionales: <u>2</u>	Expediente No.: _____
A: _____		
7 Comprobante de pago No. <u>47695419-2</u> Fecha _____		
8 Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa. ☒ Poderes, si fuere el caso. ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal de la persona jurídica peticionaria, en cuanto no estén inscritas en alguna Cámara de Comercio Colombiana. ☒ Copia de la solicitud divisional.		
9 NOMBRE <u>ANDRES MARQUEZ ACOSTA</u> FIRMA <u>[Firma]</u> C.C. <u>71.666.347</u> TP <u>156.659</u>		
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página		

COMPOSICIÓN DE CATALIZADOR POLIMÉRICO PREPARADA MEDIANTE LA REACCIÓN DE UN GRUPO DE ENLAZAMIENTO CON UN CATALIZADOR BIS(POLIOL)OXOTITANIO(IV)

CAMPO TÉCNICO

La divulgación se refiere generalmente a compuestos catalizadores, procesos catalíticos, y métodos para sintetizar compuestos catalíticos. Específicamente, la divulgación se refiere a reacciones de sulfoxidación, catalizadores para sulfoxidación, métodos de síntesis de catalizadores de sulfoxidación, y sistemas y métodos de reacciones de sulfoxidación catalítica.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Existe actualmente una necesidad mundialmente reconocida para reducir los niveles de azufre en las corrientes de hidrocarburo como los combustibles de gasolina y diesel. La reducción de azufre en dichas corrientes de hidrocarburo puede mejorar sumamente la calidad del aire debido al impacto negativo que tiene el azufre en el rendimiento de los componentes sensibles al azufre tales como los convertidores catalíticos automotrices. La presencia de óxidos de azufre en el escape de motor automotriz puede inhibir y eventualmente envenenar los catalizadores de metal noble en los convertidores catalíticos y la emisión de aquellos óxidos de azufre pueden tener un impacto negativo en el medio ambiente. Las emisiones de los convertidores catalíticos ineficientes o envenenados contienen niveles de muchos otros materiales no deseados, tales como: hidrocarburos sin combustión sin metano, óxidos de nitrógeno, y monóxido de carbono. Dichas emisiones pueden ser fotoconvertidas mediante la luz solar generando ozono a nivel del suelo, conocido además como smog.

Las gasolinas térmicamente procesadas tales como, por ejemplo, gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente (en adelante referidas en forma colectiva como "gasolina desintegrada") contienen, en parte, olefinas, aditivos aromáticos, azufre, y compuestos que contienen azufre. Dado que la mayoría de gasolinas, tales como, gasolinas automotrices, gasolinas para carreras, gasolinas para aviación, gasolinas para botes, y similares contienen mezclas de, por lo menos en parte, gasolina desintegrada, la reducción del azufre en la gasolina desintegrada facilitará inherentemente la reducción de los niveles de azufre en la mayoría de gasolinas, incluyendo: gasolinas automotrices, gasolinas para carreras, gasolinas para aviación, gasolinas para botes, y similares.

Existe un reconocimiento público creciente de que la gasolina con bajo contenido de azufre reduce las emisiones automotrices y mejora la calidad del aire. De este modo, las reglas de la US Environmental Protection Agency (Agencia Estadounidense para la Protección del Medio Ambiente) se han centrado hasta la fecha en el nivel requerido de la reducción, las áreas geográficas que necesitan de gasolina con bajo contenido de azufre, y el marco temporal para la implementación.

Como el problema sobre el impacto de la contaminación automotriz del aire continua, queda claro que se requerirá un esfuerzo adicional para reducir el nivel de azufre en los combustibles automotrices. En el 2008, los estándares de la US Environmental Protection Agency requerirán efectivamente que toda mezcla de gasolina vendida en los Estados Unidos de Norteamérica cumpla un nivel de azufre de 30-ppm.

Además de la necesidad de estar en condiciones de producir combustibles automotrices con bajo contenido de azufre, existe además la necesidad de implementar los sistemas y procesos que tendrán un mínimo efecto en el contenido de olefina de dichos combustibles para mantener el número de octanaje (tanto el número de octanaje de investigación como del motor). Dichos sistemas y procesos serían convenientes puesto que la saturación de las olefinas afecta grandemente el número de octanaje. Dicho efecto adverso en el contenido de la olefina se debe generalmente a las graves condiciones normalmente empleadas, tales como durante la hidrosulfuración, para remover los compuestos tiofénicos (tales como, por ejemplo, tiofenos, benzotiofenos, alquil tiofenos, alquilbenzotiofenos, alquil dibenzotiofenos y similares) que son algunos de los compuestos más difíciles que contiene azufre para remover de la gasolina desintegrada. Además, existe la necesidad de evitar sistemas y procesos en donde las condiciones sean tales que el contenido aromático de la gasolina desintegrada se pierda a través de la saturación. De este modo, existe la necesidad que los sistemas y procesos logren la desulfuración y mantengan el número de octanaje.

Sin embargo, los actuales procesos pueden tener efectos adversos en el contenido de olefina que generalmente se puede deber a las graves condiciones normalmente empleadas, tales como durante la hidrosulfuración, para remover los compuestos tiofénicos (tales como, por ejemplo, tiofenos, benzotiofenos, alquil tiofenos, alquilbenzotiofenos, alquil dibenzotiofenos y similares).

Al remover el azufre de los combustibles de diesel mediante hidrodeshidrosulfuración, el número de cetano es típicamente mejorado; sin embargo existe un gran costo en el consumo de hidrógeno, puesto que el hidrógeno es consumido tanto por las reacciones de hidrodeshidrosulfuración e hidrogenación aromática.

Además de la necesidad de remover el azufre de las gasolinas desintegradas, existe además la necesidad de que la industria del petróleo reduzca el contenido de azufre en los combustibles de diesel. En general, es mucho más difícil remover el azufre del combustible de diesel en comparación con la gasolina. Además, la alta presión y la alta temperatura requeridas por la hidrodesulfuración requieren una costosa infraestructura de equipo de capital y un alto costo operativo para alcanzar los niveles bajos de azufre decretados.

De este modo, existe la necesidad de un sistema y proceso de desulfuración sin un consumo significativo de hidrógeno para proporcionar un proceso más económico para el tratamiento de las gasolinas desintegradas y los combustibles de diesel.

Algunos catalizadores de la técnica anterior incluyen ácidos ásperos, tales como ácido sulfúrico, que son difíciles de separar de la mezcla de reacción y tienen una conversión incompleta demostrada de componentes de reacción deseados. Los catalizadores de metal de transición son típicamente más fáciles de separar de la mezcla de reacción debido a sus propiedades físicas y químicas sustancialmente diferentes. Los catalizadores heterogéneos de estado sólido son particularmente fáciles de separar de las mezclas de reacciones líquidas y gaseosas.

Como resultado de la falta de éxito en proporcionar un proceso exitoso y económicamente factible para la reducción de los niveles de azufre en las gasolinas desintegradas y los combustibles de diesel combinado con el hecho de que los suministros de aceite crudo están desarrollando más acidez (rico en azufre) cada día, es evidente que existe una necesidad de mejores sistemas catalizadores y procesos para la desulfuración de dichas corrientes de hidrocarburo que tengan un mínimo efecto en los niveles de octano mientras se logra altos niveles de remoción de azufre.

De este modo, existe la necesidad de un proceso de desulfuración catalítica que sea económico y eficiente para el tratamiento de corrientes de hidrocarburo que contienen azufre, por ejemplo, crudo y destilados de aceite crudo.

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Un primer aspecto de la divulgación se refiere al método de asulfoxidación que comprende: proporcionar una corriente de hidrocarburo que incluye por lo menos un compuesto de azufre; proporcionar un oxidante; proporcionar un catalizador que comprende un compuesto metálico representado por la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$; y contactar la corriente de hidrocarburo con el oxidante en presencia del catalizador, dando

como resultado la oxidación de por lo menos un compuesto de azufre.

Un segundo aspecto de la divulgación se refiere a una composición catalizadora apolimérica preparada mediante la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV), en donde Q y Q' comprenden cada uno independientemente un isocianato, anhídrido, sulfonil haluro, bencil haluro, haluro de ácido carboxílico, haluro de ácido fosforilo, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OH pendiente del catalizador, y en donde R comprende un grupo de enlazamiento.

Un tercer aspecto de la divulgación se refiere a un reactivo de sulfoxidación catalítico que comprende: un agente/solvente de transferencia de fase; un catalizador que comprende un complejo metálico representado por la fórmula general $M_mOm(OR)_n$ disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase; y un oxidante disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase.

Un cuarto aspecto de la divulgación se refiere a un proceso de sulfoxidación A que comprende las etapas de: proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre; suministrar la corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar un oxidante; suministrar el oxidante a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; mezclar el oxidante con la corriente de fluido de hidrocarburo en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección para producir una mezcla; proporcionar una corriente de fluido prótico polar; proporcionar un catalizador; combinar la mezcla con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la etapa de combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en por lo menos un primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar por lo menos una primera combinación de separador/secador; transferir la corriente de mezcla desde por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección a por lo menos una primera combinación de separador/secador; separar por lo menos una primera corriente del producto de hidrocarburo sustancialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y la corriente de fluido prótico polar húmeda; secar la corriente de fluido prótico polar húmeda en la primera combinación de separador/secador; devolver la corriente de fluido prótico polar seca al primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar por lo menos un segundo reactor; transferir la corriente de hidrocarburo rica en azufre al segundo reactor; calentar la corriente de hidrocarburo rica en azufre en el

segundo reactor, dando como resultado el calentamiento por lo menos una segunda corriente orgánica sustancialmente libre de azufre y una corriente, de coque enriquecido con azufre; proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador; combinar las dos corrientes sustancialmente libres de azufre en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador, y separar la combinación resultante en una corriente de producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las características de la divulgación se establecen en las reivindicaciones que se acompañan. La divulgación misma, sin embargo, será entendida en referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones ilustrativas al leerse en conjunto con los dibujos que se acompañan, en donde:

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de una realización del proceso de sulfoxidación, de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 2 es un diagrama que ilustra las estructuras moleculares típicas de los compuestos organosulfurados encontrados en los productos de petróleo.

La Figura 3 es una representación gráfica de un mecanismo de oxidación convencional anterior.

La Figura 4 es una representación gráfica del mecanismo de sulfoxidación catalizado con ácido de Lewis de la presente divulgación.

La Figura 5 es una representación gráfica de varias reacciones químicas representativas que se pueden presentar en los grupos hidroxilo del catalizador de la presente divulgación.

Las Figuras 6A1-3 son representaciones gráficas del catalizador de la presente divulgación en una superficie de una perla de poliestireno modificado, con tres funcionalidades de enlazador reactivo comercialmente disponibles, que interactúan de una manera para enlazar el catalizador de titanio con la superficie de acuerdo con la presente divulgación;

La Figura 6B es una representación gráfica generalizada de la estructura del catalizador de titanio enlazado en la superficie, como se describe en 6A1-3 en una forma general, en donde el enlazador puede ser cualquier enlazador que experimenta una reacción química con la fracción de hidroxilo del catalizador, de modo que produce una fracción química

conectada con poliestireno.

La Figura 6C es incluso una representación gráfica más general de un catalizador de enlazado con la superficie de la presente divulgación, en donde la superficie puede ser cualquier otra superficie, que tenga un enlazador reactivo químico que también puede reaccionar con la fracción de hidroxilo de una manera similar que las descritas en 6A1-3.

La Figura 6D es incluso una representación gráfica más generalizada de la presente divulgación de un catalizador enlazado con la superficie, en donde la fracción hidroxilo del catalizador de la presente divulgación puede estar conectada de cualquier forma química a una superficie.

La Figura 7 es una representación gráfica de la estructura generalizada de un catalizador polimérico representativo de la presente divulgación, en donde el grupo definido como enlazador puede ser una fracción química que puede reaccionar con las funcionalidades de hidroxilo del catalizador de la presente divulgación, de modo que con esto se forma una estructura de cadena alternativa.

La Figura 8 es una fotografía de un catalizador funcionalizado de isocianato de poliestireno que muestra las especies químicas de titanio reaccionadas en la superficie de las esferas de poliestireno de acuerdo con la presente divulgación.

La Figura 9 es una fotografía de una variante posible del catalizador integrado en el soporte polimérico de acuerdo con la Figura 7.

La Figura 10 es una representación gráfica de un mecanismo de reacción indiscriminado de olefinas que perácidos de acuerdo con los reactivos de sulfoxidación previos.

La Figura 11 es un diagrama de flujo del proceso de una realización alternativa de un proceso de sulfoxidación de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 12 es una ilustración gráfica de los experimentos cinéticos químicos realizados de acuerdo con la presente divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Si bien esta divulgación contiene muchos detalles específicos, deberá entenderse que se pueden hacer varios cambios y modificaciones sin apartarse del ámbito de la tecnología aquí descrita. El ámbito de la tecnología no deberá interpretarse de forma alguna como

limitada al número de componentes constituyentes, la concentración de componentes constituyentes, los materiales de los mismos, las formas de los mismos, la disposición relativa de los mismos, la temperatura empleada, el orden de combinación de los constituyentes de los mismos, etc., y se divulgan simplemente como ejemplos. Las representaciones y esquemas aquí mostrados están destinados para propósitos ilustrativos y de ninguna manera deberán interpretarse como limitantes en el número de componentes constituyentes, la conectividad, las etapas de reacción, los materiales de los mismos, las formas de los mismos, la disposición relativa de los mismos, el orden de las etapas de reacción de los mismos, etc., y se divulgan simplemente como una ayuda para el entendimiento. Los ejemplos aquí descritos se refieren a la remoción de azufre de las corrientes de hidrocarburo y se refieren a los catalizadores apropiados para usar en la desulfuración oxidativa de las corrientes de fluido de aceite crudo, combustibles de diesel, y gasolinas desintegradas (por ejemplo, gasolina térmicamente procesada tal como la gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente). Además, los ejemplos aquí descritos se refieren a métodos para la remoción de compuestos de azufre a partir de corrientes de fluido de gasolina desintegrada y combustibles de diesel empleando catalizadores metálicos.

En general, "sustituido" según se usa aquí se refiere a un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo o heterocicilalquilo, como se define más adelante (por ejemplo, un grupo alquilo) en el que uno o más enlaces con un átomo de hidrógeno allí contenido se remplazan mediante un enlace con átomos sin nitrógeno o sin carbono. Los subgrupos sustituidos incluyen además grupos en los que uno o más enlaces con un(unos) átomo(s) de carbono o hidrógeno se remplazan mediante uno o más enlaces, incluyendo enlaces dobles o triples, con un heteroátomo. De este modo, un grupo sustituido será sustituido con uno o más sustituyentes, salvo que se especifique lo contrario. En algunas realizaciones, un grupo sustituido está sustituido con 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 sustituyentes. Ejemplos de grupos sustituyentes incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br e I); grupos hidroxilos, alcoxi, alquenoxi, heterociciloxi y heterocicilalcoxi; carbonilos (oxo); grupos carboxilos; ésteres; éteres; uretanos; alcoxilaminas; tioles; sulfuros; solfóxidos; sulfonas; sulfonilos; sulfonamidas; aminas; N-óxidos; isocianatos; cianatos; tiocianatos; nitro; nitrilos (es decir, CN); y similares.

Los grupos de anillo sustituido tales como los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclilo y heteroarilo sustituidos incluyen además anillos y sistemas de anillo fusionado en los que un enlace con un átomo de hidrógeno es remplazado con un enlace con un átomo de carbono. Por lo tanto, los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclilo y heteroarill sustituidos también pueden ser sustituidos con grupos alquilo o alquenilo sustituidos o instituidos

como se define más adelante.

Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono o, en ciertas realizaciones, de 1 a 8, 1 a 6, ó 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen además grupos cicloalquilo como se define más adelante. Ejemplos de grupos alquilo de cadena recta incluyen aquellos con 1 a 8 átomos de carbono tales como grupos metilo, etilo, n- propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. Ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen, pero sin limitación, grupos isopropilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, isopentilo, y 2,2-dimetilpropilo. Los grupos alquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los mencionados más adelante.

Los grupos alquenilo incluyen grupos cicloalquilo de cadena recta o ramificada como se define anteriormente, excepto que por lo menos existe un enlace doble entre los dos átomos de carbono. De este modo, los grupos alquenilo tienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono en algunas realizaciones, de 2 a 10 átomos de carbono en otras realizaciones, y de 2 a 8 en otras realizaciones. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación vinilo, allilo, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, ciclohexenilo, ciclopentenilo, ciclohexadienilo, butadienilo, pentadienilo y hexadienilo, entre otros. Los grupos alquenilo sustituidos representativos pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, mono-, di- o tri-sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos cicloalquilo son grupos alquil cíclicos tales como, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo tiene 3 a 8 elementos de anillo, mientras que en otras realizaciones el número de átomos de carbono de anillo fluctúa de 3 a 5, 3 a 6, ó 3 a 7. Los grupos cicloalquilo incluyen además sistemas de anillo mono-, bicíclico y policíclico. Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden estar sustituidos una o más veces con grupos sin hidrógeno y grupos sin carbono como se define anteriormente. Sin embargo, los grupos cicloalquilo sustituidos incluyen además anillos que están sustituidos con grupos alquilo de cadena recta o ramificada como se define anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5- ó 2,6- grupos ciclohexilo disustituidos, que pueden ser sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos cicloalquilalquilo son grupos alquilo como se definen anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo es remplazado con un enlace con un grupo cicloalquilo como se define anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos

cicloalquilalquilo tienen de 4 a 20 átomos de carbono, 4 a 16 átomos de carbono, y típicamente 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en las porciones de alquilo, de cicloalquilo o tanto de alquilo como cicloalquilo del grupo.

Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, di- o tri- sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados más adelante.

Los grupos arilo son hidrocarburos aromático cíclicos que no contiene heteroátomos. Los grupos arilo incluyen sistemas de anillo monocíclico, bicíclico y policíclico. De este modo, los grupos arilo incluyen, pero sin limitación, grupos fenilo, azulenilo, heptalenilo, bifenilenilo, indacenilo, fluorenilo, fenantrenilo, trifenilenilo, pirenilo, naftacenilo, crisenilo, bifenilo, antracenilo, indenilo, indanilo, pentalenilo, y naftilo. En algunas realizaciones, los grupos arilo contienen 6 a 14 átomos de carbono, y en otras de 6 a 12 o incluso, 6 a 10 átomos de carbono en las porciones de anillo de los grupos.

Aunque la frase "grupos arilo" incluye grupos que contienen anillos fusionados, tales como sistemas de anillo aromático-alifático fusionado (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, y similares), no incluye grupos arilo que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo o halo, enlazados con uno de los elementos anillos. Más bien, los grupos tales como toliilo están referidos como grupos arilo sustituidos.

Los grupos arilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más una vez. Por ejemplo, los grupos arilo monosustituidos incluyen, pero sin limitación, grupos 2-, 3-, 4-, 5- ó 6- fenilo o naftilo sustituidos, que pueden estar sustituidos con sustituyentes como los mencionados anteriormente.

Los grupos aralquilo son grupos alquilo como se definen anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo se reemplaza con un enlace con un grupo arilo como se define anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos aralquilo contienen 7 a 20 átomos de carbono, 7 a 14 átomos de carbono o 7 a 10 átomos de carbono. Los grupos aralquilo sustituidos pueden ser sustituidos en las porciones de alquilo, arilo o tanto alquilo como arilo del grupo. Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero sin limitación, grupos bencilo y fenetilo y grupos alquilo (cicloalquilarilo) fusionados tales como 4-etil-indanilo. Los grupos aralquilo sustituidos representativos pueden ser sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los descritos anteriormente.

Los grupos heterocíclicos incluyen compuestos de anillo aromático (también referidos como heteroarilo) y no aromáticos que contienen 3 o más elementos de anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo tal como, pero sin limitación, N, O y S. En algunas realizaciones, los grupos heterocíclicos incluyen 3 a 20 elementos de anillo, mientras que otros grupos de este tipo tienen 3 a 6, 3 a 10, 3 a 12 ó 3 a 15 elementos de anillo. Los grupos heterocíclicos abarcan sistemas de anillo insaturados, parcialmente saturados y saturados, tales como, por ejemplo, grupos imidazolilo, imidazolinilo e imidazolidinilo. Sin embargo, la frase "grupo heterocíclico" no incluye grupos heterocíclicos que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo, oxo o halo, enlazados con uno de los elementos de anillo. Más bien, estos están referidos como "grupos heterocíclicos sustituidos". Los grupos heterocíclicos incluyen, pero sin limitación, grupos aziridinilo, azetidinilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, tiazolidinilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, dioxolilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, pirrolinilo, imidazolilo, imidazolinilo, pirazolilo, pirazolinilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolinilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidropiránilo, tetrahidrotiopiránilo, oxatiano, dioxilo, ditianilo, piranilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, dihidropiridilo, dihidroditiinilo, dihidroditionilo, homopiperazinilo, quinuclidilo, indolilo, indolinilo, isoindolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, indolizinilo, benzotriazolilo, bencimidazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazinilo, benzoditiinilo, benzoxatiinilo, benzotiazinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzo[1,3]dioxolilo, pirazolopiridilo, imidazopiridilo (azabencimidazolilo), triazolopiridilo, isoxazolopiridilo, purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinolizinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, naftiridinilo, pteridinilo, tianaftalenilo, dihidrobenzotiazinilo, dihidrobenzofuranilo, dihidroindolilo, dihidrobenzodioxinilo, tetrahidroindolilo, tetrahidroindazolilo, tetrahidrobencimidazolilo, tetrahidrobenzotriazolilo, tetrahidropirrolopiridilo, tetrahidropirazolopiridilo, tetrahidroimidazopiridilo, tetrahidrotriazolopiridilo, y tetrahidroquinolinilo. Los grupos heterocíclicos sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, grupos piridilo o morfolinilo, que están 2-, 3-, 4-, 5-, ó 6- sustituidos, o disustituidos con varios sustituyentes tales como los mencionados anteriormente e incluidos posteriormente, pero sin limitación, sustituciones de anillo fusionado, por ejemplo, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos son variantes de anillo fusionado del grupo benzotiofenilo mencionados anteriormente, y sus grupos heterocíclicos sustituidos representativos incluso adicionales pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, grupos piridilo o morfolinilo, que son 2-, 3-, 4-, 5-, ó 6- sustituidos o disustituidos tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos heterociclilalquilo son grupos alquilo como se define anteriormente en los que

un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo se remplaza con un enlace con un grupo heterocíclico como se define anteriormente. Los grupos heterociclilalquilo sustituidos pueden ser sustituidos en las porciones de alquilo, el heterociclilo o tanto alquilo como heterociclilo del grupo. Los grupos alquilo heterociclilo representativos incluyen, pero sin limitación, 4-etil-morfolinilo, 4-propilmorfolinilo, furan-2-il metilo, furan-3-il metilo, piridina-3-il metilo, tetrahidrofuran-2-il etilo, e indol-2-il propilo. Los grupos heterociclilalquilo sustituido representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos alcoxi son grupos hidroxilo (-OH) en los que el enlace con el átomo de hidrógeno es remplazado con un átomo de carbono de un grupo alquilo sustituido o insustituido como se define anteriormente. Ejemplos de grupos alcoxi lineales incluyen pero sin limitación metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi y similares. Ejemplos de grupos alcoxi ramificados incluyen pero sin limitación isorpropoxi, secbutoxi, terc-butoxi, isopentoxi, isohexoxi y similares.

Ejemplos de grupos cicloalcoxi incluyen pero sin limitación ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, y similares. Los grupos alcoxi sustituidos representativos pueden ser sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Las realizaciones aquí descritas se refieren a la remoción de azufre de las corrientes de hidrocarburo. Las realizaciones aquí descritas se refieren a catalizadores apropiados para usar en la desulfuración oxidativa de las corrientes de fluido de hidrocarburo de aceite crudo, combustibles de diesel, y gasolinas desintegradas (por ejemplo, gasolina térmicamente procesada tal como gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente) y destilados derivados de las mismas. Las realizaciones aquí descritas se refieren a sistemas y métodos para la remoción de compuestos de azufre de corrientes de fluido de gasolina desintegrada y combustibles de diesel empleando los catalizadores mencionados. Las realizaciones aquí descritas se refieren además a los productos de combustible y lubricantes derivados de las corrientes de fluido de hidrocarburo tratadas con catalizador descritas en la presente divulgación.

Las composiciones catalizadoras aquí descritas pueden comprender complejos metálicos. En algunas realizaciones, el complejo metálico puede estar representado por la fórmula $MmOm(OR)_n$, en donde M es un complejo metálico, tal como, por ejemplo, titanio o cualquier metal, incluyendo, pero sin limitación, renio, tungsteno, u otros metales de transición solos o en combinación que origina la conversión química de las especies de

14

azufre, como se describe aquí. R es un grupo de carbono que tiene por lo menos 3 átomos de carbono, en donde en cada ocurrencia R puede ser individualmente un grupo alquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, o un heterocicilalquilo que contiene por lo menos un grupo OH. Los subíndices m y n pueden ser cada uno independientemente números enteros entre alrededor de 1 y aproximadamente 8. R puede ser sustituido con halógenos tales como F, Cl, Br e I. En algunas realizaciones, el alcóxido metálico comprende bis(glicerol)oxotitanio(IV), en donde M es Ti, m es 1, n es 2, y R es un grupo glicerol. Otros ejemplos de alcóxidos metálicos incluyen bis(etilenglicol)oxotitanio(IV), bis(eritritol)oxotitanio(IV), y bis(sorbitol)oxotitanio(IV).

Los catalizadores aquí descritos pueden usarse solos o en combinación en las reacciones catalizadas aquí descritas en donde el metal M es cualquier metal que origina la conversión química de las especies de azufre, como se describe aquí.

Hay un aspecto aquí que puede comprender un complejo metálico conteniendo polímero. En algunas realizaciones, el complejo metálico conteniendo polímero puede estar representado gráficamente mediante las Figuras 6-9.

En algunas realizaciones, los catalizadores aquí descritos pueden estar contactados con una solución de fluido orgánico (tal como un hidrocarburo) o corriente conteniendo por lo menos un compuesto de azufre, en presencia de un oxidante (agente oxidante), dando como resultado que el catalizador cataliza la oxidación del compuesto de azufre, dando como resultado el compuesto de azufre oxidado que tiene una mayor solubilidad en la solución de catalizador que en el fluido de hidrocarburo. Ejemplos de fluidos orgánicos apropiados incluyen, pero sin limitación, gasolinas (incluyendo las gasolinas desintegradas como se describe anteriormente), combustible de diesel, aceites para reactor, aceites pesados, aceite crudo pesado y agrio, otros productos derivados típicos de los productos de refinería de petróleo e intermedios, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de dichos compuestos de azufre incluyen, pero sin limitación, alquiltios, tioles aromáticos, sulfuros aromáticos, sulfóxidos aromáticos, alquiltiofeno, tiofenos aromáticos, otros compuestos refractarios que contienen azufre, y combinaciones de los mismos.

Los catalizadores aquí descritos pueden ser utilizados en procesos de reacción bifásicos, en donde los compuestos de azufre son por lo menos parcialmente extraídos fuera del fluido orgánico y dentro de la fase acuosa, dando como resultado dejar el fluido de hidrocarburo como esencialmente libre de azufre o a una concentración de azufre

reducida. Ejemplos de agentes/solventes de transferencia de fase apropiados incluyen líquidos próticos polares tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, ácido octenoico, ácido butenoico, ácidos alifáticos de cadena larga, ácidos aromáticos sustituidos con alquilo, similares, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de oxidantes apropiados incluyen, pero sin limitación, O_3 , H_2O_2 , $NaOCl$, O_2 , aire, compuestos de permanganato, óxido nitroso, otros oxidantes apropiados que fácilmente reaccionan con el catalizador para hacer que la reacción de sulfoxidación se presente de acuerdo con la presente divulgación. El oxidante puede ser suministrado en forma de un sólido, un líquido o gas, y combinaciones de los mismos.

La reacción aquí descrita puede realizarse dentro del rango de temperatura desde alrededor de $20^\circ C$ a aproximadamente $90^\circ C$, tal como entre alrededor de $20^\circ C$ y aproximadamente $50^\circ C$. Las temperaturas de reacción mayores pueden acelerar la velocidad de reacción entre el compuesto de azufre y el oxidante. Los esquemas de reacción que usan temperaturas mayores de $90^\circ C$ pueden ser obstaculizados por una descomposición no productiva de algunos oxidantes, tales como peróxidos.

La concentración del catalizador puede estar en el orden de alrededor de 100,00% a 0,00004% por peso con respecto al azufre elemental, tal como desde alrededor de 110,00% a aproximadamente 0,0004% por peso con respecto al peso del azufre elemental. El catalizador puede estar presente en forma homogénea (tal como disuelto en un alcohol luego añadido a la fase prótica polar, por ejemplo) o en forma heterogénea (tal como un sólido, tal como en los casos en donde el catalizador tiene una baja solubilidad en el agente/solvente de transferencia de fase). Los catalizadores sólidos como se describen aquí pueden comprender cualquier forma apropiada que produzca una actividad catalítica eficiente. Por ejemplo, un catalizador puede comprender un complejo, un complejo agrupado, una mezcla de isómeros, un material nano-dimensional, un complejo metálico que contiene un polímero o una mezcla de los mismos. Los materiales nano-dimensionales pueden comprender nanopartículas del catalizador, en donde las nanopartículas pueden ser producidas mediante hidrólisis controlada. Las nanopartículas pueden ser sinterizadas después de la formación. Las nanopartículas así producidas pueden usarse como componentes de soluciones orgánicas, suspensiones y compuestos, y similares.

En algunas realizaciones, un fluido de hidrocarburo que contiene un compuesto de azufre puede ponerse en contacto con un agente/solvente de transferencia que contiene el catalizador, en presencia de un oxidante. El catalizador puede catalizar la oxidación del compuesto de azufre, dando como resultado su conversión en un compuesto que es soluble en el agente/solvente de transferencia, en donde el compuesto de azufre oxidado

puede ser luego extraído y removido del fluido de hidrocarburo. El fluido puede estar en contacto con la solución catalizadora en un proceso continuo o en un proceso por lotes. Por ejemplo, una corriente de hidrocarburo (conteniendo el compuesto de azufre) puede ponerse en contacto con la solución catalizadora en una posición dentro de un reactor de lecho fijo o en una posición para que un reactor de lecho de flujo durante un tiempo de permanencia suficiente permita que suceda la conversión (oxidación) del compuesto de azufre, seguido por la separación de la corriente de hidrocarburo esencialmente libre de azufre de la corriente catalizadora conteniendo ahora azufre. Las dos fases de separación pueden ser luego separadas y los materiales (tales como el catalizador y los solventes) pueden ser reciclados según se necesite.

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de una realización de un proceso de sulfoxidación tal como el descrito anteriormente. La fuente A puede comprender una entrada de corriente de fluido orgánico rico en azufre en el proceso en el punto de mezcla 1, en donde el fluido orgánico puede ser un fluido tal como los descritos anteriormente. La fuente Q puede comprender un oxidante introducido en el sistema en el punto de inyección 10, en donde el oxidante puede comprender los oxidantes descritos anteriormente, en donde el oxidante se mezcla con la corriente de fluido orgánico en el punto de mezcla 1. La fuente Q puede comprender una entrada eléctrica en las realizaciones en donde el oxidante se produce mediante electrólisis.

La mezcla del punto de mezcla 1 puede combinarse con un catalizador en el reactor 2 para formar una mezcla bifásica de aceite-reacción, dando como resultado la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre dentro del reactor 2. El catalizador puede ser como el descrito anteriormente. El catalizador puede entrar en el reactor 2 en forma de un sólido o líquido, y puede ser transferido al reactor 2 desde el punto de mezcla 11. En algunas realizaciones, la mezcla realizada en los puntos de mezcla 1 y 11 puede realizarse en el reactor 2, y el reactor 2 puede ser un mezclador estático o un reactor de lecho fijo, un reactor de agitación continua, cuando el catalizador es un sólido, y las mezclas de reactivo son líquidas y otros métodos conocidos para realizar las reacciones bifásicas catalíticas.

La corriente B bifásica de aceite-reacción puede ser transferida desde el reactor 2 al separador 3, en donde el extractante polar rico en azufre E puede ser separado del refinado e bajo en azufre (o esencialmente libre de azufre). El extractante E rico en azufre (comprendiendo compuestos de azufre oxidado y una solución catalizadora) puede ser transferido desde el separador 3 a una torre de destilación 4, en donde las cargas generales destiladas F (extractante sustancialmente puro, tal como un solvente) pueden separarse vía destilación desde los componentes pesados destilados G, en donde los componentes pesados destilados pueden comprender compuestos de azufre oxidados

(tales como sulfotas orgánicas) y un catalizador. En ciertas realizaciones, el separador 3 y la torre de destilación 4 pueden combinarse en una sola torre de destilación. Las cargas generales destiladas F pueden ser devueltas al punto de mezcla 11 o al separador 3. Las cargas generales destiladas F recirculadas al separador 3 pueden extraer además compuestos de azufre en el separador 3, dando como resultado un refinado e que es esencialmente libre de azufre. En algunas realizaciones, el extractante rico en azufre E puede representar aproximadamente 15% por peso de la corriente bifásica de aceite-reacción B y el refinado C de bajo contenido de azufre (o esencialmente libre de azufre) puede representar aproximadamente 85% por peso de la corriente bifásica de aceite-reacción B.

Los componentes pesados destilados G pueden ser transferidos al extractor 5, en donde el catalizador puede ser extraído a través de un proceso H usando la torre de destilación 6, y el solvente puede ser devuelto al extractor 5 mediante el proceso I. El concentrado catalizador K puede ser devuelto al punto de mezcla 11. Los restantes componentes pesados J que contienen sal ricos en azufre pueden ser transferidos desde el extractor 5 al extractor 7, en donde las sales pueden ser removidas a través de una salida de lavado N y devueltas al reactor 10. En donde el oxidante es NaOCl, el proceso en el extractor 7 puede comprender una extracción de sal, El extractor 7 puede comprender un lavado de solvente cuando se usan otros oxidantes. Se puede introducir agua en el extractor 7 a través de la entrada 1.

La corriente M pesada rica en azufre (por ejemplo, componentes orgánicos ricos en azufre) se puede transferir desde el extractor 7 hacia el reactor 8. El reactor 8 puede comprender un reactor de alta temperatura y puede utilizar un catalizador, tal como un catalizador de lecho sólido. En el reactor 8, los componentes pesados ricos en azufre pueden ser fraccionados catalíticamente en SO₂ y compuesto orgánicos, en donde el SO₂ puede ser removido del reactor 8 en la salida de SO₂ P en forma de un gas. Los compuestos orgánicos recuperados o producidos en el reactor 8 (por ejemplo, aceite, etc.) pueden ser transferidos desde el reactor 8 hacia el punto de mezcla 9 en donde los compuestos orgánicos O se mezclan con el refinado sustancial mente bajo de azufre C y pueden ser transferidos a la salida D de la corriente del producto de hidrocarburo de bajo contenido de azufre.

EJEMPLOS

Una posible realización de la Preparación de
Bis(Glicerol) Oxotitanio(IV)

El oxiclورو de titanio (2 kilogramos (kg), Millenium Chernicals) se diluyó con agua

desionizada 2 kg) Y luego se añadió a un frasco de fondo redondo de 20 litros (l) conteniendo glicerina (2 kg). La mezcla se dejó agitar hasta que se consiguió un color pajizo. El frasco de fondo redondo de 20 l fue luego calentado a 50° C al vacío (-25 pulgadas de Hg) en un evaporador giratorio para remover el exceso de agua y ácido clorhídrico. Cuando no se notó ningún condensado líquido, el frasco fue recargado con agua (0.651) y se evaporó en forma giratoria para remover más el exceso de agua y ácido clorhídrico. Esto se repitió dos veces adicionales. Después de la evaporación final, el líquido viscoso de color pajizo fue pesado (2.64 kg) y se diluyó con metoxipropanol (0.85 kg) para reducir la viscosidad. Luego esto se neutralizó con trietilamina (3.3. kg, 33% de peso/peso en etanol). La solución neutralizada combinada fue luego refrigerada durante varias horas produciendo agujas tipo varillas de clorhidrato de trietilamina. EL clorhidrato de trietilamina se removi6 mediante filtraci6n al vaci6. El filtrado se a6iadi6 lentamente a acetona (70 L) haciendo que el producto se precipite en forma de un s6lido blanco. Luego la acetona fue decantada y se obtuvo un residuo s6lido blanquecino. El residuo s6lido blanquecino fue luego lavado vigorosamente con hexanos (20 L) para producir un polvo blanco fino. El polvo se recolect6 mediante filtraci6n (> 63% producido en base a Ti). % de Ti calculado: 16.98. An6lisis: 16.7; mp DSC (dec) 27° C; ESI-MS (modo positivo) 245 amu; ¹H-NMR (DMSO-d6) 4.25 (br s, 4H), 3.45 (m, 2 H), 3.38 (m, 4H), 3.31 (m, 4 H).

Una Posible Realizaci6n de la Preparaci6n de Complejos de Titanilo Polim6rico

Se a6iadi6 dimetil sulf6xido (DMSO) a una botella de vidrio de 120-250 mL conteniendo una barra de agitaci6n. Se a6iadi6 el mon6mero al DMSO, seguido por bis(glicerol)oxotitanio(IV), a6iadiendo en una proporci6n de mol de 1:1 respecto al mon6mero. La suspensi6n se calent6 con agitaci6n en un ba6o de agua fijado a 70° C durante 1-4 horas, tiempo despu6s del cual la mezcla se convirti6 en una soluci6n transparente. Despu6s de enfriar a temperatura ambiental, la mezcla se transfiri6 a un vaso de precipitados y el producto se precipit6 usando 5X de acetona. Despu6s de aproximadamente 10-20 minutos, el precipitado se recolect6 mediante filtraci6n al vaci6 y se sec6 durante toda la noche en un horno de vaci6. Las producciones son aproximadamente 90+%.

M6todo General A:

Se prepar6 un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 partes por mill6n (ppm) (aproximadamente 0.76 gramos de DBT disuelto en 8.33 gramos de tetralina). Los experimentos de desulfuraci6n oxidativa se realizaron combinando 6cido ac6tico con el

aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo una alícuota medida de un 40% por peso de solución del catalizador de sulfoxidación de titanilo, bis(glicerol)oxotitanio(IV), en metanol y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante. Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). Las alícuotas de la fase de aceite fueron retiradas en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión del DBT. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General B:

Se preparó un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 ppm (aproximadamente 0.76 gramos de DBT disuelto en 8.33 gramos de tetralina). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético y el catalizador sólido con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo luego una cantidad medida del oxidante. El baño calentado de circulación se usó para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM) típicamente fijado en 323 K (50° C). Las alícuotas de la fase de aceite fueron retiradas en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General C:

Se preparó un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 ppm. Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético y una alícuota medida de 40% por peso de solución del catalizador en metanol y luego se añadió una cantidad medida del oxidante al aceite modelo en un reactor a presión revestido de vidrio. La reacción se calentó en un baño de circulación se usó para controlar la temperatura (± 0.1 K, J-KEM) típicamente fijado en 323 K (50° C). El tiempo de reacción comenzó con la presurización con aire. La reacción se detuvo en varios intervalos de tiempo y se analizó mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General D:

Se realizó la desulfuración oxidativa del diesel crudo (21100 ppm de azufre) combinando ácido acético glacial y las alícuotas de la solución catalizadora de titanio (40% por peso en metanol) y peróxido de hidrógeno con el diesel en un reactor por lotes de vidrio. Se usó un baño calentado de recirculación para controlar la temperatura (323 K, ± 0.1 K) del reactor (J-KEM). Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400 revoluciones por minuto (rpm) durante 30-60 minutos. La fase de diesel se removió de la fase ácida usando un embudo separador de 1000-mL. Luego se extrajo el diesel tres veces con ácido acético glacial fresco. El ácido acético residual en el diesel se removió mediante evaporación giratoria. El contenido de azufre del diesel se monitoreó en cada etapa del proceso ODS usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XOS Sindie 7039 XR.

Método General E:

Se preparó un aceite modelo disolviendo benzotiofenos (BT), 4- metildibenzotiofenos (MDBT), y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMBT) en tetralina (~500 ppm S). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 40% de catalizador en una solución de MeOH y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante (H₂O₂). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura del reactor. Las alícuotas de la fase de aceite se retiraron en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión de los cuatro componentes de azufre. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400-450 revoluciones por minuto (rpm).

Método General F:

Un aceite modelo se preparó disolviendo dibenzotiofeno (DBT) en tetralina (1- 2% de S). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético (5x de fase de aceite) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo cantidades variadas de catalizador y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante (H₂O₂) (2-5.5 de equivalentes molares). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura del reactor. Las alícuotas de la fase de aceite se retiraron en varios intervalos de tiempo de algunos experimentos y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de la conversión del componente de azufre. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400-450 revoluciones por minuto (rpm).

Método General G

Se preparó un aceite modelo disolviendo DBT (72.4 mg, 0.39 mmoles), benzotiofeno (BT) (54.1 mg, 0.4 mmoles), 4-metildibenzotiofeno (4-DMBT) (81.0 mg, 0.41 mmoles), y 4,6-dimetilbenzotiofeno (DMBT) (78.5 mg, 0.37 mmoles) en decalina.

El experimento de oxidación se realizó combinando ácido acético (12 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 µ de un 40% por peso de la solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 2.8 gramos de 50% de solución de H₂O₂ (proporción de O:S de 26:1). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (±0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante media hora con las alícuotas extraídas en intervalos de 5, 15 Y 30 minutos (se dejó que suceda la separación de fase completa en cuyo momento se tomó una muestra y se anotó el tiempo). Los datos se muestran en la Figura 12 trazada en comparación con los resultados del ácido Tungstofosfórico (TPA) (Yazu).

Ejemplos 1-18

Las reacciones se realizaron variando el volumen del catalizador (Vol.), el nivel de oxidante (Oxidante, concentración de H₂O₂), la resistencia al ácido (25% de ácido acético versus ácido acético glacial), y la temperatura (T) de acuerdo con el Método General A y se analizó el porcentaje de conversión (% de producción) después de 1 hora. El catalizador fue una solución de metanol de bis(glicerol)oxotitanio(IV). El volumen de ácido estaba entre alrededor de 8.35 y aproximadamente 8.37 g. La cantidad de oxidante era aproximadamente 2.80 g. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 1.

ci-clo	Ácido	Vol.	Oxidante	T	% producción
2	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	16.6
4	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	40.9
6	25 acético	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	1.9
8	Acido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100
10	25 acético	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1.4

12	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	96.4
14	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	3.6
16	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
17	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
18	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
1	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
3	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	3.9
5	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0.2
7	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	28.3
9	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0
11	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	9
13	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0.3
15	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	89.8

Tabla 1

Ejemplo 19:

El ejemplo 16 (anterior) fue repetido trazando alícuotas para el análisis a intervalos de 10 minutos durante 4 minutos. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 2:

Tiempo (minutos)	% Conversión
10	63.4
20	98.8
30	100
40	100

Tabla 2

Ejemplo 20:

El ejemplo 19 (anterior) fue repetido excepto que la velocidad de rotación fue duplicada

desde alrededor de 200 rpm a aproximadamente 400 rpm. Para las reacciones aquí descritas, la velocidad de mezcla de las reacciones puede optimizarse para producir un intermezclado máximo del reactivo. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 15 y 25 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tiempo (min)	% Conversión
5	50.6
15	99.2
25	100

Tabla 3

Ejemplo 21:

El ejemplo 20 (anterior) fue repetido excepto que la proporción de masa del ácido acético a la tetralina se duplicó. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 10, y 12 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tiempo (min)	% Conversión
5	99.3
10	100
12	100

Tabla 4

Ejemplo 22

El ejemplo 20 (anterior) fue repetido excepto que la concentración del peróxido de hidrógeno se redujo a 3 equivalentes de mol con respecto a DBT. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 15 y 25 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 5.

Tiempo (min)	% Conversión
--------------	--------------

5	84.4
15	100
25	100

Tabla 5

Ejemplo 23:

El ejemplo 20 (anterior) fue repetido excepto que se usó aire como el oxidante a presión ambiental de acuerdo con el Método General C. Después de 87 horas, la reacción alcanzó 0.6% de conversión.

Ejemplo 24:

El ejemplo 23 (anterior) fue repetido excepto que se usó aire como el oxidante en 150 psi de acuerdo al Método General C. Después de 1 hora, la reacción alcanzó 0.6% de conversión.

Ejemplos 25-41:

Las reacciones se realizaron variando la cantidad del volumen del catalizador (peso), el nivel del oxidante (Oxidante, concentración de H₂O₂), resistencia al ácido (25% de ácido acético versus ácido acético glacial), y temperatura (T) de acuerdo con el Método General B y se analizó para la conversión porcentual (% de producción) después de 1 hora. La temperatura RT representa la temperatura ambiental, aproximadamente 20° C. El catalizador era bis(glicerol)oxotitanio(IV) sólido. El volumen de ácido estaba entre alrededor de 8.34 y aproximadamente 8.38 g. La cantidad de oxidante era aproximadamente 2.80 g. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 6.

ci-clo	Ácido	Peso	Ox	T	% producción
25	25% acético	8.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	0
26	Ácido acético glacial	8.5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	84.9
27	25% acético	84.5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	3.5
28	Ácido acético glacial	84.1 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100

29	25% acético	8.4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1.3
30	Ácido acético glacial	8.5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	99.2
31	25% acético	83.7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	2.7
32	Ácido acético glacial	83.5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
33	Ácido acético glacial	84.0 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
34	25% acético	8.6 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0
35	Ácido acético glacial	8.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	11.6
36	25% acético	84.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
37	Ácido acético glacial	84.4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	92.9
38	25% acético	8.4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
39	Ácido acético glacial	8.4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	21
40	25% acético	84.3 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0.5
41	Ácido acético glacial	84.7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	95.9

Tabla 6

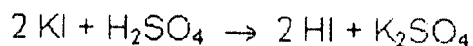
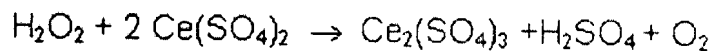
Ejemplo 42:

La oxidación cuantitativa de DBT se nota cuando se emplea 6 equivalentes de mol de NaOCl en lugar de H₂O₂ como el oxidante de acuerdo con las condiciones del Ejemplo 22.

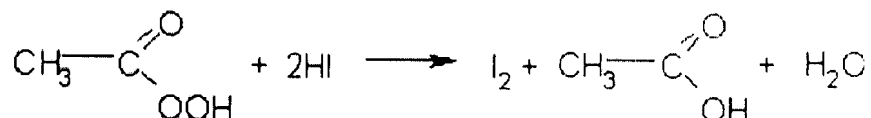
Una Posible Realización de
la Selectividad de Utilización del Oxidante

El contenido de peróxido de hidrógeno de cada fase se determinó mediante titulación con Sulfato Cérico, de acuerdo con la ecuación 1. Después de alcanzar el final de la titulación, se añadió un exceso de yoduro de potasio a la solución. El ácido hidroyódico formado en los medios ácidos reacciona con el ácido peracético para liberar yodo, de acuerdo con la ecuación 2. Luego se usó una solución estándar de tiosulfato de sodio para titular el yodo liberado, como se muestra en la ecuación 3. El punto final de esta titulación se usó para calcular el contenido de ácido peracético de cada fase.

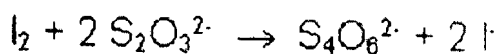
(1)



(2)



(3)



Se realizaron titulaciones manualmente usando reactivos frescos estandarizados comercialmente disponibles. Los procedimientos se realizaron rápidamente y a baja temperatura (0° C) para evitar degradaciones no deseadas.

Oxidaciones

El experimento de oxidación utilizó diesel de destilación primaria (1.7446% de S) combinado con tres equivalentes de ácido acético glacial en un reactor por lotes de vidrio abierto. A esto se añadió una alícuota medida de aproximadamente 40% por peso de solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol seguido por una cantidad medida del oxidante (50% H_2O_2 , Aldrich) (5 equivalentes de mol: S). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (aproximadamente ± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). La reacción se agitó a aproximadamente 1000 rpm durante aproximadamente 1 hora con una agitación superior. Un control de reacción sin catalizador de Ti fue similarmente realizado para cuantificar la degradación autotérmica del peróxido de hidrógeno en ausencia del catalizador durante el mismo periodo.

Titulaciones

Se añadió una cantidad exactamente pesada de la fase de muestra a un frasco de Erlenmeyer conteniendo aproximadamente 2 ml de 5 N de ácido sulfúrico refrigerado en

hielo, aproximadamente 25 g de hielo (cubos triturados) y aproximadamente 3 gotas de una solución indicadora de ferroína.

La muestra fue titulada con aproximadamente 0.1 N de sulfato de cerio(IV) hasta que la apariencia del color cambió de salmón a azul claro (punto final). El volumen del sulfato de cerio(IV) usado (Vol 1) se registró en el punto final.

Luego aproximadamente 10 ml de una solución al 20% de yoduro de potasio se añadió a la muestra titulada y se diluyó a aproximadamente 300 ml con agua desionizada (color pardo). Esto fue luego titulado con aproximadamente 0.1 N de tiosulfato de sodio hasta que el color pardo se tornó pálido. Se añadieron unas cuantas gotas de solución de almidón y la titulación continuó hasta que la solución se tornó de púrpura a salmón/rosado. El volumen final de tiosulfato de sodio se registró como el punto final.

El contenido de peróxido de hidrógeno en la muestra (% por peso) se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ de H}_2\text{O}_2 = \text{Sulfato de Ce(IV)} \times 170.07 / \text{Peso de la Muestra (mg)}$$

El contenido del ácido peracético en la muestra (% por peso) se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ de PAA} = \text{mL tiosulfato} \times 380.17 / \text{Peso de la Muestra (mg)}$$

El procedimiento mencionado se repitió para cada fase de la mezcla de reacción (fase de ácido acético y fase de diesel) por triplicado y los datos se informaron como resultado medio.

Resultados

Los experimentos de oxidación se realizaron intencionalmente con las proporciones mostradas en la Tabla 1 con la finalidad de demostrar completamente la selectividad única demostrada por el catalizado bis(glicerol)oxotitanio(IV) frente a la sulfoxidación.

Tabla 7 Proporciones Experimentales

Ácido acético : Diesel (p : P)	3 : 1
H ₂ O ₂ : Azufre(mol : mol)	5 : 1

Azufre: Ti (mol : mol)	20 : 1
H ₂ O ₂ : Ti (mol : mol)	100 : 1

Los experimentos catalizados con Ti se compararon con los experimentos de control realizados sin el catalizador de Ti. El análisis mediante GC-SCD (condiciones de inserción) muestra especies que sustancialmente no tienen azufre en la fase de diesel del ciclo catalizado con Ti, mientras que el control carente de Ti mostró muy poco compuesto S removido y una pequeña cantidad removida era más probablemente mediante extracción.

La concentración del peróxido y el perácido en cada fase es además informativa con respecto a la distribución de equilibrio alcanzada en el sistema por lotes.

Tabla 8 Resultados de Titulación (moles) (Avg de 3 titulaciones)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corriente	Sin Ti Dsl Control 1 hr	Ti Decalina 1 hr+	Sin Decalina 1 hr	Sin catalizado de Decalina 1 hr	+ROH Ti Decalin 1 hr	Catalizador Diesel 1 hr	Catalizador Diesel 12 min	Catalizador Diesel 8 min
[Peróxido]	0.2724	0.2749	0.2723	0.2724	0.2732	0.2724	0.2723	0.2749
Fase Acétic [H ₂ O ₂]	0.2114	0.1994	0.2099	0.2441	0.2456	0.1125	0.1744	0.1861
[Perácido] Fase acétic	0.0111	0.0124	0.0097	0.0307	0.0287	0.0083	0.0056	0.0060
Fase de ac [H ₂ O ₂]	0.0011	0.0006	N/A	0.0006	0.0006	0.0005	0.0007	0.0007
[Perácido] Fase de ac	0.0007	0.0002	N/A	0.0004	0.0004	0.0007	0.0003	0.0003
Total [Oxidante] Dejado	0.2243	0.2126	0.2196	0.2757	0.2752	0.1220	0.1810*	0.1931 *

[H ₂ O ₂] a	N/A	N/A	N/A	0.0000	0.0000	0.1090	0.0913*	0.0818*
Sulfona								
@100%								
[Oxidante]	0.0481	0.0623	0.0527	0.0000	0.0000	0.0414	0.0000*	0.0000*
Perdido								

* Conversión incompleta (?); Re-ran 2x extra para confirmar (1 er ciclo en v1.1 sat con el almuerzo)

Los resultados en la Tabla 8 demuestran claramente que el tiempo de contacto puede ser un parámetro relevante para la selectividad del oxidante. La pérdida de peróxido puede ocurrir más probablemente vía la evolución de oxígeno puesto que la misma cantidad de pérdida de oxidante ocurre con o sin una fase de aceite (Columnas 3 Y 4). Minimizar el tiempo de contacto parece beneficiar la selectividad (Columnas 8 y 9). De manera interesante, el diesel de ciclo crudo muestra una pérdida sustancial de oxidante sin el catalizador de Ti (Columna 2) en contraste con el sistema de decalina sin el catalizador de Ti (Columna 5). El diesel de ciclo crudo no contiene metales capaces de catalizar la reacción de evolución de oxígeno, y eso puede explicar la observación anteriormente mencionada. Además, la oxidación directa de las especies de azufre de acuerdo con la Figura 2 (Mercaptanos, etc.) en el diesel presenta otra trayectoria potencial para la utilización del oxidante en ausencia del catalizador. Claramente, la pérdida de peróxido puede ser minimizada acortando el tiempo de contacto, disminuyendo la concentración de oxidante, y aumentando la proporción de Azufre:Ti (para mejorar la velocidad). El tiempo óptimo del ciclo para completar la conversión y la selectividad máxima bajo estas condiciones parece ser 20 minutos o menos en base a los sistemas modelo.

Los experimentos de oxidación se realizaron con las proporciones mostradas en la Tabla 9 con la finalidad de demostrar completamente la única selectividad demostrada por el catalizado de bis(glicerol)oxotitanio(IV) hacia la sulfoxidación.

Tabla 9 Proporciones Experimentales

Acido acético : Decalina (p : P)	5 : 1
H2O2 : Azufre (mol : mol)	2.4 : 1
Azufre: Ti (mol : mol)	14 : 1
H2O2 : Ti (mol : mol)	33.3 : 1
Tiempo de Reacción	20 min

La conversión del dibenzo tiofeno (DBT) se ensayó mediante la cromatografía líquida a alta presión (HPLC) y la selectividad del oxidante se midió mediante titulación. Los resultados están tabulados en la siguiente Tabla 10.

Tabla 10

Moles de peróxido In	0.0132
Moles de Oxidante Remanente (Titulación)	0.0023
% Conversión a Sulfona (HPLC)	99.5%
% Conversión (Titulación)	99.1%
Selectividad del Oxidante	99+%

La selectividad del oxidante en el sistema modelo anterior fue mayor de 99%.

Conclusión

En resumen, la oxidación catalizada del bis(glicerol)oxotitanio(IV) de los compuestos de azufre en el diesel modelo parece poseer una selectividad del oxidante bien alta para la forrnación de sulfona (99% +). La pérdida de peróxldo en el diesel de ciclo recto parece sensible al tiempo de contacto. Según se muestra anteriormente, la selectividad del oxidante fue por lo menos mayor de 99.0%.

Selectividad del Substrato

Ejemplo 43

Una posible realización de un efecto indiscriminado de los catalizadores de la técnica anterior en olefinas se demuestra gráficamente mediante el mecanismo mostrado en la Figura 10. Para examinar la selectividad hacia los substratos de olefina usando el catalizador de la presente divulgación, se realizaron experimentos que emplean substratos olefínicos externos, internos y mezclados externos e internos.

Se preparó un aceite modelo disolviendo independientemente la olefina (estireno, transestilbeno y limoneno) a 10% por peso en d8-tolueno (6 gramos). Los experimentos de oxidación se realizaron combinando ácido acético (18 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 µL de un 40% por peso de una solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes de mal de una solución al 50% de H2O2 (base de olefina). Se usó un baño calentado de circulación para

controlar la temperatura ($\pm 0.1K$) del reactor (J- KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante una hora con alícuotas extraídas en 25 minutos y 1 hora para la conversión. Después de 15 minutos no se notó oxidación para la olefina mediante el análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear (NMR) ^1H y ^{13}C . Después de aproximadamente 1 hora, no se observó oxidación para el estireno y se notó solamente una epoxidación parcial (13%) para el trans-estilbeno durante ese periodo.

El aceite modelo se preparó disolviendo carbazol (10%) ind8-tolueno (6 gramos). El experimento de oxidación se realizó combinando ácido acético (18 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 μL , de un 40% por peso de una solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes de mol de 50% de una solución de H_2O_2 (base de nitrógeno). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura ($\pm 0.1K$) del reactor (J- KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante una hora con las alícuotas extraídas en 15 minutos y 1 hora para la conversión. Después de 15 minutos, se notó una oxidación completa para el carbazol como se evidencia mediante la desaparición de la extensión N-H mediante ^1H -NMR. El catalizador pareció oxidar las aminas aromáticas.

Experimento 44

Se realizó el examen del efecto del proceso catalítico de la presente divulgación en hidrocarburos bencílicos terciarios empleando una variación del Método General A, remplazando el DBT por cumeno de acuerdo con las cantidades mostradas en la siguiente tabla. La reacción se examinó mediante técnicas de cromatografía y se compararon los resultados para todas las entradas frente a los estándares. No se observaron productos de oxidación de cumeno. Específicamente, en una corriente de aceite que contiene hidrocarburos bencílicos, el catalizador de la presente divulgación no parece afectar en forma adversa el contenido del producto en la corriente de aceite. El catalizador de la presente divulgación parece ser específico altamente en contenido de azufre. En particular, si el oxidante fuera a atacar en forma adversa a los hidrocarburos, entonces la calidad del combustible que fue finalmente destilado se reduciría. Los experimentos 43 y 44 muestran que el proceso catalítico de la presente divulgación no oxida las olefinas de manera significativa ni los hidrocarburos bencílicos, dichos resultados se consideran novedosos y únicos con respecto a la presente divulgación.

Tabla 11

Decalina Qty	Qty Ácido	Catalizador	Oxidizante	Temp (°C)	Tiempo
--------------	-----------	-------------	------------	-----------	--------

(g)	(g)	Qty ()	Qty (g)		
12.01	24.0357	100	6.0451	50	5
12.01	24.0357	100	6.0451	50	10
12.01	24.0357	100	6.0451	50	15
12.01	24.0357	100	6.0451	50	20
12.01	24.0357	100	6.0451	50	30
12.01	24.0357	100	6.0451	50	45

Posibles Realizaciones de los Experimentos de Alimentación de Refinería

Se realizaron experimentos en varias fuentes de alimentaciones de refinería, tal como Diesel de Ciclo Crudo (~2.12% de S), Gasóleo Combinado (2.90% de S), Gasóleo al Vacío (3.25% de S), y aceite crudo (6.05%). El ácido acético, el catalizador y el oxidante se añadieron de acuerdo con las alimentaciones. Las reacciones se realizaron en recipientes de vidrio calentados en un baño de agua (45-55° C) durante tiempos variables. Las alícuotas de la capa de aceite se tomaron durante y después de la reacción que se va a analizar para el contenido de azufre usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XOS Sindie 7039 XRF. Algunos experimentos incluyeron una completa separación de capas usando un frasco de separación y un evaporador giratorio de BÜCHI.

Tabla 12

Alimentación de Refinería	Alimentación Qty (g)	Qty Acético (g)	Peróxido Qty (g)	Azufre Final
Diesel Puro	30.015f	90.1	6.79	13.6 ppm
Gasóleo	25.992	75.04	8.64	1.02%
Comb. Gasóleo	20.053	20.08	5.46	0.91%
Crudo	1.43	50.0	0.52	0.524%

Se confirmó mediante una extensa experimentación que un catalizador de sulfoxidación de titanilo sólido que contiene la composición bis(glicerol)oxotitanio(IV) aquí descrita, cuando se enlaza con una superficie de soporte (polímero orgánico u óxido inorgánico) o en la parte principal de un polímero, es efectivo para oxidar compuestos de azufre de las

corrientes de fluido orgánico. Los compuestos de azufre oxidado resultantes pueden ser sustancialmente removidos usando técnicas de separación comúnmente conocidas. Los oxidantes apropiados pueden incluir, pero sin limitación, H_2O_2 , NaOCl, O_2 , aire, mezclas de los mismos, y otros oxidantes apropiados que reaccionan fácilmente con el catalizador de sulfoxidación de titanilo sólido para afectar la sulfoxidación deseada. Los agentes/solventes de transferencia de fase apropiados pueden incluir, pero sin limitación, líquidos próticos polares tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, y similares. Las corrientes de fluido orgánico apropiadas pueden incluir, pero sin limitación, gasolinas, diesel, aceites de inyección, aceites pesados, aceite crudo agrio y pesado, y otros productos derivados típicos de los productos de refinería e intermedios. Los substratos del compuesto de azufre apropiados pueden incluir, pero sin limitación, tioles alquilo o aromáticos, -sulfuros, -sulfóxidos, tiofenos alquilo o aromáticos y otros compuestos que contienen azufre refractario.

Los catalizadores de sulfoxidación de titanilo sólido utilizados en los experimentos fueron variantes heterogéneas del catalizador anteriormente descrito. Las temperaturas empleadas fueron relativamente moderadas (*ambiente* a $90^\circ C$, típicamente menos de $50^\circ C$). Las concentraciones de los catalizadores de sulfoxidación de titanilo sólido fueron usualmente menos de 0.004.

Hay muchos compuestos organosulfurados en los productos de petróleo con estructuras moleculares típicas que se ilustran en la Figura 2. Los compuestos tiofénicos (azufre de anillo) con los sustituyentes de alquilo ebullicionan a menudo significativamente más que los compuestos matrices mencionados. Cada átomo de carbono o grupo metilo R, R' aumenta el punto de ebullición en 20° a $40^\circ F$ ($12^\circ C$ a $22^\circ C$). La oxidación del azufre tiende a aumentar sustancialmente el punto de ebullición, algunas veces en varios cientos de grados C, facilitando la separación mediante técnicas térmicas. Además, la sulfoxidación cambia sustancialmente la polaridad de la facilidad de separación del producto mediante extracción. De este modo, la sulfoxidación proporciona varios medios alternativos para remover los compuestos de azufre no deseados de las corrientes de hidrocarburo que contienen azufre.

Una Posible Realización del Mecanismo de Oxidación Convencional

La teoría convencional OSD describe la sulfoxidación que se presenta inicialmente para formar sulfóxidos y posteriormente los sulfóxidos se transforman en sulfonas vía la reacción con el oxígeno activo en forma de un perácido generado *in situ* por la iteracción de un ácido con un oxidante (es decir, peróxido de hidrógeno) en presencia de un catalizador ácido (Figura 3). Las condiciones de reacción son relativamente moderadas

(presión atmosférica, 95°F a 212°F). Típicamente, la mezcla de reacción consiste de dos fases; sin embargo, a temperaturas mayores de 50° C puede resultar una fase simple. La extracción sustancial de sulfona se presenta a partir de la fase ligera (que se entiende que tiene una densidad menor que la fase pesada) en la fase pesada, reduciendo la concentración neta de azufre en la fase de hidrocarburo.

Según se ilustra en la Figura 3, la reacción incluye un ataque nucleofílico del enlace de azufre mediante un reactivo de perácido, lo cual genera un intermedio de hidroxí azufre que experimenta un reordenamiento para producir un subproducto tradicional de ácido orgánico y un intermedio de sulfóxido. El intermedio de sulfóxido puede experimentar además las mismas reacciones químicas, ataque nucleofílico con otro reactivo de perácido para producir un subproducto de ácido carboxílico y el producto final de sulfona. Si la reacción se detiene en una primera etapa y no experimenta un segundo ataque químico mediante un reactivo de perácido, la reacción puede detener una etapa intermedia de azufre-óxido, como se muestra en la parte inferior de la Figura 3.

La mencionada reacción, como se ilustra en la Figura 3, se consideró inicialmente como el mecanismo de reacción química operativo. Sin embargo, después de hacer un estudio cinético químico detallado variando los grupos de sustitución en la posición cuatro o seis del dibenzotiofeno, se hizo un importante descubrimiento. Los patrones de sustitución en la estructura química sugieren que el mecanismo de reacción involucra el centro de titanio en el mecanismo de oxidación, como se muestra en el diagrama más detallado de la Figura 4.

Los experimentos cinéticos parecen demostrar que los diversos compuestos de azufre reaccionan con el catalizador a diferentes velocidades. Con referencia ahora al mecanismo de reacción ilustrado en la Figura 4 y el trazo de la cinética que emplea el método general G ilustrado en la Figura 2, se cree que una especie de titanio 50, tal como, por ejemplo, bis(glicerol)oxotitanio(IV), y las versiones poliméricas aquí descritas, reacciona con los compuestos de azufre 52 y similares, para formar un estado intermedio 56. Durante esta reacción, el átomo de oxígeno unido a la especie de titanio 50 se transfiere a la especie de azufre 52 a través de una serie de etapas de reacción de reordenamiento en el estado de equilibrio intermedio, 56. La constitución química del compuesto de azufre 52 tiene un impacto dramático en cuán rápidamente interactúa con la composición catalizadora 50.

Como se establece anteriormente, la Figura 4 ilustra el mecanismo de reacción que da como resultado la formación de sulfóxido y últimamente hacia la formación de los productos de sulfona 64. Una característica del catalizador es cuando el compuesto de azufre 52 se aproxima al centro de titanio, el compuesto de azufre completa la

coordinación dativa en el centro de titanio antes de que el compuesto de azufre reaccione con la fracción de enlace doble de titanio oxígeno para formar el intermedio de óxido de azufre. Una característica del catalizador es que incluye fracciones de hidroxilo coordinadas en forma latente de los ligandos que estabilizan el estado de oxidación del titanio de modo que el azufre se completa frente a los hidroxilos coordinados en forma latente. Actualmente se cree que la selectividad del catalizador está dictada por la resistencia del hidroxilo respecto al ambiente de coordinación del titanio.

Aunque no se desea estar unido a la teoría, se cree actualmente que los resultados más ventajosos de la presente divulgación se consiguen de acuerdo con el mecanismo de reacción ilustrado en la Figura 4.

Actualmente se cree que la oxidación organosulfurada se presenta en dos etapas de reacción. En la primera etapa, el compuesto de azufre puede reaccionar irreversiblemente con el catalizador y el oxidante para formar un sulfóxido. El sulfóxido puede estar además en el catalizador y el oxidante para formar azufre. La velocidad de formación del sulfóxido parece ser menor que la velocidad de formación de la sulfona de la misma molécula.

Los datos cinéticos de la Figura 12 que usan el catalizador de la presente divulgación han demostrado que la reactividad sigue el orden $DBT > BT > MDBT > DMBT$. Esta tendencia relativa difiere sustancialmente de la descrita en Petro Star y además por Qian en donde observan que la formación de sulfona sigue la tendencia: $DMBT > MDBT > NBT > DBT > BT$ usando catalizadores de la técnica anterior. En realidad, la extensión de la reacción y la selectividad de la sulfoxidación parecen indicar que el catalizador desempeña un solo papel en el mecanismo de reacción, como se describe gráficamente en la Figura 4.

En resumen, la Figura 4 ilustra un ejemplo representativo de un catalizador de especie de titanio 50, tal como, por ejemplo, bis(glicerol)oxotitanio(IV) o un catalizador de titanio sólido derivado como se describe anteriormente en la presente divulgación, que puede ser útil para remover la especie de azufre 52 y similares compuestos de azufre, como se define en la Figura 2, de los productos de petróleo. El catalizador de la especie de titanio 50 reacciona con los compuestos de azufre para formar un estado intermedio 56. Durante esta reacción, el átomo de oxígeno unido al catalizador de especie de titanio 50 se transfiere a la especie de azufre 52 a través de una serie de etapas de reacción de reordenamiento en un estado de equilibrio intermedio, 56, el oxidante se ilustra al entrar en el estado de equilibrio en 57 para formar un nuevo estado en 58. La reacción continúa a través del estado en 59 hasta que se rompe el enlace entre el catalizador de especie de titanio 50 y la especie de azufre 52 y la especie del subproducto dando como resultado que el componente de sulfóxido 60 sea liberado o eliminado de ser un enlace con el catalizador

de especie de titanio 50, regenerando el catalizador de especie de titanio 50.

El componente de sulfóxido 60 eliminado puede ser luego reciclado mediante el mismo y exacto ciclo de proceso de reacción 62 y tiene eventualmente dos átomos de oxígeno enlazados con el componente sulfóxido 60, estando el segundo componente de sulfóxido de átomo de oxígeno formado ilustrado en 64. Específicamente, según se muestra en el lado izquierdo de la Figura 4, el componente de sulfóxido 60 puede reaccionar en presencia del catalizador de especie de titanio 50 y puede generar el estado de transición de equilibrio 82. El estado de transición de equilibrio 82 puede reaccionar además con otro equivalente del oxidante 57 y puede formar un estado de transición intermedio 86. El estado de transición intermedio 86 puede reordenarse luego, regenerando el catalizador de especie de titanio 50 en forma de un catalizador de especie de titanio 50 y produciendo el subproducto sulfona 64 y el subproducto oxidante 88.

Los átomos de oxígeno del catalizador de especie de titanio 50 pueden ser continuamente regenerados en un ciclo continuo por el oxidante mediante el mecanismo anteriormente descrito. En este punto, se cree que cualquier material capaz de transferir oxígeno al catalizador de especie de titanio que permite que ocurra la química descrita en el ciclo de reacción puede funcionar como un oxidante.

Posibles Realizaciones de Catalizadores Heterólogos

Los catalizadores de titanilo que tienen funcionalidades de hidroxilo, que no están involucrados en la quelación al centro de Ti, son capaces de experimentar reacciones típicas de los grupos hidroxilo orgánicos libres (Figura 5).

El poder habilitador de esta capacidad distingue marcadamente el catalizador de la composición de bis(glicerol)oxotitanio(IV) de los catalizadores de titanato tradicionales y las composiciones como se demuestran aquí. El número de composiciones y químicas habilitadoras novedosas y únicas que pueden surgir de la capacidad de enlazamiento del catalizador con las superficies (Figura 6A-D) o de encajarlo en la parte principal de los polímeros y copolímeros (Figuras 7 y 9) mediante la reacción con monómeros bifuncionales hace del catalizador bis(glicerol)oxotitanio(IV) un avance revolucionario en la química del titanio.

La Figura 5 ilustra varios tipos de químicas de reacción que pueden convertir la forma soluble del catalizador en una forma insoluble enlazada con polímero del catalizador. Básicamente, las reacciones ilustran múltiples modos de habilitar composiciones novedosas y únicas que contienen la fracción de titanilo.

La Figura 6A 1-3 ilustra varias posibles realizaciones de catalizadores de titanio enlazado en la superficie. Según se ilustró, el círculo PS representa una esfera de sustancialmente poliestireno que se puede adquirir comercialmente. La esfera de poliestireno puede adquirirse conteniendo isocianato, cloruro ácido, cloruro bencílico y otros grupos funcionales reactivos capaces de enlazarse químicamente con la fracción de hidroxilo del catalizador produciendo un producto de catalizador enlazado en la superficie.

La Figura 6 ilustra además varias especies catalíticamente activas enlazadas en la superficie de acuerdo con la presente divulgación. Una especie enlazada en la superficie ilustrada es una especie de poliestireno funcional de isocianato (6 A 1) que puede reaccionar con el grupo hidroxilo del catalizador con el cual puede dar como resultado un complejo de amida catalíticamente activa enlazado en la superficie con la perla de poliestireno. La Figura 6 A2 ilustra la reacción de una perla de poliestireno funcional de haluro ácido que puede dar como resultado un complejo de éster activo catalítico enlazado en la superficie. La Figura 6 A3 ilustra una especie enlazada en la superficie de haluro bencílico que puede reaccionar con el grupo hidroxilo que puede generar un catalizador enlazado con éter en la superficie de una perla de poliestireno.

Las Figuras 6 B-C se ilustran la utilización de un enlazador entre el catalizador y la superficie de enlazamiento, ilustrando la Figura 6D el catalizador que está enlazado directamente con una superficie.

Los enlazadores representativos se ilustran en la Figura 5 y pueden incluir, pero sin limitación, isocianatos, haluros ácidos, haluros de sulfonilo, haluro bencílico y anhídridos y mezclas de los mismos.

La Figura 7 ilustra una estructura generalizada del catalizador polimérico de la presente divulgación. La versión polimérica del catalizador contiene un grupo de enlazamiento. El grupo de enlazamiento puede ser derivado del producto químico funcional de la fórmula general $Q-R-Q'$ en donde Q y Q' son cada uno independientemente grupos reactivos químicos que reaccionan con los grupos hidroxilo en el catalizador. Q y Q' pueden comprender, por ejemplo, isocianatos, anhídridos, haluros de sulfonilo, haluros bencílicos, haluros de ácido carboxílico, haluros de ácido fosforilo, cloruros de sililo o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo pendiente -OH del catalizador. Un componente adicional del grupo de enlazamiento se representa mediante R, en donde R puede comprender grupos alquilo (incluyendo grupos alquilo lineales, ramificados, saturados, insaturados, cíclicos y sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo

alquilo), típicamente con 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos arilo (incluyendo grupos arilo sustituidos), típicamente de alrededor de 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos aralquilo (incluyendo grupos aralquilo sustituidos), típicamente de alrededor de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, tal como bencilo o similares, grupos alquilarilo (incluyendo grupos alquilarilo sustituidos), típicamente de alrededor de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos alcoxi (incluyendo grupos alcoxi sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo alcoxi), típicamente de alrededor de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos polialquilenoxi (incluyendo grupos polialquilenoxi sustituidos), tales como grupos polietilenoxi, grupos polipropilenoxi, grupos polibutilenoxi, y similares, típicamente de alrededor de 3 a aproximadamente 60 unidades de alquilenoxi repetidas, preferentemente de alrededor de 3 a aproximadamente 30 unidades de alquilenoxi repetidas, y más preferentemente de alrededor de 3 a aproximadamente 20 unidades de alquilenoxi repetido, aunque el número de unidades de alquilenoxi repetidas puede estar fuera de estos rangos. El resultado de hacer reaccionar el grupo de enlazamiento y el catalizador produce un catalizador heterogéneo que puede ser descrito como un copolímero tipo AB. Si se emplea más de un tipo de grupo de enlazamiento, de acuerdo con la presente divulgación, el catalizador polimérico producido puede ser descrito de manera más general como un copolímero.

La Figura 8 es una fotografía de una realización específica del catalizador enlazado con poliestireno descrito en la Figura 6 y representa además, en un ejemplo generalizado, los tipos de ejemplos de enlace de superficie y enlace de poro descritos en las Figuras 6B-D.

La Figura 9 ilustra otra estructura generalizada del catalizador polimérico de la presente

divulgación. La Figura 9 es una fotografía de un catalizador polimérico particular de la presente divulgación que ilustra el catalizador polimérico específico que se integra con una fracción enlazadora bifuncional, produciendo un catalizador polimérico sólido altamente reticulado, de acuerdo con la presente divulgación.

Los siguientes ejemplos son el resultado de la experimentación extensa que evalúa los atributos de rendimiento de la variante heterogénea del bis(glicerol)oxotitanio(IV) de la presente divulgación. Como resultado de esta experimentación extensa hasta la fecha, se considera que el proceso catalítico de sulfoxidación que integra la composición catalítica de la presente divulgación representa un método efectivo en el costo, seguro, confiable, y sumamente eficiente para reducir los niveles de azufre en los combustibles de transporte.

Posibles Realizaciones de la Preparación de Catalizadores Heterogéneos

Se realizaron experimentos de acuerdo con el Método General H, como se define más adelante. En algunos casos, el catalizador de un experimento se lavó, se filtró y se volvió a usar en otros experimentos.

Método General H

Se suspendió dianhídrido pirometálico (PMDA, 2.18 g, 0.01 moles) en 20 ml de acetonitrilo (u opcionalmente DMSO dependiendo de la solubilidad de PMDA y/o el catalizador) en una botella de vidrio de 100 ml conteniendo una barra de agitación magnética girando a una velocidad para mezclar suficientemente los componentes. Se añadió bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) con mezcla vigorosa a 80° C. La reacción continuó durante 4 horas. Después de refrigerar la mezcla de reacción a temperatura ambiental, se continuó agitando durante una hora adicional. Los contenidos se vertieron muy lentamente en 150 ml de acetona originando un precipitado blanco. Los sólidos recolectados se secaron en un horno al vacío durante toda la noche (22° C). La producción fue mayor de 90%.

Ejemplo 45

Se hizo reaccionar dianhídrido de 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA, 3.22 g, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los procedimientos en el Método General H. La producción fue mayor de 90%.

Ejemplo 46

Se hizo reaccionar dianhídrido de 4,4'-bifenol A (BPADA, 5.20 g, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los procedimientos en el mencionado Método General H. Se obtuvo una producción mayor de 90%.

Ejemplo 47

Se hizo reaccionar anhídrido 5-(2,5'-dioxotetrahidrol) -3-metil-3-ciclohexeno- 1,2-dicarboxílico (B-4400, 2.64 g, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los procedimientos en el Método General H. Se obtuvo una producción mayor de 90%.

Ejemplo 48

Se hizo reaccionar Etilenglicol bis(anhídrido trimelítico) (TMEG-200, 4.10, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los métodos del Método General H. Se obtuvo una producción de más de 90%.

La Figura 7 ilustra los productos genéricos de las mencionadas reacciones y la Figura 9 representa el catalizador preparado anteriormente en el ejemplo 46. Los ejemplos anteriormente descritos emplean anhídridos telequéricos que son además capaces de reticulación. El material polimérico catalítico sólido resultante se empleó además para la catálisis de sulfoxidación de acuerdo con los sistemas y métodos de la presente divulgación.

La Figura 11 es un diagrama de flujo del proceso de otra realización de un sistema y el proceso para la sulfoxidación de un fluido de hidrocarburo rico en azufre que emplea catalizadores tales como los anteriormente descritos. La fuente A puede comprender una entrada de corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre dentro del sistema en el punto de mezcla 1, en donde la corriente de fluido de hidrocarburo puede ser un fluido tal como los descritos anteriormente en el párrafo 50. La fuente Q puede comprender un antioxidante introducido en el sistema en el punto de inyección 10, en donde el oxidante puede comprender los oxidantes descritos anteriormente en el párrafo 53, en donde el oxidante se mezcla con la corriente de fluido de hidrocarburo en el punto de mezcla 1 para formar una mezcla. La fuente Q puede comprender una entrada eléctrica de modo que el oxidante se produce mediante electrólisis o la fuente Q puede comprender una planta de producción de oxidante que suministra el oxidante a modo de fuente Q.

La mezcla del punto de mezcla 1 puede combinarse con una corriente de fluido prótico polar F y un catalizador en el reactor 2 para formar una mezcla de reacción, dando como

resultado la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre dentro del reactor 2. El catalizador puede ser cualquiera de los descritos en el párrafo 48. El reactor 2 puede ser un reactor de lecho fijo, un mezclador estático con un reactor de lecho fijo, un reactor continuamente agitado, o cualquier otro reactor conocido capaz de realizar reacciones catalíticas con mezclas de reacción.

Una corriente de mezcla del producto bifásico B puede resultar de la reacción en el reactor 2 y puede ser transferida desde el reactor 2 al separador 12, en donde una corriente del producto de hidrocarburo esencialmente libre de azufre C puede separarse de una corriente de hidrocarburo rica en azufre R y una corriente de fluido prótico polar F que resulta de la separación en el separador 12. La corriente de fluido prótico polar F se seca en un secador 13 (produciendo una corriente de agua W) antes de ser reciclada al reactor 2.

La corriente de hidrocarburo rica en azufre R se calienta en el reactor 15 para producir una corriente orgánica esencialmente libre de azufre O y una corriente de coque enriquecido con azufre S. Las corrientes de hidrocarburo esencialmente libres de azufre C y O se combinan en el punto de mezcla 9 y la combinación resultante se separa en una corriente del producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre D.

En algunas realizaciones de los sistemas de sulfoxidación y los métodos de acuerdo con la presente divulgación el punto de mezcla/reactor/punto de inyección puede combinarse en un único componente que proporciona una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre que se suministra a por lo menos un primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección. Se puede proporcionar un oxidante, siendo el oxidante suministrado a por lo menos un primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección, en donde el oxidante puede mezclarse con la corriente de fluido de hidrocarburo en por lo menos un primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección para producir una mezcla. Se proporciona una corriente de fluido prótico polar y un catalizador y la mezcla puede combinarse con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en por lo menos el primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección. La corriente de mezcla de por lo menos un primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección se suministra a un primer separador de combinación/secador en donde la corriente de mezcla puede separarse de por lo menos una primera corriente de producto de hidrocarburo sustancialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y la corriente de fluido prótico polar. La corriente de fluido prótico polar en el primer separador de combinación/secador puede secarse y la corriente de fluido prótico polar seca se

devuelve a por lo menos el primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección. La corriente de hidrocarburo rica en azufre puede transferirse a un segundo reactor y la corriente de hidrocarburo rica en azufre puede calentarse en el segundo reactor, dando como resultado el calentamiento por lo menos una segunda corriente orgánica sustancialmente libre de azufre y una corriente de coque enriquecido con azufre. Las dos corrientes sustancialmente libres de azufre pueden ser transferidas al primer punto de mezcla de combinación/separador en donde la combinación resultante puede separarse en una corriente del producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

En algunas realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el punto de mezcla, el reactor y el punto de inyección.

En otras realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el punto de mezcla y un reactor de combinación/punto de inyección.

Incluso en otras realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el reactor y un punto de mezcla de combinación/punto de inyección.

En ciertas realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el punto de inyección y un punto de mezcla de combinación/reactor.

En otras realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para cada punto de inyección, el punto de mezcla y el reactor.

Incluso en otras realizaciones, el separador de combinación/secador puede comprender componentes separados para cada separador y secador.

En algunas realizaciones, un primero punto de mezcla de combinación/separador puede comprender componentes separados para cada punto de mezcla y el separador.

En vista de lo precedente, será evidente que la necesidad mundialmente reconocida para reducir los niveles de azufre en las corrientes de hidrocarburo tales como los combustibles de gasolina y diesel ha sido exitosamente enfrentada utilizando los catalizadores de la

presente divulgación. Además, también será evidente de lo anterior que la necesidad de sistemas y procesos que tendrán un mínimo efecto en el contenido de olefina de dichos combustibles para mantener el número de octanaje (tanto el número de octanaje de investigación como del motor) ha sido exitosamente enfrentado utilizando los catalizadores de la presente divulgación.

Aún más, los datos experimentales hasta la fecha con respecto a los sistemas y métodos de la presente divulgación indican que la necesidad de evitar la pérdida del contenido aromático de la gasolina desintegrada mediante saturación ha sido exitosamente enfrentada. Incluso la necesidad de sistemas y procesos que consigan la desulfuración y mantenimiento del número de octanaje ha sido conseguida utilizando los planteamientos de la presente divulgación.

De acuerdo con los planteamientos de la presente divulgación, la necesidad de sistemas y procesos de desulfuración que funcionen sin un consumo significativo de hidrógeno para proporcionar un proceso más económico para el tratamiento de las gasolinas desintegradas y los combustibles de diesel ha sido también alcanzada mediante los planteamientos de la presente divulgación en comparación con los sistemas y procedimientos conocidos para los inventores de la presente divulgación al momento de desarrollarla.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador polimérico preparada mediante la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV), en donde Q y Q' comprende cada uno independientemente un isocianato, anhídrido, sulfonil haluro, bencil haluro, haluro de ácido carboxílico, haluro de ácido fosforilo, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OH pendiente del catalizador, y en donde R comprende un grupo de enlazamiento.
2. La composición catalizadora polimérica de la reivindicación 1, en donde el grupo de enlazamiento R se selecciona del grupo que consiste de: grupos alquilo (incluyendo grupos alquilo lineales, ramificados, saturados, insaturados, cíclicos y sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo alquilo), preferiblemente con 1 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos arilo (incluyendo grupos arilo sustituidos), de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos aralquilo (incluyendo grupos aralquilo sustituidos), de 7 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente de 7 a 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, tal como bencilo o similares, grupos alquilarilo (incluyendo grupos alquilarilo sustituidos), de 7 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono, y más preferiblemente de 7 a 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, silicio o fósforo, de 1 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos polialquilenoxi (incluyendo grupos polialquilenoxi sustituidos), tales como grupos polietilenoxi, grupos polipropilenoxi, grupos polibutilenoxi, y similares, de 3 a 60 unidades de alquilenoxi repetidas, preferiblemente de 3 a 30 unidades de alquilenoxi repetidas, y más preferiblemente de 3 a 20 unidades de alquilenoxi repetido, aunque el número de unidades de alquilenoxi repetidas puede estar fuera de estos rangos.

RESUMEN

Se divulgan catalizadores dispuestos a oxidar compuestos de azufre y sistemas y métodos para usar estos catalizadores para efectuar la remoción de azufre de aceite crudo y destilados de aceite crudo. El catalizador se dispone con una fracción de titanilo que sirve para coordinar selectivamente los compuestos de azufre y afectar su oxidación. El titanilo puede estar enlazado en un polímero o en la superficie de un polímero o en la superficie o en los poros de un soporte inorgánico. Los compuestos de azufre oxidado resultantes son fácilmente separados del aceite crudo inicial o las corrientes destiladas de aceite crudo mediante técnicas tradicionales de separación dispuestas como se describe en los sistemas y métodos descritos.

FIGURA 1

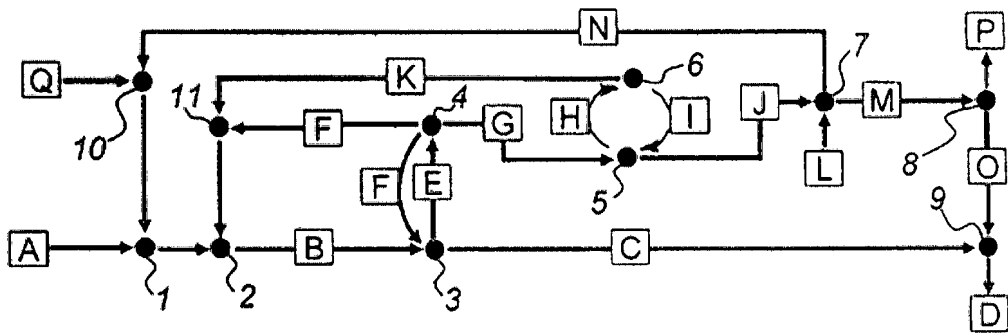


FIGURA 2.

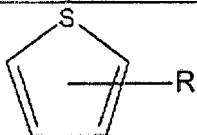
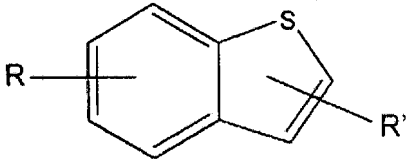
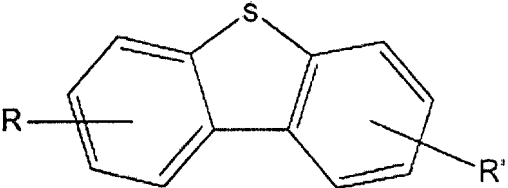
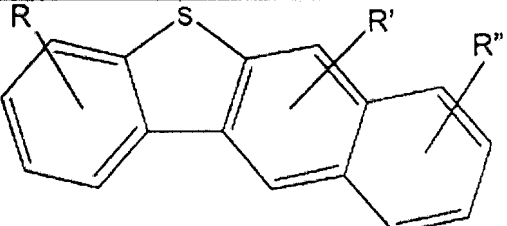
Nombre de especie	Estructura molecular	Bp (°F/°C)	Peso Molecular
Mercaptanos	RSH	N/A	N/A
Sulfuros	RSR'	N/A	N/A
Disulfuros	RSSR'	N/A	N/A
Tiofenos		180/84	84
Benzotiofenos		430/221	134
Dibenzotiofenos		630/332	184
Benzo-naphthothiophenes		700/371	234

FIGURA 3.

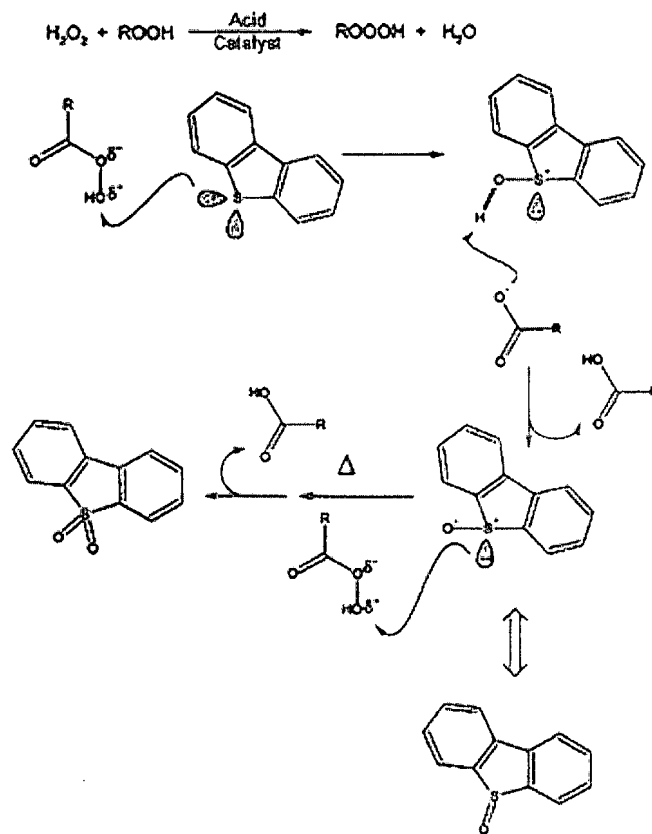


FIGURA 4.

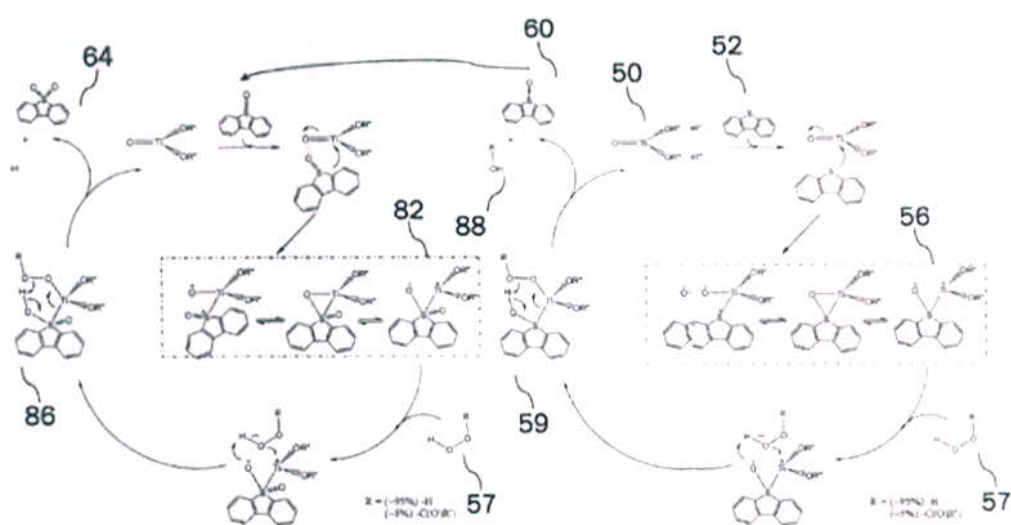
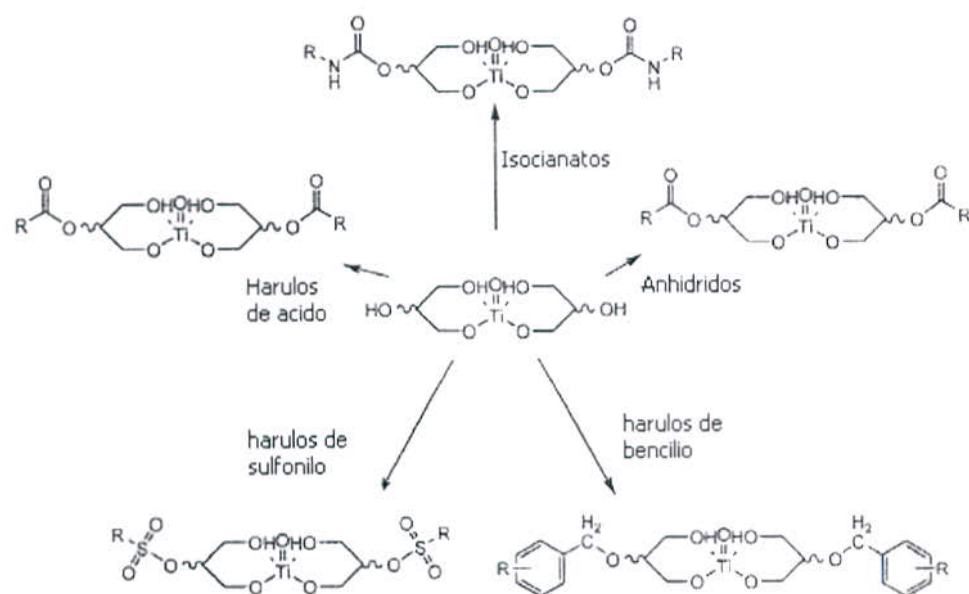
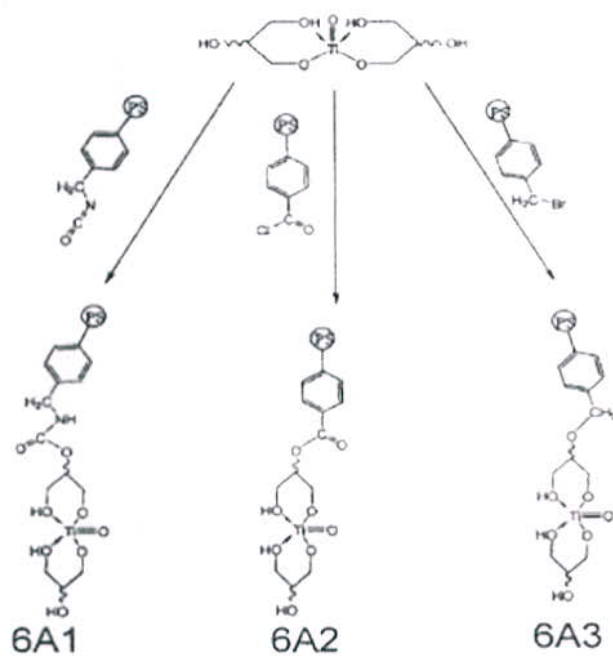


FIGURA 5.

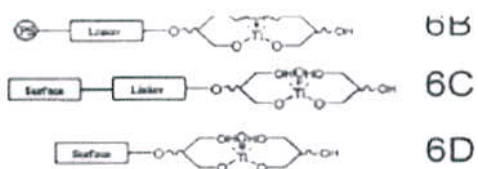


51

FIGURA 6.



estructuras generalizadas unidas a la superficie de titanilo



52

FIGURA 7.

Estructura generalizada de polímero catalizador

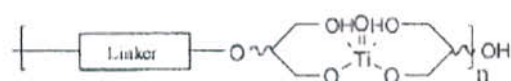
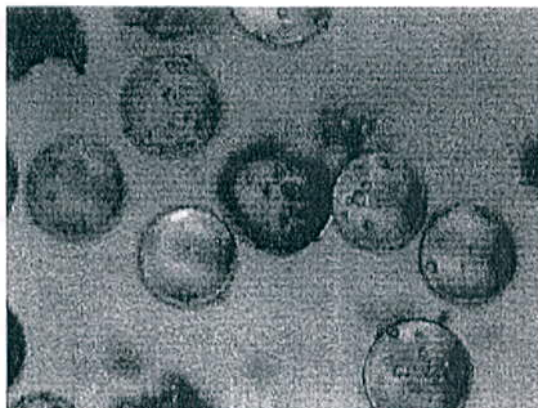


FIGURA 8.

En la superficie interior de poros



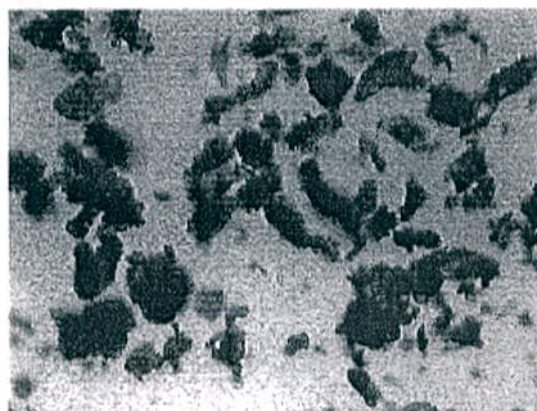
GIGURA 9.**INTEGRADO EN APOYO**

FIGURA 10.

UNA REPRESENTACION GRAFICA DEL MECANISMO DE REACCION DE OLEFINAS CON PERACIDOS

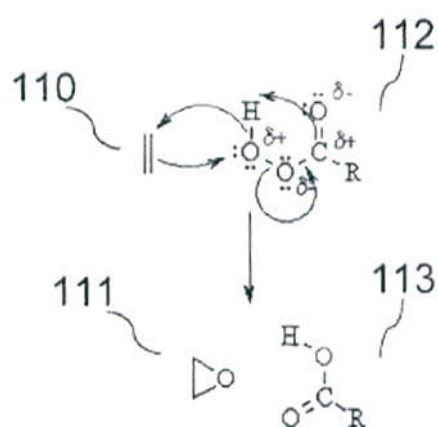


FIGURA 11.

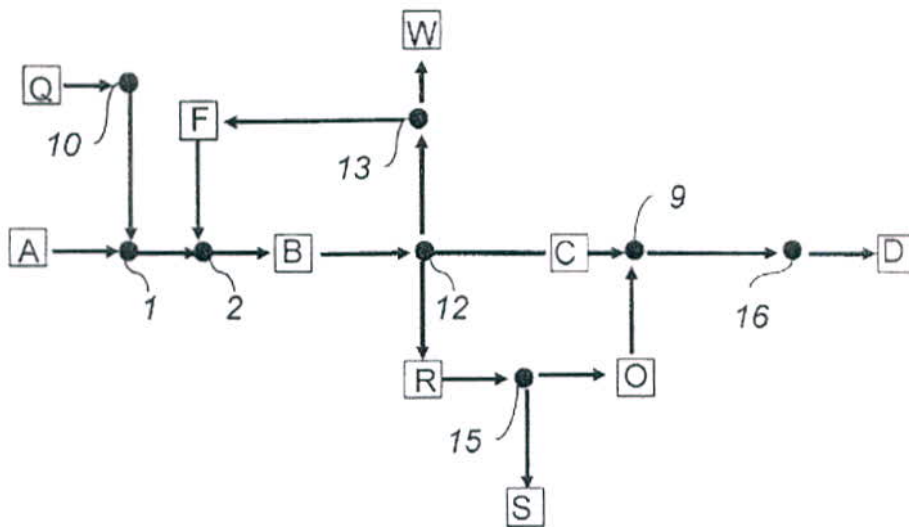
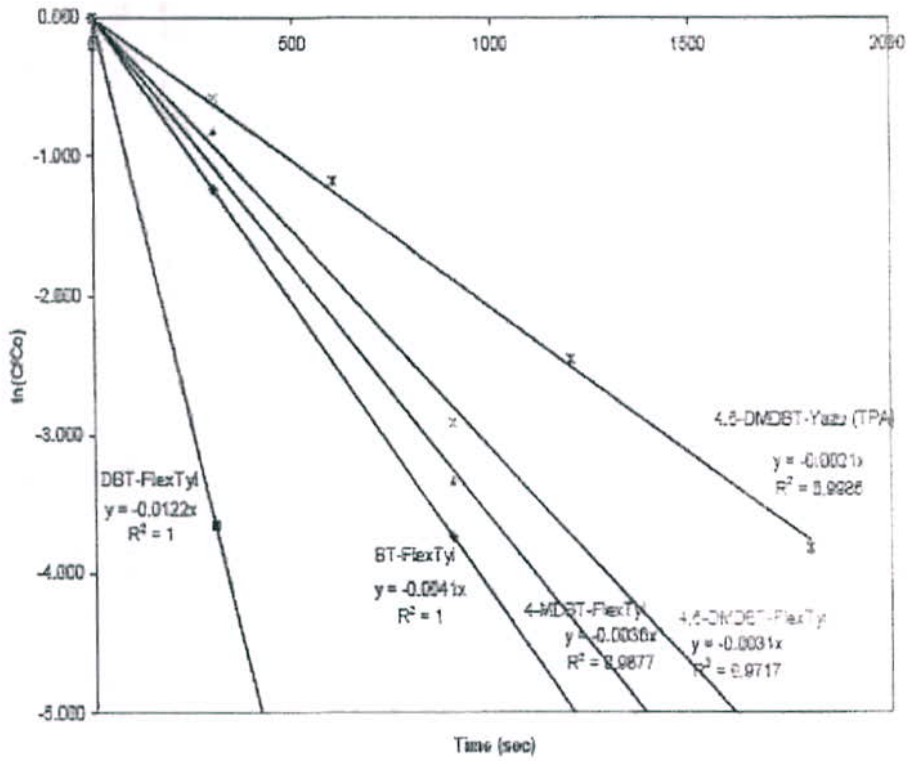


FIGURA 12.



Psuedo - 1º orden de parcela para la oxidacion de
benzotiofenos (26:1 oxidante:s 9700s:ti ratio 2. acido
acetico: aceite relacion de masas

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by **Kathleen A. Marchione**

3. acting in the capacity of **County Clerk**

4. bears the seal/stamp of the county of **Saratoga**

Certified

5. At Albany, New York

6. the 06th day of October 2010

7. by Special Deputy Secretary of State, State of New York

8. No. A-96289G

9. Seal/Stamp

10. Signature



Sandra J. Tallman

Sandra J. Tallman
Special Deputy Secretary of State

Yo, **(NOMBRE REPRESENTANTE DE LA SOCIEDAD)**, por los derechos que represento en mi calidad de apoderado de la AUTERRA INC. una sociedad organizada y existente bajo las leyes de los Estados Unidos de América y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en la Ciudad de **(CIUDAD)**; por el presente instrumento, confiero PODER a favor de: **Dr. Andrés Márquez Acosta y/o Catalina Arango Hoyos**, domiciliados en la ciudad de Medellín, Colombia, para que actuando conjunta o separadamente a nombre del (la) otorgante le (la) represente(n) ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso-Administrativo, Judicial y/o de cualquier otra que fuere, en todo lo referente a los siguientes asuntos:

- 1.- Solicitar, tramitar, obtener, depositar y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial contempladas en las Leyes de Propiedad Intelectual, esto es, las Soluciones Técnicas de Aplicación Industrial, como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad, Dibujos y Modelos Industriales, Certificados de Protección; las Creaciones Formales de Aplicación Industrial, como: Esquema de trazado (topografías) de circuitos integrados, Depósito de Información no divulgada o secretos comerciales e industriales, know how. Signos Distintivos, como: Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales, Apariencias Distintivas de los negocios y establecimientos de comercio, y Denominaciones e Indicaciones de Origen, Variedades Vegetales y cualquier otra creación intelectual que se destine a un uso agrícola, industrial o comercial; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambio de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2.- Solicitar, tramitar, obtener y/o inscribir derechos de autor y derechos conexos, los contratos que dichos derechos generen, así como también la obtención de autorización de sociedades de gestión colectiva.
- 3.- Ejercer acciones de oposición, observación, impugnación, reposición, reclamación, apelación, revisión, cancelación y nulidad y demás que se relacionen con derechos derivados de los asuntos indicados, así como intervenir en los Procesos de Conocimiento, Juicios Civiles, Penales, Contenciosos-Administrativos, y aquellas señaladas en la Ley de Defensa del Consumidor; en acciones o juicios que promueva o se promuevan en contra del mandante; y solicitar las medidas cautelares.
- 4.- Para que en todos los asuntos arriba mencionados

Know all men by these presents that I, the undersigned Eric Burnett, President & CEO (hereinafter the GRANTOR), by the rights that I represent and acting as Legal Representative of AUTERRA INC., duly organized and existing under the laws of the United States of America, and in present execution of its social objective, domiciled at Malta, New York USA, do hereby grant a full and sufficient power to **Andrés Márquez Acosta and/or Catalina Arango Hoyos**, both domiciled in Medellín, Colombia, to act jointly or separately, for me and in my name, to represent me before all competent entities, authorities and/or persons, especially before those Administrative, Contentious-Administrative, Judicial and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1.- To apply, process, obtain, deposit and/or register all modalities of Industrial Property rights according to Laws on Intellectual Property, that is, technical solutions susceptible of industrial application such as: Patents, Innovation Patents, Industrial Designs and Models, Protection Certificates; Creations susceptible of Industrial application, such as: layout-designs of integrated circuits, protection of undisclosed information or trade secrets, know-how; Distinctive signs, such as: trademarks, commercial names, commercial emblems and commercial ensigns, trade dress, geographical denominations and appellations of origin, plant varieties and any other intellectual creation for agricultural, industrial or commercial use; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name or address, agreements and licenses.
- 2.- Apply, process, obtain and/or register copyrights and related rights, agreements related to such rights as well as authorizations from Copyright General Partnerships.
- 3.- To file all kind of actions, such as oppositions, to answer summons, to appeal, to obtain annulment and cancelation and to file all other actions related with rights derived from the above mentioned matters as well as to intervene in Declaratory Judgments, in Civil proceedings, Criminal proceedings, Contentious-Administrative proceedings and those proceedings indicated by the Consumer Protection Act; to participate in

este mandato sea suficiente, conferimos expresamente este Poder amplio y suficiente, para ejercer las facultades especiales establecidas en las normas dispuestas para ello, esto es: sustituir, otorgar mandato, conciliar, transigir, comprometer el pleito en árbitros, desistir del pleito, deferir al juramento decisorio, absolver posiciones; y, recibir la cosa sobre la cual verse el litigio o tomar posesión de ella.

5.- Las facultades otorgadas por el presente instrumento, podrán ser ejercidas de manera directa o a través de mandato, en los países a continuación relacionados: COLOMBIA

6.- Ratificar la agencia oficiosa.

actions or lawsuits or litigations that the Grantor initiates or are initiated against him; and to request precautionary measures.

4.- In order for this power to be sufficient for all of the above mentioned matters, I hereby expressly grant full and sufficient power to exercise the special rights established in the Civil Procedure Code, that is: to conciliate, to settle, to submit arbitration, to withdraw, to acquit positions and to receive the object of litigation or to take possession of said object.

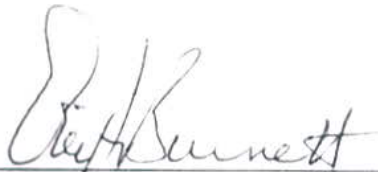
5.-The acts granted through this Power of Attorney may be exercised directly or indirectly in the following countries: COLOMBIA

6.- Ratify when GRANTEE acts as an officious intermeddler.

Dado y firmado en (Ciudad), a los días de de 2010.

Granted and signed at Matla, New York on the 30th of September 2010

FIRMA/SIGNATURE



Nombre Representante Legal/Legal Representative
Eric Burnett, President & CEO
AUTERRA INC.

Notarial Certificate:

On this 30th day of September 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared Eric Burnett who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above-referenced document

My Commission Expires: 7/13/2013

Notary Signature: Nancy J. Padula

NANCY J. PADULA
Notary Public, State of New York
Saratoga Co. - No. 04PA6208874
Commission Expires: July 13, 2013

} ss.:

61

I, KATHLEEN A. MARCHIONE, County Clerk and Clerk of the County Court and the Supreme Court, Saratoga County, Courts of Record and having by law a common seal, DO HEREBY CERTIFY that

Nancy J. Padula

whose name is subscribed to the annexed affidavit, disposition, certificate of acknowledgment or proof, was at the time of taking the same a NOTARY PUBLIC in and for the State of New York, duly commissioned and sworn and qualified to act as such throughout the State of New York; that pursuant to law a commission, or a certificate of his official character, and his autograph signature, have been filed in my office; that as such Notary Public he was duly authorized by the laws of the State of New York to administer oaths and affirmations, to receive and certify the acknowledgment or proof of deeds, mortgages, powers of attorney and other written instruments for lands, tenements and hereditaments to be read in evidence or recorded in this State to protest notes and to take and certify affidavits and depositions; and that I am well acquainted with the handwriting of such Notary Public or have compared the signature on the annexed instrument with his autograph signature deposited in my office, and believe that the signature is genuine.

this

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal
30 day of September 20 10

KATHLEEN A. MARCHIONE

Kathleen A. Marchione
County Clerk, Saratoga County

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by **Kathleen A. Marchione**

3. acting in the capacity of **County Clerk**

4. bears the seal/stamp of the county of **Saratoga**

Certified

5. At Albany, New York

6. the 06th day of October 2010

7. by Special Deputy Secretary of State, State of New York

8. No. A-96288G

9. Seal/Stamp

10. Signature



Sandra J. Tallman

Sandra J. Tallman
Special Deputy Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by **Michael Flynn**
3. acting in the capacity of **County Clerk**
4. bears the seal/stamp of the county of **Greene**

Certified

5. At Albany, New York
6. the 06th day of October 2010
7. by Special Deputy Secretary of State, State of New York
8. No. A-96290G
9. Seal/Stamp
10. Signature



Sandra J. Tallman

Sandra J. Tallman
Special Deputy Secretary of State

CESIÓN

Se ha presentado el presente contrato de cesión de derechos entre los suscritos:

LITZ, KYLE E.

JORDAN, TRACEY M.

ROSSETTI, MARK N.

LOUGHRAN, ANTHONY J.

VREELAND, JENNIFER L.

(los "Inventores")

Y por otro lado

AUTERRA INC., sociedad debidamente constituida bajo las leyes de los Estados Unidos de América.

(la "Cesionaria").

ASSIGNMENT

This Assignment of Patent is made, executed and delivered by and between :

LITZ, KYLE E.

JORDAN, TRACEY M.

ROSSETTI, MARK N.

LOUGHRAN, ANTHONY J.

VREELAND, JENNIFER L.

(the "Assignors")

And

AUTERRA INC., a corporation duly organized and existing under the laws of the United States of America

(the "Assignee")

CONSIDERACIONES

- Que de acuerdo al artículo 22 de la decisión 486 de 2000, el derecho a la patente pertenece al inventor y este derecho podrá ser transferido por acto entre vivos o por vía sucesoria. Agrega además que los titulares de las patentes podrán ser personas naturales o jurídicas y que si varias personas hicieran conjuntamente una invención, el derecho a la patente corresponde en común a todas ellas.
- Que Los INVENTORES han desarrollado "CATALIZADORES DE

BACKGROUND

- According to article 22 of the Andean Decision 486 of 2000, the right to the patent belongs to the Inventor, and Inventor may transfer such right. Such article also state that owners of patents can be natural and legal persons, and that in case more people made an invention together, the right to the patent belongs to all of them.
- The Assignors have invented "SULFOXIDATION CATALYSTS AND



SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA UTILIZAR LOS MISMOS", invención que será sometida a un trámite de patentabilidad de modelo de utilidad nacional.

- Hechas las siguientes consideraciones, las partes,

METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME", which will be registered as a national Innovation Patent.

- Hence, parties agree that:

CLÁUSULAS:

CLAUSES

PRIMERA – TITULARIDAD DE LOS DERECHOS A CEDER:

LOS INVENTORES manifiestan ser creadores únicos de "CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA UTILIZAR LOS MISMOS", derechos estos que no ha cedido de forma alguna a ninguna otra persona natural o jurídica, ni de forma parcial o total.

FIRST – OWNERSHIP OF RIGHTS TO BE ASSIGNED:

The Assignors are the sole inventors of "SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME", rights which have not been transferred or assigned by any means to any natural or legal person, totally or partially.

SEGUNDA – OBJETO:

LOS INVENTORES declaran que es su voluntad ceder a favor de LA CESIONARIA absolutamente todos los derechos que tienen sobre "CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA UTILIZAR LOS MISMOS"; entre otros, derecho de patentabilidad, de explotación económica, etcétera, de forma exclusiva y por todo el tiempo que dure la protección de la patente.

SECOND – OBJECT:

ASSIGNORS hereby assign to the ASSIGNEE the full and exclusive rights on "SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME"; including but not limited to, right to file the patent, right to exploit the patent etc, exclusively and for the time of protection granted to the patent.

PARÁGRAFO PRIMERO: Queda habilitada LA CESIONARIA para ceder, vender, licenciar, autorizar el uso y demás disposiciones sobre "CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA UTILIZAR LOS MISMOS".

FIRST PARAGRAPH: ASSIGNEE is hereby entitled to sell, license, dispose and authorize the use of "SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME".



PARÁGRAFO SEGUNDO: Como parte de las obligaciones del presente contrato, **LOS INVENTORES** no podrán obstaculizar, ya sea directamente o por medio de terceros, la explotación pacífica de la patente modelo de utilidad **CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA UTILIZAR LOS MISMOS**, por lo que no se podrá oponer a dicha explotación por parte de **LA CESIONARIA** por medio de acciones judicial o extrajudicial.

SECOND PARAGRAPH: As part of the duties of the present agreement, **ASSIGNORS** may not in any way, directly or through third parties, interfere in the pacific exploitation of the Innovation Patent "**SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME**", hence, **ASSIGNORS** may not oppose through judicial or extrajudicial means to such exploitation by the **ASSIGNEE**.

TERCERA- COSTOS DE PROCESOS: **LA CESIONARIA** asumirá los gastos del proceso de patentabilidad en Colombia de **CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA UTILIZAR LOS MISMOS** desde la fecha en que se inicie el proceso de radicación de patente a favor de **LA CESIONARIA**, incluyendo las anualidades de sostenimiento de la patente durante la vigencia de ésta.

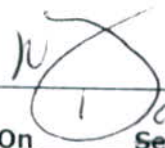
THIRD - COSTS OF PROCEDURE: **ASSIGNEE** shall take on all costs of the patentability procedure in Colombia of "**SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME**", from the date of filing of the patent by **ASSIGNEE**, including annuities of the patent for the time of its validity.

CUARTA - SOLUCIÓN DE CONTROVERSIAS: Si alguna controversia o dificultad se presentare en el desarrollo del presente contrato, las partes acuerdan acudir inicialmente a una etapa de arreglo directo. Si pasados quince días (15) de presentarse la controversia y no ser esta solucionada, las partes acuerdan acudir a un centro de conciliación reconocido, el cual será convocado por cualquiera de las partes dentro de los treinta (30) días siguientes. Si no fuese posible resolver allí las diferencias, las partes se someterán a la jurisdicción civil competente y en todo caso a las normas que rijan la materia para la República de Colombia.

FOURTH - DISPUTE RESOLUTION: If any dispute or disagreements arise during the validity of the present Agreement, parties must initially pursue a pacific agreement. If fifteen (15) days pass and an agreement is not reached, parties agree to go to a authorized conciliation centre, which can be summoned by any or both parties in the following thirty (30) days. In the event the disagreement or dispute were not solved in the conciliation hearing, parties shall submit to competent civil jurisdiction. Applicable jurisdiction shall be that of the Republic of Colombia.

En señal de conformidad, se suscribe a los 28 Granted and signed as of this 28th day of
días del mes de septiembre del año dos mil September of 2010,
diez (2010).

LOS INVENTORES/THE ASSIGNORS

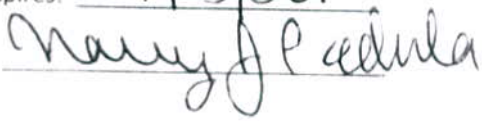
(1) 
On 1 October 2010
September 2010

LITZ, KYLE E.
INVENTOR/ASSIGNOR

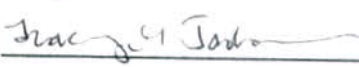
Notarial Certificate:

On this 1st day of October 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared
Kyle E. Litz who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above referenced
document.

My Commission Expires: 7/13/2013

Notary Signature: 

NANCY J. PADULA
Notary Public, State of New York
Saratoga Co. - No. 04PA6208874
Commission Expires: July 13, 2013

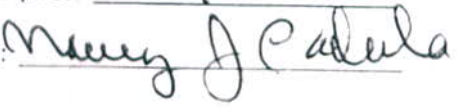
(2) 
On 30 September 2010

JORDAN, TRACEY M.
INVENTOR/ASSIGNOR

Notarial Certificate:

On this 30th day of September 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared
Tracey M. Jordan who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above
referenced document.

My Commission Expires: 7/13/2013

Notary Signature: 

NANCY J. PADULA
Notary Public, State of New York
Saratoga Co. - No. 04PA6208874
Commission Expires: July 13, 2013

I, KATHLEEN A. MARCHIONE, County Clerk and Clerk of the County Court and the Supreme Court, Saratoga County, Courts of Record and having by law a common seal, DO HEREBY CERTIFY that

Nancy J. Padula
whose name is subscribed to the annexed affidavit, disposition, certificate of acknowledgment or proof, was at the time of taking the same a NOTARY PUBLIC in and for the State of New York, duly commissioned and sworn and qualified to act as such throughout the State of New York; that pursuant to law a commission, or a certificate of his official character, and his autograph signature, have been filed in my office; that as such Notary Public he was duly authorized by the laws of the State of New York to administer oaths and affirmations, to receive and certify the acknowledgment or proof of deeds, mortgages, powers of attorney and other written instruments for lands, tenements and hereditaments to be read in evidence or recorded in this State to protest notes and to take and certify affidavits and depositions; and that I am well acquainted with the handwriting of such Notary Public or have compared the signature on the annexed instrument with his autograph signature deposited in my office, and believe that the signature is genuine.

this

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal

1st

day of

October

20 10

KATHLEEN A. MARCHIONE

Kathleen A. Marchione
County Clerk, Saratoga County

(3) Mark Rossetti
October
On 1 September 2010

ROSSETTI, MARK N.
INVENTOR/ASSIGNOR

Notarial Certificate:

On this 1st day of October 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared Mark N. Rossetti who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above referenced document.

My Commission Expires: 7/13/2013

NANCY J. PADULA
Notary Public, State of New York
Saratoga Co. - No. 04PA6208874
Commission Expires: July 13, 2013

Notary Signature: Nancy J Padula

(4) _____

On _____ September 2010

LOUGHRAN, ANTHONY, J.
INVENTOR/ASSIGNOR

Notarial Certificate:

On this _____ day of _____ 2010, before me, a Notary Public of Greene County personally appeared Anthony J. Loughran who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above referenced document.

My Commission Expires: _____

Notary Signature: _____

I, KATHLEEN A. MARCHIONE, County Clerk and Clerk of the County Court and the Supreme Court, Saratoga County, Courts of Record and having by law a common seal, DO HEREBY CERTIFY that

Nancy J. Padula
whose name is subscribed to the annexed affidavit, disposition, certificate of acknowledgment or proof, was at the time of taking the same a NOTARY PUBLIC in and for the State of New York, duly commissioned and sworn and qualified to act as such throughout the State of New York; that pursuant to law a commission, or a certificate of his official character, and his autograph signature, have been filed in my office; that as such Notary Public he was duly authorized by the laws of the State of New York to administer oaths and affirmations, to receive and certify the acknowledgment or proof of deeds, mortgages, powers of attorney and other written instruments for lands, tenements and hereditaments to be read in evidence or recorded in this State to protest notes and to take and certify affidavits and depositions; and that I am well acquainted with the handwriting of such Notary Public or have compared the signature on the annexed instrument with his autograph signature deposited in my office, and believe that the signature is genuine.

this

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal
1st day of

October

20

KATHLEEN A. MARCHIONE

Kathleen A. Marchione
County Clerk, Saratoga County

(5) Jennifer L. Vreeland

On 30 September 2010

VREELAND, JENNIFER L.
INVENTOR/ASSIGNOR

Notarial Certificate:

On this 30th day of September 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared Jennifer L. Vreeland who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above-referenced document.

My Commission Expires: 7/13/2013

Notary Signature: Nancy J. Padula

NANCY J. PADULA
Notary Public, State of New York
Saratoga Co. - No. 04PA6208874
Commission Expires: July 13, 2013

Eric Burnett

THE ASSIGNEE/ LA CESIONARIA

ERIC BURNETT, PRESIDENT & CEO
LEGAL REPRESENTATIVE/ REPRESENTANTE LEGAL
AUTERRA INC.

Notarial Certificate:

On this 30th day of September 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared Eric Burnett who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above-referenced document.

My Commission Expires: 7/13/2013

Notary Signature: Nancy J. Padula

NANCY J. PADULA
Notary Public, State of New York
Saratoga Co. - No. 04PA6208874
Commission Expires: July 13, 2013

I, KATHLEEN A. MARCHIONE, County Clerk and Clerk of the County Court and the Supreme Court, Saratoga County, Courts of Record and having by law a common seal, DO HEREBY CERTIFY that

Nancy J. Padula

whose name is subscribed to the annexed affidavit, disposition, certificate of acknowledgment or proof, was at the time of taking the same a NOTARY PUBLIC in and for the State of New York, duly commissioned and sworn and qualified to act as such throughout the State of New York; that pursuant to law a commission, or a certificate of his official character, and his autograph signature, have been filed in my office; that as such Notary Public he was duly authorized by the laws of the State of New York to administer oaths and affirmations, to receive and certify the acknowledgment or proof of deeds, mortgages, powers of attorney and other written instruments for lands, tenements and hereditaments to be read in evidence or recorded in this State to protest notes and to take and certify affidavits and depositions; and that I am well acquainted with the handwriting of such Notary Public or have compared the signature on the annexed instrument with his autograph signature deposited in my office, and believe that the signature is genuine.

this

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal

1st

day of

October

2019

KATHLEEN A. MARCHIONE

Kathleen A. Marchione
County Clerk, Saratoga County



(3) _____

On _____ September 2010

ROSSETTI, MARK N.
INVENTOR/ASSIGNOR

Notarial Certificate:

On this _____ day of _____ 2010, before me, a Notary Public of Saratoga County personally appeared Mark N. Rossetti who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above-referenced document.

My Commission Expires: _____

Notary Signature: _____

(4)

On 1 ~~September~~ ^{October} 2010

LOUGHRAN, ANTHONY, J.
INVENTOR/ASSIGNOR

Notarial Certificate:

On this 15 day of October 2010, before me, a Notary Public of Greene County personally appeared Anthony J. Loughran who has/have satisfactorily identified him/her/themselves as the signer(s) to the above-referenced document.

My Commission Expires: 4-2-11

Notary Signature:

TRACY C. SPITZ
Notary Public, State Of New York
No. 01SP6056797
Qualified In Greene County
Commission Expires 04/02/20 11

STATE OF NEW YORK
County of Greene,

} ss.:

I, Michael Flynn Clerk of the County of Greene, and Clerk of the Supreme and County Courts in and for said County. Do Hereby Certify, That said Courts are Courts of Record;

That Tracy C Spitz

, whose name is subscribed to the deposition, certificate of acknowledgment or proof of the annexed instrument, was at the time of taking the same a Notary Public in and for the State of New York, duly commissioned and sworn and qualified to act as such throughout the State of New York, that pursuant to law a commission, or a certificate of his appointment and qualifications, and his autograph signature have been filed in my office; that as such Notary Public he was duly authorized by the laws of the State of New York to administer oaths and affirmations, to receive and certify the acknowledgment of proof of deeds, mortgages, powers of attorney and other written instruments for lands, tenements and hereditaments to be read in evidence or recorded in this State, to protest notes and to take and certify affidavits and depositions; and that I am well acquainted with the handwriting of such Notary Public, or have compared the signature on the annexed instrument with his autograph signature deposited in my office, and believe that the signature is genuine.

In Testimony Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of said Courts at Catskill, in said County of Greene, this 1st day of October A.D. 20 10

Clerk.

By

Michael Flynn

Deputy Clerk.

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1 Country: United States of America

This public document:

2 has been signed by Jeffrey W. Bullock

3 acting in the capacity of Secretary of State of Delaware

4 bears the seal/stamp of Office of Secretary of State

Certified

5 at Dover, Delaware

6 the twenty-eighth day of September, A.D. 2010

7 by Secretary of State, Delaware Department of State

8 No. 0424686

9 Seal/Stamp:



10. Signature:


Secretary of State

Delaware

PAGE 1

The First State

I, JEFFREY W. BULLOCK, SECRETARY OF STATE OF THE STATE OF DELAWARE, DO HEREBY CERTIFY THE ATTACHED IS A TRUE AND CORRECT COPY OF THE RESTATED CERTIFICATE OF "AUTERRA, INC.", FILED IN THIS OFFICE ON THE EIGHTEENTH DAY OF DECEMBER, A.D. 2009, AT 1:18 O'CLOCK P.M.



4103973 81

100946503

You may verify this certificate online at corp.delaware.gov/authver.shtml


Jeffrey W. Bullock, Secretary of State
AUTHENTICATION: 8256435

DATE: 09-28-10

**THIRD AMENDED AND RESTATED
CERTIFICATE OF INCORPORATION
OF
AUTERRA, INC.**

Pursuant to Section 242 and 245 of the General Corporation Law of the State of Delaware

Auterra, Inc., (the "**Corporation**") a corporation organized and existing under the laws and provisions of the General Corporation Law of the State of Delaware (the "**General Corporation Law**"), hereby certifies as follows:

1. The name of the corporation is Auterra, Inc. The Corporation was originally incorporated under the name "Applied NanoWorks Merger Subsidiary, Inc." on February 2, 2006.

2. The original certificate of incorporation of the Corporation was amended pursuant to the General Corporation Law on February 8, 2006. A second amended and restated certificate of incorporation of the Corporation was filed pursuant to the General Corporation Law on December 27, 2006 (the "**Amended Certificate of Incorporation**").

3. The Board of Directors of the Corporation, by unanimous written consent in accordance with Sections 141(f), 242 and 245 of the General Corporation Law duly adopted and declared advisable this Third Amended and Restated Certificate of Incorporation, which restates, integrates and further amends the Amended Certificate of Incorporation. The majority of the stockholders of the Corporation duly approved said proposed Third Amended and Restated Certificate of Incorporation by written consent in lieu of a meeting in accordance with Sections 228(a), 242 and 245 of the General Corporation Law.

4. The text of the Amended Certificate of Incorporation is hereby amended and restated in its entirety to provide as herein set forth in full.

FIRST: The name of this corporation is Auterra, Inc. (the "**Corporation**")

SECOND: The address of the registered office of the Corporation in the State of Delaware is Corporation Trust Center, 1209 Orange Street, in the City of Wilmington, County of New Castle. The name of its registered agent at such address is The Corporation Trust Company.

THIRD: The nature of the business or purposes to be conducted or promoted is to engage in any lawful act or activity for which corporations may be organized under the General Corporation Law.

FOURTH: The total number of shares of all classes of stock which the Corporation shall have authority to issue is (i) 11,534,821 shares of Common Stock, \$0.001 par value per share ("**Common Stock**"), (ii) 2,000,000 shares of Series A Preferred Stock, \$0.001 par value per share ("**Series A Preferred Stock**"), (iii) 3,810,737 shares of Series A-1 Preferred Stock, \$0.001 par value per share ("**Series A-1 Preferred Stock**") and (iv) 2,600,000 shares of

Series B Preferred Stock, \$0.001 par value per share ("**Series B Preferred Stock**" and, together with the Series A Preferred Stock and the Series A-1 Preferred Stock, "**Preferred Stock**").

The following is a statement of the designations and the powers, privileges and rights, and the qualifications, limitations or restrictions thereof in respect of each class of capital stock of the Corporation. Unless otherwise indicated, references to "**Sections**" or "**Subsections**" in this Article refer to sections and subsections of this Article Fourth.

A. COMMON STOCK

1. General. The voting, dividend and liquidation rights of the holders of the Common Stock are subject to and qualified by the rights, powers and preferences of the holders of the Preferred Stock set forth herein.

2. Voting. The holders of the Common Stock are entitled to one vote for each share of Common Stock held at all meetings of stockholders (and written actions in lieu of meetings); provided, however, that, except as otherwise required by law, holders of Common Stock, as such, shall not be entitled to vote on any amendment to this Certificate of Incorporation that relates solely to the terms of the Preferred Stock if the holders of such affected series are entitled, either separately or together with the holders of one or more other such series, to vote thereon pursuant to this Certificate of Incorporation or pursuant to the General Corporation Law. The number of authorized shares of Common Stock may be increased or decreased (but not below the number of shares thereof then outstanding) by the affirmative vote of the holders of shares of stock of the Corporation representing a majority of the votes represented by all outstanding shares of stock of the Corporation entitled to vote, irrespective of the provisions of Section 242(b)(2) of the General Corporation Law.

B. PREFERRED STOCK

The rights, preferences, privileges and restrictions granted to or imposed upon the Series A Preferred Stock, which series shall consist of 2,000,000 shares, the Series A-1 Preferred Stock, which series shall consist of 3,810,737 shares and the Series B Preferred Stock, which series shall consist of 2,600,000 shares as set forth below in this Article Fourth, Section B. For purposes of this Section B, (i) the "**Series A Original Issue Price**" shall be \$1.00 per share, (ii) the "**Series A-1 Original Issue Price**" shall be \$1.05 per share and (iii) the "**Series B Original Issue Price**" shall be \$2.9353 per share, in each case subject to appropriate adjustment in the event of any stock dividend, stock split, combination or other similar recapitalization affecting such shares.

1. Dividends.

(a) Preferred Stock Dividends. From and after the date of the issuance of any shares of Preferred Stock, dividends at the rate per annum equal to eight percent (8%) of the Series A Original Issue Price, Series A-1 Original Issue Price or Series B Original Issue Price, as applicable, subject to appropriate adjustment in the event of any stock dividend, stock split, combination or other similar recapitalization affecting such shares, shall accrue on such shares of Preferred Stock (the "**Accruing Dividends**"). The Accruing Dividends shall accrue from day to

day, whether or not earned or declared, and shall be cumulative; provided however, that except as set forth in the following sentence of this paragraph (a) or in Sections B.2(a) and B.6, the Corporation shall be under no obligation to pay such Accruing Dividends. The Corporation shall not declare, pay or set aside any dividends on any other shares of capital stock of the Corporation (including pursuant to subsection (b) below) unless the holders of the Preferred Stock then outstanding shall simultaneously receive a dividend on each outstanding share of Preferred Stock in an amount at least equal to (i) the amount of the aggregate Accruing Dividends then accrued on such share of Preferred Stock and not previously paid and (ii) (A) in the case of a dividend on Common Stock or any class or series that is convertible into Common Stock, that dividend per share of Preferred Stock as would equal the product of (1) the dividend payable on each share of such class or series determined, if applicable, as if all shares of such class or series had been converted into Common Stock and (2) the number of shares of Common Stock issuable upon conversion of a share of Preferred Stock, in each case calculated on the record date for determination of holders entitled to receive such dividend or (B) in the case of a dividend on any class or series that is not convertible into Common Stock, at a rate per share of Preferred Stock determined by (1) dividing the amount of the dividend payable on each share of such class or series of capital stock by the original issuance price of such class or series of capital stock (subject to appropriate adjustment in the event of any stock dividend, stock split, combination or other similar recapitalization with respect to such class or series) and (2) multiplying such fraction by an amount equal to the applicable Original Issue Price (as defined below); provided that, if the Corporation declares, pays or sets aside, on the same date, a dividend on shares of more than one class or series of capital stock of the Corporation, the dividend payable to the holders of Preferred Stock pursuant to this Section 1 shall be calculated based upon the dividend on the class or series of capital stock that would result in the highest Preferred Stock dividend.

(b) Other Dividends. Subject to Section B.1(a) and Section B.3(c), dividends may be declared and paid on the Common Stock or Preferred Stock from funds lawfully available thereof as, if and when determined by the Board of Directors.

2. Liquidation, Dissolution or Winding Up; Certain Mergers, Consolidations and Asset Sales.

(a) Payments to Holders of Preferred. In the event of any voluntary or involuntary liquidation, dissolution or winding up of the Corporation or Deemed Liquidation Event, as defined in Subsection B.2(d) below (each a "Liquidation Event"), the holders of shares of Preferred Stock then outstanding shall be entitled to be paid out of the assets available for distribution to its stockholders before any payment shall be made to the holders of Common Stock by reason of their ownership thereof, an amount per share equal to the Series A Original Issue Price, Series A-1 Original Issue Price or the Series B Original Issue Price, as applicable, plus any Accruing Dividends accrued but unpaid thereon, whether or not declared, together with any other dividend declared but unpaid thereon. If upon any such liquidation, dissolution or winding up of the Corporation the remaining assets available for distribution to its stockholders shall be insufficient to pay the holders of shares of Preferred Stock the full aforesaid Liquidation Amounts, the holders of shares of Preferred Stock shall share ratably in any distribution of the remaining assets available for distribution in proportion to the respective amounts which would otherwise be payable in respect of the shares held by them upon such distribution if all amounts payable on or with respect to such shares were paid in full. Nothing in this Section B.2 shall in

any way limit the rights of the holders of the Preferred Stock to elect a voluntary conversion at any time, consistent with the provisions of Section B.4A.

(b) Payments to Holders of Common Stock. In the event of a Liquidation Event, after the payment of all preferential amounts required to be paid to the holders of Preferred Stock pursuant to Section B.2(a) above, the holders of shares of Common Stock and the holders of Preferred Stock (on an as converted to Common Stock basis) then outstanding shall be entitled to receive the remaining assets of the Corporation available for distribution to its stockholders on a pro rata basis per share. Notwithstanding the foregoing, if any series of Preferred Stock would be entitled to receive pursuant to the foregoing sentence in the aggregate (including any amounts received pursuant to Section B.2(a)) in excess of five (5) times the Original Issue Price applicable to such series, the holders of such series of Preferred Stock shall only be entitled to receive the greater of (i) five (5) times the Original Issue Price applicable to such series and (ii) such amount per share as would have been payable had all shares of Preferred Stock been converted into Common Stock pursuant to Section 4.A immediately prior to such Liquidation Event (the amount payable to holders of shares of a series of Preferred Stock pursuant to Section B.2(a) and this Section B.2(b) is hereinafter referred to as the "Series A Liquidation Amount," "Series A-1 Liquidation Amount," or the "Series B Liquidation Amount," as applicable, and collectively as the "Liquidation Amounts".)

(c) Allocation of Cash and Non-Cash Consideration.

(i) Prior to the occurrence of any Liquidation Event, the Corporation will furnish each holder of Preferred Stock notice in accordance with Section B.5(f) hereof, together with a certificate prepared by the chief financial officer of the Corporation describing in reasonable detail the facts of such Liquidation Event, stating in reasonable detail the amount(s) per share of Preferred Stock each holder of Preferred Stock would receive pursuant to the provisions of Section B.2(a) through (b) hereof and stating in reasonable detail the facts upon which such amount was determined and describing (if applicable) in reasonable detail all material terms of such Liquidation Event, to the extent known by the Corporation, including, without limitation, the consideration to be delivered in connection with such Liquidation Event, the valuation of such consideration as determined pursuant to Section B.2(d)(ii) hereof at the time of such Liquidation Event and the identities of the parties to the Liquidation Event.

(ii) To the extent there is cash and non-cash consideration payable in connection with a Liquidation Event, the notice provided to the holders of Preferred Stock pursuant to Section B.2(c)(i) above shall set forth the value placed on each such class of consideration or, in the case of publicly traded securities, the formula for valuing such class of consideration pursuant to Section B.2(c)(iv). Each holder of Preferred Stock shall then be permitted to elect the types of consideration he, she or it wishes to receive as payment of the Liquidation Amounts attributable to his, her or its shares of Preferred Stock (utilizing the valuations placed on such class or type of consideration by the Board of Directors). The Corporation shall provide the holders of the Preferred Stock with a reasonable amount of time (which absent extraordinary circumstances shall not be less than five (5) business days) to make the foregoing election. The Corporation shall promptly provide to the holders of Preferred Stock such information concerning the terms of such Liquidation Event and the value of the types of consideration involved as may reasonably be requested by such holders. If the amount of any

class of consideration is insufficient to satisfy all requests by the holders of the Preferred Stock, then such consideration shall be distributed among the Preferred Stock requesting such consideration in proportion to each such holder's pro rata ownership of the outstanding Preferred Stock.

(iii) The Corporation shall not have the power to effect any transaction constituting or which might constitute a Liquidation Event unless the agreement or plan of merger or consolidation provides that the consideration payable to the stockholders of the Corporation shall be allocated among the holders of capital stock of the Corporation in accordance with this Section B.2(c).

(iv) If the amount deemed paid or distributed to the stockholders upon any Liquidation Event is made in property other than in cash, the value of such distribution shall be the fair market value of such property, determined as follows:

(A) For securities not subject to investment letters or other similar restrictions on free marketability,

(1) if traded on a securities exchange or the NASDAQ Stock Market, the value shall be deemed to be the average of the closing bid prices of the securities on such exchange or market over the thirty-day (30) period ending three (3) days prior to the closing of the Liquidation Event;

(2) if actively traded over-the-counter (as determined in good faith by the Board of Directors of the Corporation, with at least one of the Preferred Directors (as defined below) included in such majority), the value shall be deemed to be the average of the closing bid prices over the thirty-day (30) period ending three (3) days prior to the closing of the Liquidation Event; or

(3) if there is no active public market, the value shall be the fair market value thereof, as determined in good faith by a majority of the Board of Directors of the Corporation, with at least one of the Series A Directors (as defined below) and the Series B Director (as defined below) included in such majority.

(B) The method of valuation of securities subject to investment letters or other similar restrictions on free marketability (other than restrictions arising solely by virtue of a stockholder's status as an affiliate or former affiliate) shall take into account an appropriate discount (as determined in good faith by a majority of the Board of Directors of the Corporation, with such majority including at least one of the Series A Directors and the Series B Director) from the market value as determined pursuant to clause (A) above so as to reflect the approximate fair market value thereof.

(C) For other assets, the value shall be the fair market value thereof, as determined in good faith by a majority of the Board of Directors of the Corporation, with at least one of the Series A Directors and the Series B Director included in such majority.

(d) Deemed Liquidation Events.

(i) The following events shall be deemed to be a Liquidation Event of the Corporation for purposes of this Section 2 (a "**Deemed Liquidation Event**") unless the Requisite Stockholders (as defined below) elect that such event not be a Liquidation Event by written notice given to the Corporation at least fifteen (15) days prior to the effective date of any such event:

(A) a merger or consolidation in which

(I) the Corporation is a constituent party or

(II) a subsidiary of the Corporation is a constituent party and the Corporation issues shares of its capital stock pursuant to such merger or consolidation,

except any such merger or consolidation involving the Corporation or a subsidiary in which the shares of capital stock of the Corporation outstanding immediately prior to such merger or consolidation continue to represent, or are converted into or exchanged for shares of capital stock which represent, immediately following such merger or consolidation at least a majority, by voting power, of the capital stock of (1) the surviving or resulting corporation or (2) if the surviving or resulting corporation is a wholly owned subsidiary of another corporation immediately following such merger or consolidation, the parent corporation of such surviving or resulting corporation (providing that, for the purpose of this Section B.2(d), all shares of Common Stock issuable upon exercise of Options (as defined below) outstanding immediately prior to such merger or consolidation or upon conversion of Convertible Securities (as defined below) outstanding immediately prior to such merger or consolidation shall be deemed to be outstanding immediately prior to such merger or consolidation and, if applicable, converted or exchanged in such merger or consolidation on the same terms as the actual outstanding shares of Common Stock are converted or exchanged;

(B) a transaction or series of transactions pursuant to or as a result of which a single party or group of affiliated parties (not including holders of voting securities of the Corporation prior to such transaction or series of transactions) that are not holders of a majority of the outstanding voting power of the Corporation prior to such transaction or series of transactions acquire a majority of the outstanding voting power of the Corporation; or

(C) the sale, lease, exclusive licensing, transfer or other disposition, in a single transaction or series of related transactions, by the Corporation or any subsidiary of the Corporation of (1) all or substantially all the assets of the Corporation or the sale or disposition (whether by merger or otherwise) of one or more subsidiaries of the Corporation if substantially all of the assets of the Corporation and its subsidiaries taken as a whole are held by such subsidiary or subsidiaries, except where such sale, lease, transfer, exclusive license or other disposition is to a wholly owned subsidiary of the Corporation or (2) a portion of its intellectual property that materially impairs the ability of the Corporation to operate its business.

(ii) The Corporation shall not have the power to effect any transaction constituting or which might constitute a Deemed Liquidation Event unless the agreement or plan of merger or consolidation provides that the consideration payable to the stockholders of the Corporation shall be allocated among the holders of capital stock of the Corporation in accordance with Sections B.2(a) through B.2(d) above.

(iii) In the event of a Deemed Liquidation Event, if all preferential amounts required to be paid to the holders of Preferred Stock under this Section B.2 have not been paid and if the Corporation does not effect a dissolution of the Corporation under the General Corporation Law within sixty (60) days after such Deemed Liquidation Event, then (A) the Corporation shall deliver a written notice to each holder of Preferred Stock no later than the 60th day after the Deemed Liquidation Event advising such holders of their right (and the requirements to be met to secure such right) pursuant to the terms of the following clause (B) to require the redemption of such shares of Preferred Stock, and (B) if the Requisite Stockholders so request in a written instrument delivered to the Corporation not later than 75 days after such Deemed Liquidation Event, the Corporation shall use the consideration received by the Corporation for such Deemed Liquidation Event (net of any retained liabilities associated with the assets sold or technology licensed, as determined in good faith by the Board of Directors of the Corporation) (the "Net Proceeds") to redeem, to the extent legally available therefor, on the 90th day after such Deemed Liquidation Event (the "Liquidation Redemption Date"), all outstanding shares of Preferred Stock at a price per share equal to the applicable Liquidation Amount. In the event of a redemption pursuant to the preceding sentence, if the Net Proceeds are not sufficient to redeem all outstanding shares of Preferred Stock, or if the Corporation does not have sufficient lawfully available funds to effect such redemption, the Corporation shall redeem a pro rata portion of each holder's shares of Preferred Stock to the fullest extent of such Net Proceeds, based on the respective amounts which would otherwise be payable in all respect of the shares to be redeemed if the Available Proceeds were sufficient to redeem all such shares, or such lawfully available funds, as the case may be, and, where such redemption is limited by the amount of lawfully available funds, the Corporation shall redeem the remaining shares to be redeemed as soon as practicable after the Corporation has funds legally available therefor. The provisions of Sections B.6(b) through B.6(e) below shall apply, with such necessary changes in the details thereof as are necessitated by the context, to the redemption of the Preferred Stock pursuant to this Section B.2(d)(iii). Prior to the distribution or redemption provided for in this Section B.2(d)(iii), the Corporation shall not expend or dissipate the consideration received for such Deemed Liquidation Event, except to discharge expenses incurred in the ordinary course of business.

(e) Allocation of Escrow. In the case of a Liquidation Event or Deemed Liquidation Event pursuant to this Section B.2, if any portion of the consideration payable to the stockholders of the Corporation is placed into escrow and/or is payable to the stockholders of the Corporation pursuant to contingencies, the agreement or plan of merger or consolidation shall provide that the portion of such consideration that is not placed in escrow and not subject to any contingencies (the "Initial Consideration") shall be allocated among the holders of capital stock of the Corporation in accordance with Sections B.2(a) through B.2(d), above as if the Initial Consideration were the only consideration payable in connection with such Liquidation Event or Deemed Liquidation Event and any additional consideration which becomes payable to the stockholders of the Corporation upon release from escrow or satisfaction of contingencies shall

be allocated among the holders of capital stock of the Corporation in accordance with Sections B.2(a) through B.2(d) above after taking into account the previous payment of the Initial Consideration as part of the same transaction.

(f) Conversion and Waiver Rights Not Impaired. Nothing in this Section B.2 shall, with respect to any Liquidation Event, in any way limit the right of the holders of the Preferred Stock to elect to have the provisions of Section B.4A govern such Liquidation Event or to take action with respect to a Liquidation Event pursuant to Section B.10.

3. Voting.

(a) On any matter presented to the stockholders of the Corporation for their action or consideration at any meeting of stockholders of the Corporation (or by written consent of stockholders in lieu of meeting), each holder of outstanding shares of Preferred Stock shall be entitled to cast the number of votes equal to the number of whole shares of Common Stock into which the Preferred Stock held by such holder are convertible as of the record date for determining stockholders entitled to vote on such matter. Except as provided by laws or other provisions of the Certificate of Incorporation, holders of Preferred Stock shall vote together with the holders of Common Stock, as a single class.

(b) The Board of Directors of the Corporation shall consist of five (5) members. The holders of record of the shares of Series A Preferred Stock and Series A-1 Preferred Stock, acting together as an exclusive and separate class, shall be entitled to elect two (2) directors of the Corporation (the "Series A Directors") and the holders of record of the shares of Series B Preferred Stock, acting together as an exclusive and separate class, shall be entitled to elect one (1) director of the Corporation (the "Series B Director" and together with the Series A Directors, collectively the "Preferred Directors" or individually a "Preferred Director"). Any director elected as provided in the preceding sentence may be removed without cause by, and only by, the affirmative vote of the holders of the shares of the class or series of stock entitled to elect such director or directors, given either at a special meeting of such stockholders duly called for that purpose or pursuant to a written consent of stockholders. The holders of record of the shares of Common Stock, exclusively and voting together as a single class, shall be entitled to elect two (2) Directors of the Corporation, one (1) of which shall be the person holding the position of Chief Executive Officer. At any meeting held for the purpose of electing a director, the presence in person or by proxy of the holders of a majority of the outstanding shares of the class or series entitled to elect such director shall constitute a quorum for the purpose of electing such director. A vacancy in any directorship filled by the holders of any class or series shall be filled only by vote or written consent in lieu of a meeting of the holders of such class or series.

(c) At any time when at least one-third of the shares of Series A Preferred Stock issued on the Original Issue Date (as hereinafter defined), Series A-1 Preferred Stock issued on the Series A-1 Original Issue Date (as hereinafter defined) and Series B Preferred Stock issued on the Series B Original Issue Date (as hereinafter defined), each subject to appropriate adjustment in the event of any dividend, stock split, combination or other similar recapitalization affecting such shares, are outstanding, except where the vote or written consent of the holders of a greater number of shares of the Corporation is required by law or by the

Certificate of Incorporation, and in addition to any other vote required by law or the Certificate of Incorporation, without the written consent or affirmative vote of the holders of (i) at least two-thirds of the then outstanding shares of Series A Preferred Stock and Series A-1 Preferred Stock, taken together as a single class, given in writing or by vote at a meeting, consenting or voting (as the case may be) separately as a class, and (ii) a majority of the then outstanding shares of Series B Preferred Stock given in writing or by vote at a meeting, consenting or voting (as the case may be) separately as a class (collectively, the "**Requisite Stockholders**"), the Corporation shall not, either directly or by amendment, merger, consolidation or otherwise:

(i) liquidate, dissolve or wind-up the business and affairs of the Corporation, file for bankruptcy protection, effect any Deemed Liquidation Event, or consent to any of the foregoing;

(ii) amend, alter or repeal any provision of the Certificate of Incorporation or Bylaws of the Corporation, or alter or change the rights, preferences or privileges of the Preferred Stock in a matter adverse to the holders of the Preferred Stock;

(iii) (x) create, or authorize the creation of, any additional class or series of shares of stock unless the same ranks junior to the Preferred Stock with respect to the distribution of assets on the liquidation, dissolution or winding up of the Corporation, or with respect to any of the payment of dividends, voting rights or redemption rights or increase the authorized number of shares of Preferred Stock, or (y) create or authorize any obligation or security convertible into shares of any class or series of stock unless the same ranks junior to the Preferred Stock with respect to the distribution of assets on the liquidation, dissolution or winding up of the Corporation or with respect to any of the payment of dividends, voting rights or redemption rights;

(iv) (i) reclassify, alter or amend any existing security of the Corporation that is pari passu with the Preferred Stock in respect of the distribution of assets on the liquidation, dissolution or winding up of the Corporation, the payment of dividends or rights of redemption, if such reclassification, alteration or amendment would render such other security senior to the Preferred Stock in respect of any such right, preference or privilege, or (ii) reclassify, alter or amend any existing security of the Corporation that is junior to the Preferred Stock in respect of the distribution of assets on the liquidation, dissolution or winding up of the Corporation, the payment of dividends or rights of redemption, if such reclassification, alteration or amendment would render such other security senior to or pari passu with the Preferred Stock in respect of any such right, preference or privilege;

(v) purchase or redeem or pay or declare any dividend or make any distribution on, any shares of stock other than the Preferred Stock as expressly authorized herein, or permit any subsidiary of the Corporation to take any such action, and other than securities repurchased from former employees, officers, directors, consultants or other persons who performed services for the Corporation or any subsidiary in connection with the cessation of such employment or service on terms approved by a majority of the Board of Directors with such majority including at least one of the Preferred Directors;

(vi) create, or hold capital stock in, any subsidiary that is not wholly owned (either directly or through one or more other subsidiaries) by the Corporation, or sell, transfer or otherwise dispose of any capital stock of any direct or indirect subsidiary of the Corporation, or permit any direct or indirect subsidiary to sell, lease, transfer, exclusively license or otherwise dispose (in a single transaction or series of related transactions) of all or substantially all of the assets of such subsidiary;

(vii) increase or decrease the authorized number of directors constituting the Board of Directors; or

(viii) increase the number of shares of Common Stock issuable to employees or directors of, or consultants to, the Corporation or any of its subsidiaries pursuant to the Corporation's 2003 Amended and Restated Stock Option Plan or similar plan or arrangement.

4.A. Preferred Stock Voluntary Conversion.

The holders of the Preferred Stock shall have conversion rights as follows (the "Conversion Rights"):

(a) Right to Convert. Each share of Preferred Stock shall be convertible, at the option of the holder thereof, at any time and from time to time, and without the payment of additional consideration by the holder thereof, into such number of fully paid and nonassessable shares of Common Stock as is determined (i) for the Series A Preferred Stock, by dividing \$1.00 by the Series A Conversion Price per share, determined as hereafter provided, in effect at the time of conversion; (ii) for the Series A-1 Preferred Stock by dividing \$1.05 by the Series A-1 Conversion Price per share, determined as hereafter provided, in effect at the time of conversion and (iii) for the Series B Preferred Stock by dividing \$2.9353 by the Series B Conversion Price per share, determined as hereafter provided, in effect at the time of conversion. The "Series A Conversion Price" shall initially be equal to the Series A Original Issue Price. The "Series A-1 Conversion Price" shall initially be equal to the Series A-1 Original Issue Price. The "Series B Conversion Price" shall initially be equal to the Series B Original Issue Price. Such initial Series A Conversion Price, Series A-1 Conversion Price and Series B Conversion Price, and the rate at which shares of Preferred Stock may be converted into shares of Common stock, shall be subject to adjustment as provided below.

In the event of a notice of redemption of any shares Preferred Stock pursuant to Section B.6 hereof, the Conversion Rights of the shares designated for redemption shall terminate at the close of business on the last full day preceding the date fixed for redemption, unless the redemption price is not paid on such redemption date, in which case the Conversion Rights for such shares shall continue until such price is paid in full. In the event of a Liquidation Event or a Deemed Liquidation Event, the Conversion Rights shall terminate at the close of business on the last full day preceding the date fixed for the payment of any such amounts distributable on such event to the holders of Preferred Stock.

(b) Fractional Shares. No fractional shares of Common Stock shall be issued upon conversion of the Preferred Stock. In lieu of any fractional shares to which the holder

would otherwise be entitled, the Corporation shall pay cash equal to such fraction multiplied by the then effective Series A Conversion Price, Series A-1 Conversion Price or the Series B Conversion Price (each a "**Conversion Price**"), as applicable. Whether or not fractional shares would be issuable upon such conversion shall be determined on the basis of the total number of shares of Preferred Stock the holder is at the time converting into Common Stock and the aggregate number of shares of Common Stock issuable upon such conversion.

(c) Mechanics of Conversion.

(i) In order for a holder of Preferred Stock to voluntarily convert shares of Preferred Stock into shares of Common Stock, such holder shall surrender the certificate or certificates for such shares of Preferred Stock (or, if such registered holder alleges that such certificate has been lost, stolen or destroyed, a lost certificate affidavit and agreement reasonably acceptable to the Corporation to indemnify the Corporation against any claim that may be made against the Corporation on account of the alleged loss, theft or destruction of such certificate), at the office of the transfer agent for the Preferred Stock (or at the principal office of the Corporation if the Corporation serves as its own transfer agent), together with written notice that such holder elects to convert all or any number of the shares of the Preferred Stock represented by such certificate or certificates and, if applicable, any event on which such conversion is contingent. Such notice shall state such holder's name or the names of the nominees in which such holder wishes the certificate or certificates for shares of Common Stock to be issued. If required by the Corporation, certificates surrendered for conversion shall be endorsed or accompanied by a written instrument or instruments of transfer, in form reasonably satisfactory to the Corporation, duly executed by the registered holder or his, her or its attorney duly authorized in writing. The close of business on the date of receipt by the transfer agent of such certificates (or lost certificate affidavit and agreement) and notice (or by the Corporation if the Corporation serves as its own transfer agent) shall be the time of conversion (the "**Conversion Time**"), and the shares of Common Stock issuable upon conversion of the shares represented by such certificate shall be deemed to be outstanding of record as of such date. The Corporation shall, as soon as practicable after the Conversion Time, issue and deliver at such office to such holder of Preferred Stock, or to his, her or its nominees, a certificate or certificates for the number of shares of Common Stock to which such holder shall be entitled, together with cash in lieu of any fraction of a share.

(ii) The Corporation shall at all times when the Preferred Stock shall be outstanding, reserve and keep available out of its authorized but unissued Common Stock, for the purpose of effecting the conversion of the Preferred Stock, such number of its duly authorized shares of Common Stock as shall from time to time be sufficient to effect the conversion of all outstanding Preferred Stock; and if at any time the number of authorized but unissued shares of Common Stock shall not be sufficient to effect the conversion of all then outstanding shares of the Preferred Stock, the Corporation shall take such corporate action as may be necessary to increase its authorized but unissued shares of Common Stock to such number of shares as shall be sufficient for such purposes, including, without limitation, engaging in best efforts to obtain the requisite stockholder approval of any necessary amendment to this Certificate of Incorporation. Before taking any action which would cause an adjustment reducing a Conversion Price below the then par value of the shares of Common Stock issuable upon conversion of Preferred Stock, the Corporation will take any corporate action which may,

in the reasonable opinion of its counsel, be necessary in order that the Corporation may validly and legally issue fully paid and nonassessable shares of Common Stock at such adjusted applicable Conversion Price.

(iii) All shares of Preferred Stock which shall have been surrendered for conversion as herein provided shall no longer be deemed to be outstanding and all rights with respect to such shares, including the rights, if any, to receive notices and to vote, shall immediately cease and terminate at the Conversion Time, except only the right of the holders thereof to receive shares of Common Stock in exchange therefore, to receive payment in lieu of any fraction of a share otherwise issuable upon such conversion as provided in Section 4.A.(b) and to receive payment of any dividends declared but unpaid thereon. Any shares of Preferred Stock so converted shall be retired and cancelled and shall not be reissued as shares of such series, and the Corporation (without the need for stockholder action) may from time to time take such appropriate action as may be necessary to reduce the authorized number of shares of applicable Preferred Stock accordingly.

(iv) Upon any such conversion, no adjustment to a Conversion Price shall be made for any declared but unpaid dividends on the Preferred Stock surrendered for conversion or on the Common Stock delivered upon conversion.

(v) The Corporation shall pay any and all issue and other similar taxes that may be payable in respect of any issuance or delivery of shares of Common Stock upon conversion of shares of Preferred Stock pursuant to this Section B.4A. This specifically does not include income, capital gains or similar taxes due from any holder of Preferred Stock. The Corporation shall not, however, be required to pay any tax which may be payable in respect of any transfer involved in the issuance and delivery of shares of Common Stock in a name other than that in which the shares of Preferred Stock so converted were registered, and no such issuance or delivery shall be made unless and until the person or entity requesting such issuance has paid to the Corporation the amount of any such tax or has established, to the satisfaction of the Corporation, that such tax has been paid.

4.B. Preferred Stock Mandatory Conversion.

(a) Upon the earlier of (A) the closing of the sale of shares of Common Stock to the public at a price of at least \$8.81 per share (subject to appropriate adjustment for stock splits, stock dividends, combinations and other similar recapitalizations affecting such shares), in an underwritten public offering pursuant to an effective registration statement under the Securities Act of 1933, as amended, resulting in at least \$40,000,000 of proceeds (net of the underwriting discount and commissions) to the Corporation and such offered Common Stock is listed for trading on either the NASDAQ National Market or New York Stock Exchange (a "Qualifying Public Offering") or (B) a date specified by vote or written consent of the Requisite Stockholders (the "Mandatory Conversion Date"), (i) all outstanding shares of Preferred Stock shall automatically be converted into shares of Common Stock, at the then effective conversion rate and (ii) such shares may not be reissued by the Corporation as shares of such series.

(b) All holders of record of shares of Preferred Stock shall be given written notice of the Mandatory Conversion Date and the place designated for mandatory conversion of all such shares of Preferred Stock pursuant to this Section B.4.B. Such notice need not be given in advance of the occurrence of the Mandatory Conversion Date. Such notice shall be sent by first class or registered mail, postage prepaid, or given by electronic communication in compliance with the provisions of the General Corporation Law, to each record holder of Preferred Stock. Upon receipt of such notice, each holder of shares of Preferred Stock shall surrender his, her or its certificate or certificates for all such shares (or, if such holder alleges that such certificate has been lost, stolen or destroyed, a lost certificate affidavit and agreement reasonably acceptable to the Corporation to indemnify the Corporation against any claim that may be made against the Corporation on account of the alleged loss, theft or destruction of such certificate) to the Corporation at the place designated in such notice, and shall thereafter receive certificates for the number of shares of Common Stock to which such holder is entitled pursuant to this Section B.4.B. On the Mandatory Conversion Date, all outstanding shares of Preferred Stock shall be deemed to have been converted into shares of Common Stock, which shall be deemed to be outstanding of record, and all rights with respect to the Preferred Stock so converted, including the rights, if any, to receive notices and vote (other than as a holder of Common Stock), will terminate, except only the rights of the holders thereof, upon surrender of their certificate or certificates therefor (or lost certificate affidavit and agreement), to receive certificates for the number of shares of Common Stock into which such Preferred Stock has been converted, cash in lieu of any fraction of a share and payment of any declared but unpaid dividends thereon. If so required by the Corporation, certificates surrendered for conversion shall be endorsed or accompanied by written instrument or instruments of transfer, in form satisfactory to the Corporation, duly executed by the registered holder or by his, her or its attorney duly authorized in writing. As soon as practicable after the Mandatory Conversion Date and the surrender of the certificate or certificates for Preferred Stock, the Corporation shall cause to be issued and delivered to such holder, or on his, her or its written order, a certificate or certificates for the number of full shares of Common Stock issuable on such conversion in accordance with the provisions hereof and cash as provided in Subsection B.4.A(b) in respect of any fraction of a share of Common Stock otherwise issuable upon such conversion.

89
90

(c) All certificates evidencing shares of Preferred Stock which are required to be surrendered for conversion in accordance with the provisions hereof shall, from and after the Mandatory Conversion Date, be deemed to have been retired and cancelled and the shares of Preferred Stock represented thereby converted into Common Stock for all purposes, notwithstanding the failure of the holder or holders thereof to surrender such certificates on or prior to such date. Such converted Preferred Stock may not be reissued as shares of such Preferred Stock and the Corporation may thereafter take such appropriate action (without the need for stockholder action) as may be necessary to reduce the authorized number of shares of Series Preferred Stock accordingly.

5. (a) Adjustments for Diluting Issues.

(i) Special Definitions. For purposes of Section B.3 this Section B.5, the following definitions shall apply:

(A) "**Option**" shall mean rights, options or warrants to subscribe for, purchase or otherwise acquire Common Stock or Convertible Securities.

(B) "**Original Issue Date**" shall mean the date on which the Company issues and sells the first shares of Series A Preferred Stock.

(C) "**Series A-1 Original Issue Date**" shall mean the date on which the Company issues and sells the first shares of the Series A-1 Preferred Stock.

(D) "**Series B Original Issue Date**" shall mean the date on which the Company issues and sells the first shares of the Series B Preferred Stock.

(E) "**Convertible Securities**" shall mean any evidences of indebtedness, shares or other securities directly or indirectly convertible into or exchangeable for Common Stock, but excluding Options.

(F) "**Additional Shares of Common Stock**" shall mean all shares of Common Stock issued (or, pursuant to Section B.5(a)(iii) below, deemed to be issued) by the Corporation after the Series B Original Issue Date other than the following ("**Exempted Securities**");

(I) shares of Common Stock, Options or Convertible Securities issued as a dividend or distribution on the Preferred Stock;

(II) shares of Common Stock, Options or Convertible Securities issued by reason of a dividend, stock split, split-up or other distribution on shares of Common Stock that is covered by Section B.5(b) or B.5(c) below;

- 91 90
- (III) up to an aggregate of 919,522 shares of Common Stock issued or deemed issued to employees or directors of, or consultants to, the Corporation or any of its subsidiaries pursuant to the Corporation's 2003 Amended and Restated Stock Option Plan or similar plan or arrangement approved by the Board of Directors of the Corporation;
 - (IV) shares of Common Stock or Convertible Securities actually issued upon the exercise of Options or shares of Common Stock actually issued upon the conversion or exchange of Convertible Securities, in each case; provided that such Option or Convertible Security is outstanding on the Series B Original Issue Date and such issuance is pursuant to the terms of such Option or Convertible Security; or
 - (V) shares of Common Stock issued or issuable to banks, equipment lessors or other financial institutions, or to real property lessors, in connection with any present or future borrowing, line of credit, leasing or similar financing arrangement approved by the Board of Directors of the Corporation (including at least one of the Preferred Directors).

(ii) No Adjustment of Preferred Stock Conversion Price. No adjustment in a Conversion Price shall be made as the result of the issuance of Additional Shares of Common Stock if: (a) the consideration per share (determined pursuant to Section B.5(a)(v)) for such Additional Shares of Common Stock issued or deemed to be issued by the Corporation is equal to or greater than the applicable Conversion Price in effect immediately prior to the issuance or deemed issuance of such Additional Shares of Common Stock, or (b) prior to such issuance or deemed issuance, the Corporation receives written notice from the Requisite Stockholder agreeing that no such adjustment shall be made as the result of the issuance or deemed issuance of such Additional Shares of Common Stock.

(iii) Deemed Issue of Additional Shares of Common Stock.

(A) If the Corporation at any time or from time to time after the Series B Original Issue Date shall issue any Options or Convertible Securities (excluding Options or Convertible Securities which are themselves Exempted Securities) or shall fix a record date for the determination of holders of any class of securities entitled to receive any such Options or Convertible Securities, then the maximum number of shares of Common Stock (as set forth in the instrument relating thereto, assuming the satisfaction of any conditions to exercisability, convertibility or exchangeability but without regard to any provision contained therein for a subsequent adjustment of such number) issuable upon the exercise of such Options or, in the case of Convertible Securities and Options therefor, the conversion or exchange of such

Convertible Securities, shall be deemed to be Additional Shares of Common Stock issued as of the time of such issue or, in case such a record date shall have been fixed, as of the close of business on such record date.

(B) If the terms of any Option or Convertible Security, the issuance of which resulted in an adjustment to a Conversion Price pursuant to the terms of Section B.5(a)(iv) below, are revised as a result of an amendment to such terms or any other adjustment pursuant to the provisions of such Option or Convertible Security (but excluding automatic adjustments to such terms pursuant to anti-dilution or similar provisions of such Option or Convertible Security) to provide for either (1) any increase or decrease in the number of shares of Common Stock issuable upon the exercise, conversion or exchange of any such Option or Convertible Security or (2) any increase or decrease in the consideration payable to the Corporation upon such exercise, conversion or exchange, then, effective upon such increase or decrease becoming effective, the Series A Conversion Price computed upon the original issue of such Option or Convertible Security (or upon the occurrence of a record date with respect thereto) shall be readjusted to such Conversion Price as would have obtained had such revised terms been in effect upon the original date of issuance of such Option or Convertible Security. Notwithstanding the foregoing, no adjustment pursuant to this clause (B) shall have the effect of increasing the Conversion Price to an amount which exceeds the lower of (i) the Conversion Price in effect immediately prior to original adjustment made as a result of the issuance of such Option or Convertible Security, or (ii) the Conversion Price that would have resulted from any issuances of Additional Shares of Common Stock between the original adjustment date and such readjustment date.

(C) If the terms of any Option or Convertible Security (excluding Options or Convertible Securities which are themselves Exempted Securities) the issuance of which did not result in an adjustment to a Conversion Price pursuant to the terms of Section B.5(a)(iv) below (either because the consideration per share (determined pursuant to Section B.5(a)(v) hereof) of the Additional Shares of Common Stock subject thereto was equal to or greater than a Conversion Price then in effect, or because such Option or Convertible Security was issued before the Series B Original Issue Date), are revised after the Series B Original Issue Date as a result of an amendment to such terms or any other adjustment pursuant to the provisions of such Option or Convertible Security (but excluding automatic adjustments to such terms pursuant to anti-dilution or similar provisions of such Option or Convertible Security) to provide for either (1) any increase or decrease in the number of shares of Common Stock issuable upon the exercise, conversion or exchange of any such Option or Convertible Security or (2) any increase or decrease in the consideration payable to the Corporation upon such exercise, conversion or exchange, then such Option or Convertible Security, as so amended, and the Additional Shares of Common Stock subject thereto (determined in the manner provided in Section B.5(a)(iii)(A) above) shall be deemed to have been issued effective upon such increase or decrease becoming effective.

(D) Upon the expiration or termination of any unexercised Option or unconverted or unexchanged Convertible Security which resulted (either upon its original issuance or upon a revision of its terms) in an adjustment to a Conversion Price pursuant to the terms of Section B.5(a)(iv) below, such Conversion Price shall be readjusted to such a

Conversion Price as would have obtained had such Option or Convertible Security never been issued.

(iv) Conversion Price Adjustments Upon Issuance of Additional Shares of Common Stock. In the event the Corporation shall at any time issue after the Series B Original Issue Date Additional Shares of Common Stock (including Additional Shares of Common Stock deemed to be issued pursuant to Section B.5(a)(iii)), without consideration or for a consideration per share less than the applicable Conversion Price in effect immediately prior to such issue, then Conversion Price, as applicable, shall be reduced, concurrently with such issue, to a price (calculated to the nearest one-hundredth of a cent) determined in accordance with the following formula (for the purposes of this formula, the term "Conversion Price" shall mean the Series A Conversion Price, Series A-1 Conversion Price or Series B Conversion Price, as applicable):

$$CP_2 = CP_1 * (A + B) \div (A + C)$$

For purposes of the foregoing formula, the following definitions shall apply:

(A) "**CP₂**" shall mean the Conversion Price in effect immediately after such issue of Additional Shares of Common Stock;

(B) "**CP₁**" shall mean the Conversion Price in effect immediately prior to such issue of Additional Shares of Common Stock;

(C) "**A**" shall mean the number of shares of Common Stock outstanding and Deemed Outstanding (as defined below) immediately prior to such issue of Additional Shares of Common Stock;

(D) "**B**" shall mean the number of shares of Common Stock that would have been issued if such Additional Shares of Common Stock had been issued at a price per share equal to CP₁ (determined by dividing the aggregate consideration received by the Corporation in respect of such issue by CP₁);

(E) "**C**" shall mean the number of such Additional Shares of Common Stock issued in such transaction; and

(F) All shares of Common Stock issuable upon exercise of all Options outstanding immediately prior to such issuance and the conversion or exchange of Convertible Securities (including the Preferred Stock) outstanding immediately prior to such issuance shall be "**Deemed Outstanding**" for purposes of this Section B.5(a)(iv).

(v) Determination of Consideration. For purposes of this Section B.5(a), the consideration received by the Corporation for the issue of any Additional Shares of Common Stock shall be computed as follows:

(A) Cash and Property: Such consideration shall:

(1) insofar as it consists of cash, be computed at the aggregate amount of cash received by the

- 18 -

Corporation, excluding amounts paid or payable for accrued interest;

- (II) insofar as it consists of property other than cash, be computed at the fair market value thereof at the time of such issue, as determined in good faith by a majority of the Board of Directors of the Corporation (with such majority including at least one of the Preferred Directors); and
- (III) in the event Additional Shares of Common Stock are issued together with other shares or securities or other assets of the Corporation for consideration which covers both, be the proportion of such consideration so received, computed as provided in clauses (I) and (II) above, as determined in good faith by the Board of Directors of the Corporation.

(B) Options and Convertible Securities. The consideration per share received by the Corporation for Additional Shares of Common Stock deemed to have been issued pursuant to Section B.5(a)(iii), relating to Options and Convertible Securities, shall be determined by dividing

- (I) the total amount, if any, received or receivable by the Corporation as consideration for the issue of such Options or Convertible Securities, plus the minimum aggregate amount of additional consideration (as set forth in the instruments relating thereto, without regard to any provision contained therein for a subsequent adjustment of such consideration) payable to the Corporation upon the exercise of such Options or the conversion or exchange of such Convertible Securities, or in the case of Options for Convertible Securities, the exercise of such Options for Convertible Securities and the conversion or exchange of such Convertible Securities, by
- (II) the maximum number of shares of Common Stock (as set forth in the instruments relating thereto, without regard to any provision contained therein for a subsequent adjustment of such number) issuable upon the exercise of such Options or the conversion or exchange of such Convertible Securities, or in the case of Options for Convertible Securities, the exercise of such options for

Convertible Securities and the conversion or exchange of such Convertible Securities.

(vi) Multiple Closing Dates. In the event the Corporation shall issue on more than one date Additional Shares of Common Stock that are a part of one transaction or a series of related transactions and that would result in an adjustment to a Conversion Price pursuant to the terms of Section B.5(a)(iv) above, and such issuance dates occur within a period of no more than 120 days from the first such issuance to the final such issuance, then, upon the final such issuance, the applicable Conversion Price shall be readjusted to give effect to all such issuances as if they occurred on the date of the first such issuance (and without additional giving effect to any adjustments as a result of any subsequent issuances within such period).

(b) Adjustment for Stock Splits and Combinations. If the Corporation shall at any time or from time to time after the Series B Original Issue Date effect a subdivision of the outstanding Common Stock without a comparable subdivision of the Preferred Stock or combine the outstanding shares Preferred Stock without a comparable combination of the Common Stock, the Conversion Prices in effect immediately before that subdivision or combination shall be proportionately decreased so that the number of shares of Common Stock issuable on conversion of each share of such series shall be increased in proportion to such increase in the aggregate number of shares of Common Stock outstanding. If the Corporation shall at any time or from time to time after the Series B Original Issue Date combine the outstanding shares of Common Stock without a comparable combination of the Preferred Stock or effect a subdivision of the outstanding shares of Preferred Stock without a comparable subdivision of the Common Stock, the Conversion Prices in effect immediately before the combination or subdivision shall be proportionately increased so that the number of shares of Common Stock issuable on conversion of each share of such series shall be decreased in proportion to such decrease in the aggregate number of shares of Common Stock outstanding. Any adjustment under this subsection shall become effective at the close of business on the date the subdivision or combination becomes effective.

(c) Adjustment for Certain Dividends and Distributions. In the event the Corporation at any time or from time to time after the Series B Original Issue Date shall make or issue, or fix a record date for the determination of holders of Common Stock entitled to receive, a dividend or other distribution payable on the Common Stock in additional shares of Common Stock, then and in each such event the Prices in effect immediately before such event shall be decreased as of the time of such issuance or, in the event such a record date shall have been fixed, as of the close of business on such record date, by multiplying the applicable Conversion Price then in effect by a fraction:

(1) the numerator of which shall be the total number of shares of Common Stock issued and outstanding immediately prior to the time of such issuance or the close of business on such record date, and

(2) the denominator of which shall be the total number of shares of Common Stock issued and outstanding immediately prior to the time of such issuance or the close of business on such record date plus the number of shares of Common Stock issuable in payment of such dividend or distribution;

provided, however, that if such record date shall have been fixed and such dividend is not fully paid or if such distribution is not fully made on the date fixed therefor, each affected Conversion Price shall be recomputed accordingly as of the close of business on such record date and thereafter the Conversion Prices shall be adjusted pursuant to this subsection as of the time of actual payment of such dividends or distributions; and provided further, however, that no such adjustment shall be made if the holders of Preferred Stock simultaneously receive (i) a dividend or other distribution of shares of Common Stock in a number equal to the number of shares of Common Stock as they would have received if all outstanding shares of Preferred Stock had been converted into Common Stock on the date of such event or (ii) a dividend or other distribution of shares of Preferred Stock, which are convertible, as of the date of such event, into such number of shares of Common Stock as is equal to the number of additional shares of Common Stock being issued with respect to each share of Common Stock in such dividend or distribution.

(d) Adjustments for Other Dividends and Distributions. In the event the Corporation at any time or from time to time after the Series B Original Issue Date shall make or issue, or fix a record date for the determination of holders of Common Stock entitled to receive, a dividend or other distribution payable in securities of the Corporation (other than a distribution of shares of Common Stock in respect of outstanding shares of Common Stock) or in other property and the provisions of Section 1 do not apply to such dividend or distribution, then and in each such event the holders of Preferred Stock shall receive, simultaneously with the distribution to the holders of Common Stock, a dividend or other distribution of such securities or other property in an amount equal to the amount of such securities or other property as they would have received if all outstanding shares of Preferred Stock had been converted into Common Stock on the date of such event.

(e) Adjustment for Merger or Reorganization, etc. Subject to the provisions of Section B.2, if there shall occur any reorganization, recapitalization, reclassification, consolidation or merger involving the Corporation in which the Common Stock (but not the Preferred Stock) is converted into or exchanged for securities, cash or other property (other than a transaction covered by subsections (a), (c) or (d) of this Section B.5), then, following any such reorganization, recapitalization, reclassification, consolidation or merger, each share of Preferred Stock shall thereafter be convertible in lieu of the Common Stock into which it was convertible prior to such event into the kind and amount of securities, cash or other property which a holder of the number of shares of Common Stock of the Corporation issuable upon conversion of one share of Preferred Stock, immediately prior to such reorganization, recapitalization, reclassification, consolidation or merger would have been entitled to receive pursuant to such transaction; and, in such case, appropriate adjustment (as determined in good faith by majority of the Board of Directors of the Corporation with such majority including at least one of the Preferred Directors) shall be made in the application of the provisions in this Section B.5 with respect to the rights and interests thereafter of the holders of the Preferred Stock, to the end that the provisions set forth in this Section B.5 (including provisions with respect to changes in and other adjustments of the Conversion Prices) shall thereafter be applicable, as nearly as reasonably may be, in relation to any securities or other property thereafter deliverable upon the conversion of Preferred Stock.

(f) Certificate as to Adjustments. Upon the occurrence of each adjustment or readjustment of the Conversion Prices pursuant to this Section B.5, the Corporation at its expense shall, as promptly as reasonably practicable but in any event not later than 10 days thereafter, compute such adjustment or readjustment in accordance with the terms hereof and furnish to each holder of Preferred Stock a certificate setting forth such adjustment or readjustment (including the kind and amount of securities, cash or other property into which the Preferred Stock is convertible) and showing in detail the facts upon which such adjustment or readjustment is based. The Corporation shall, as promptly as reasonably practicable after the written request at any time of any holder of Preferred Stock (but in any event not later than 10 days thereafter), furnish or cause to be furnished to such holder a certificate setting forth (i) the applicable Conversion Price then in effect, and (ii) the number of shares of Common Stock and the amount, if any, of other securities, cash or property which then would be received upon the conversion of the Preferred Stock.

(g) Notice of Record Date. In the event:

(i) the Corporation shall take a record of the holders of its Common Stock (or other stock or securities at the time issuable upon conversion of the Preferred Stock) for the purpose of entitling or enabling them to receive any dividend or other distribution, or to receive any right to subscribe for or purchase any shares of stock of any class or any other securities, or to receive any other security; or

(ii) of any capital reorganization of the Corporation, any reclassification of the Common Stock of the Corporation, or any Deemed Liquidation Event; or

(iii) of the voluntary or involuntary dissolution, liquidation or winding-up of the Corporation,

then, and in each such case, the Corporation will send or cause to be sent to the holders of the Series A Preferred Stock a notice specifying, as the case may be, (i) the record date for such dividend, distribution or right, and the amount and character of such dividend, distribution or right, or (ii) the effective date on which such reorganization, reclassification, consolidation, merger, transfer, dissolution, liquidation or winding-up is proposed to take place, and the time, if any is to be fixed, as of which the holders of record of Common Stock (or such other stock or securities at the time issuable upon the conversion of the Preferred Stock) shall be entitled to exchange their shares of Common Stock (or such other stock or securities) for securities or other property deliverable upon such reorganization, reclassification, consolidation, merger, transfer, dissolution, liquidation or winding-up, and the amount per share and character of such exchange applicable to the Preferred Stock and the Common Stock. Such notice shall be sent at least ten (10) days prior to the record date or effective date for the event specified in such notice. Any notice required by the provisions hereof to be given to a holder of shares of Preferred Stock shall be deemed sent to such holder if deposited in the United States mail, postage prepaid, and addressed to such holder at his, her or its address appearing on the books of the Corporation.

6. Redemption.

(a) Redemption. All shares of Preferred Stock shall be redeemed by the Corporation out of funds lawfully available therefor at a price equal to the Series A Original Issue Price, Series A-1 Original Issue Price or Series B Original Issue Price, as applicable, plus any Accruing Dividends accrued but unpaid thereon, whether or not declared, together with any other dividends declared but unpaid (the "**Redemption Price**"), in three annual installments commencing sixty (60) days after receipt by the Corporation at any time on or after the fourth anniversary of the Series B Original Issue Date, from the holders of the Requisite Stockholders of written notice requesting redemption of all shares of Preferred Stock (the date of each such installment being referred to as a "**Redemption Date**"). On each Redemption Date, the Corporation shall redeem, on a pro rata basis in accordance with the number of outstanding shares of Preferred Stock owned by each holder that number of outstanding shares of Preferred Stock determined by dividing (i) the total number of shares of Preferred Stock outstanding immediately prior to such Redemption Date by (ii) the number of remaining Redemption Dates (including the Redemption Date to which such calculation applies).

(b) Redemption Default. If the Corporation does not redeem on a Redemption Date all shares of Preferred Stock required to be redeemed on such Redemption Date because it does not have sufficient funds legally available therefor (a "**Redemption Default**"), the Corporation shall redeem a *pro rata* portion of each holder's redeemable shares of such stock out of funds legally available therefor, based on the respective amounts which would otherwise be payable in respect of the shares to be redeemed if the legally available funds were sufficient to redeem all such shares, and shall redeem the remaining shares to have been redeemed (the "**Unredeemed Shares**") as soon as practicable after the Corporation has funds legally available therefor; provided, that holders of such Unredeemed Shares shall be entitled to receive the Redemption Price with respect thereto plus interest accruing daily on the unpaid portion of the Redemption Price that is equal to the Redemption Price with respect to the Unredeemed Shares, at the rate of 12% per annum calculated for the period of time during which the Redemption Default exists.

(c) Redemption Notice. Written notice of the mandatory redemption (the "**Redemption Notice**") shall be mailed, postage prepaid, to each holder of record of Preferred Stock at its post office address last shown on the records of the Corporation, or given by electronic communication in compliance with the provisions of the General Corporation Law, not less than forty (40) days prior to the each Redemption Date. Each Redemption Notice shall state:

- (I) the number of shares of Preferred Stock held by the holder that the Corporation shall redeem on the Redemption Date specified in the Redemption Notice;
- (II) the Redemption Date and the Redemption Price;

- (III) the date upon which the holder's right to convert such shares terminates (as determined in accordance with Section B.4.A(a)); and
- (IV) that the holder is to surrender to the Corporation, in the manner and at the place designated, his, her or its certificate or certificates representing the shares of Preferred Stock to be redeemed.

(d) Surrender of Certificates; Payment. On or before the applicable Redemption Date, each holder of shares of Preferred Stock to be redeemed on such Redemption Date, unless such holder has exercised his, her or its right to convert such shares as provided in Section B.4A hereof, shall surrender the certificate or certificates representing such shares (or, if such registered holder alleges that such certificate has been lost, stolen or destroyed, a lost certificate affidavit and agreement reasonably acceptable to the Corporation to indemnify the Corporation against any claim that may be made against the Corporation on account of the alleged loss, theft or destruction of such certificate) to the Corporation, in the manner and at the place designated in the Redemption Notice, and thereupon the Redemption Price for such shares shall be payable to the order of the person whose name appears on such certificate or certificates as the owner thereof, and each surrendered certificate shall be canceled and retired. In the event less than all of the shares of Preferred Stock represented by a certificate are redeemed, a new certificate representing the unredeemed shares of Preferred Stock shall promptly be issued to such holder.

(e) Rights Subsequent to Redemption. If the Redemption Notice shall have been duly given, and if on the applicable Redemption Date the Redemption Price payable upon redemption of the shares of Preferred Stock to be redeemed on such Redemption Date is paid or tendered for payment or deposited with an independent payment agent so as to be available therefor, then notwithstanding that the certificates evidencing any of the shares of Preferred Stock so called for redemption shall not have been surrendered, dividends with respect to such shares of Preferred Stock shall cease to accrue after such Redemption Date and all rights with respect to such shares shall forthwith after the Redemption Date terminate, except only the right of the holders to receive the Redemption Price without interest upon surrender of their certificate or certificates therefor.

(f) Redeemed or Otherwise Acquired Shares. Any shares of Preferred Stock which are redeemed or otherwise acquired by the Corporation or any of its subsidiaries shall be automatically and immediately canceled and shall not be reissued, sold or transferred. Neither the Corporation nor any of its subsidiaries may exercise any voting or other rights granted to the holders of Preferred Stock following redemption.

7. No Reissuance of Preferred Stock. No share or shares of Preferred Stock acquired by the Corporation by reason of redemption, purchase, conversion or otherwise shall be reissued, and all such shares shall be canceled, retired and eliminated from the shares which the Corporation shall be authorized to issue.

8. Contractual Rights of Holders. The various provisions set forth herein for the benefit of the holders of the Preferred Stock shall be deemed contract rights enforceable by them, including, without limitation, one or more actions for specific performance.

9. No Dilution or Impairment. The Corporation shall not, by amendment of this Certificate of Incorporation or through any reorganization, transfer of assets, consolidation, merger, dissolution, issuance or sale of securities, agreement or any other voluntary action, avoid or seek to avoid the observance or performance of any of the terms to be observed or performed hereunder by the Corporation but shall at all times in good faith assist in the carrying out of all the provisions set forth herein and in the taking of all such action as may be necessary or appropriate in order to protect the rights of the holders of Preferred Stock against impairment.

10. Waiver. Except as otherwise stated herein, any of the rights, powers, preferences and other terms of the holders of any series of Preferred Stock set forth herein that apply exclusively to the holders of such series of Preferred Stock may be waived on behalf of the holders of all such series of Preferred Stock by the affirmative consent of the holders of a majority of the shares of such series of Preferred Stock then outstanding.

FIFTH: Subject to any additional vote required by this Third Amended and Restated Certificate of Incorporation, in furtherance and not in limitation of the powers conferred by statute, the Board of Directors is expressly authorized to make, repeal, alter, amend and rescind any or all of the Bylaws of the Corporation.

SIXTH: Subject to any additional vote required by this Third Amended and Restated Certificate of Incorporation, the number of directors of the Corporation shall be determined in the manner set forth in the Bylaws of the Corporation.

SEVENTH: Elections of directors need not be by written ballot unless the Bylaws of the Corporation shall so provide.

EIGHTH: Meetings of stockholders may be held within or without the State of Delaware, as the Bylaws of the Corporation may provide. The books of the Corporation may be kept outside the State of Delaware at such place or places as may be designated from time to time by the Board of Directors or in the Bylaws of the Corporation.

NINTH: To the fullest extent permitted by law, a director of the Corporation shall not be personally liable to the Corporation or its stockholders for monetary damages for breach of fiduciary duty as a director. If the General Corporation Law or any other law of the State of Delaware is amended after approval by the stockholders of this Article Ninth to authorize corporate action further eliminating or limiting the personal liability of directors, then the liability of a director of the Corporation shall be eliminated or limited to the fullest extent permitted by the General Corporation Law as so amended.

Any repeal or modification of the foregoing provisions of this Article Ninth by the stockholders of the Corporation shall not adversely affect any right or protection of a director of the Corporation existing at the time of, or increase the liability of any director of the Corporation with respect to any acts or omissions of such director occurring prior to, such repeal or modification.

TENTH: To the fullest extent permitted by applicable law, the Corporation is authorized to provide indemnification of (and advancement of expenses to) directors, officers and agents of the Corporation (and any other persons to which General Corporation Law permits the Corporation to provide indemnification) through Bylaw provisions, agreements with such agents or other persons, vote of stockholders or disinterested directors or otherwise, in excess of the indemnification and advancement otherwise permitted by Section 145 of the General Corporation Law.

Any amendment, repeal or modification of the foregoing provisions of this Article Tenth shall not adversely affect any right or protection of any director, officer or other agent of the Corporation existing at the time of, or increase the liability of any director of the Corporation with respect to any acts or omissions of such director, officer or other agent occurring prior to, such amendment, repeal or modification.

ELEVENTH: Subject to any additional vote required by this Third Amended and Restated Certificate of Incorporation, the Corporation reserves the right to amend, alter, change or repeal any provision contained in this Third Amended and Restated Certificate of Incorporation, in the manner now or hereafter prescribed by statute, and all rights conferred upon stockholders herein are granted subject to this reservation.

TWELFTH: The Corporation renounces any interest or expectancy of the Corporation in, or in being offered an opportunity to participate in, any Excluded Opportunity. An "**Excluded Opportunity**" is an matter, transaction or interest that is presented to, or acquired, created or developed by, or which otherwise comes into the possession of, (i) any director of the Corporation who is not an employee of the Corporation or any of its subsidiaries, or (ii) any holder of Preferred Stock or any partner, member, director, stockholder, employee or agent of any such holder, other than someone who is an employee of the Corporation or any of its subsidiaries (collectively, "**Covered Person**"), unless such matter, transaction or interest is presented to, or acquired, created or developed by, or otherwise comes into the possession of, a Covered Person expressly and solely in such Covered Person's capacity as director of the Corporation.

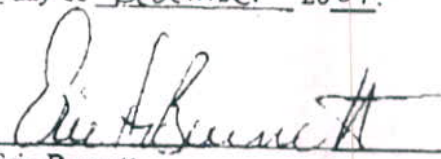
* * *

This Certificate of Incorporation has been duly adopted in accordance with Sections 228, 242 and 245 of the General Corporation Law.

[SIGNATURE PAGE TO FOLLOW]

101
102

IN WITNESS WHEREOF, this Certificate of Incorporation has been executed
by a duly authorized officer of the Corporation on this 18th day of December 2009.

By: 
Eric Burnett
President and Chief Executive Officer

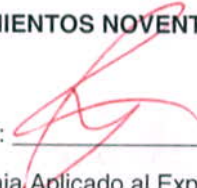
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
-/-

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 003746
		Bogotá D.C., Enero 15 de 2013 - 11:30:05

RECIBIDO DE : CONTEXTO INTELECTUAL S.A					NI 900.103.013
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	467954192	28/11/2012	590.000.00

*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr. CONCEPTO	
1 50005-05	SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	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. 10-131116-A-00000-0000

Fecha: 2013-01-09 10:40:59 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 103

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

Enero 15 de 2013 - 11:30:09