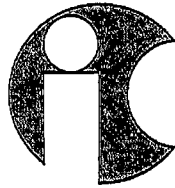




No. 14-158967- -00000-0000

Fecha: 2014-07-22 16:36:11
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 61



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____

CATALIZADOR PARA USO EN HIDROCONVERSIÓN, QUE COMPRENDE POR

LO MENOS UNA ZEOLITA Y METALES DE LOS GRUPOS VIII Y VIB, Y

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE IFP ENERGIES NOUVELLES Y TOTAL RAFFINAGE FRANCE

DOMICILIO CEDEX, FRANCIA Y COURBEVOIE, FRANCIA, RESPECTIVAMENTE

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

74. APODERADO C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



No. 14-158967- -00000-0000

Fecha: 2014-07-22 16:36:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 61

icación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/FR2012/000488	Fecha 2012/11/27
Publicación Internacional No.		WO 2013/093229 A1	Fecha 2013/06/27
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
CATALIZADOR PARA USO EN HIDROCONVERSIÓN, QUE COMPRENDE POR LO MENOS UNA ZEOLITA Y METALES DE LOS GRUPOS VIII Y VIB, Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
B01J 027/014, B01J 029/016, B01J 029/076, B01J 029/078, B01J 031/000, B01J 035/000, B01J 037/000, B01J 037/002, B01J 037/020, B01J 037/026, B01J 037/028, C10G 047/020			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
1. IFP ENERGIES NOUVELLES			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex, Francia	
CIUDAD		Cedex	
DEPARTAMENTO/ESTADO			
PAÍS DE RESIDENCIA		Francia	
No. TELÉFONO		3 47 36 11	
CORREO ELECTRÓNICO		clientes@cavelier.com	
NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN		Francia	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1 SIMON		Laurent	Francés
2 GUICHARD		Bertrand	Francés
3 LAPISARDI		Grégory	Francés
4 DULOT		Hughes	Francés
5 DE GRANDI		Valentina	Francesa
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Francia		Villeurbanne	34 rue Louis Goux, Les Jardins Mirabeau, F-69100 Villeurbanne, Francia
2. Francia		Izeaux	385 rue Pascal, F-38140 Izeaux, Francia
3. Francia		Lyon	44 rue Saint Mathieu, F-69008, Lyon, Francia
4. Francia		Malmaison	3 rue Raymond Queneau 92500 Rueil Malmaison, Francia
5. Francia		Le Havre	15 rue de la Mailleraye 76600 Le Havre. Francia
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)			
☒ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			

9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO				
APELLIDOS De Páez		NOMBRES Luz Clemencia		IDENTIFICACIÓN C.C . 35.456.344 T.P . 23.555	
DIRECCIÓN Carrera 4ª No. 72-35		No. TELÉFONO 3 47 36 11		CORREO ELECTRÓNICO <u>cavelier@cavelier.com</u>	
CIUDAD BOGOTA		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL			
PAÍS COLOMBIA					
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☐ NO				
(33) PAÍS DE ORIGEN FRANCIA		CÓDIGO PAÍS FR		(31) NÚMERO 11/04.025	(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 2011/12/22
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS				
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>					
☐ SI ☐ NO					
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.					
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES				
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>					
☐ SI ☐ NO					
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.					
13	REDUCCIÓN DE TASAS				
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>					
☐ SI ☐ NO					
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.					
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐					
Universidades públicas o privadas ☐					
Entidades sin ánimo de lucro ☐					
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos					
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO				
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.					
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO		N. 14-0074588 N. 14-0077020	FECHA. 2014/07/16 FECHA. 2014/07/22	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>				
Nombre del Firmante LUZ CLEMENCIA DE PAEZ			Firma <u>Luz Clemencia De Páez</u> <u>TP #23555</u>		
C.C 35.456.344 de Usaquén			Tarjeta Profesional 23.555		

17	ANEXOS
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 26 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 16 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 1 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital. ☒ Forma PCT/IB/306. Notificación correspondiente a la inscripción del cambio nombre del segundo solicitante de TOTAL RAFFINAGE MARKETING A TOTAL RAFFINAGE FRANCE ☒ Forma PCT/IB/306. Notificación correspondiente a la inscripción del cambio de dirección del inventor DULOT Hughes ☒ Forma PCT/IB/306. Notificación correspondiente a la inscripción del cambio de dirección de la inventora DE GRANDI, Valentina	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de IFP ENERGIES NOUVELLES 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☒ Hoja de información complementaria con un (1) solicitante y dos (2) inventores ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$515.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por 6 reivindicación adicional a 10 por \$ 186.000.



HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA PCT

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad			FECHA DE PRESENTACIÓN	
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
2. TOTAL RAFFINAGE FRANCE				
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
2. Francia			Courbevoie	2, Place Jean Millier La Défense F-92400 Courbevoie, Francia
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE	NACIONALIDAD	
6. MINOUX		Delphine	Bélgica	
7. DATH		Jean-Pierre	Bélgica	
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
6. rue des Hautes Hurées 21,B-1400 Nivelles, Bélgica.		Nivelles		Bélgica
Rue d'Ath, 53, B-7970 Beloeil Bélgica		Beloeil		Bélgica
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA (AAAA/MM/DD)

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/093229 A1

(43) Date de la publication internationale
27 juin 2013 (27.06.2013) **WIPO | PCT**

- (51) Classification internationale des brevets :

B01J 29/076 (2006.01)

B01J 37/28 (2006.01)

B01J 29/16 (2006.01)

B01J 37/26 (2006.01)

B01J 29/78 (2006.01)

C10G 47/20 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 27/14 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2012/000488

(22) Date de dépôt international :

27 novembre 2012 (27.11.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

11/04.025 22 décembre 2011 (22.12.2011) FR

(71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR/FR]; 24 rue Michelet, F-92800 La Défense (FR).

(72) Inventeurs : SIMON, Laurent; 34 rue Louis Goux, Les Jardins Mirabeau, F-69100 Villeurbanne (FR). GUICHARD, Bertrand; 385 rue Pascal, F-38140 Izeaux (FR). LAPISARDI, Grégory; 44 rue Saint Mathieu, F-69008 Lyon (FR). DULOT, Hughes; 29 rue de l'Effort, F-69007 Lyon (FR). DE GRANDI, Valentina; Avenue Milcamps 188, B-1030 Schaerbeek (BE). MINOUX, Delphine; rue des Hautes Hurées 21, B-1400 Nivelles (BE). DATH, Jean-Pierre; rue d'Ath 53, B-7970 Beloeil (BE).

(74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; Chef de Département - Propriété Industrielle, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

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

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

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : CATALYST USABLE IN HYDROCONVERSION AND INCLUDING AT LEAST ONE ZEOLITE AND GROUP VIII AND VIB METALS, AND PREPARATION OF THE CATALYST

(54) Titre : CATALYSEUR UTILISABLE EN HYDROCONVERSION COMPRENANT AU MOINS UNE ZÉOLITHE ET DES METAUX DES GROUPES VIII ET VIB ET PREPARATION DU CATALYSEUR

(57) Abstract : The invention relates to a catalyst containing a support including at least one binder and at least one zeolite and having at least one series of channels, the opening of which is defined by a ring containing 12 oxygen atoms, said catalyst including phosphorus, at least one C1-C4 dialkyl succinate, acetic acid, and a hydro-dehydrogenating function that contains at least one Group VIB element and at least one Group VIII element. The Raman spectrum of said catalyst includes 990 and/or 974 cm⁻¹ bands characteristic of at least one Keggin heteropolyanion, bands characteristic of said succinate, and the main 896 cm⁻¹ band characteristic of acetic acid. The invention also relates to the method for preparing the catalyst and to the use of said catalyst in hydroconversion.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur contenant un support comprenant au moins un liant et au moins une zéolite ayant au moins une série de canaux dont l'ouverture est définie par un anneau contenant 12 atomes d'oxygène, ledit catalyseur comprenant du phosphore, au moins un succinate de dialkyle C1-C4, de l'acide acétique et une fonction hydro- déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII, catalyseur dont le spectre Raman comprend les bandes à 990 et/ou 974 cm⁻¹ caractéristiques d'au moins un hétéropolyanion de Keggin, les bandes caractéristiques dudit succinate et la bande principale à 896 cm⁻¹ caractéristique de l'acide acétique. L'invention concerne également le procédé de préparation du catalyseur et son utilisation en hydroconversion.

WO 2013/093229 A1

PATENTE

IFP ENERGIES NOUVELLES y TOTAL RAFFINAGE FRANCE

CATALIZADOR PARA USO EN HIDROCONVERSIÓN, QUE COMPRENDE POR LO MENOS UNA ZEOLITA Y METALES DE LOS GRUPOS VIII Y VIB, Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

**SIMON Laurent, GUICHARD Bertrand, LAPISARDI Gregory,
DULOT Hugues, De GRANDI Valentina, MINOUX Delphine, DATH Jean-Pierre**

La invención se refiere a un catalizador que comprende una zeolita, a su proceso de preparación y a un proceso de hidro craqueo usando este catalizador.

Arte previo

Hidro craquear fracciones de petróleo pesado es un proceso de refinación muy importante que puede usarse para producir, a partir de excedentes, cargas de alimentación pesadas difíciles de mejorar, fracciones más livianas tales como gasolinas, combustibles de reacción y diesel, que el refinador necesita con el fin de adaptar la producción a la estructura de la demanda. Es un proceso que se ha descrito ampliamente en la literatura.

El hidro craqueo es un proceso que obtiene su flexibilidad de tres elementos principales, particularmente las condiciones de operación utilizadas, los tipos de catalizadores empleados y el hecho de que el hidro craqueo de cargas de alimentación de hidrocarburos puede llevarse a cabo en uno o dos pasos.

Los catalizadores de hidro craqueo usados en los procesos de hidro craqueo son todos bifuncionales en su tipo, asociando una función ácida con una función hidrogenadora. La función ácida se proporciona por soportes ácidos con áreas superficiales, las cuales están generalmente en el intervalo 150 a 800 m²/g, tales como alúminas halogenadas (especialmente cloradas o fluoradas), combinaciones de óxidos de boro y aluminio, y usualmente alúminas de sílice amorfas y zeolitas en combinación con un aglutinante, el cual es por lo general a base de alúmina. La función hidrogenadora se provee o bien por uno o más metales del grupo VIB de la clasificación periódica de los elementos o bien por una asociación de por lo menos un metal del grupo VIB de

la clasificación periódica de los elementos y por lo menos un metal del grupo VIII depositados sobre el soporte.

La bifuncionalidad del catalizador, es decir, la proporción, la fuerza y la distancia entre las funciones ácida e hidrogenadora, es un parámetro clave que el experto sabe que influirá en la actividad y selectividad del catalizador. Una función ácida débil y una función hidrogenadora fuerte producen catalizadores de baja actividad, los cuales operan generalmente a altas temperaturas (390-400°C o más) y a una velocidad espacial horaria baja (HSV – *Hourly Space Velocity*, expresada como el volumen de carga de alimentación a tratarse por volumen unitario de catalizador por hora, generalmente 2 o menos), pero dotados con una muy buena selectividad para destilados medianos (combustibles de reacción y gasóleos). En contraste, una función ácida fuerte y una función hidrogenadora débil producen catalizadores activos, pero estos tienen selectividades más pobres para destilados medianos.

Los catalizadores que comprenden zeolitas poseen excelente actividad catalítica, pero a menudo tienen selectividades insuficientes para destilados medianos (combustibles de reacción y gasóleos).

El arte previo da testimonio de una gran cantidad de trabajo orientado a mejorar la selectividad para los destilados medianos de catalizadores zeolíticos. Estos últimos se componen de una fase hidrogenadora con una composición que puede variar ampliamente (diferentes metales), depositados generalmente sobre un soporte que contiene una zeolita, usualmente zeolita Y. La fase hidrogenadora es activa en la forma sulfuro.

Ejemplos que pueden citarse son los estudios relacionados con la desaluminación por tratamiento con vapor (*steaming*) o ataque ácido de la zeolita Y, modificación de la zeolita Y, el uso de catalizadores compuestos, o el uso de pequeños cristales de zeolitas Y. Otras patentes tales como WO2007/126419 reivindican el uso de una mezcla de zeolitas tales como zeolitas beta y USY para mejorar los desempeños de los catalizadores de hidrocrackeo.

Muy poco trabajo sobre el hidrocrackeo se ha dedicado al estudio de la naturaleza y la modificación de la fase metálica en el catalizador. Puede citarse la Patente US5232578, la cual describe un proceso de hidrocrackeo, que se lleva a cabo en una pluralidad de lechos catalíticos con catalizadores que tienen diferentes contenidos de metales, la Solicitud de Patente FR11/00043, la cual describe el uso de dos fases metálicas distintas, o la Patente US6524470, que describe agregar un promotor.

Para las reacciones de hidrotratamiento, la adición de un compuesto orgánico a catalizadores de hidrotratamiento mono-funcionales para mejorar su actividad en HDS, HDA o HDA es actualmente bien conocida por el experto. Muchas patentes protegen el uso de diferentes intervalos de compuestos orgánicos, tales como mono-, di- o poli-alcoholes.

La Patente WO11080407 propone un proceso para la preparación y uso, en procesos de hidrotratamiento, de un catalizador que comprende metales de los grupos VIB y VIII, un soporte amorfo a base de alúmina, fósforo, un succinato de dialquilo C_1-C_4 , y una función hidrodeshidrogenadora, el espectro de Raman del catalizador comprendiendo las bandas características más intensas de los heteropolianiones de Keggin (974 y/o 990 cm^{-1}), succinato de dialquilo C_1-C_4 y ácido acético (896 cm^{-1}).

La presente solicitud propone un medio para mejorar la selectividad para destilados medianos de catalizadores zeolíticos, conservando o mejorando al mismo tiempo la actividad catalítica.

Descripción de la invención

La presente invención concierne a un catalizador que contiene un soporte que comprende por lo menos un aglutinante y por lo menos una zeolita, que tiene por lo menos una serie de canales cuya abertura se define por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno, el citado catalizador comprendiendo fósforo, por lo menos un succinato de dialquilo C_1-C_4 , ácido acético y una función hidrodeshidrogenadora que comprende por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, el espectro de Raman del catalizador comprendiendo bandas a 990 y/o 974 cm^{-1} , características de por lo menos un heteropolianión de Keggin, las bandas características del citado succinato y la banda principal característica del ácido acético a 896 cm^{-1} .

La invención atañe asimismo a su proceso de preparación, el cual se describirá más adelante. Este catalizador puede usarse para la hidroconversión (hidrocraqueo) de cargas de alimentación de hidrocarburos.

Puede usarse para mejorar su desempeño catalítico (en particular la selectividad para destilados medianos en iso-conversión), comparado con catalizadores del arte previo. De hecho, se ha demostrado que el uso de un emparejamiento de succinato de dialquilo C_1-C_4 , en particular dimetilo, y ácido acético sobre un precursor catalítico seco que comprende una o una mezcla de varias zeolitas y metales de los grupos VIB y VIII, sorpresivamente conduce a una selectividad sustancialmente mejorada para destilados medianos a iso-conversión, comparada con la obtenida sobre los catalizadores convencionales correspondientes. Llevar a cabo la invención significa que puede obtenerse una ganancia en actividad, pero sin detrimento de la selectividad para destilados medianos.

El catalizador obtenido presenta un espectro de Raman característico que tiene las siguientes:

- 1) bandas características del heteropolianión tipo Keggin o heteropolianiones, $PXY_{11}O_{40}^{x-}$ y/o $PY_{12}O_{40}^{x-}$, en donde Y es un metal del grupo VIB y X es un metal del grupo VIII. De acuerdo

con Griboval, Blanchard, Payen, Fournier, Dubois en *Catalysis Today* 45 (1998), 277, Figura 3e), las bandas principales de la estructura $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{\text{X-}}$ para el catalizador secado están a 232, 366, 943, 974 cm^{-1} . La banda característica más intensa de este tipo de HPA de Keggin lagunar se localiza a 974 cm^{-1} . De acuerdo con Griboval, Blanchard, Gengembre, Payen, Fournier, Dubois, Bernard en *Journal of Catalysis* 188 (1999), 102, Figura 1a), las bandas principales de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{X-}}$ en el estado grueso (*bulk state*) del HPA, por ejemplo con cobalto como ión contrario, están a 251, 603, 902, 970, 990 cm^{-1} . La banda característica más intensa de este HPA de Keggin está a 990 cm^{-1} . M T Pope, en “Heteropoly and Isopoly Oxometallates”, Springer Verlag, página 8, nos informa asimismo que estas bandas no son características de la naturaleza del átomo X o Y, sino más bien de la estructura del HPA de Keggin completa, lagunar o sustituida;

- 2) bandas características del(de los) succinato(s) de dialquilo usado(s). El espectro de Raman del succinato de dimetilo constituye una huella única de esta molécula. En la zona 300-1800 cm^{-1} del espectro, este espectro se caracteriza por las siguientes series de bandas (se reportan únicamente las bandas más intensas, en cm^{-1}): 391, 853 (banda muy intensa), 924, 964, 1739 cm^{-1} . El espectro de succinato de dietilo incluye las siguientes bandas principales en la zona espectral bajo consideración: 861 (banda muy intensa), 1101, 1117 cm^{-1} . Análogamente, para succinato de dibutilo: 843, 1123, 1303, 1439, 1463 cm^{-1} y para succinato de diisopropilo: 833, 876, 1149, 1185, 1469 (banda muy intensa), 1733 cm^{-1} .
- 3) bandas características de ácido acético; las bandas principales están a: 448, 623, 896 cm^{-1} . La banda muy intensa está a 896 cm^{-1} .

La posición exacta de las bandas, sus formas y sus intensidades relativas pueden variar en una cierta medida como una función de las condiciones de registro del espectro, pero continúan siendo características de esta molécula. Los espectros de Raman de los compuestos orgánicos están igualmente bien documentados, ya sea en bases de datos del espectro de Raman (véase, por ejemplo, the Spectral Database for Organic Compounds, http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) o ya sea de los proveedores del producto (véase, por ejemplo, www.sigmaaldrich.com).

Los espectros de Raman se obtuvieron con un espectrómetro tipo Raman dispersivo, provisto con un láser de argón ionizado (514 nm). El rayo láser se enfocó sobre la muestra usando un microscopio equipado con un objetivo de longitud de trabajo $\times 50$. La energía del laser en la muestra fue del orden de 1 mW. La señal de Raman emitida por la muestra se recogió por el mismo objetivo y se dispersó usando una rejilla de 1800 líneas/mm, luego se recogió por un detector CCD. La resolución espectral obtenida fue del orden de 0,5 cm^{-1} . La zona espectral registrada estaba en el intervalo 300 a 1800 cm^{-1} . El período de adquisición se fijó en 120 s para cada espectro de Raman registrado.

Preferiblemente, el succinato de dialquilo usado es succinato de dimetilo, y el espectro del catalizador tiene bandas de Raman principales a 990 y/o 974 cm^{-1} , características del (de los) heteropolianión (heteropolianiones) de Keggin(s), y a 853 cm^{-1} , características del succinato de dimetilo, y a 896 cm^{-1} , características del ácido acético.

Preferiblemente, el catalizador de la invención comprende un soporte formado por una o una mezcla de zeolitas (como se define en la invención; preferiblemente, zeolitas del tipo Y y/o beta) y por lo menos un aglutinante, el cual es preferiblemente alúmina y/o sílice-alúmina. Preferiblemente, el soporte está constituido por alúmina y zeolita, o sílice-alúmina y zeolita.

El catalizador de la invención puede comprender igualmente boro y/o flúor y/o silicio.

De igual manera, se describe un proceso para preparar el catalizador de la invención, el cual comprende por lo menos un paso para impregnación del precursor catalítico secado a una temperatura de menos de 180°C, que contiene opcionalmente fósforo y una función hidrodeshidrogenadora, así como un a soporte basado en por lo menos una zeolita conformada en un aglutinante, usando una solución de impregnación que comprende una combinación de ácido acético y succinato de dialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y el compuesto de fósforo, si este no se ha introducido ya, seguido por un paso para maduración del citado precursor catalítico impregnado, luego un paso para secar a una temperatura de menos de 180°C, sin un paso de calcinación subsiguiente; el catalizador obtenido se somete preferiblemente a un paso de sulfuración.

Descripción detallada

La preparación de un catalizador de acuerdo con la invención comprende los siguientes pasos en sucesión, los cuales se describirán en detalle a continuación:

- a) por lo menos un paso para impregnar un soporte que comprende por lo menos un aglutinante y por lo menos una zeolita, que tiene por lo menos una serie de canales cuya abertura se define por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno, usando por lo menos una solución que contiene los elementos de la función hidrodeshidrogenadora y fósforo; el producto obtenido se denomina el “precursor catalítico”;
- b) secar a una temperatura de menos de 180°C sin calcinación subsiguiente; el producto obtenido se denomina el “precursor catalítico secado”;
- c) por lo menos un paso para impregnación con una solución de impregnación que comprende por lo menos un succinato de dialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, ácido acético y por lo menos un compuesto de fósforo, si no se ha introducido en su totalidad en el paso a); el producto obtenido se denomina el “precursor catalítico secado impregnado”;
- d) un paso de maduración;

- e) un paso para secar a una temperatura de menos de 180°C, sin un paso de calcinación subsiguiente; el producto obtenido se denomina el “catalizador”.

Preferiblemente, el producto obtenido al final del paso e) experimenta un paso de sulfuración f).

Como se describirá a continuación, el catalizador de la invención se prepara preferiblemente en las siguientes modalidades, tomadas solas o en combinación: el soporte se basa en por lo menos una zeolita conformada en por lo menos un aglutinante; la totalidad de la función hidrogenadora se introduce durante el paso a); el succinato de dialquilo es succinato de dimetilo; el paso c) se lleva a cabo en la ausencia de un solvente; el paso d) se lleva a cabo a una temperatura de 17°C a 50°C y el paso e) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo 80°C a 160°C.

Muy preferiblemente, la preparación del catalizador de la invención comprende los siguientes pasos en sucesión:

- a) por lo menos un paso para la impregnación en seco del citado soporte basado en por lo menos una zeolita conformada en un aglutinante, usando una solución que contiene todos los elementos de la función hidrodeshidrogenadora y fósforo;
- b) secar a una temperatura en el intervalo 75°C a 130°C sin calcinación subsiguiente;
- c) por lo menos un paso para la impregnación en seco con una solución de impregnación que comprende succinato de dimetilo y ácido acético;
- d) un paso de maduración a 17-50°C;
- e) un paso para secar a una temperatura en el intervalo 80°C a 160°C sin un paso de calcinación subsiguiente.

El precursor catalítico que contiene la función hidrodeshidrogenadora y el soporte basado en por lo menos una zeolita conformada en por lo menos un aglutinante, así como su modo de preparación, se describen más adelante.

El citado precursor catalítico obtenido al final del paso a) del proceso de la invención puede prepararse principalmente usando cualquiera de los métodos que son familiares al experto.

El citado precursor catalítico contiene una función hidrodeshidrogenadora y opcionalmente contiene fósforo y/o boro y/o flúor como un neutralizador (*dopant*), así como el soporte basado en por lo menos una zeolita conformada en un aglutinante. La función hidrodeshidrogenadora comprende por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII.

El citado precursor catalítico contiene un soporte basado en por lo menos una zeolita, conformada ventajosamente usando un aglutinante poroso, preferiblemente amorfo, constituido por lo menos por un óxido refractario. El citado aglutinante se selecciona ventajosamente del

grupo conformado por alúmina, sílice, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro y zirconia, usados solos o como una mezcla. El aglutinante puede estar constituido por una mezcla de por lo menos dos de los óxidos citados anteriormente, preferiblemente sílice-alúmina. Pueden seleccionarse asimismo aluminatos. Preferiblemente, se utilizan aglutinantes que contienen alúmina, en cualquiera de sus formas conocidas por el experto, por ejemplo alúmina gamma. Aglutinantes preferidos son alúmina y sílice-alúmina.

El citado precursor catalítico contiene un soporte a base de por lo menos una zeolita, la cual comprende por lo menos una serie de canales con una abertura definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno (12MR). La citada zeolita se selecciona ventajosamente de las zeolitas definidas en la clasificación "Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition", Ch. Baerlocher, L. B. Mc Cusker, D.H. Olson, 6th Edition, Elsevier, 2007, Elsevier", que tienen por lo menos una serie de canales con una abertura de poro definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno. La zeolita usada inicialmente, antes de ser modificada, ventajosamente contiene en forma adicional por lo menos una serie de canales con una abertura de poro definida por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno (12MR), por lo menos una serie de canales con una abertura de poro definida por un anillo que contiene 8 átomos de oxígeno (8MR) y/o por lo menos una serie de canales con una abertura de poro definida por un anillo que contiene 10 átomos de oxígeno (10MR).

La zeolita contenida en el soporte para el citado precursor catalítico puede contener ventajosamente por lo menos otro elemento T, el cual difiere de silicio y aluminio, integrado en la forma tetraédrica en el esqueleto de la zeolita. Preferiblemente, el citado elemento T se selecciona de hierro, germanio, boro y titanio y representa una proporción en peso en el intervalo 2% a 30% del conjunto de átomos constituyentes del esqueleto zeolítico, distinto de los átomos de oxígeno. En consecuencia, la zeolita tiene una relación atómica (Si+T)/Al en el intervalo 2 a 200, preferiblemente en el intervalo 3 a 100 y más preferiblemente en el intervalo 4 a 80, siendo T como se define más arriba.

Preferiblemente, la zeolita usada inicialmente se selecciona del grupo FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY; más preferiblemente, la zeolita inicial se selecciona del grupo FAU y BEA. Preferiblemente, es una zeolita tipo FAU y/o BEA, tal como una zeolita Y y/o beta.

La zeolita usada de acuerdo con la invención puede haberse sometido a tratamientos con el fin de estabilizar o crear mesoporos. Estas modificaciones se llevan a cabo mediante por lo menos una de las técnicas de desaluminación que son conocidas por el experto, por ejemplo un tratamiento hidrotérmico o ataque ácido. Preferiblemente, esta modificación se lleva a cabo por una combinación de tres tipos de operaciones conocidas por el experto: tratamiento térmico, intercambio iónico y ataque ácido. La citada zeolita puede someterse asimismo a tratamientos

conocidos como desilicación, usando soluciones básicas y, más específicamente y en una manera no limitante, tratamientos con NaOH o Na₂CO₃, los cuales pueden combinarse o no con el tratamiento de desaluminación.

Aunque esto no es limitante, la zeolita modificada o no modificada usada en el soporte puede estar en la forma de un polvo, polvo molido, suspensión, o suspensión que se ha sometido a desaglomeración. En consecuencia, por ejemplo, la zeolita puede absorberse ventajosamente en una suspensión acidulada y no acidulada en una concentración ajustada al contenido de zeolita final previsto para el soporte. Esta suspensión, denominada normalmente un *slip*, se mezcla entonces ventajosamente con los precursores de la matriz.

En una implementación preferida de la preparación, la zeolita puede introducirse ventajosamente a medida que el soporte se está conformando con los elementos que constituyen la matriz. Como un ejemplo, en esta implementación preferida de la presente invención, la zeolita de la invención se agrega al gel de alúmina húmeda durante el paso de conformación del soporte.

De acuerdo con otra implementación preferida de la preparación, la zeolita puede introducirse durante la síntesis de la matriz. Como un ejemplo, en esta implementación preferida de la de la presente invención, la zeolita se agrega durante la síntesis de la matriz de sílice-alúmina; la zeolita puede agregarse a una mezcla constituida por un compuesto de alúmina en un medio ácido con un compuesto de sílice completamente soluble.

El soporte puede conformarse usando cualquier técnica que es conocida por el experto. La conformación puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante extrusión, peletización, el método de la gota de aceite, por granulación de plato giratorio o por cualquier otro método familiar al experto.

Los catalizadores usados en el proceso de la invención son ventajosamente en la forma de esferas o extrudados. No obstante, ventajosamente, el catalizador es en la forma de un extrudado con un diámetro en el intervalo 0,5 a 5 mm, más particularmente en el intervalo 0,7 a 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (y pueden ser huecas o no), cilindros en espiral, multi-lobulares (2, 3, 4 o 5 lóbulos, por ejemplo), o anillos. Se prefiere la forma tri-lobular, pero puede usarse cualquier otra forma. Opcionalmente, los catalizadores de la invención pueden fabricarse y usarse en la forma de un polvo triturado, comprimidos, anillos, microesferas o ruedas.

La función hidrodeshidrogenadora del citado precursor catalítico se provee mediante por lo menos un elemento del grupo VIB y mediante por lo menos un elemento del grupo VIII. La cantidad total de elementos hidrodeshidrogenadores es ventajosamente más de 6% en peso del óxido con respecto al peso del catalizador total. Los elementos preferidos del grupo VIB son molibdeno y tungsteno. Los elementos preferidos del grupo VIII son elementos no nobles, en particular cobalto y níquel.

Ventajosamente, la función hidrogenadora se selecciona del grupo conformado por las siguientes combinaciones de elementos: níquel-molibdeno o níquel-cobalto-molibdeno, o níquel-molibdeno-tungsteno.

Los precursores de molibdeno que pueden usarse son asimismo bien conocidos por el experto. Debe hacerse referencia a la Solicitud de Patente WO-2011/080407, la cual describe estos precursores al igual que los de tungsteno, y más generalmente los de los elementos de los grupos VIII y VIB.

Las cantidades de precursores de elementos del grupo VIB están ventajosamente en el intervalo 5% a 40% en peso de óxidos con respecto al peso del precursor catalítico total, preferiblemente en el intervalo 8% a 37% en peso y muy preferiblemente en el intervalo 10% a 35% en peso.

La cantidad de precursores de elementos del grupo VIII está ventajosamente en el intervalo 1% a 10% en peso de los óxidos con respecto al peso del precursor catalítico total, preferiblemente en el intervalo 1,5% a 9% en peso y muy preferiblemente en el intervalo 2% a 8% en peso.

La función hidrodeshidrogenadora del citado precursor catalítico puede introducirse ventajosamente en el catalizador en varias etapas de la preparación y en una variedad de maneras. La citada función hidrodeshidrogenadora puede introducirse ventajosamente en parte durante la conformación del citado soporte amorfo o, como es preferible, después del conformado. Ventajosamente, la totalidad de la función hidrodeshidrogenadora se introduce durante el paso a).

En el caso en el cual la función hidrodeshidrogenadora se introduce en parte durante la conformación del citado soporte amorfo, puede introducirse en parte (por ejemplo como máximo 10% en peso del (de los) elemento(s) del grupo VIB se introduce mezclando) únicamente al momento de mezclar con un gel de alúmina seleccionado como la matriz, introduciéndose el resto del (de los) elemento(s) hidrogenador(es) subsiguientemente. Preferiblemente, cuando la función hidrodeshidrogenadora se introduce en parte en el momento de mezclar, la proporción del (de los) elemento(s) del grupo VIB introducida durante el citado paso es menos de 5% de la cantidad total del (de los) elemento(s) del grupo VIB introducido(s) sobre el catalizador final. Preferiblemente, el elemento del grupo VIB se introduce al mismo tiempo que el elemento del grupo VIII, independientemente del modo de introducción.

En el caso en el cual la función hidrodeshidrogenadora se introduce por lo menos en parte y preferiblemente en su integridad después de conformar el citado soporte amorfo, la citada función hidrodeshidrogenadora se introduce ventajosamente sobre el soporte amorfo mediante uno o más pasos para impregnación de la solución en exceso, llevados a cabo sobre el soporte conformado y calcinado o, como es preferible, por uno o más pasos de impregnación en seco,

preferiblemente mediante impregnación en seco del citado soporte conformado y calcinado, usando soluciones que contienen las sales precursoras de los metales. Muy preferiblemente, la función hidrodeshidrogenadora se introduce en su totalidad después de conformar el citado soporte amorfo, mediante impregnación en seco del citado soporte usando una solución de impregnación que contiene las sales precursoras de los metales. Además, la introducción de la citada función hidrodeshidrogenadora puede llevarse ventajosamente a cabo mediante uno o más pasos para impregnación del soporte conformado y calcinado, usando una solución del (de los) precursor(es) de la fase activa. En el caso en el cual los elementos se introducen en una pluralidad de pasos para impregnación de las correspondientes sales precursoras, un paso para el secamiento intermedio del catalizador se lleva generalmente a cabo a una temperatura en el intervalo 50°C a 180°C, preferiblemente en el intervalo 60°C a 150°C y más preferiblemente en el intervalo 75°C a 130°C.

Igualmente se introduce fósforo en el catalizador. También puede introducirse otro neutralizador del catalizador, el cual se selecciona preferiblemente de boro y flúor, usados o solos o como una mezcla. El neutralizador es un elemento agregado que no tiene índole catalítica en sí mismo, pero que aumenta la actividad catalítica del (de los) metal(es). El citado neutralizador puede introducirse ventajosamente solo o como una mezcla con por lo menos uno de los elementos de la función hidrodeshidrogenadora. Puede introducirse además luego de la síntesis del soporte. Asimismo puede introducirse justo antes o justo después de peptizar la matriz seleccionada tal como, por ejemplo y preferiblemente, precursor de alúmina oxihidróxido de aluminio (boehmita). El citado neutralizador puede introducirse también ventajosamente como una mezcla con el (los) precursor(es) de la función hidrodeshidrogenadora, en su totalidad o en parte sobre el soporte conformado amorfo, preferiblemente alúmina o sílice-alúmina en la forma extruida, mediante impregnación en seco del citado soporte amorfo usando una solución que contiene las sales precursoras de los metales y el (los) precursor(es) del (de los) neutralizador(es). Finalmente, el neutralizador, en particular cuando es fósforo, puede introducirse con el succinato de dialquilo.

Fuentes de boro y flúor se describen asimismo en la Solicitud WO-2011/30807.

La fuente preferida de fósforo es ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , pero son también apropiados sus sales y ésteres, tales como fosfatos de amonio. El fósforo puede introducirse igualmente al mismo tiempo que el (los) elemento(s) del grupo VIB en la forma de heteropolianiones de Keggin, lacunares de Keggin, sustituidos de Keggin o tipo Strandberg.

El neutralizador se introduce ventajosamente en el precursor catalítico en una cantidad de óxido del citado neutralizador con respecto al catalizador:

- en el intervalo 0 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo 0 a 30% en peso, y más preferiblemente en el intervalo 0 a 20% en peso, preferiblemente

en el intervalo 0 a 15% y aún más preferiblemente en el intervalo 0 a 10% en peso, cuando el citado neutralizador es boro; cuando boro está presente, la cantidad mínima es preferiblemente 0,1% en peso;

- en el intervalo 0,1% a 20% en peso, preferiblemente en el intervalo 0,1% a 15% en peso y más preferiblemente en el intervalo 0,1% a 10% en peso, cuando el citado neutralizador es fósforo;
- en el intervalo 0 a 20% en peso, preferiblemente en el intervalo 0 a 15% en peso y más preferiblemente en el intervalo 0 a 10% en peso, cuando el citado neutralizador es flúor; cuando flúor está presente, la cantidad mínima es preferiblemente 0,1% en peso.

El fósforo está siempre presente. El fósforo se introduce por lo menos impregnando el precursor catalítico durante el paso a) y/o sobre el precursor catalítico secado durante el paso c). Este es también preferiblemente el caso para los otros neutralizadores. No obstante, como se expuso anteriormente, los neutralizadores pueden introducirse en parte durante la preparación del soporte (conformación incluida) o en su totalidad (con la excepción de fósforo).

Introducir la citada función hidrodeshidrogenadora y el neutralizador opcional en o sobre el soporte calcinado conformado es seguido luego ventajosamente por un paso de secado b) durante el cual el solvente para las sales precursoras mecánicas del (de los) óxido(s) de metal (el solvente es generalmente agua) se elimina a una temperatura en el intervalo 50°C a 180°C, preferiblemente en el intervalo 60°C a 150°C o en el intervalo 65°C a 150°C y, muy preferiblemente, en el intervalo 70°C a 140°C, o incluso en el intervalo 75°C a 130°C. El paso para secar el “precursor catalítico secado” así obtenido jamás es seguido por un paso para calcinar en aire, por ejemplo a una temperatura de más de 200°C.

Preferiblemente, en el paso a) del proceso de la invención, el citado “precursor catalítico” se obtiene por impregnación en seco de una solución que comprende uno (o más) precursores de la función hidrodeshidrogenadora y de fósforo sobre un soporte calcinado, basado en por lo menos una zeolita conformada en un aglutinante, seguido por secamiento a una temperatura de menos de 180°C, preferiblemente en el intervalo 50°C a 180°C, más preferiblemente en el intervalo 60°C a 150°C y todavía más preferiblemente en el intervalo 75°C a 130°C.

Por consiguiente, se obtiene un “precursor catalítico secado” al final del paso b).

Es posible en el paso a) del proceso de la invención preparar una solución de impregnación que contiene por lo menos un neutralizador seleccionado de boro y flúor, usados solos o como una mezcla.

Aún más preferiblemente, el “precursor catalítico” en el paso a) del proceso de la invención se prepara con una solución de impregnación que contiene por lo menos un precursor de cada elemento de la función hidrodeshidrogenadora, en la presencia de un precursor de fósforo, y el soporte basado en por lo menos una zeolita conformada en un aglutinante constituido por alúmina o sílice-alúmina.

De acuerdo con el paso c) del proceso de la invención, el citado precursor catalítico secado se impregna con una solución de impregnación que comprende por lo menos un succinato de dialquilo C_1-C_4 (en particular succinato de dimetilo) y ácido acético.

Los citados compuestos se introducen ventajosamente en la solución de impregnación del paso c) del proceso de la invención en una cantidad correspondiente a:

- 1) una relación molar de succinato de dialquilo (por ejemplo dimetilo) a el(los) elemento(s) impregnado(s) del grupo VIB del precursor catalítico en el intervalo 0,15 a 2,5 mol/mol, preferiblemente en el intervalo 0,3 a 2,0 mol/mol, más preferiblemente en el intervalo 0,5 a 1,8 mol/mol y aún más preferiblemente en el intervalo 0,8 a 1,6 mol/mol; y
- 2) una relación molar de ácido acético al (a los) elemento(s) impregnado(s) del grupo VIB del precursor catalítico en el intervalo 0,1 a 10 mol/mol, preferiblemente en el intervalo 0,5 a 8 mol/mol, más preferiblemente en el intervalo 1,3 a 7,5 mol/mol y muy preferiblemente en el intervalo 1,5 a 7 mol/mol.

De acuerdo con el paso c) del proceso de la invención, la combinación de succinato de dialquilo y ácido acético se introduce sobre el precursor catalítico secado por medio de por lo menos un paso de impregnación, preferiblemente en un paso único para impregnar una solución de impregnación sobre el citado precursor catalítico.

La citada combinación puede depositarse ventajosamente en uno o más pasos, ya sea por impregnación de lechada o por impregnación en exceso, o por impregnación en seco, o usando cualesquiera otros medios conocidos por el experto.

En una implementación preferida del paso c) del proceso de preparación de la invención, el paso c) es un paso único de impregnación en seco.

De acuerdo con el paso c) del proceso de la invención, la solución de impregnación del paso c) comprende por lo menos una combinación de succinato de dialquilo C_1-C_4 (en particular dimetilo) y ácido acético.

La solución de impregnación usada en el paso c) del proceso de la invención puede completarse usando cualquier solvente no prótico, conocido por el experto, en particular comprendiendo tolueno o xileno.

La solución de impregnación usada en el paso c) del proceso de la invención puede completarse usando cualquier solvente polar, el cual es conocido por el experto. El citado solvente polar, que se emplea, se selecciona ventajosamente del grupo conformado por metanol, etanol, agua, fenol y ciclohexanol, usados solos o como una mezcla. El citado solvente polar usado en el paso c) del proceso de la invención puede seleccionarse también ventajosamente del grupo conformado por carbonato de propileno, DMSO (dimetilsulfóxido) y sulfolano, usados solos o como una mezcla. Preferiblemente, se usa un solvente prótico polar. Una lista de los solventes polares usuales y sus constantes dieléctricas puede encontrarse en el libro "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry" by C Reichardt, Wiley-VCH, 3rd edition, 2003, páginas 472-474). Muy preferiblemente, el solvente usado opcionalmente es etanol.

Preferiblemente, no se emplea solvente en la solución de impregnación usada en el paso c) del proceso de la invención, significando que se facilita el uso a escala industrial. Preferiblemente, contiene únicamente succinato de dialquilo y ácido acético.

El succinato de dialquilo usado está incluido preferiblemente en el grupo compuesto por succinato de dimetilo, succinato de dietilo, succinato de dipropilo, succinato de diisopropilo y succinato de dibutilo. Preferiblemente, el succinato de dialquilo C₁-C₄ usado es succinato de dimetilo o succinato de dietilo. Por lo menos se usa un succinato de dialquilo C₁-C₄. Muy preferiblemente, el succinato de dialquilo C₁-C₄ usado es succinato de dimetilo, preferiblemente solo.

De acuerdo con el paso d) del proceso de preparación de la invención, el precursor catalítico impregnado secado, obtenido del paso c) experimenta un paso de maduración. Este se efectúa ventajosamente a presión atmosférica y a una temperatura en el intervalo 17°C a 50°C, generalmente durante un período de maduración en el intervalo diez minutos a cuarenta y ocho horas; preferiblemente, un período en el intervalo treinta minutos a cinco horas es suficiente. No se excluyen tiempos más prolongados. Un medio simple para ajustar el período de maduración es caracterizar la formación de los heteropolianiones de Keggin por espectroscopia de Raman en el precursor catalítico impregnado secado del paso c) del proceso de la invención. Muy preferiblemente, para aumentar la productividad sin modificar la cantidad de heteropolianiones reformados, el período de maduración está en el intervalo treinta minutos a cuatro horas. Aún más preferiblemente, el período de maduración está en el intervalo treinta minutos a tres horas.

De acuerdo con el paso e) del proceso de preparación de la invención, el precursor catalítico impregnado secado madurado del paso d) experimenta un paso de secamiento a una temperatura de menos de 180°C, sin paso de calcinación subsiguiente, por ejemplo a una temperatura de más de 200°C.

El objetivo de este paso es obtener un catalizador que puede transportarse, almacenarse y manipularse, en particular para cargar la unidad de hidrotratamiento. Ventajosamente, dependiendo de la modalidad seleccionada de la invención, se elimina todo o una porción de cualquier solvente que haya servido para introducir la combinación de succinato de dialquilo C₁-C₄ (en particular dimetilo) y ácido acético. En todos los casos, y en particular en el caso en el cual la combinación de succinato de dialquilo C₁-C₄ (en particular dimetilo) y ácido acético se usa sola, el catalizador se fabrica para aparecer seco, con el fin de impedir que los extrudados se peguen entre sí durante los pasos del transporte, almacenamiento, manipulación o carga.

El paso de secamiento e) del proceso de la invención se lleva ventajosamente a cabo usando cualquier técnica que es conocida por el experto. Ventajosamente se lleva a cabo a presión atmosférica o a presión reducida. Preferiblemente, este paso se lleva a cabo a presión atmosférica.

Este paso e) se lleva ventajosamente a cabo a una temperatura de más de 50°C y menos de 180°C, preferiblemente en el intervalo 60°C a 170°C y muy preferiblemente en el intervalo 80°C a 160°C.

Ventajosamente se lleva a cabo en un lecho transversal usando aire o cualquier otro gas caliente. Preferiblemente, cuando el secamiento se lleva a cabo en un lecho fijo, el gas usado es o bien aire o bien un gas inerte tal como argón o nitrógeno. Muy preferiblemente, el secamiento se lleva a cabo en la presencia de nitrógeno en un lecho transversal.

Preferiblemente, la duración de este paso está en el intervalo 15 minutos a 4 horas, más preferiblemente en el intervalo 30 minutos a 3 horas, y muy preferiblemente en el intervalo 1 hora a 3 horas.

Al final del paso e) del proceso de la invención, se obtiene un catalizador secado, el cual no experimenta un paso de calcinación subsiguiente en aire, por ejemplo a una temperatura de más de 200°C.

El catalizador obtenido al final del paso d) o el paso e) tiene un espectro de Raman que comprende las bandas más intensas a 990 y 974 cm⁻¹ (heteropolianiones tipo Keggin), las bandas correspondientes al succinato (para succinato de dimetilo, la banda más intensa está a 853 cm⁻¹) y las bandas características para ácido acético, la más intensa de las cuales está a 896 cm⁻¹.

Antes de usarlo, es ventajoso transformar el catalizador secado o calcinado en un catalizador sulfurado, con el fin de formar su especie activa. Esta activación o fase de sulfuración se lleva a cabo usando métodos que son bien conocidos por el experto, ventajosamente en una atmósfera sulfo-reductora en la presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

Al final del paso e) del proceso de la invención, el citado catalizador secado, así obtenido experimenta ventajosamente un paso f) para sulfuración, sin un paso de calcinación intermedio.

El citado catalizador secado se sulfura ventajosamente ex situ o in situ. Los agentes sulfurantes son H_2S gaseoso o cualquier otro compuesto que contiene azufre, usado para activar cargas de alimentación de hidrocarburos, con miras a sulfurar el catalizador. Los citados compuestos con contenido de azufre se seleccionan ventajosamente de disulfuros de alquilo, tales como, por ejemplo, disulfuro de dimetilo (DMDS), sulfuros de alquilo tales como sulfuro de dimetilo, n-butilmercaptano, compuestos de polisulfuro del tipo de *terc*-iononilpolisulfuro tales como TPS-37 o TPS-54, comercializado por el proveedor ARKEMA, o cualquier otro compuesto conocido por el experto, que puede usarse para sulfurar un catalizador efectivamente. Preferiblemente, el catalizador se sulfura in situ en la presencia de un agente sulfurador y una carga de alimentación de hidrocarburos. Muy preferiblemente, el catalizador se sulfura in situ en la presencia de una carga de alimentación de hidrocarburos suplementada con disulfuro de dimetilo.

Proceso de hidroconversión

La invención pertenece a un proceso para la hidroconversión de cargas de alimentación de hidrocarburos en la presencia de un catalizador de la invención.

El proceso de hidroconversión (hidrocraqueo) opera en la presencia de hidrógeno, generalmente a una temperatura de más de $200^{\circ}C$, una presión de más de 1 MPa, estando la velocidad espacial en el intervalo $0,1$ a $20\ h^{-1}$ y la cantidad de hidrógeno introducido siendo tal que la relación de volumen de litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está en el intervalo 80 a 5000 L/L.

Preferiblemente, el proceso de hidrocraqueo se opera en la presencia de hidrógeno, a una temperatura de más de $200^{\circ}C$, preferiblemente en el intervalo $250^{\circ}C$ a $480^{\circ}C$, más preferiblemente en el intervalo $320^{\circ}C$ a $450^{\circ}C$, muy preferiblemente en el intervalo $330^{\circ}C$ a $435^{\circ}C$, a una presión de más de 1 MPa, preferiblemente en el intervalo 2 a 25 MPa, más preferiblemente en el intervalo 3 a 20 MPa, a una velocidad espacial horaria en el intervalo $0,1$ a $20\ h^{-1}$, preferiblemente $0,1$ a $6\ h^{-1}$, más preferiblemente en el intervalo $0,2$ a $3\ h^{-1}$, y la cantidad de hidrógeno introducido es tal que la relación de volumen de litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está en el intervalo 80 a 5000 L/L, usualmente en el intervalo 100 a 3000 L/L.

Estas condiciones de operación empleadas en estos procesos pueden alcanzar generalmente conversiones por pasada de productos con puntos de ebullición por debajo de $300^{\circ}C$, preferiblemente menos de $340^{\circ}C$ y más preferiblemente menos de $370^{\circ}C$, de por lo

menos 50% en peso, más preferiblemente en el intervalo 20% a 100%, pero muy generalmente en el intervalo 60-95% en peso.

Cargas de alimentación

Una amplia variedad de cargas de alimentación pueden tratarse usando los procesos de la invención descritos más arriba. Estas ventajosamente contienen por lo menos 20% en volumen, preferiblemente por lo menos 80% en volumen de compuestos que hierven por encima de 340°C.

La carga de alimentación se selecciona ventajosamente de aceite cíclico ligero (LCO - *light cycle oil*), destilados atmosféricos, destilados en vacío tales como, por ejemplo, los obtenidos de la destilación directa del crudo (*straight run crude distillation*) o de unidades de conversión tales como FCC, una coquizadora o una unidad reductora de viscosidad, cargas de alimentación derivadas de unidades para extraer aromáticos de bases de aceites lubricantes o de la desparafinación de solventes de bases de aceites lubricantes, destilados que se originan de procesos para lecho fijo, lecho ebuliente o desulfuración de lechada o hidroconversión de residuos atmosféricos (AR - *atmospheric residues*) y/o residuos de vacío (RSV - *vacuum residues*) y/o petróleos desalfaltados, y de petróleos desalfaltados, usados solos o como una mezcla. El listado anterior no es limitante. Parafinas obtenidas del proceso Fischer-Tropsch están excluidas. Las citadas cargas de alimentación tienen preferiblemente un punto de ebullición T5 de más de 340°C, preferiblemente más de 370°C, es decir 95% de los compuestos presentes en la carga de alimentación tienen un punto de ebullición de más de 340°C, preferiblemente más de 370°C.

La cantidad de nitrógeno en las cargas de alimentación tratadas en los procesos de la invención es ventajosamente más de 500 ppm en peso, preferiblemente en el intervalo 500 a 10000 ppm en peso, más preferiblemente en el intervalo 700 a 5000 ppm en peso y aún más preferiblemente en el intervalo 1000 a 4000 ppm en peso. El contenido de azufre en las cargas de alimentación en los procesos de la invención es ventajosamente en el intervalo 0,01% a 5% en peso, preferiblemente en el intervalo 0,2% a 4% en peso y más preferiblemente en el intervalo 0,5% a 3% en peso.

Opcionalmente, la carga de alimentación puede contener metales. El contenido acumulado de níquel y vanadio de las cargas de alimentación tratadas en los procesos de la invención es preferiblemente menos de 10 ppm en peso, más preferiblemente menos de 5 ppm en peso y aún más preferiblemente 1 ppm en peso.

La carga de alimentación puede opcionalmente contener asfaltenos. El contenido de asfaltenos es generalmente menos de 3000 ppm en peso, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso, y más preferiblemente menos de 200 ppm en peso.

Lechos de protección

En el caso en el cual la carga de alimentación contiene compuestos de las resinas y/o asfaltenos y/o metales, es ventajoso hacer que la carga de alimentación pase inicialmente sobre un lecho de catalizador o adsorbente que difiere del catalizador de hidrocrackeo o hidrotratamiento. Los catalizadores o lechos de protección (*guard beds*) usados de acuerdo con la invención tiene la forma de esferas o extrudados. Sin embargo, el catalizador está ventajosamente en la forma de extrudados con un diámetro en el intervalo 0,5 a 5 mm, más particularmente en el intervalo 0,7 a 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (pueden ser huecas o no), cilindros en espiral, multi-lóbulos (2, 3, 4 o 5 lóbulos, por ejemplo), o anillos. Se prefiere la forma cilíndrica, pero puede usarse cualquier otra forma.

Con el fin de remediar la presencia de contaminantes y/o venenos en la carga de alimentación, en otra modalidad preferida, los catalizadores de protección pueden tener formas geométricas más particulares con miras a aumentar su fracción de espacios huecos. La fracción de espacios huecos de estos catalizadores está en el intervalo 0,2 a 0,75. Su diámetro externo puede estar en el intervalo 1 a 35 mm. Una lista no limitante de posibles formas particulares que pueden citarse es la siguiente: cilindros huecos, anillos huecos, anillos de Raschig, anillos dentados huecos, cilindros almenados huecos, ruedas de vagón "pentaring", cilindros multi-hueco, etc.

Estos catalizadores o lechos protectores pueden haberse impregnado o no con una fase activa. Preferiblemente, los catalizadores se impregnan con una fase hidrodeshidrogenadora. Muy preferiblemente, se usan las fases CoMo, NiMo o NiCoMo.

Estos catalizadores o lechos protectores pueden contener macroporos. Los lechos protectores pueden ser los comercializados por Norton-Saint-Gobain, por ejemplo los lechos protectores MacroTrap®. Los lechos protectores pueden ser los comercializados por Axens en sus series ACT: ACT077, ACT645, ACT961 o HMC841, HMC845, HMC868, HF858, HM848 o HMC945. Puede ser particularmente ventajoso superponer estos catalizadores en por lo menos dos lechos diferentes de alturas distintas. Los catalizadores con la fracción de huecos más alta se usan preferiblemente en el primer lecho catalítico o lechos en la entrada al reactor catalítico. Puede ser igualmente ventajoso usar por lo menos dos diferentes reactores para estos catalizadores. Finalmente, pueden usarse también lechos protectores, que pueden cambiarse, de manera que pueden tratarse las cargas de alimentación que contienen la mayor parte de asfaltenos y metales.

Implementaciones

Como se describe anteriormente, los procesos de hidrocrackeo de la invención pueden emplear ventajosamente el citado catalizador solo, en uno o más lechos catalíticos fijos, en uno o

más reactores, en un esquema de hidrocrqueo de una sola pasada, con o sin reciclaje líquido de la fracción no convertida, opcionalmente en asociación con un catalizador de hidrotratamiento convencional localizado corriente arriba del catalizador usado en el proceso de la presente invención.

Los procesos de hidrocrqueo de la invención pueden usar además ventajosamente el citado catalizador, descrito más arriba, solo, en apenas uno o varios reactores de lecho ebullente, en un esquema de hidrocrqueo conocido como el modo de una sola etapa (*a once-through mode*), con o sin reciclaje líquido de la fracción no convertida, opcionalmente en asociación con un catalizador de hidrotratamiento convencional, localizado en un reactor de lecho fijo o reactor de lecho ebullente, corriente arriba del catalizador usado en el proceso de la presente invención.

Proceso de “una sola etapa”

El proceso de hidrocrqueo de la invención puede llevarse ventajosamente a cabo en un proceso conocido como proceso de una sola etapa.

En primer lugar y en general, el hidrocrqueo de una sola etapa comprende una hidrorrefinación intensa, cuyo propósito es llevar a cabo una hidrodesnitrogenación y desulfuración intensas de la carga de alimentación antes de enviarla al catalizador de hidrocrqueo apropiado, en particular en el caso en el cual comprende una zeolita. Esta hidrorrefinación intensa de la carga de alimentación produce una conversión únicamente limitada de la carga de alimentación, en fracciones más livianas, lo cual no es aún suficiente y, por consiguiente, tiene que completarse sobre el catalizador de hidrocrqueo más activo, descrito aquí más arriba. Sin embargo, debe notarse que no se lleva a cabo separación entre los dos tipos de catalizadores. La totalidad del efluente de la salida del reactor se inyecta sobre el citado catalizador de hidroconversión apropiado, y es solamente entonces que se lleva a cabo la separación de los productos formados. Esta versión de hidrocrqueo es conocida como hidrocrqueo de “una sola etapa”; en una variación, la fracción no convertida se recicla al reactor con miras a una conversión más intensa de la carga de alimentación.

Por consiguiente, el catalizador descrito en la invención se usa ventajosamente en un proceso de hidrocrqueo de una sola etapa, en una zona de hidroconversión ubicada corriente abajo de una zona de hidrorrefinación, sin que se lleve a cabo una separación intermedia entre las dos zonas.

Preferiblemente, el catalizador de hidrorrefinación usado en la primera zona de hidrorrefinación, solo o en asociación con otro catalizador de hidrocrqueo convencional, localizado corriente arriba del catalizador descrito en la invención, es un catalizador que opcionalmente comprende un elemento neutralizador seleccionado de fósforo, boro y silicio,

basándose el citado catalizador en elementos no nobles del grupo VIII y, opcionalmente, en combinación con elementos del grupo VIB sobre un soporte de alúmina o sílice-alúmina.

Proceso “de una sola etapa” de lecho fijo con separación intermedia

El proceso de hidrocrackeo de la invención puede llevarse ventajosamente a cabo en un proceso “de una sola etapa” de lecho fijo con separación intermedia.

El citado proceso comprende ventajosamente una zona de hidrorrefinación, una zona para eliminación parcial de amoníaco, por ejemplo mediante un flash caliente (*hot flash*), y una zona que comprende el citado catalizador de hidrocrackeo de la invención. Este proceso para hidrocrackear cargas de alimentación de hidrocarburos en un solo paso para la producción de destilados medianos y posiblemente bases de petróleo comprende ventajosamente por lo menos una primera zona de reacción de hidrorrefinación y por lo menos una segunda zona de reacción, en la cual se lleva a cabo el hidrocrackeo de por lo menos una porción de efluente de la primera zona de reacción. Este proceso incluye además ventajosamente separación incompleta de amoníaco del efluente que sale de la primera zona. Esta separación se lleva ventajosamente a cabo usando un flash intermedio caliente. El hidrocrackeo realizado en la segunda zona de reacción se lleva ventajosamente a cabo en la presencia de amoníaco en una cantidad por debajo de la cantidad presente en la carga de alimentación, preferiblemente por debajo de 1500 ppm en peso, más preferiblemente por debajo de 1000 ppm en peso y aún más preferiblemente menos de 800 ppm en peso de nitrógeno.

Por lo tanto, el catalizador descrito de acuerdo con la invención se usa ventajosamente en un proceso de hidrocrackeo de una sola etapa, de lecho fijo con separación intermedia, en una zona de hidrocrackeo ubicada corriente abajo de una zona de hidrorrefinación, efectuándose una separación intermedia para eliminación parcial del amoníaco entre las dos zonas.

Preferiblemente, el catalizador de hidrorrefinación usado en la primera zona de reacción de hidrorrefinación, solo o en asociación con otro catalizador de hidrorrefinación convencional, localizado corriente arriba del catalizador descrito en la invención, es un catalizador que comprende opcionalmente un elemento neutralizador seleccionado de fósforo, boro y silicio, basándose el citado catalizador en elementos no nobles del grupo VIII, opcionalmente en combinación con elementos del grupo VIB sobre un soporte de alúmina o sílice.

Proceso de “dos pasos”

El proceso de hidrocrackeo de la invención puede usarse ventajosamente en un proceso de “dos pasos”, el cual apunta a una conversión máxima o incluso total.

El hidrocrackeo de dos pasos comprende un primer paso que, al igual que el proceso de “una sola etapa”, tiene como propósito llevar a cabo la hidrorrefinación de la carga de alimentación, pero también obtener una conversión en el primer paso, la cual es en general del

orden de 40% a 60%. El efluente del primer paso experimenta entonces separación (destilación), la cual se denomina usualmente intermedia, que tiene como finalidad separar los productos de conversión de la fracción no convertida. En el segundo paso de un proceso de hidrocrqueo de dos pasos, se trata únicamente la fracción de la carga de alimentación que no se convierte durante el primer paso. Esta separación significa que un proceso de hidrocrqueo de dos pasos puede ser más selectivo para destilados medianos (queroseno + diesel) que un proceso de una sola etapa. De hecho, la separación intermedia de los productos de conversión impide que “se craqueen en exceso” en nafta y gas en el segundo paso sobre el catalizador de hidrocrqueo. Además, debe notarse que la fracción no convertida de la carga de alimentación, tratada en el segundo paso, contiene generalmente cantidades muy pequeñas de NH_3 , así como compuestos orgánicos con contenido de nitrógeno, en general menos de 20 ppm en peso o incluso menos de 10 ppm en peso.

Las configuraciones de lecho catalítico descritas en el caso de un proceso de una sola etapa pueden usarse ventajosamente en el primer paso del esquema de dos pasos, ya sea que el catalizador de la invención se use solo o en asociación con un catalizador de hidrorrefinación convencional.

Por consiguiente, el catalizador descrito en la invención se usa ventajosamente en un proceso de hidrocrqueo de “dos pasos” en el segundo paso de hidrocrqueo localizado corriente abajo del primer paso de hidrorrefinación, llevándose a cabo una separación intermedia entre las dos zonas.

Para procesos de “una sola etapa” y para el primer paso de hidrorrefinación de procesos de hidrocrqueo de “dos pasos”, catalizadores de hidrorrefinación convencionales, que pueden usarse ventajosamente, son catalizadores que pueden comprender opcionalmente un elemento neutralizador seleccionado de fósforo, boro y silicio, basándose el citado catalizador en elementos no nobles del grupo VIII, opcionalmente en combinación con elementos del grupo VIB, sobre un soporte de alúmina o sílice-alúmina.

Los siguiente ejemplos demuestran las grades ganancias en actividad y selectividad para destilados medianos para los catalizadores preparados de acuerdo con el proceso de la invención, comparados con catalizadores del arte previo, e ilustran la invención sin limitar su ámbito de ninguna manera.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de catalizadores 1A (no de acuerdo con la invención) y 1B (de acuerdo con la invención)

Para la preparación de catalizadores 1A y 1B se usó zeolita USY-1 (ultra-estable Y) con las características descritas en la Tabla 1.

Tabla 1 : Características de la zeolita USY-1

Naturaleza de la zeolita	Designación de la zeolita	Proporción de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Forma catiónica	Parámetro de la retícula (Å)	Área superficial específica (m ² /g)
USY	USY-1	30	H ⁺	24,28	780

Se utilizó una matriz compuesta de boehmita tabular ultrafina o gel de alúmina, comercializada por Condéa Chemie GmbH bajo el nombre SB3. El soporte se obtuvo después de la conformación y extrusión mezclando 20% en peso de zeolita USY-1 con 80% de gel de alúmina. El soporte se calcinó entonces a 500°C durante 2 horas en aire.

Una solución compuesta de óxido de molibdeno, hidroxicarbonato de níquel y ácido fosfórico se agregó al soporte por impregnación en seco con el fin de obtener una formulación de 3,1/18,0/3,1, expresada como el % en peso de óxidos con respecto al contenido de materia seca del catalizador final. Luego de la impregnación en seco, los extrudados se dejaron madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 h, posteriormente se secaron de un día para otro a 90°C. Este precursor catalítico se denominó 1PC. Finalmente, el precursor catalítico 1PC se calcinó a 450°C durante 2 horas para producir el catalizador calcinado 1A (no de acuerdo con la invención).

El catalizador 1B, de acuerdo con la invención, se preparó por impregnación en seco del precursor catalítico 1PC con una solución que comprendía succinato de dimetilo y ácido acético diluidos en agua. Las cantidades contempladas de succinato de dimetilo (DMSU) y ácido acético (AA) fueron respectivamente 27% en peso y 18% en peso (es decir, AA/Mo = 2,7 mol/mol y DMSU/Mo = 1,5 mol/mol). Después de un período de maduración de 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente, el catalizador se secó una vez más en una corriente de nitrógeno (1 NL/g/g) durante 1 hora, en un lecho transversal a 140°C.

El espectro de Raman del catalizador 1B, de acuerdo con la invención se da en (sic). Las bandas características más intensas del succinato de dimetilo a 391, 853, 924 y 964 cm⁻¹ pueden identificarse claramente. En la misma manera, la banda característica más intensa del ácido acético a 896 cm⁻¹ es claramente visible. Finalmente, las bandas características más intensas de los heteropolianiones tipo Keggin a 251, 603 y 990 cm⁻¹ son también claramente identificables.

Ejemplo 2: Preparación de los catalizadores 2A (no de acuerdo con la invención) y 2B (de acuerdo con la invención)

Zeolita USY-2 (ultra-estable Y) con las características descritas en la Tabla 2 se usó para la preparación de los catalizadores 2A (no de acuerdo con la invención) y 2B (de acuerdo con la invención).

Tabla 2 : Características de la zeolita USY-2

Naturaleza de la zeolita	Designación de la zeolita	Proporción de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Forma catiónica	Parámetro de la redícula (Å)	Área superficial específica (m ² /g)
USY	USY-2	12	H ⁺	24,35	740

Se usó una matriz compuesta de boehmita tabular ultrafina o gel de alúmina, comercializada por Condéa Chemie GmbH bajo el nombre SB3. El soporte se obtuvo después de la conformación y extrusión mezclando 20% en peso de zeolita USY-1 con 80% de gel de alúmina. El soporte se calcinó entonces a 500°C durante 2 horas en aire.

Una solución compuesta de óxido de molibdeno, hidroxicarbonato de níquel y ácido fosfórico se agregó sobre el soporte por impregnación en seco, con el fin de obtener una formulación de 3,1/18,0/3,1, expresada como el % en peso de los óxidos con respecto al contenido de materia seca del catalizador final. Luego de la impregnación en seco, los extrudados se dejaron madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 h, luego se secaron de un día para otro a 90°C. Este precursor catalítico se denominó 2PC. Finalmente, el precursor catalítico 2PC se calcinó a 450°C durante 2 horas para producir el catalizador calcinado 2A (no de acuerdo con la invención).

El catalizador 2B, de acuerdo con la invención, se preparó por impregnación en seco del precursor catalítico 2 PC con una solución que comprendía succinato de dimetilo y ácido acético diluidos en agua. Las cantidades contempladas de succinato de dimetilo (DMSU) y ácido acético (AA) fueron respectivamente 27% en peso y 18% en peso (es decir, AA/Mo = 2,7 mol/mol y DMSU/Mo = 1,5 mol/mol). Después de un período de maduración de 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente, el catalizador se secó una vez más en una corriente de nitrógeno (1 NL/g/g) durante 1 hora, en un lecho transversal a 140°C.

El espectro de Raman del catalizador 2B, de acuerdo con la invención comprende, como fue el caso para el espectro de Raman del catalizador 1B, las bandas características más intensas de succinato de dimetilo a 391, 853, 924 y 964 cm⁻¹, la banda característica más intensa de ácido acético a 896 cm⁻¹ y, finalmente, las bandas características más intensas de los heteropolianiones tipo Keggin a 251, 603 y 990 cm⁻¹.

Ejemplo 3: Preparación de los catalizadores 3A (no de acuerdo con la invención) y 3B (de acuerdo con la invención)

Zeolita USY-2 (ultra-estable Y) con las características descritas en la Tabla 2 y beta zeolita con las características mostradas en la Tabla 3 se usaron en la preparación de los catalizadores 3A (no de acuerdo con la invención) y 3B (de acuerdo con la invención).

Tabla 3 : Características de la zeolita beta

Naturaleza de la zeolita	Designación de la zeolita	Proporción de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Forma catiónica	Parámetro de la red (Å)	Área superficial específica (m ² /g)
Beta	BETA	25	H ⁺	26,2	680

El catalizador 3 se preparó usando el mismo procedimiento que el empleado en los Ejemplos 1 y 2, con la excepción de la mezcla de gel de alúmina y zeolita que se componía de 80% en peso de gel de alúmina con 17% en peso de zeolita USY-2 y 3% en peso de zeolita beta. La solución de impregnación usada fue equivalente, con un contenido NiMoP final objetivo de 3,1/18/3,1. Al igual que el caso para los ejemplos 1 y 2, el precursor catalítico 3PC se obtuvo después de la maduración y el secamiento, y el catalizador de calcinación 3A (no de acuerdo) se obtuvo después de la calcinación.

El catalizador 3B, de acuerdo con la invención, se preparó por impregnación en seco del precursor catalítico 3 PC con una solución que comprendía succinato de dimetilo y ácido acético diluidos en agua. Las cantidades contempladas de succinato de dimetilo (DMSU) y ácido acético (AA) fueron respectivamente 27% en peso y 18% en peso (es decir, AA/Mo = 2,7 mol/mol y DMSU/Mo = 1,5 mol/mol). Después de un período de maduración de 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente, el catalizador se secó una vez más en una corriente de nitrógeno (1 NL/g/g) durante 1 hora, en un lecho transversal a 140°C.

Al igual que el caso para el espectro de Raman de los catalizadores 1B y 2B, el espectro de Raman del catalizador 3B de acuerdo con la invención comprende las bandas características más intensas de succinato de dimetilo a 391, 853, 924 y 964 cm⁻¹, la banda característica más intensa de ácido acético a 896 cm⁻¹ y, finalmente, las bandas características más intensas de los heteropolianiones tipo Keggin a 251, 603 y 990 cm⁻¹.

Ejemplo 4: Evaluación de los catalizadores en hidrocrackeo de “una sola etapa” de destilado en vacío

Los catalizadores para los cuales se describen las preparaciones en los ejemplos precedentes se usaron bajo condiciones de hidrocrqueo de conversión elevadas (60-100%). La carga de alimentación de petróleo era destilado al vacío, que se había sometido a un primer paso de hidrorrefinación sobre un catalizador, cuyas características principales se dan en la Tabla 4.

No se llevó a cabo un paso de separación intermedia entre el paso de hidrorrefinación previa y el paso de hidrocrqueo.

Tabla 4: Características de la carga de alimentación utilizada

Densidad (20/4)	0,869
Azufre (ppm en peso)	502
Nitrógeno (ppm en peso)	10
Destilación Simulada	
punto inicial	298°C
punto 10%	369°C
punto 50%	427°C
punto 90%	481°C
punto final	538°C

0,6% en peso de anilina y 2% en peso de disulfuro de dimetilo se agregaron a la carga de alimentación, con el fin de simular las presiones parciales de H₂S y de NH₃ presentes en el segundo paso de hidrocrqueo. La carga de alimentación preparada se inyectó entonces en la unidad de ensayo de hidrocrqueo que comprendía un reactor de lecho fijo en modo de flujo ascendente de alimentación, en el cual se habían introducido 80 ml de catalizador. El catalizador se sulfuró por una mezcla de n-hexano/DMDS + anilina hasta 320°C. Debe anotarse que es apropiado cualquier método de sulfuración in situ o ex situ. Una vez concluida la sulfuración, pudo transformarse la carga de alimentación descrita en la Tabla 4. Las condiciones de operación para la unidad de ensayo se dan en la Tabla 5.

Tabla 5 : Condiciones de ensayo del catalizador

Presión total	9 MPa
Catalizador	80 cm ³
Caudal de hidrógeno	80 L/h
Caudal de la carga de alimentación	80 cm ³ /h

Los desempeños catalíticos se expresan como la temperatura que puede producir una tasa de conversión no corregida de 70%, y por los rendimientos de destilados medianos (MD – *Middle Distillates*). Estos desempeños catalíticos, [que] se midieron en el catalizador luego de un período de estabilización, generalmente por lo menos 48 horas, habían sido permitidos.

Se asume que la conversión bruta GC es: GC = % en peso de 380°C menos del efluente, en donde “380°C menos” representa la fracción, destilada a una temperatura de 380°C o menor.

El rendimiento de destilados medianos (150-380°C) fue igual al % en peso de los compuestos con un punto de ebullición en el intervalo 150°C a 380°C en los efluentes.

La temperatura de reacción se fijó de manera que se alcanzara una conversión bruta GC igual a 70% en peso.

Tabla 6 : Actividades catalíticas de los catalizadores en hidrocraqueo

Catalizador	T(°C)	Nafta rendimiento (% en peso)	Queroseno rendimiento (% en peso)	Gasóleo rendimiento (% en peso)	Destilados medianos rendimiento (% en peso)
1A	378	17	24,6	21,3	45,9
1B	376	15,5	25,4	22,5	47,9
2A	370	17,1	25,0	21,1	46,1
2B	368	15,8	25,2	22,5	47,7
3A	366	17,8	25,1	20,3	45,4
3B	364	16,2	25,3	21,5	46,8

Los catalizadores de acuerdo con la invención (1B, 2B y 3B) demuestran claramente los desempeños catalíticos superiores a los de los catalizadores que no estaban de acuerdo con la invención (1A, 2A y 3A).

El catalizador 1B mostró una ganancia de 2,0% en peso de destilados medianos comparado con el catalizador 1A, y una ganancia en actividad de 2°C. El catalizador 2B fue más selectivo que el catalizador 2A en 1,6% en peso y más activo en 2°C. El catalizador 3B tuvo un rendimiento de destilados medianos mejorado de 1,4% en peso, con una ganancia de 2°C en la temperatura de reacción, comparado con el catalizador 3A el cual no estaba de acuerdo.

La cantidad de nafta producida se redujo sustancialmente cuando se usó un catalizador de acuerdo con la invención. Debido a la invención, se obtuvo una ganancia en selectividad para destilados medianos sin una pérdida de actividad.

Estos aumentos de selectividad son muy grandes cuando se consideran los márgenes del refinador: una ganancia de 2°C representa 1 a 3 meses extra del ciclo industrial (por consiguiente, una ganancia en productividad) y una ganancia de 2 puntos en selectividad representa un aumento en la producción de 1-3% para destilados medianos (incremento en la cantidad de productos de alto valor agregado).

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que contiene un soporte que comprende por lo menos un aglutinante y por lo menos una zeolita, que tiene por lo menos una serie de canales cuya abertura se define por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno, el citado catalizador comprendiendo fósforo, por lo menos un succinato de dialquilo C_1-C_4 , ácido acético y una función hidrodeshidrogenadora, que comprende por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, el espectro de Raman del catalizador comprendiendo bandas a 990 y/o 974 cm^{-1} , características de por lo menos un heteropolianión de Keggin, las bandas características del citado succinato y la banda principal característica del ácido acético a 896 cm^{-1} .
2. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el succinato de dialquilo es succinato de dimetilo y en el cual el espectro de Raman del catalizador tiene bandas principales a 990 y/o 974 cm^{-1} , las cuales son características de heteropolianiones de Keggin, y a 853 cm^{-1} , la cual es característica de succinato de dimetilo y a 896 cm^{-1} , la cual es característica of ácido acético.
3. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el succinato de dialquilo es succinato de dietilo, succinato de dibutilo o succinato de diisopropilo.
4. Un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un soporte constituido por alúmina y zeolita.
5. Un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un soporte constituido por sílice-alúmina y zeolita.
6. Un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende también boro y/o flúor.
7. Un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la zeolita se selecciona del grupo conformado por zeolitas del tipo FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI o UWY.
8. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la zeolita se selecciona de zeolita Y y/o beta zeolita.
9. Un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, el cual se sulfura.
10. Un proceso para la preparación de un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, el citado proceso comprendiendo los siguientes pasos en sucesión:

- a) por lo menos un paso para impregnar un soporte, que comprende por lo menos un aglutinante y por lo menos una zeolita, que tiene por lo menos una serie de canales cuya abertura se define por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno, usando por lo menos una solución que contiene los elementos de la función hidrodeshidrogenadora y fósforo;
 - b) secar a una temperatura de menos de 180°C sin calcinación subsiguiente;
 - c) por lo menos un paso para impregnación con una solución de impregnación que comprende por lo menos un succinato de dialquilo C₁-C₄, ácido acético y por lo menos un compuesto de fósforo, si no se ha introducido en su totalidad en el paso a);
 - d) un paso de maduración;
 - e) un paso para secar a una temperatura de menos de 180°C sin un paso de calcinación subsiguiente.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual la totalidad de la función hidrodeshidrogenadora se introduce durante el paso a).
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el cual el succinato de dialquilo y el ácido acético se introducen en la solución de impregnación del paso c) en una cantidad correspondiente a una relación molar de succinato de dialquilo al(a los) elemento(s) impregnado(s) del grupo VIB del precursor catalítico en el intervalo 0,15 a 2,5 mol/mol, y a una relación molar de ácido acético al(a los) elemento(s) impregnado(s) del grupo VIB del precursor catalítico en el intervalo 0,1 a 10 mol/mol.
13. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, comprendiendo el citado proceso los siguientes pasos en sucesión:
- a) por lo menos un paso para impregnación en seco del citado soporte usando una solución que contiene la totalidad de los elementos de la función hidrodeshidrogenadora y fósforo;
 - b) secar a una temperatura en el intervalo 75°C a 130°C sin calcinación subsiguiente;
 - c) por lo menos un paso para impregnación en seco con una solución de impregnación que comprende succinato de dimetilo y ácido acético;
 - d) un paso de maduración a 17-50°C;
 - e) un paso para secar a una temperatura en el intervalo 80°C a 160°C sin un paso de calcinación subsiguiente.
14. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13, en el cual la cantidad de fósforo introducido en el catalizador, expresada como la cantidad de óxido, está en el

- intervalo 0,1% a 20%, preferiblemente en el intervalo 0,1% a 15% y más preferiblemente en el intervalo 0,1% a 10% en peso.
15. Un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14, en el cual el producto obtenido al final del paso e) experimenta un paso de sulfuración.
 16. Un proceso para la hidroconversión de cargas de alimentación de hidrocarburos en la presencia de un catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 o preparado por el proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 15.

RESUMEN

La invención concierne a un catalizador que contiene un soporte, el cual comprende por lo menos un aglutinante y por lo menos una zeolita, que tiene por lo menos una serie de canales cuya abertura se define por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno, comprendiendo el citado catalizador fósforo, por lo menos un succinato de dialquilo C_1-C_4 , ácido acético y una función hidrodeshidrogenadora que comprende por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, incluyendo el espectro de Raman del catalizador bandas a 990 y/o 974 cm^{-1} , características de por lo menos un heteropolianión de Keggin, las bandas características del citado succinato y la banda principal característica del ácido acético a 896 cm^{-1} .

La invención atañe igualmente al proceso para preparar el catalizador y su uso en hidroconversión.

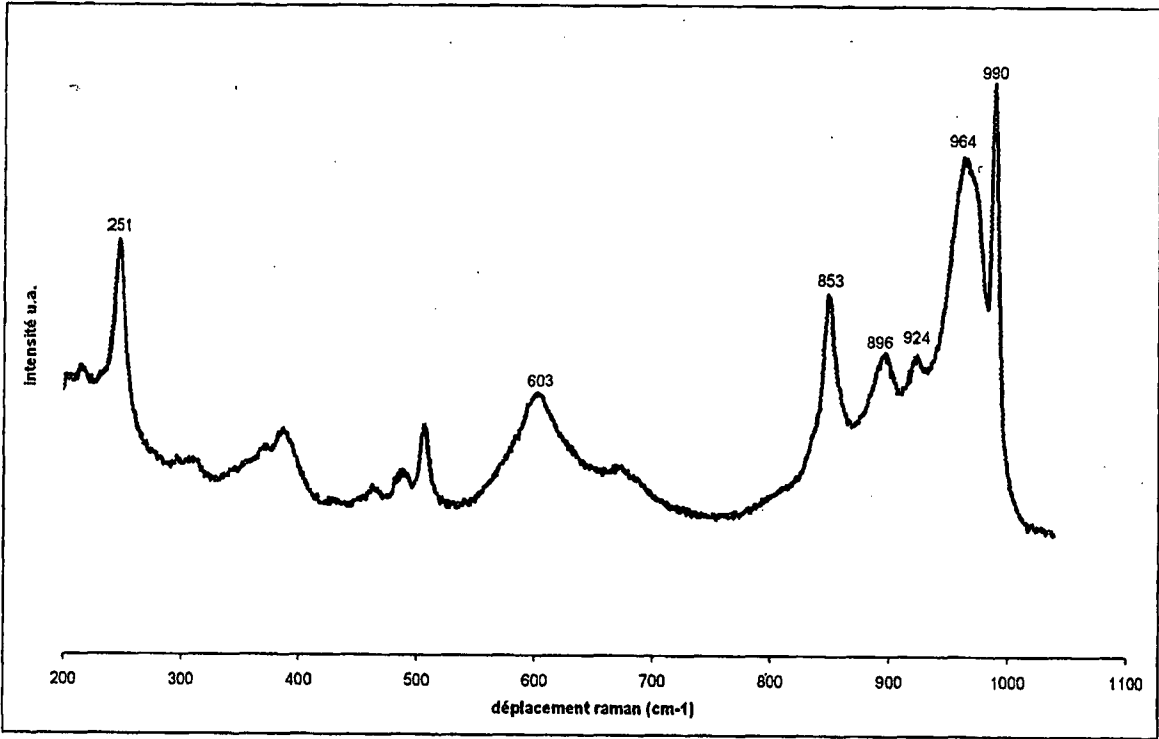


Figure 1

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

**NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT**

(règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire :

NGUYEN, Jean-Paul
Chef de Département - Propriété Industrielle
1 & 4 avenue de Bois Préau
F-92852 Rueil Malmaison Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 24 juin 2014 (24.06.2014)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 6442/MG	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale n° PCT/FR2012/000488	Date du dépôt international (jour/mois/année) 27 novembre 2012 (27.11.2012)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne :

☒ le déposant ☐ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse TOTAL RAFFINAGE MARKETING 24 rue Michelet F-92800 La Defense FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	n° de téléphone	
	n° de télécopieur	
	Address électronique	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne :

☒ la personne ☐ le nom ☐ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse TOTAL RAFFINAGE FRANCE 2, place Jean Millier La Défense F-92400 Courbevoie FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	n° de téléphone	
	n° de télécopieur	
	Address électronique ☐ Autorisation de recourir au courrier électronique	

3. Observations complémentaires, le cas échéant :

4. Une copie de cette notification a été envoyée

☒ à l'office récepteur	☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale	☒ aux offices désignés concernés
☐ [à l'] [aux] administration(s) indiquée(s) pour la recherche supplémentaire	☐ aux offices élus concernés
	☐ autre destinataire :

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé Nissen Diana e-mail diana.nissen@wipo.int n° de téléphone +4122 338 8054
n° de télécopieur +41 22 338 82 70	

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
 D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire :

NGUYEN, Jean-Paul
 Chef de Département - Propriété Industrielle
 1 & 4 avenue de Bois Préau
 F-92852 Rueil Malmaison Cedex
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 24 juin 2014 (24.06.2014)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 6442/MG	
Demande internationale n° PCT/FR2012/000488	Date du dépôt international (jour/mois/année) 27 novembre 2012 (27.11.2012)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne :
☐ le déposant
 ☒ l'inventeur
 ☐ le mandataire
 ☐ le représentant commun

Nom et adresse DULOT, Hughes 29 rue de l'Effort F-69007 Lyon FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	n° de téléphone	
	n° de télécopieur	
	Address électronique	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne :
☐ la personne
 ☐ le nom
 ☒ l'adresse
 ☐ la nationalité
 ☐ le domicile

Nom et adresse DULOT, Hughes 3 rue Raymond Queneau 92500 Rueil Malmaison FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	n° de téléphone	
	n° de télécopieur	
	Address électronique ☐ Autorisation de recourir au courrier électronique	

3. Observations complémentaires, le cas échéant :

4. Une copie de cette notification a été envoyée
 ☒ à l'office récepteur
 ☐ à l'administration chargée de la recherche internationale
 ☐ [à l'] [aux] administration(s) indiquée(s) pour la recherche supplémentaire
 ☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international
 ☒ aux offices désignés concernés
 ☐ aux offices élus concernés
 ☐ autre destinataire :

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur +41 22 338 71 30	Fonctionnaire autorisé Mafla Sergio e-mail pt09.pct@wipo.int n° de téléphone +41 22 338 74 09
--	--

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

**NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT**

(règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire :

NGUYEN, Jean-Paul
IFP Energies Nouvelles
Chef de Département - Propriété Industrielle
1 & 4 avenue de Bois Préau
F-92852 Rueil Malmaison Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 25 juin 2014 (25.06.2014)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 6442/MG	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale n° PCT/FR2012/000488	Date du dépôt international (jour/mois/année) 27 novembre 2012 (27.11.2012)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne :

☐ le déposant ☒ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse DE GRANDI, Valentina Avenue Milcamps 188 B-1030 Schaerbeek BELGIQUE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	n° de téléphone	
	n° de télécopieur	
	Address électronique	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne :

☐ la personne ☐ le nom ☒ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse DE GRANDI, Valentina 15 rue de la Mailleraye 76600 Le Havre FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	n° de téléphone	
	n° de télécopieur	
	Address électronique ☐ Autorisation de recourir au courrier électronique	

3. Observations complémentaires, le cas échéant :

4. Une copie de cette notification a été envoyée

☒ à l'office récepteur	☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale	☒ aux offices désignés concernés
☐ [à l'] [aux] administration(s) indiquée(s) pour la recherche supplémentaire	☐ aux offices élus concernés
	☐ autre destinataire :

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé Fahy Laurence e-mail pt09.pct@wipo.int n° de téléphone +41 22 338 74 09
--	---

n° de télécopieur +41 22 338 71 30

Notaría
Sexta

6

DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ, D.C.

COPIA NUMERO 1

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

0494

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

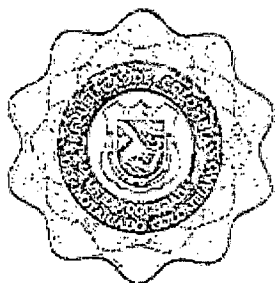


AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41

Correo Electrónico: notaria6debgta@etb.net.co



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

ACTO: PODER ---

PODERDANTE: CAVELIER ABOGADOS

Nit. 860.041.367-3

APODERADOS: ---

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344

NIDIA OSORIO LOPEZ

C.C. 39.787.682

OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA

C.C. 79.524.634

EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY

C.C. 52.006.265

JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL

C.C. 16.209.380

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

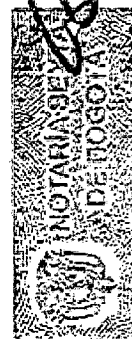
Compareció: con minuta escrita la señora ADRIANA ZAPATA GIRALDO, mayor
de edad, vecina de esta ciudad, casada, identificada con la cédula de ciudadanía
No. 51.680.061 de Bogotá, y dijo: ---

--- ESTIPULACIONES ---

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

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

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



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

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

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

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

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



01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 3 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011

HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 1 de 3

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS

N.I.T. : 860041367-3

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTA FE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTA FE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA).

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.

FECHA

NOTARIA

INSCRIPCION

842

10-V-1.977

18. BTA.

27-V-1.977-NO. 46.204

3.430

1-VII-1.980

6A. BTA.

3-IX-1.980-NO. 89.582

4.844

10-IX-1.980

6A. BTA.

8-X-1.980-NO. 226.453

432

10-II-1.983

6A. BTA.

1-III-1.983-NO. 226.453

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

COPIA DE LA ESCRITURA PUBLICA

7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2.740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO. 71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243
1336	2010/03/16	0006	BOGOTA D.C.	2010/03/24	00012506

CERTIFICA:

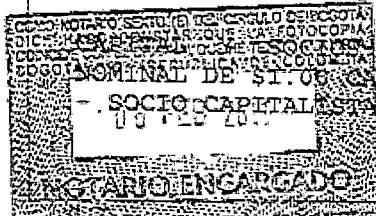
VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

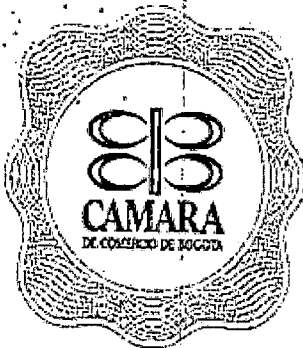
CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

\$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :
- SOCIO CAPITALISTA (S)





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 4 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011

HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 2 de 3

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO	N.I.T. 000008001722568
NO. CUOTAS: 8,800.00	VALOR: \$8,800.00
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00	VALOR: \$1,200.00
- SOCIO INDUSTRIAL (S)	
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA	C.C. 000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
CHAVARRO JORGE	C.C. 000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
TOTALES	
NO. CUOTAS: 10,000.00	VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **

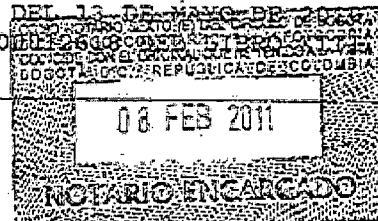
QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO
CAVELIER GAVIRIA GERMAN

IDENTIFICACION

C.C. 000000002877924

QUE POR ACTA NO. 26 DE ASAMBLEA GENERAL DEL 13 DE MAYO DE 2004 INSCRITA EL 24 DE MAYO DE 2010 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):



FUE (RON) NOMBRADO (S):

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

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

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

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **

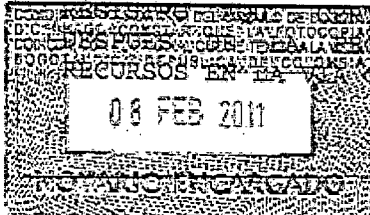
QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
REVISOR FISCAL	
RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO	C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

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

08 FEB 2011





01



* 1 0 0 4 1 9 9 9 5 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

3 DE ENERO DE 2011

HORA 10:57:56

R030171343

PAGINA: 3 de 3

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

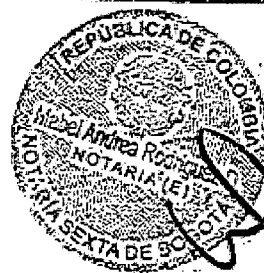
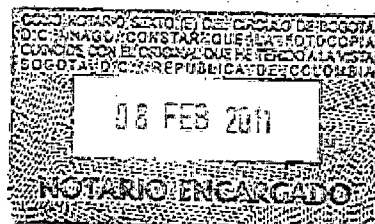
SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525 DE 2009.

RECUERDE INGRESAR A www.supersociedades.gov.co PARA VERIFICAR SI SU EMPRESA ESTA OBLIGADA A REMITIR ESTADOS FINANCIEROS. EVITE SANCIONES.

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,
VALOR : \$ 3,700

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

[Handwritten signature]



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ 3 - COLOMBIA

648/Co
10/11/74
C. L. L. L. L.
4-02

REPRESENTACION

REPRESENTATION

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

IFP ENERGIES NOUVELLES

domiciliado (s) Cedex, Francia
ca/of

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

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

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

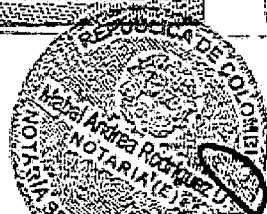
© CAVELIER ABOGADOS

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

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

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

NOTARIO ENCARGADO



apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

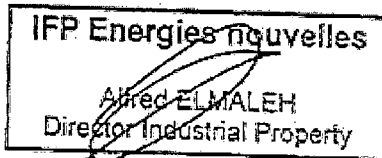
thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this

En/in

Por/by

Firma/Signature



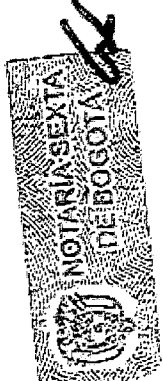
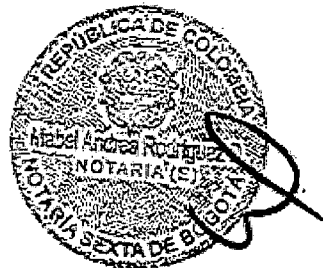
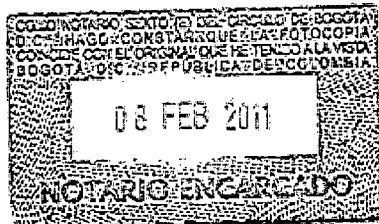
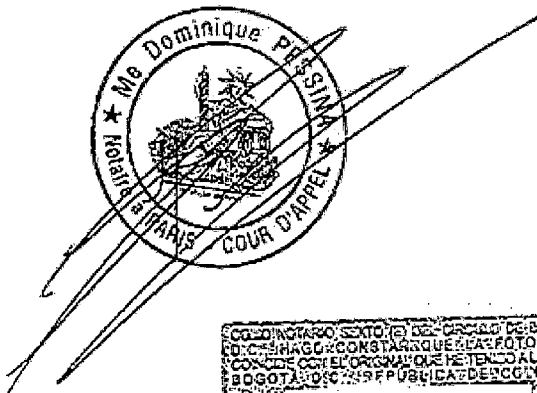
Vu pour certification matérielle

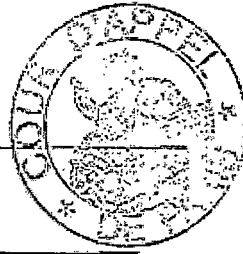
de la signature

de M. Alfred ELMALEH

apposée ci-contre.

Paris, le 22 novembre 2010





APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. République française

Le présent acte public

2. a été signé par... M. PESSINA

3. agissant en qualité de... Notaire

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

.....

Attesté

5. à Paris

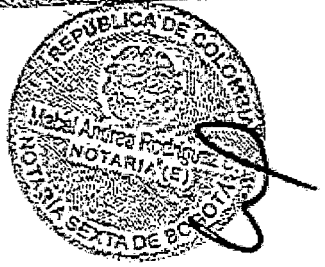
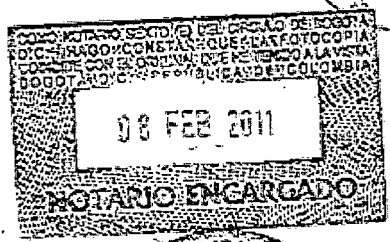
6. le... 29 NOV. 2010

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

8. sous n° 88021

9. Sceau : [Signature]
JOAN MARTIN
Avocat général

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





775 729 155 R.C.S. NANTERRE
Vos références : VHI0-16
(2006 B 07669)

Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

IDENTIFICATION

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

RENSEIGNEMENTS RELATIFS A LA PERSONNE

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

ADMINISTRATION

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

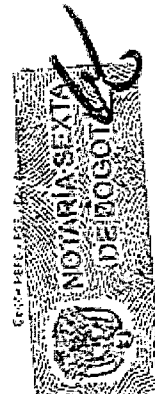
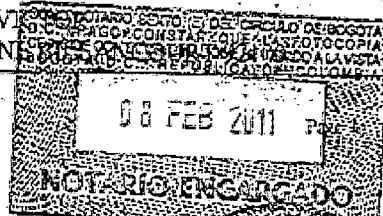
Administrateur représentant l'Etat
Madame LEYDIER Laurence, Danièle
nom d'usage PIKETTY
né(e) le 13/11/1963 à PARIS 75012
de nationalité Française
demeurant 34 Bis Avenue Galois 92340 Bourg La Reine

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

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

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

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





Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

Administrateur (personnalité qualifiée)

de nationalité Française
demeurant 32 Boulevard Victor Hugo 92200 Neuilly Sur Seine
Monsieur COLLIQU YVES
né(e) le 19/06/1945 à TULLE 19000
de nationalité Française
demeurant 3 Impasse St-Sulpice 92500 Rueil Malmaison

Administrateur (personnalité qualifiée)

Monsieur BAMBERGER Yves, Robert
né(e) le 15/08/1969 à NEUILLY SUR SEINE 92200
de nationalité Française
demeurant 19 Quai Saint-Michel 75005 Paris

Administrateur (personnalité qualifiée)

Monsieur LE TREUT Hervé Pierre Paul
né(e) le 18/06/1956 à TOULON 83000
de nationalité Française
demeurant 6 Avenue Daumesnil 78600 Maisons Laffitte

Administrateur représentant les salariés

Monsieur GOUGEUL Guillaume, Grégory
né(e) le 13/07/1971 à RUEIL MALMAISON 92500
de nationalité Française
demeurant 318 Rue Repos Lot Les Eparviers 69360 Solaize

Administrateur représentant les salariés

Madame BAZILE Karine, Marie
nom d'usage GAILLARD
né(e) le 17/08/1970 à ROCHEFORT 17300
de nationalité Française
demeurant 25 Rue Challemel Lacour 69007 Lyon

Administrateur (personnalité qualifiée)

Madame JACQUOT Hélène-Andrée
nom d'usage JACQUOT GUIMBAL
né(e) le 27/07/1958 à ALGER (ALGERIE)
de nationalité Française
demeurant 50 Rue Danton 94270 Le Kremlin Bicêtre

Administrateur (personnalité qualifiée)

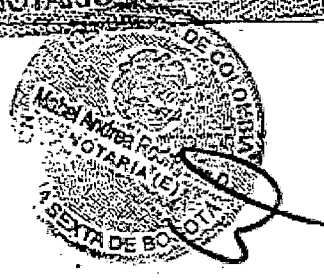
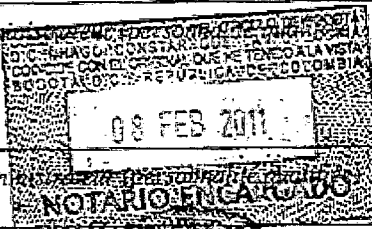
Monsieur KLEIN Philippe, Paul
né(e) le 23/08/1957 à PHALSBOURG 57370
de nationalité Française
demeurant 53 Avenue Du Louvre 78000 Versailles

Administrateur (personnalité qualifiée)

Monsieur JARRY Bruno, Paul, Raymond
né(e) le 28/08/1946 à PARIS 75015
de nationalité Française
demeurant 3 Avenue De Gravelle 94220 Charenton Le Pont

Administrateur (personnalité qualifiée)

Madame GUESNEROT Sophie, Marie-Antoinette, Anne, Zéha
nom d'usage PATURLE-GUESNEROT



Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

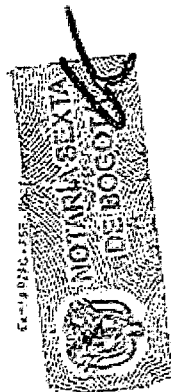
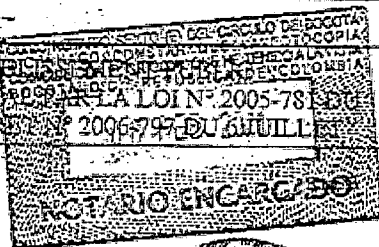
Extrait au 11 Octobre 2010

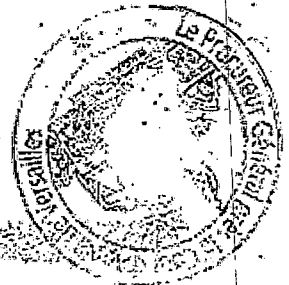
	né(e) le 14/07/1965 à ALENCON 61000 de nationalité Française demeurant 83 Rue Jacques Dulud 92200 Neuilly Sur Seine
Administrateur (personnalité qualifiée)	Monsieur FAURY Guillaume, Marie, Jean, Dominique né(e) le 22/02/1968 à CHERBOURG 50000 de nationalité Française demeurant 16 Avenue Traverse Des Dominicaines 13100 Aix En Provence.
Commissaire aux comptes titulaire	GRANT THORNTON (632 013 843 R.C.S. PARIS) 100 Rue De Courcelles 75017 Paris Forme juridique Société anonyme
Commissaire aux comptes titulaire	DELOITTE & ASSOCIES (572 028 041 R.C.S. NANTERRE) 185 Avenue Charles De Gaulle 92200 Neuilly Sur Seine Forme juridique Société anonyme.
Commissaire aux comptes suppléant	Monsieur HENGOAT GILLES né(e) le 30/11/1956 à ROUEN 76000 de nationalité Française demeurant 100 Rue De Courcelles 75017 Paris
Commissaire aux comptes suppléant	BEAS (315 172 445 R.C.S. NANTERRE) 7-9 Villa Houssay 92200 Neuilly Sur Seine Forme juridique Société à responsabilité limitée
RENSEIGNEMENTS RELATIFS A L'ACTIVITE COMMERCIALE	
Origine de la société :	Cette société se constitue.
Origine du fonds ou de l'activité :	Création
Activité :	RECHERCHE, FORMATION ET INFORMATION DANS LES DOMAINES DE L'ENERGIE, DU TRANSPORT ET DE L'ENVIRONNEMENT.
Nom commercial :	Institut français du pétrole, Ifp, Ifpen, Institut français du pétrole et des énergies nouvelles
Adresse de l'établissement principal :	1 Et 4 Avenue De Bois Preau 92500 Rueil Malmaison
Commencement d'activité le :	13 Janvier 1944
Mode d'exploitation :	Exploitation directe

OBSERVATIONS

19 Décembre 2006 numéro 75924

TRANSFORMATION EN ETABLISSEMENT INDUSTRIEL ET COMMERCIAL EN VERTU DE LA LOI N° 2005-78 DU
13 JUILLET 2005 ET LE DECRET N° 2006-799 DU 11 JUILLET 2006





Extrait Kbis

IMMATRICULATION AU REGISTRE DU COMMERCE ET DES SOCIÉTÉS

Extrait au 11 Octobre 2010

2006 -

ETABLISSEMENTS HORS LE RESSORT DU GREFFE

Greffes de LYON (6901)
Etablissement Secondaire

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

Le Greffier,



Fin de l'extrait

4 pages rub 1040
APOSTILLER
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. République française
Le présent acte public

2. a été signé par Neaut

3. en tant qu'agent de Greffier

4. au revêtir du sceau/lembre de Tribunal de Commerce de Nanterre

Attesté

5. à VERSAILLE Henri GENIN
Substitut du Procureur Général

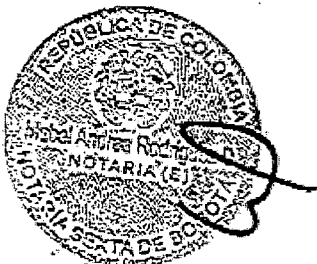
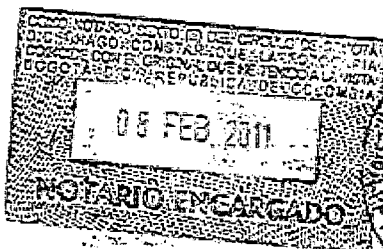
6. le 24 NOV 2010

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

8. sous le n° 24.955/2010

9. signé [Signature]

10. Signature : [Signature]



PG 18877

INPI PARIS 34 SP

1 8 AOUT 2010

POUVOIR

Je soussigné, Olivier APPERT, Président de l'IFP Energies nouvelles, établissement public industriel et commercial, domicilié, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON Cedex (RCS 775 729 155 – APE : 7219Z), donne par la présente pouvoir à Messieurs Richard COMPEYRON et Alfred ELMALEH, même adresse, afin d'agir conjointement et/ou séparément avec faculté de subdéléguer tout ou partie des présents pouvoirs en m'en informant, de pour et en notre nom faire les démarches nécessaires en vue du dépôt, de la délivrance, du maintien en vigueur de nos demandes de brevet, de nos marques et de nos dessins ou modèles en France et à l'étranger.

En conséquence, signer toutes pièces ou registres ; donner toutes décharges ; faire toutes réclamations ; présenter toutes demandes relatives à des additions, perfectionnements, prolongations ou introductions, demandes d'établissement du rapport de recherche, de correction, d'autorisation d'exploiter, d'avis documentaire ; verser et retirer toutes taxes ; lever toutes expéditions de titres, procès-verbaux, etc. ; renoncer aux demandes et les représenter s'il y a lieu ; substituer tout ou partie des présents pouvoirs et remplir, enfin, toutes les formalités voulues par les lois, déclarant reconnaître et ratifier tous les actes accomplis pour la réalisation du présent mandat.

Fait à Rueil-Malmaison,

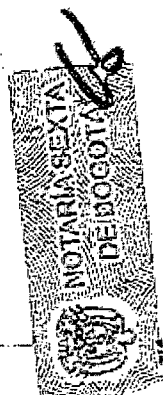
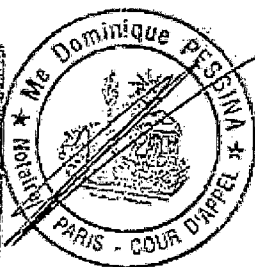
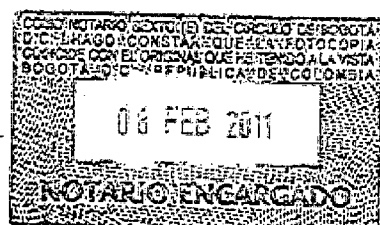
le 9 août 2010

Le Président,

COPIE CONFORME
A L'ORIGINAL

Le 21 janvier 2011

Olivier APPERT



TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES Y LLEVA SELLO Y FIRMA DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL, SEGÚN RESOLUCION No. 3618 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA EL 6 DE SEPT. DE 1972.

TRADUCCIÓN DE LOS SELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN OTORGADO POR IFP ENERGIES NOUVELLES., DOMICILIADA EN CEDEX FRANCIA A CAVELIER ABOGADOS.

FIRMADO: ILEGIBLE.

HAY SELLO DE IFP ENERGIES NOUVELLES

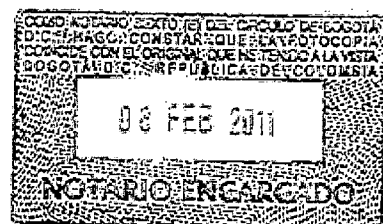
ALFRED ELMALEH, DIRECTOR DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

VISTO PARA CERTIFICACIÓN MATERIAL DE LA FIRMA DE ALFRED ELMALEH PUESTA EN ESTE DOCUMENTO.

PARIS, 22 DE NOVIEMBRE DE 2010.

FIRMADO: DOMINIQUE PESSINA, NOTARIO EN PARIS ANTE LA CORTE DE APELACIONES.

HAY SELLO DEL NOTARIO.



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE ACTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: ABOGADO PESSINA

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: SU ESTUDIO

CERTIFICADO

5. EN: PARIS

6. EL: 29 DE NOVIEMBRE DE 2010

7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE APELACIONES
DE PARIS

8. BAJO EL NO.: 88021

9. LLEVA EL SELLO: PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES PARIS

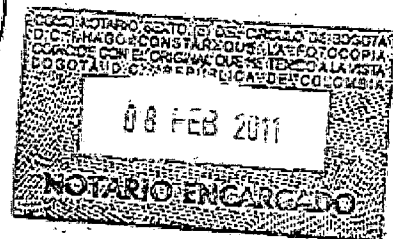
10. FIRMADO: JEAN MARTIN, ABOGADO GENERAL

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

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



62

TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

SECRETARIA DEL TRIBUNAL DE
COMERCIO DE NANTERRE
4 RUE PABLO NERUDA
92020 NANTERRE CEDEX
www.infogreffe.fr

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

EXTRACTO KBIS
EXTRACTO DEL REGISTRO DE COMERCIO Y DE SOCIEDADES
AL 11 DE OCTUBRE DE 2010

IDENTIFICACION

Denominación Social:	IFP ENERGIES NOUVELLES
Número de Identificación:	775 729 155 R.C.S. NANTERRE
Número de Gestión:	2006 B 07669
Fecha de Registro:	19 DE DICIEMBRE DE 2006

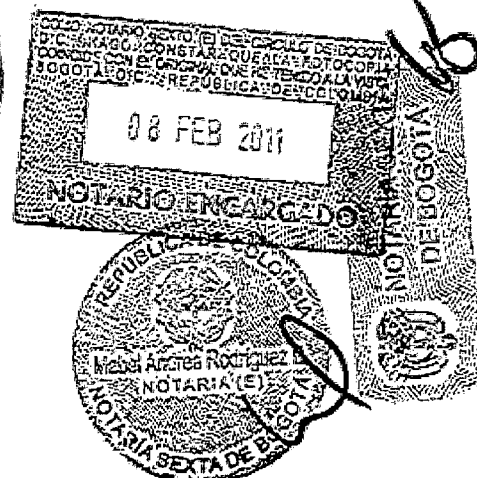
DATOS RELATIVOS A LA PERSONA JURIDICA

Forma jurídica	Establecimiento público de carácter industrial y comercial
Dirección de la sede	1 Et 4 Avenue de Bois Preau
Duración de la Sociedad :	Indeterminada
Fecha de Cierre de cuentas	El 31 de Diciembre
Constitución -Depósito del acta de Constitución	Ante la Secretaria del Tribunal de Comercio de NANTERRE , el 19 de Diciembre de 2006 bajo el número 35547.
ADMINISTRACIÓN	
Presidente del Consejo de Administración	Señor APPERT OLIVIER PIERRE
Personal Calificado	Nacido el 9 de abril de 1949 en Paris 75009 De nacionalidad Francesa Residente en 29 Rue Georges Pitard 75015 Paris

ESTABLECIMIENTOS FUERA DE LA SECRETARIA
Secretaria de Lyon (6901)
Establecimiento Secundario

Extracto expedido en Nanterre el 12 de Octubre de 2010 En 4 páginas.

EL SECRETARIO: FIRMADO: ILEGIBLE



TRADUCCIÓN OFICIAL NO.058/2011

APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPÚBLICA FRANCESA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR:

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: SECRETARIO

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

CERTIFICADO

5. EN: VERSALLÉS

6. EL: 24 DE NOVIEMBRE DE 2010

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

8. BAJO EL NO. 24955/2010

9. SELLO: CORTE DE APELACIONES DE VERSALLÉS

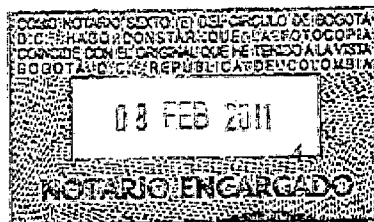
10. FIRMADO: HENRI GENIN, SUBSTITUTO DEL PROCURADOR
GENERAL

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

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



PG 16877
INPI PARIS 34 SP
18 DE AGOSTO DE 2010

PODER

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

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

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

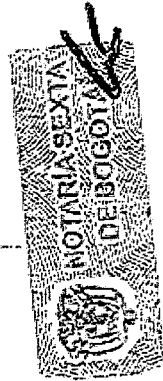
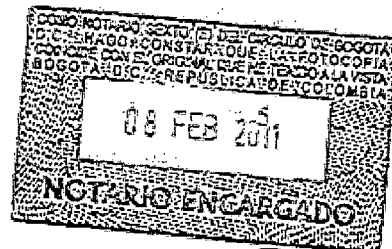
El Presidente

FIRMADO: OLIVIER APPERT.

COPIA CONFORME AL ORIGINAL

21 DE ENERO DE 2011

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



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAÍS: REPUBLICA FRANCESA

EL PRESENTE ACTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: ABOGADO PESSINA

3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO

4. LLEVA EL SELLO DE: SU ESTUDIO

CERTIFICADO

5. EN: PARIS

6. EL: 21 DE ENERO DE 2011

7. POR: EL PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE APELACIONES
DE PARIS

8. BAJO EL NO.: 4815

9. LLEVA EL SELLO: PROCURADOR GENERAL DE LA CORTE DE
APELACIONES PARIS

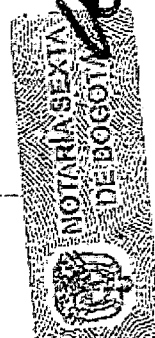
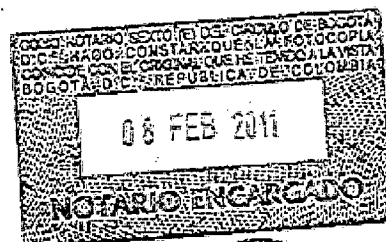
10. FIRMADO: JEAN MARTIN, ABOGADO GENERAL

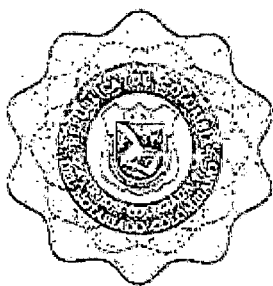
La Apostilla confirma únicamente la autenticidad de la firma, del sello o de la estampilla
del documento. No implica que el contenido del documento sea verdadero ni que la
República Francesa apruebe su contenido

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE





documento de representación otorgado el día 22 de
Noviembre de 2010 por IFP ENERGIES NOUVELLES,
documento que está debidamente legalizado por Apostilla.
Presente la señora **ADRIANA ZAPATA GIRALDO**
domiciliada en Bogotá, identificada como aparece al pie de
su firma y manifestó que está conforme con el contenido

de esta escritura pública. -----

----- **HASTA AQUI LAS DECLARACIONES DEL INTERESADO** -----

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACIÓN. Leído, el presente instrumento público por
el otorgante, dio su asentimiento y en prueba de ello lo firma junto con la suscrita
Notaria quien en esta forma lo autoriza. -----

DERECHOS NOTARIALES: \$ 44.000.00 -----

IVA: \$ 61.168.00 -----

RECAUDO SUPERINTENDENCIA: \$3.700.00 -----

RECAUDO FONDO NACIONAL DE NOTARIADO: \$3.700.00 -----

RESOLUCIÓN 11621 DE DICIEMBRE 22 DE 2010 MODIFICADA MEDIANTE

RESOLUCIÓN 11903 DE DICIEMBRE 30 DE 2010 -----

PAPEL NOTARIAL: El presente instrumento público se extendió y firmó en las
hojas de papel notarial números: 7 700092 583049 - 7 700092 583056 - - - -

EN BLANCO... EN BLANCO


ADRIANA ZAPATA GIRALDO

C.C. 51680661

TEL. 3473611

Representante Legal de CAVELIER ABOGADOS





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

Elaboró:	Angelica.PE.Cavelier
Identificó:	
Revisó:	PSL
Cerró:	HP



ES FIEL Y PRIMERA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA
NUMERO 0494 DE FECHA FEBRERO 08 DE 2011.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 17 HOJAS RUBRICADAS
EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA,
MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER
EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA D.C. FEBRERO 09 DE 2011

RESOLUCION 01 DE 2008

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.



AMPARO QUINTANA ARTURO
NOTARIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0074588

Bogotá D.C., Julio 16 de 2014 - 09:38:09

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	644039292	16/07/2014	5.430.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-158967-00000-0000

Fecha: 2014-07-22 16:36:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 61

COLO. 21259-841-002-6

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

, Julio 16 de 2014 - 09:38:14

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0077020

Bogotá D.C., Julio 22 de 2014 - 14:11:56

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	71788	09/07/2014		52.000.00
RECIBO DE CA	999999999	71795	09/07/2014		106.000.00
RECIBO DE CA	999999999	74581	16/07/2014		31.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO

CONCEPTO

Vr.UNDITARIO

Vr.CONCEPTO

6 50005-01-01 SOLICITUDES

1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA
ADICIONAL A LAS 10 INIC

31.000.00

186.000.00

\$186.000.00

SON: **CIENTO OCHENTA Y SEIS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-158967- -00000-0000

Fecha: 2014-07-22 16:36:11

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 61

CÓDIGO: 21259-841-002-6

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

, Julio 22 de 2014 - 14:11:57

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad 11/04.025 (32) Fecha 2011/12/22 (33) País FR		(51) Int Cl: B01J 029/076 (71) Solicitante(s) IFP ENERGIES NOUVELLES Y TOTAL REFFINAGE FRANCE (72) Inventor(es) LAURENT SIMON Y OTROS (74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 2014/07/22 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 2012/11/27 No. de solicitud PCT/FR2012/000488		(87) Publicación internacional Fecha: 2013/06/27 N° publicación: WO 2013/ 093229 A1	
(54) Titulo: CATALIZADOR PARA USO EN HIDROCONVERSIÓN, QUE COMPRENDE POR LO MENOS UNA ZEOLITA Y METALES DE LOS GRUPOS VIII Y VIB, Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR			

Resumen:

invención concierne a un catalizador que contiene un soporte, el cual comprende por lo menos un aglutinante y por lo menos una zeolita, que tiene por lo menos una serie de canales cuya abertura se define por un anillo que contiene 12 átomos de oxígeno, comprendiendo el citado catalizador fósforo, por lo menos un succinato de dialquilo C₁-C₄, ácido acético y una función hidrodeshidrogenadora que comprende por lo menos un elemento del grupo VIB y por lo menos un elemento del grupo VIII, incluyendo el espectro de Raman del catalizador bandas a 990 y/o 974 cm⁻¹, características de por lo menos un heteropolianión de Keggin, las bandas características del citado succinato y la banda principal característica del ácido acético a 896 cm⁻¹.

La invención atañe igualmente al proceso para preparar el catalizador y su uso en hidroconversión

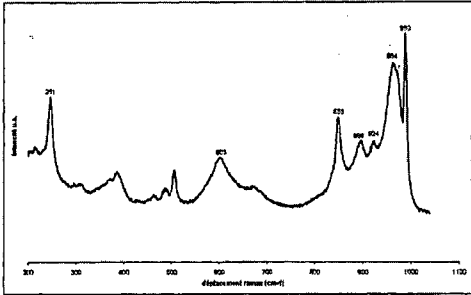


Figure 1

☐ Indicación que se solicita una patente.

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

☐ Descripción de la invención

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

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

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐ Indicación que se solicita una PCT

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

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

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

Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita Diseño industrial

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

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

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado

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

☐ Representación gráfica de un esquema de trazado

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐