

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la remoción selectiva de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado, caracterizado porque comprende:
 - a. Un soporte de γ -alúmina pura y/o aluminosilicato amorfo (ASA);
 - b. El soporte se modifica con la inclusión de 2 a 4% en peso de un metal del grupo IA, preferiblemente Na o K;
 - c. Óxido de molibdeno (MoO_3) en una cantidad de desde 10 a 20% en peso; y
 - d. Óxido de cobalto (CoO), para obtener una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0.3 y 0.5.
2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el soporte de aluminosilicatos tiene una relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ de desde 0.15 a 0.25.
3. Un método para producir el catalizador de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de:
 - a. Obtener el soporte de alúmina o de aluminosilicato amorfo (ASA);
 - b. Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica;
 - c. Impregnar los soportes con sales de molibdeno y cobalto;
 - d. Secar los soportes impregnados utilizando un flujo de aire seco;
 - e. Calcinar los soportes impregnados; y
 - f. Activar el catalizador *in situ*
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde en el paso a) el soporte de ASA se obtiene mediante un método sol-gel con hidrólisis en medio básico, de tal manera que se obtenga un sólido mayoritariamente mesoporoso.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso b) el soporte obtenido en el paso A se modifica con 2 a 4% en peso de un metal alcalino del grupo IA, preferentemente Na o K. El dopaje se realiza mediante una impregnación húmeda incipiente con una solución de una sal inorgánica del mismo, soluble en agua. Entre las sales de Na que se pueden usar está el NaNO_3 y el KNO_3 . Luego de la impregnación se realiza un secado en flujo de aire a un flujo de 10 Nml/g de catalizador, a una temperatura de entre 70 y 120°C durante 2 a 12 h y una posterior calcinación bajo el mismo flujo de aire a una temperatura de entre 400 y 600°C durante 4 a 12 h.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el paso c) se lleva a cabo mediante la impregnación del soporte de manera secuencial con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente con una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el paso d) y e) se llevan a cabo después de la impregnación de cada uno de los metales Mo y Co. El paso d) se lleva a cabo con flujo de aire seco de 10 Nml/g de catalizador, a una temperatura de 70 a 120°C y durante 2 a 12 horas. Luego del secado, en el paso e) los sólidos son calcinados a entre 400 y 600°C durante 4 a 12 h bajo el mismo flujo de aire.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde los catalizadores se activan *in situ* previo a la etapa de reacción. La activación de los catalizadores se lleva a cabo utilizando una mezcla de nafta virgen con un compuesto azufrado como di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental, entre otros; usando una concentración de 1 a 3 % peso de S. La mezcla anterior se alimenta al reactor junto con H₂ usando una relación de entre 100 a 500 NL/L a una temperatura entre 300 y 400 °C y presión atmosférica, durante el tiempo suficiente para garantizar la sulfuración total de los metales activos del catalizador.

FIGURAS

FIGURA 1

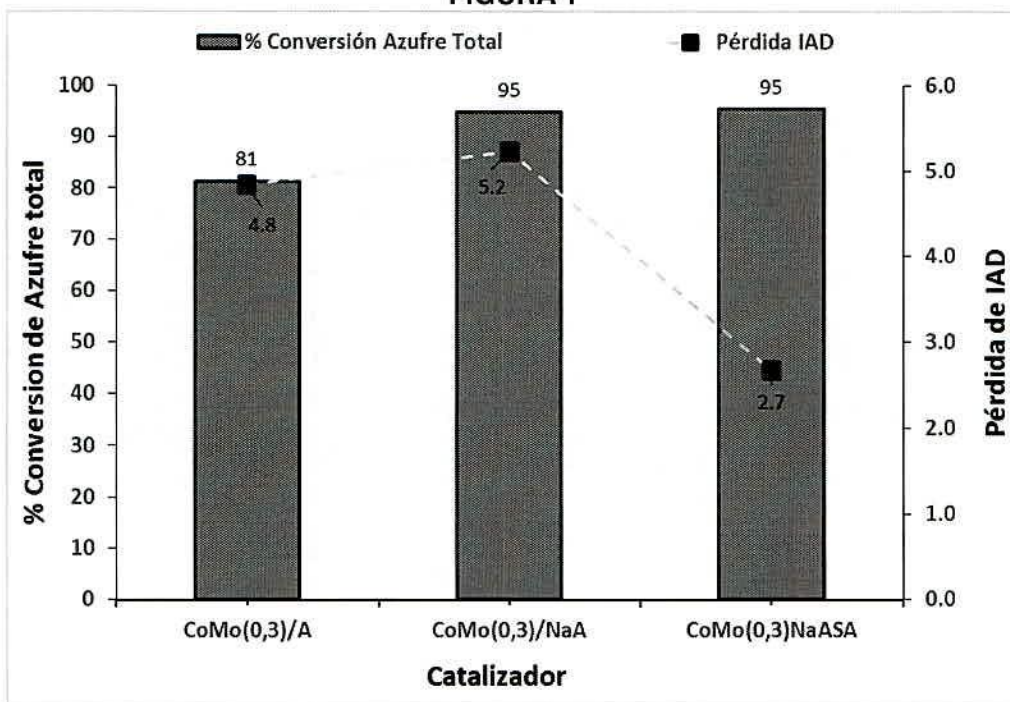
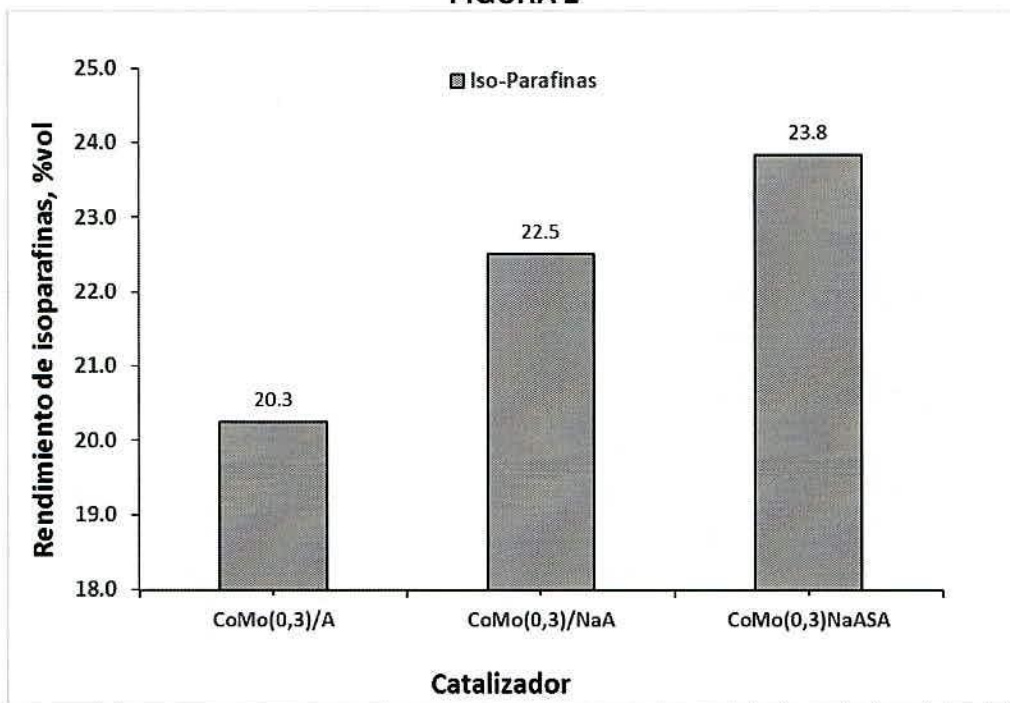


FIGURA 2



26
25

FIGURA 3

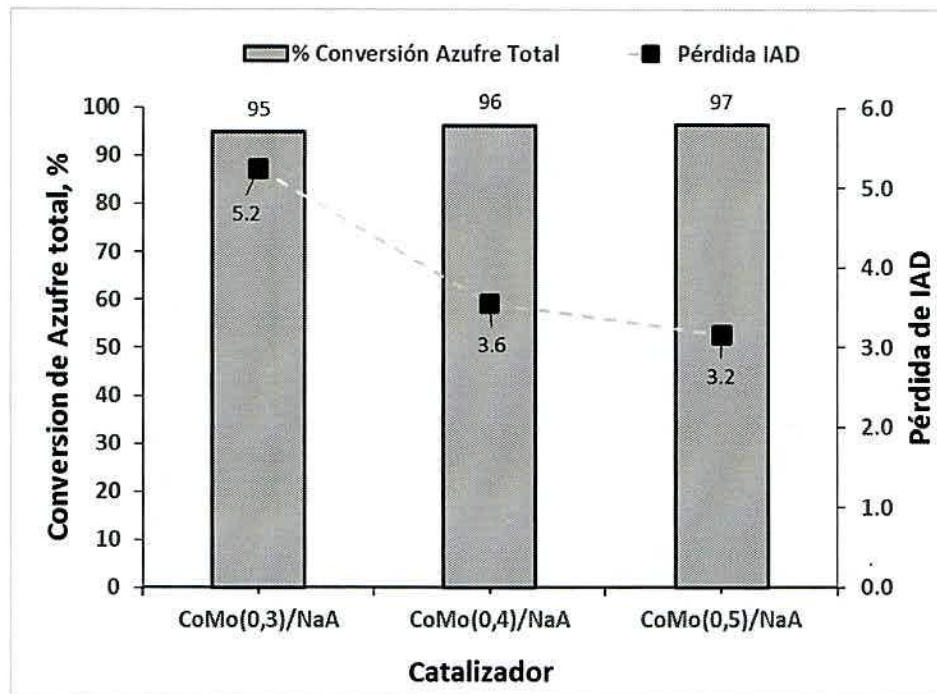
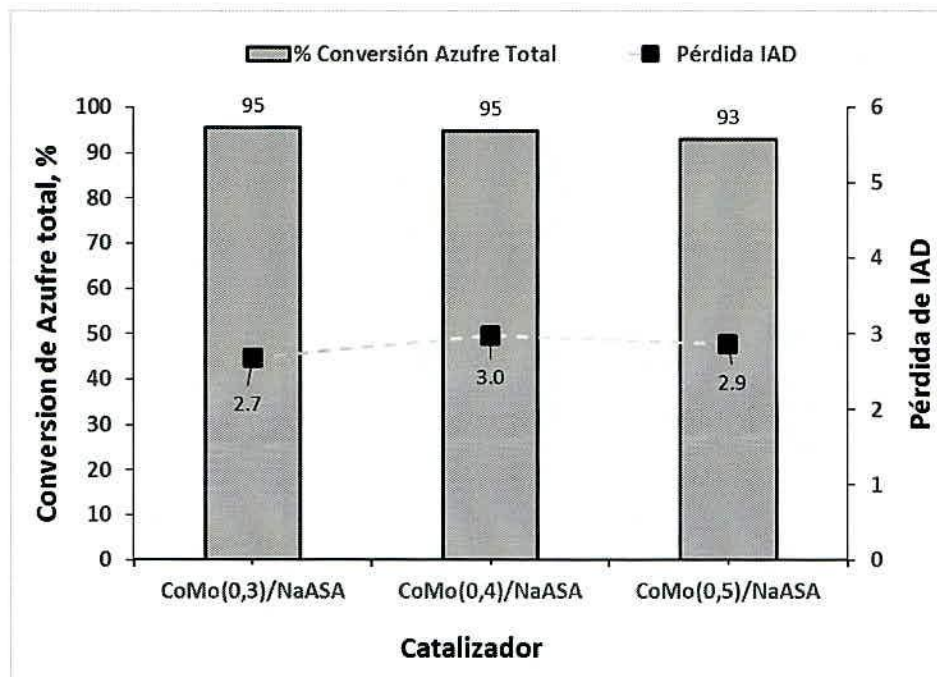
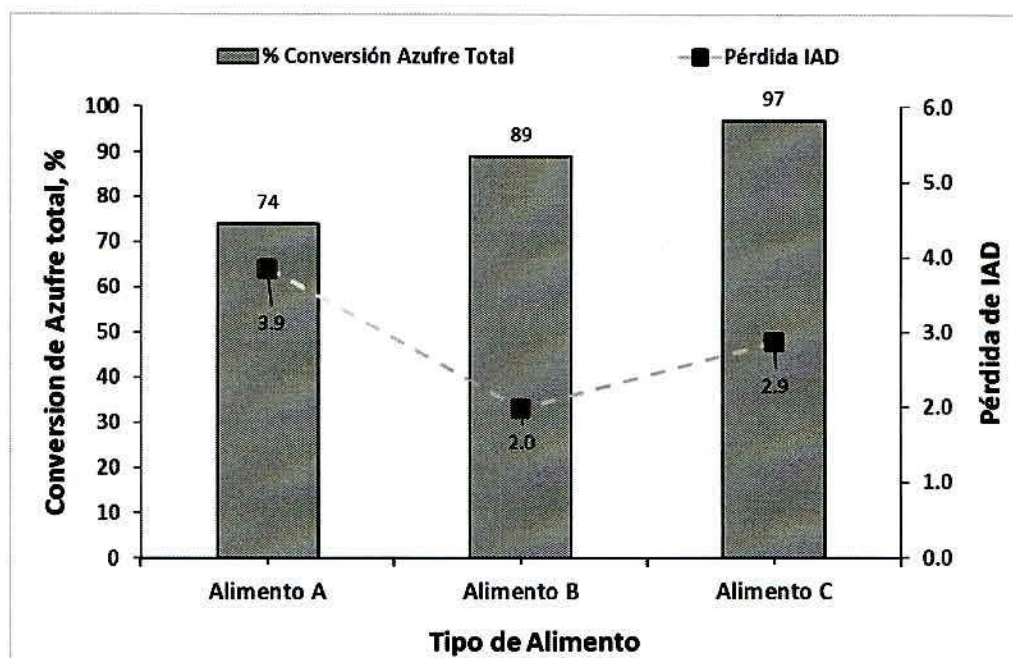


FIGURA 4



~~27~~
26

FIGURA 5



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

39



RECIBO DE CAJA

No. 17 - 0061004

Bogotá ½ D.C., Agosto 02 de 2017 - 15:48:10

RECIBIDO DE : ECOPETROL S A

NI 899.999.068

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
TRANSFERENCIA	BANCO DE BOGOTA	062754387	28072017	28/07/2017	23.435.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	86.000.00	86.000.00
			\$86.000.00

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

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

Superintendencia de Industria y Comercio

Radicado: NC2017/0007866 Folios: 39
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-08-02 16:3:54
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

Superintendencia de Industria y Comercio

Radicado: NC2017/0007866 Folios: 39
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-08-02 16:04:08
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá ½, 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

, Agosto 2 de 2017 - 15:48:10

38

6

CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE LOS MISMOS

1. CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuentra relacionada con la refinación de productos de petróleo, más específicamente con el hidrotratamiento (HDT) de naftas producidas a partir del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC por sus siglas en inglés). En particular, la presente invención divulga catalizadores para la hidrosulfuración (HDS) selectiva de naftas de FCC y métodos para obtener los mismos. Específicamente, la invención divulga catalizadores de cobalto y molibdeno soportados en γ -alúmina (A) y/o aluminosilicatos amorfos (ASA), ambos dopados con sodio.

2. RESUMEN

La presente solicitud se encuentra relacionada con catalizadores para la remoción selectiva de azufre (HDS) de naftas de FCC, que al mismo tiempo permiten evitar la disminución de la calidad de la gasolina producida, específicamente del índice antidetonante (IAD). Los catalizadores sintetizados contienen un soporte de alúmina y/o aluminosilicato amorfo (ASA), ambos dopados con Na; óxidos de molibdeno y óxidos de cobalto. Igualmente, la presente invención se encuentra relacionada con el método de elaboración de los catalizadores, el cual comprende: a) obtener los soportes; b) Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica; c) impregnar los soportes con sales de molibdeno y cobalto; d) secar los soportes impregnados utilizando un flujo de aire seco; e) calcinar los soportes impregnados; y f) activar los catalizadores *in situ*.

3. DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

La reducción de los niveles de azufre en los combustibles se ha constituido en uno de los principales retos en la industria de la refinación, debido a las cada vez más exigentes restricciones ambientales sobre los límites de azufre permitidos en los combustibles. Al día de hoy las regulaciones más exigentes solicitan un contenido de 10 ppm de azufre en la gasolina. Para cumplir con estas restricciones, ha surgido la necesidad incluso de hidrotratar toda la nafta de FCC y no solo la nafta pesada de FCC como se hace actualmente.

La gasolina comercial es una mezcla de diversas fracciones que proceden principalmente de las unidades de reformado, isomerización y craqueo catalítico fluidizado (FCC), siendo las corrientes provenientes del proceso FCC las que contienen la mayor cantidad de compuestos con azufre, principalmente tiofenos y sus derivados alquílicos. De esta manera,

7
7

el contenido de contaminantes en la gasolina se puede solucionar eliminando el azufre de la nafta de FCC, ya que esta aporta alrededor del 90% del azufre total.

Para la eliminación del azufre presente en la nafta de FCC es necesaria una hidrodesulfuración (HDS) profunda de la misma. Sin embargo, hay que tener una especial atención durante este proceso, ya que esta nafta de FCC contiene una cantidad considerable de olefinas (entre 20-40 %) que son las que contribuyen a mantener elevado el IAD de la gasolina. El IAD se define como el promedio de los valores de los números de octano RON y MON. La hidrogenación de olefinas (HIDO) es casi inevitable a las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción de HDS, lo que conlleva a una disminución del IAD debido a la saturación de las olefinas. Por lo tanto, para cumplir con las normas ambientales y a la vez mantener la calidad de la gasolina, existe el desafío de lograr una desulfuración profunda de la nafta con la menor pérdida en el IAD posible.

El hidrotratamiento (HDT) es la tecnología más usada para remover el azufre de los derivados del petróleo. Éste consiste en poner en contacto una fracción de petróleo con hidrógeno, en presencia de un catalizador, a alta temperatura y presión. Mediante este proceso es posible llevar a cabo la remoción de heteroátomos como S, N y metales. Es por esto que el HDT de la nafta de FCC es actualmente la opción preferida en la industria de la refinación para llevar a cabo una disminución significativa del azufre en las gasolinas.

Los catalizadores convencionales de HDT están compuestos por fases activas que tienen como base un sulfuro de metales del grupo VI (Mo o W) principalmente el Mo, ésta fase activa es promovida por sulfuros de metales del grupo VIII (Co o Ni); debido a un efecto de sinergia entre estos sulfuros se aumenta la actividad en el HDT, pero no sólo se promueve la reacción de HDS, también se promueve la HIDO. Se ha buscado la forma de desarrollar catalizadores que promuevan la reacción de HDS y no promuevan la de HIDO, conservando las olefinas y por consiguiente la calidad del combustible. Se ha observado que dependiendo del promotor usado, se promueve una reacción más que la otra. Al utilizar catalizadores convencionales $\text{Co(Ni)Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$, el Ni y Co promueven de manera similar la reacción de HDS, sin embargo, el Ni promueve más la HIDO que el Co. Esto muestra una mejor eficiencia de los catalizadores promovidos por Co que los promovidos por Ni, así como también explica porque la fase activa CoMo es la más utilizada para la HDS profunda de nafta de FCC.

Existen en el estado de la técnica catalizadores que contienen cobalto y molibdeno, utilizados para remover los niveles de azufre en una variedad de tipos de corrientes, como se puede ver a continuación:

La solicitud de patente US 8,288,305 divulga una fase de CoMo que es impregnada sobre sílice o sílice modificada en presencia de un aditivo orgánico para producir un catalizador



que luego se utiliza para la hidrodesulfuración de nafta. El contenido de cobalto es de 2-8 % en peso y el contenido de molibdeno es de 8-30 % en peso, el soporte contiene un 85 % en peso de sílice (ejemplo MCM-41), algunos de los aditivos orgánicos utilizados para modificar el soporte son fenantrolina, quinolinol, ácido salicílico, ácido acético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido cyclohexanediaminetetraacético (CYDTA), alanina, arginina, trietanolamina (TEA), glicerol, histidina, acetilacetato, guanidina, y ácido nitrilotriacético (NTA), ácido cítrico y la urea. Estos aditivos son usados con el fin de obtener una mejor dispersión de la fase activa sobre el soporte.

La patente US 5,423,976 se refiere a la hidrodesulfuración selectiva de nafta de craqueo, incluyendo nafta ligera, nafta completa y nafta pesada, que contienen componentes olefínicos y azufre, minimizando la saturación de olefinas; este proceso se efectúa sobre un catalizador sulfurado soportado en carbón, como fase activa se usó tungsteno o molibdeno entre 0.1 - 40 % en peso, y también se usó níquel o cobalto entre 0.1-15 % en peso.

El documento de patente RU2169042 divulga catalizadores que cuentan con las siguientes funciones: a) remueven selectivamente la n-parafina del petróleo, reduciendo el punto de fluidez del crudo y b) remueven compuestos de azufre de las fracciones de petróleo y gas condensado. Los catalizadores mencionados en este documento cuentan con: 20-80 % en peso de zeolitas del grupo de los pentasilos con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 20 y 150 y con una cantidad residual de óxido de sodio no mayor al 0.2 %; 0.5-5 % en peso óxido de cobalto; 5-20 % en peso de trióxido de molibdeno; el balance en γ -alúmina; puede adicionalmente contener dos óxidos seleccionados de óxido férrico, óxido de magnesio y óxido de calcio en una concentración de cada uno entre 0.01 a 3 % en peso. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que funcionan como catalizadores de ruptura e isomerización. Los sulfuros de Co y Mo proporcionan una función de hidrogenación y simultáneamente llevan a cabo la función de HDS. La γ -alúmina proporciona fuerza mecánica y tiene influencia en la formación de la estructura porosa del catalizador. Este documento también divulga el método para la preparación de los catalizadores que comprende los siguientes pasos: 1) adicionar zeolita del grupo de los pentasilos a una estructura de hidróxido de aluminio; 2) agitar la mezcla; 3) agregar $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se completa el porcentaje con gamma-alúmina; 4) opcionalmente agregar una solución de nitrato de hierro, nitrato de magnesio y nitrato de calcio; 5) se agita la mezcla vigorosamente durante 1h; 6) se concentra hasta un estado plástico y 7) se granula en pellets de 3mm a una longitud de 0.5-1.5cm; 8) los gránulos resultantes se secan a una temperatura de 110°C durante 8 a 10 h; 9) los gránulos se calcinan a 550 °C durante 6 h.

Por otra parte, el documento GB1330487A, se refiere a un catalizador que comprende óxidos de cobalto y molibdeno, para remover el azufre de una mezcla de gases que contiene ácido sulfhídrico y óxido de azufre. El catalizador puede estar soportado en un portador tal como bauxita, corundo, alúmina activa, sílice, caolín, ladrillo pulverizado, un óxido de metal

9

alcalinotérreo, o mezclas de los mismos. El CoO se encuentra preferentemente en cantidades de 1 a 4 % y el MoO_3 en cantidades de 11 a 16 %, ambos en peso total del catalizador. Las trazas de dióxido de azufre pueden ser removidas mediante el lavado con una solución de carbonato de sodio.

El documento US20030134745 divulga catalizadores para remover NO_x de gases de escape, que comprenden un material de soporte de óxidos, los metales de dopaje molibdeno y cobalto que se incluyen en el soporte de óxidos, donde el soporte es preferentemente gamma-alúmina pero puede ser igualmente cualquiera de aluminofosfatos, hexaluminatos, aluminosilicatos, entre otros. El soporte de gamma-alúmina contiene sodio en una cantidad menor al 0.1 % en peso. Igualmente, este documento se refiere al método para producir los catalizadores que se reivindican que consta de: 1) preparar el soporte de gamma-alúmina mediante un método de *sol-gel*; 2) impregnar el soporte de gamma-alúmina en polvo con una solución del metal apropiado (Co y Mo).

Sin embargo, no existe en el estado de la técnica un catalizador que contenga óxidos de Mo y Co (por ejemplo: MoO_3 y CoO) como precursores de fases activas y que contenga gamma-alúmina o aluminosilicatos amorfos (ASA) como soporte, que se encuentren dopados con sodio, como los catalizadores de la presente invención. Los catalizadores de la presente solicitud surgen como respuesta a la necesidad de mejorar los procesos existentes de HDT de nafta de FCC, con el fin de permitir realizar una HDS profunda, sin degradar la calidad del combustible, específicamente el IAD. Nunca antes en el estado de la técnica se había estudiado el efecto de la variación de Co y Mo sobre soportes ácidos como los aluminosilicatos amorfos dopados con sodio a bajas relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y su desempeño catalítico en el HDT de una nafta de FCC. En este sentido se determinó un rango en la concentración de Mo y la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ que permitió minimizar el contenido de azufre y lograr mantener el índice antidetonante (IAD) en la gasolina; así como lograr correlacionar el contenido de los diferentes tipos de compuestos (parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas) presentes en la carga y su influencia en el IAD. Los catalizadores preparados alcanzan una actividad y selectividad inesperadas, que sin lugar a dudas representan una ventaja sobre los catalizadores ya existentes.

4. BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Comparación de actividad de HDS y pérdida del índice antidetonante para los catalizadores soportados en alúmina, alúmina modificada con Na y ASA modificada con Na a una misma relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

Figura 2. Comparación de rendimiento a isoparafinas para los catalizadores soportados en alúmina, alúmina modificada con Na y ASA modificada con Na a una misma relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

10
10

Figura 3. Influencia de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en la actividad de HDS y la pérdida del índice antidetonante para los catalizadores soportados en alúmina modificados con sodio.

Figura 4. Influencia de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en la actividad de HDS y la pérdida del índice antidetonante para los catalizadores soportados en ASA modificados con sodio.

Figura 5. Influencia del alimento usado en la actividad de HDS y la pérdida del índice antidetonante para un catalizador $\text{CoMo}(0.5)/\text{NaASA}(0.15)$.

5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

Con el fin de mejorar los procesos existentes de HDT de naftas de FCC, logrando una HDS profunda de esta corriente y al mismo tiempo evitar y/o disminuir la pérdida del índice antidetonante durante el proceso, se desarrolló un catalizador que comprende óxidos de Mo y Co como precursores de fases activas y un soporte de aluminosilicatos amorfos (ASA) y/o alúmina, ambos dopados con sodio. Adicionalmente, se fijó un rango de la relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ del soporte ASA.

Estos catalizadores son obtenidos mediante el método que comprende los siguientes pasos:

1. Obtener los soportes de aluminosilicatos amorfos (ASA) y/o alúmina.
2. Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica.
3. Impregnar los soportes secuencialmente con sales de molibdeno y cobalto.
4. Secar los soportes impregnados en flujo de aire seco.
5. Calcinar los soportes impregnados.
6. Sulfurar los catalizadores *in-situ*.

6. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se encuentra relacionada con un catalizador para la remoción de azufre de naftas producidas a partir del craqueo catalítico fluidizado, que adicionalmente logra mantener el índice antidetonante (IAD) en la gasolina.

Dichos catalizadores están caracterizados porque comprenden: un soporte de aluminosilicatos amorfos (ASA) y/o alúmina dopado un metal del grupo IA; óxido de molibdeno (MoO_3) en una cantidad desde 10 a 20% en peso y óxido de cobalto (CoO) con una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0.3 y 0.5. En particular, los soportes de los

44
91

catalizadores de la presente invención se encuentran dopados con 2 a 4% un metal del grupo IA, preferentemente Na o K.

En una modalidad preferida de la invención, los soportes ASA de los catalizadores comprenden una relación molar de Si/(Si+Al) desde 0.15 a 0.25.

La presente invención también se encuentra relacionada con un método para producir los catalizadores mencionados anteriormente. Dicho método se encuentra caracterizado porque comprende las etapas de:

1. Obtener los soportes de ASA y/o alúmina
2. Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica;
3. Impregnar los soportes con sales de molibdeno y de cobalto;
4. Secar los soportes utilizando un flujo de aire seco;
5. Calcinar los soportes; y
6. Sulfurar los catalizadores *in-situ*.

Preferiblemente el soporte de ASA de partida debe ser un material mesoporoso obtenido mediante el método sol-gel, con una hidrólisis en medio básico: pH: 8-10. Es posible usar diferentes fuentes de Si y Al, sin embargo es preferible usar tetrametilorto silicato y trisecbutoxido de aluminio, como fuentes de Si y Al, respectivamente. El soporte se beneficia al tener un tiempo de envejecimiento de 3 a 8 días después de la síntesis y antes de la calcinación. Esto permite obtener un material mayoritariamente mesoporoso con áreas mayores a $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de soporte, volúmenes de poro superiores a $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y diámetros promedio de poro superiores a 80 Å. Además de las excelentes propiedades texturales también se obtienen soportes con mayoría de sitios ácidos débiles y medios. A su vez los sitios Brönsted creados durante la síntesis fueron de carácter débil en su mayoría.

En la etapa (2) los soportes son dopados con 2 a 4% de un metal alcalino del grupo IA. Como metal se usa de preferencia Na o K, en cuyo caso, la deposición del metal alcalino en la superficie del soporte se hace a través de una impregnación húmeda incipiente con una solución de NaNO_3 o KNO_3 , respectivamente. Otras sales de los metales alcalinos solubles en agua y de preferencia muy cercanas a pH neutro en solución acuosa pueden ser usadas también. Después de la impregnación se realiza un secado en flujo de aire a un flujo de 10 Nml/g de catalizador, a una temperatura de entre 70 y 120°C durante 2 a 12 h y una posterior calcinación bajo el mismo flujo de aire a 500°C durante 4 a 12 h.

La modificación del soporte con sodio se hace con la intención de realizar un ajuste fino de sus propiedades ácidos-base, de tal manera que los soportes de ASA modificados con Na contienen solo sitios ácidos de Brönsted de carácter débil. Este tipo de sitios permiten que el soporte presente cierta funcionalidad para reacciones de tipo ácido, pero selectivo a

reacciones de isomerización estructural y del doble enlace. Es conocido en la literatura que las reacciones de isomerización estructural y del enlace pueden ayudar a prevenir la disminución drástica del IAD durante la hidrodesulfuración. Por otro lado, la neutralización de los sitios ácidos de Brönsted medios y fuertes evita que se produzcan reacciones de craqueo y alquilación que pueden por un lado aumentar la producción de gases y por otro lado producir compuestos azufrados aún más refractarios de los existentes en el alimento original. Otra ventaja de la modificación con metales alcalinos es que las propiedades texturales del soporte no se ven tan afectadas. Además la combinación de buenas propiedades texturales y el ajuste fino de las propiedades ácido-base del soporte, permite una buena dispersión de los metales activos en el catalizador formando precursores oxídicos ideales para la formación de sitios activos sulfurados durante el proceso de activación.

En una modalidad preferida de la invención, el paso (3) de impregnación de los soportes se lleva a cabo mediante impregnación húmeda incipiente secuencial con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente con una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La concentración de las soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se calculó de tal manera que al final se obtuviesen sólidos con una concentración de 10 a 20% en peso de MoO_3 y una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0.3 y 0.5. Adicionalmente, la etapa (4) de secado se lleva a cabo con flujo de aire seco de 10 Nml/g de catalizador, con una temperatura de entre 70 y 120°C durante 2 a 12 h. Una vez efectuado el secado de los sólidos, estos son calcinados en la etapa (5) a una temperatura de entre 400 y 600°C durante 4 a 12 horas.

Finalmente, en una modalidad preferida de la invención, en la etapa (6) los catalizadores sintetizados tal como se describió previamente, se activan in situ previo a la etapa de reacción. La activación de los catalizadores se lleva a cabo utilizando una mezcla de nafta virgen con un compuesto azufrado como di-metil disulfuro, di-butil disulfuro, azufre elemental, entre otros; usando una concentración de 1 a 3 % en peso de S. La mezcla anterior se alimenta al reactor junto con H_2 usando una relación de entre 100 a 500 NL/L a una temperatura entre 300 y 400 °C y presión atmosférica, durante el tiempo suficiente para garantizar la sulfuración total de los metales activos del catalizador.

Los catalizadores obtenidos de la forma como se explica en los párrafos anteriores son luego usados en el proceso de HDT de nafta de FCC. Para esto, a través de un lecho fijo del catalizador preparado, se pasa la carga que puede ser nafta liviana, nafta pesada o nafta *full range* proveniente del proceso de FCC. La combinación del uso de una fase CoMo sulfurada soportada en ASA modificada con Na produce un catalizador bifuncional con función de HDS y HID en la fase metálica sulfurada y una función ácida selectiva a reacciones de isomerización en el soporte. Las reacciones de isomerización ayudan por un lado a evitar la saturación de las olefinas y por otro a mejorar en alguna medida el índice

antidetonante de tal manera que se logra una HDS profunda con una disminución del IAD menor a la de los catalizadores convencionales. El ajuste fino hecho a las propiedades ácido-base del ASA mediante la determinación de un rango de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y de un rango de la concentración del metal alcalino usado para modificar la ASA; fue fundamental para lograr el desempeño excepcional de los catalizadores de la presente invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo se muestra de manera general el método de preparación de los catalizadores de la presente invención. En primera medida, se prepararon soportes de aluminosilicatos amorfos (ASA) con relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ igual a 0,15 y 0,25 siguiendo el método sol-gel reportado por La Parola et al. (J. Solid State Chem. 174 (2003) 482-488), usando las cantidades requeridas de tri-sec-butóxido de aluminio y tetraetil-ortosilicato como precursores. Todo el procedimiento fue realizado en atmósfera de N_2 . La solución de los precursores se agitó durante 3 h a temperatura ambiente para obtener una mezcla homogénea. Luego la temperatura se aumentó hasta 80 °C, una vez estable la temperatura se agregó una solución amoniaca (pH=9) a una tasa de 2 ml/min a la mezcla agitada de los dos alcóxidos con el fin de promover la hidrólisis. El gel formado se dejó durante 5 h en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno, luego se dejó secar a condiciones ambientales por al menos 5 días. El sólido obtenido fue lavado varias veces con sec-butanol para eliminar las posibles trazas de alcóxidos no hidrolizados. Posteriormente el material fue secado bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a 70°C por 2 h y, finalmente calcinado bajo el mismo flujo de aire seco a 500°C por 12 h. Además, se usó también como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (A). Los soportes fueron modificados con sodio (3% en peso) por impregnación húmeda incipiente con una solución acuosa de NaNO_3 . Los sólidos impregnados se secaron bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a 343 K durante 2 h y, finalmente, calcinados a 773 K durante 12 h.

Una vez sintetizados los soportes de alúmina y ASA modificados con Na, se les adicionó Molibdeno y Cobalto mediante una impregnación húmeda incipiente sucesiva con soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. La concentración de Mo en la solución acuosa se ajustó para obtener al final catalizadores con 15% en peso de MoO_3 . Así mismo se adicionó el % en peso de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ necesario para obtener diferentes relaciones molares de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$: 0,3, 0,4 ó 0,5. Luego de cada etapa de impregnación se realizó el mismo tratamiento de secado y calcinación utilizado después de la impregnación del metal alcalino.

Los catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada con Na y ASA modificada son Na fueron identificados: $\text{CoMo}(x)/\text{NaA}$ y $\text{CoMo}(x)/\text{NaASA}(y)$, respectivamente, como se observa en la tabla 1. Donde (x) representa la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ y (y) la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$.

Como referencia se preparó un catalizador (convencional) CoMo soportado en alúmina comercial sin modificar y otro soportado en ASA(0,15) y en ASA(0,25). Se utilizó la misma concentración de Mo y Co que en los otros catalizadores siguiendo el mismo protocolo de la impregnación de los metales. Los catalizadores fueron identificados como CoMo(x)/A y CoMo(x)/ASA(y), respectivamente, como se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Contenido real de los metales presentes en los catalizadores sintetizados.

Catalizador	MoO ₃ (% peso)	CoO (% peso)	Co/(Co+Mo) (relación molar)
CoMo(0,3)/A	14,12	3,40	0,30
CoMo(0,4)/A	14,36	4,95	0,41
CoMo(0,3)/NaA	15,78	3,26	0,30
CoMo(0,4)/NaA	15,92	4,94	0,40
CoMo(0,5)/NaA	15,14	6,90	0,51
CoMo(0,3)/NaASA(0,15)	14,23	3,13	0,30
CoMo(0,4)/NaASA(0,15)	14,12	4,42	0,38
CoMo(0,5)/NaASA(0,15)	15,45	7,64	0,49

A: γ -Al₂O₃, ASA: aluminosilicato amorfo, ASA(y): y representa Si/(Si+Al)

Después de sintetizados, se comprobó la eficiencia del método de preparación en cuanto a la incorporación adecuada de los metales (Co y Mo) en el soporte. Lo anterior se llevó a cabo mediante un análisis de espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Este análisis mostró que el contenido real de los metales impregnados (Co, Mo, Na, Si y Al) fue bastante aproximado (error < 5 %) al valor nominal calculado para los catalizadores y soportes preparados, lo que confirma que el método de preparación empleado asegura una incorporación adecuada de los metales en el soporte. Los valores reales se pueden observar en las Tablas 1 y 2. De igual manera se determinaron las propiedades texturales usando isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En la tabla 2 se presentan las propiedades texturales de los soportes de ASA y ASA modificada con Na comparados con lo de una γ -alúmina comercial. Se observa que se obtuvieron sólidos predominante mesoporosos (DP > 80 Å) con unas altas áreas BET específicas y altos volúmenes de poro.

45
15

Tabla 2. Contenido real de metales y propiedades texturales de los soportes sintetizados.

Soporte	Al % peso	Si % peso	Na % peso	Si/(Si+Al) relación molar	Area m ² g ⁻¹	VP cm ³ /g	DP Å
A	---	---	2,85	---	238	0.67	112
ASA(0.15)	30,94	5,12	----	0,14	395	1.12	114
ASA(0.25)	26,83	8,36	----	0,23	519	1.1	88
NaASA(0.15)	30,94	5,12	2,85	0,14	293	0.87	118
NaASA(0.25)	26,83	8,36	2,78	0,23	212	0.71	134

A: γ -Al₂O₃, ASA: aluminosilicato amorfo, ASA(y): y representa Si/(Si+Al). VP: Volumen de poro, DP: diámetro promedio de poro

Ejemplo 2

En el ejemplo 2 se determinaron las propiedades ácidas de los catalizadores descritos en el ejemplo 1. La Tabla 3 muestra la acidez total y la distribución de fuerza ácida de los catalizadores sintetizados, medida por desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco. La fuerza de los sitios ácidos fue clasificada como débil (<473 K), media (473-623 K) y fuerte (>623 K) acorde a la temperatura de desorción de NH₃. Por otro lado, en la tabla 4 se muestra la distribución de tipos de sitios ácidos medida por adsorción de piridina (Py) a diferentes temperaturas para algunos catalizadores seleccionados. En cuanto a acidez total, como era de esperarse la formación del óxido mixto Si-Al en el ASA produce un incremento en la acidez total comparado con la alúmina pura, aunque la relación Si/(Si+Al) fue baja. Por lo tanto, como se aprecia en la tabla 3, la acidez total de los catalizadores CoMo(x)/ASA(y) es mayor que la de los catalizadores CoMo(x)/A. La modificación con Na tanto de las ASA(y) como de la alúmina produce una drástica disminución de la acidez total en ambas familias de catalizadores CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/NaASA(y), comparados con su contraparte sin Na. Sin embargo, la disminución fue mucho más pronunciada en los catalizadores CoMo(x)/NaA comparados con los CoMo(x)/A. Es posible que esta disminución drástica de la acidez total sea explicada por el bloqueo de los sitios ácidos del soporte debido a la adsorción del Na en estos sitios y, por otro lado, a la selectiva adsorción del Na sobre los sitios Lewis en coordinación tetraédrica Al³⁺ de la alúmina lo cual da un aumento en la formación del complejo [≡Al-OH]Na⁺ produciendo un incremento en la basicidad del sitio. Este tipo de sitios básicos han sido observados por nuestro grupo de investigación mediante TPD de CO₂ adsorbido en los catalizadores [Pérez-Martínez, Appl. Catal. A 390 (2010) 59–70].

Adicionalmente se observa en la Tabla 3, que además de la disminución de la acidez total, la modificación de los soportes con el metal alcalino produce un aumento en los sitios débiles y medios a expensas de los sitios fuertes. De nuevo este efecto se ve más marcado en los catalizadores CoMo(x)/NaA, los cuales son los que tienen una mayor proporción de

sitios débiles. En los catalizadores CoMo(x)/NaASA(y) también se observa el mismo efecto pero de una forma más moderada. En la tabla 4 se muestra que el catalizador de referencia soportado en alúmina no presenta acidez Brönsted, solo acidez Lewis. Por su parte el catalizador soportado en ASA presentó sitios Brönsted a todas las temperaturas de desorción de la piridina, lo que indica sitios Brönsted con diferentes tipos de fuerza ácida. Mientras tanto, es de resaltar que para el catalizador soportado en ASA modificada con Na (NaASA) solo se detectaron sitios Brönsted a la temperatura de desorción de 373 K, es decir solo presentó sitios Brönsted débiles. Se puede concluir entonces que debido a la introducción del metal alcalino tanto en la alúmina como en los soportes de ASA(y), se pueden ajustar finamente las propiedades acido-base de los catalizadores para obtener ciertos tipos de sitios ácidos selectivamente. En el caso de la modificación de la alúmina con Na se generan sitios básicos en la superficie y los sitios ácidos son predominantemente sitios ácidos débiles. Por otro lado cuando se usa como soporte ASA(y) modificada con Na se obtienen catalizadores con una mayor cantidad de sitios ácidos débiles que el catalizador sin modificar con Na y además se obtienen sitios Brönsted solo de carácter débil.

Tabla 3. Acidez total y distribución de fuerza ácida de los catalizadores preparados medida por TPD-NH₃.

Catalizadores	Acidez total μmol NH ₃ /gr	Distribución de fuerza ácida, %		
		Débil	Media	Fuerte
CoMo(0,3)/A	557	16	51	33
CoMo(0,4)/A	480	24	48	28
CoMo(0,5)/A	555	24	46	30
CoMo(0,3)/ASA(0,15)	679	15	50	35
CoMo(0,4)/ASA(0,15)	606	19	49	32
CoMo(0,5)/ASA(0,15)	565	23	47	30
CoMo(0,3)/NaA	127	43	46	11
CoMo(0,4)/NaA	162	44	48	8
CoMo(0,5)/NaA	166	41	52	7
CoMo(0,3)/NaASA(0,15)	351	23	57	20
CoMo(0,4)/NaASA(0,15)	356	25	56	19
CoMo(0,5)/NaASA(0,15)	441	30	54	16

17
17

Tabla 4. Tipo de acidez de los catalizadores medida por FT-IR de Piridina a diferentes temperaturas.

Catalizadores	373 K		473 K		573 K	
	L	B	L	B	L	B
CoMo(0,3)/A	8,93	0,00	5,62	0,00	2,30	0,00
CoMo(0,3)/ASA(0.15)	6,03	0,39	3,37	0,18	1,48	0,01
CoMo(0,3)/NaASA(0.15)	1,65	0,15	0,52	0,00	0,15	0,00

L: Acidez Lewis, B: Acidez Brönsted

Ejemplo 3

En este ejemplo y los siguientes se comparan la actividad y selectividad de algunos catalizadores seleccionados de los preparados en el ejemplo 1. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo. El volumen del lecho catalítico fue de 5 ml, compuesto por 3 g de catalizador (diámetro de partícula 0,3-0,6 mm) diluido en arena de cuarzo. Previo a la reacción, el catalizador se secó a 120°C en un flujo de N₂ durante 1 h y se activó con una mezcla de 10,8 % en peso de di-metil disulfuro en una nafta virgen, bajo un flujo de H₂ a 400°C y presión atmosférica, durante 6 h. El flujo total de la mezcla de activación fue de 100 ml/min, tanto el secado como la activación se realizaron in-situ. Se emplearon las siguientes condiciones de reacción: P=2 MPa, T=300°C, flujo de carga líquida de 20 ml/h y relación H₂/carga líquida: 500 NL/L. Como carga líquida se usó una nafta de FCC, algunas de sus propiedades se presentan en las Tablas 5 y 6 bajo el nombre alimento C. Todas las reacciones se llevaron a cabo hasta alcanzar una conversión constante (16 h). Los productos condensables y el cálculo del índice antidetonante fueron analizados usando la técnica de GC-PIANO (Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas). La densidad se midió por la norma ASTM D4052 y el azufre total por la norma ASTM D-5453.

El porcentaje de conversión de azufre total (% C_{HDS}) y el porcentaje de conversión de olefinas (% C_{HIDO}) fueron calculados mediante las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\% C_{HDS} = \left[\frac{S_a - S_p}{S_a} \right] * 100 \quad (1)$$

Donde: S_a y S_p indican la cantidad de S total en el alimento y en el producto, respectivamente.

La selectividad de los catalizadores se midió en términos de la pérdida del índice antidetonante (P_{IAD}), la cual fue definida mediante la Ecuación 2.

$$P_{IAD} = IAD_a - IAD_p \quad (2)$$

Dónde: IAD_a y IAD_p indican el índice antidetonante en el alimento y en el producto respectivamente. El IAD fue calculado como el promedio del RON y MON (índices del número de octano).

En la Figura 1 se muestra la actividad y la pérdida del índice antidetonante de los catalizadores soportados en alúmina ($\text{CoMo}(0,3)/\text{A}$), alúmina modificada con Na ($\text{CoMo}(0,3)/\text{NaA}$) y ASA modificada con Na ($\text{CoMo}(0,3)/\text{NaASA}(0.15)$), para una misma relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$. Se observa que los catalizadores cuyo soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ASA) fue modificado con Na exhiben la mayor actividad catalítica de HDS, comparada con los catalizadores donde se usaron soportes sin modificar, presentando conversiones por encima del 95%, como se puede observar en la Figura 1. Por otro lado, en cuanto a la P_{IAD} se observa que el catalizador $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaA}$ presenta un ligero aumento en la P_{IAD} con respecto al catalizador de referencia $\text{CoMo}(0,3)/\text{A}$. Sin embargo, este ligero aumento puede ser a causa de una mayor conversión del catalizador $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaA}$ con respecto al $\text{CoMo}(0,3)/\text{A}$. Es decir, para este catalizador se presenta un aumento en la conversión manteniendo la selectividad. En el caso del catalizador $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaASA}(0.15)$ se observa una disminución en la P_{IAD} en comparación con el catalizador de referencia, aunque su conversión es mayor. Es decir, en este caso se obtiene todo lo que se desea de un catalizador, una mayor conversión y una mejora en la selectividad al mismo tiempo.

Estos resultados indican que la adición de Na sobre el soporte ASA o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de catalizadores CoMo tiene un efecto promotor sobre la actividad de HDS a la vez que permite conservar (soporte NaA) o incluso disminuir (soporte NaASA) la P_{IAD} . Este comportamiento se puede atribuir a cambios en la interacción metal-soporte y a la variación de las propiedades ácido-base del catalizador como se mencionó en el ejemplo 2. En particular los cambios en las propiedades ácido-base se ven reflejados en una mayor cantidad de isoparafinas en los productos de las reacciones donde se usaron los catalizadores $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaA}$ y $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaASA}(0.15)$ con respecto al catalizador de referencia, como se observa en la figura 2. En el caso del catalizador $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaA}$ se relaciona con la creación de sitios básicos y la mayor proporción de sitios ácidos débiles y en el caso del catalizador $\text{CoMo}(0,3)/\text{NaASA}(0.15)$ se relaciona con la selectiva formación de sitios ácidos de Brönsted débiles, tal como se mencionó en el ejemplo 2. Ambos tipos de sitios han sido reportados en la literatura como sitios selectivos a la isomerización de doble enlace y/o estructural.

Ejemplo 4

En este ejemplo se comparan catalizadores soportados en alúmina modificados con sodio para relaciones molares $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ iguales a 0,3, 0,4 y 0,5 con el objeto de observar la influencia de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en la actividad y selectividad de este tipo de catalizadores. Se usaron las mismas condiciones de reacción y carga de reacción usadas en el ejemplo 3. En la Figura 3 se presenta la actividad catalítica y la pérdida del IAD para los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaA}$. Se puede apreciar que todos los catalizadores exhiben una alta conversión de azufre (entre 95 y 97 %), además, se observa que al aumentar la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ se puede disminuir la pérdida del índice antidetonante. Se obtienen valores bajos de P_{IAD} particularmente para valores de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0,4 y 0,5 comparado con el catalizador convencional $\text{CoMo}(x)/\text{A}$. Entonces, en este tipo de catalizadores es necesario aumentar la concentración de Co para poder lograr una alta conversión y baja pérdida del IAD de forma simultánea.

Ejemplo 5

En este ejemplo se comparan catalizadores soportados en ASA modificados con sodio para diferentes relaciones molares $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ con el objeto de observar la influencia de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en la actividad y selectividad de este tipo de catalizadores. Se usaron las mismas condiciones de reacción y carga de reacción usadas en el ejemplo 3. En la Figura 4 se presenta la actividad catalítica y la pérdida del IAD para los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaA}$. Se observa una conversión de azufre cercana al 95% sin importar la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$. Además, se aprecia una pérdida del índice antidetonante menor a 3 unidades para todos los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaASA}$. Un resultado muy bueno comparado con el catalizador convencional mostrado en el ejemplo 3. La poca influencia de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en el comportamiento de este tipo de catalizadores es muy importante desde el punto de vista económico pues permitiría usar la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ más baja, y por lo tanto un ahorro de costo de metales en su fabricación, en comparación por ejemplo con los catalizadores del ejemplo 3 donde se necesita una concentración alta de Co para poder tener un comportamiento catalítico similar a los del presente ejemplo. Nunca antes en el estado de la técnica se había estudiado el efecto de la variación de Co y Mo sobre soportes ácidos como los aluminosilicatos amorfos dopados con sodio a bajas relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y su desempeño catalítico en el HDT de una nafta de FCC. Normalmente en la literatura se asume que todos los soportes presentan el mismo comportamiento que la alúmina donde se presenta un máximo alrededor de una relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ entre 0.3 y 0.4, pero en la presente invención se muestra que al utilizar nuevos soportes y/o modificar la misma alúmina se presentan diferentes comportamientos catalíticos al variar la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

El comportamiento de los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaASA}$ puede relacionarse con las propiedades del soporte logradas a bajas relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ junto con el efecto del sodio

en el mismo, generando una alta densidad de sitios ácidos débiles y medios (Tabla 3) y sitios ácidos de Brönted de carácter débil. Este tipo de sitios pueden promover selectivamente las reacciones de isomerización estructural y del doble enlace. Esta última permite la formación de olefinas internas inhibiendo la HIDO debido a que las olefinas internas son termodinámicamente más estables que las externas, por lo cual son menos reactivas a la HIDO. Por otro lado, la isomerización estructural promueve la formación de isoolefinas que luego son convertidas en isoparafinas y que tienen un número de octano mucho mayor que el de las n-parafinas. Por ejemplo, el hexano tiene un índice de octano (IAD) de 24.8, mientras el 2,2-dimetilbutano tiene un IAD de 94.

Ejemplo 6

Con relación a los catalizadores del ejemplo 1, se escogió un catalizador CoMo (0,5)/NaASA al cual se le realizó una serie de pruebas de reactividad cambiando el alimento (nafta de FCC). Se usaron las mismas condiciones de reacción usadas en el ejemplo 3. Se utilizaron tres cargas diferentes cuya identificación y propiedades se exhiben en las Tablas 5 y 6. Las principales diferencias en los alimentos se observan en la concentración de olefinas totales y de azufre total. En cuanto a los tipos de olefinas y de compuestos azufrados no parece haber diferencias significativas. El contenido de olefinas tiene el siguiente orden entre los alimentos usados: $A > B > C$. Por su parte la concentración de azufre total presenta el siguiente orden $B > C > A$. Coincide que el alimento con menor concentración de azufre (alimento A) es el que presenta una mayor concentración de olefinas. Se observa en la Figura 5 que el alimento A presenta el $\%C_{HDS}$ más bajo, mientras que el alimento C muestra el más alto. Tal vez lo que hace al alimento A el más refractario es que presenta el menor contenido de azufre y el mayor contenido de olefinas, tal como se mencionó arriba. Es conocida en la literatura abierta que las olefinas inhiben la HDS, por lo tanto a mayor contenido de olefinas menor $\%C_{HDS}$ como se observa en la figura 5 y la tabla 6.

La pérdida del IAD tiende a disminuir cuando se cambia del alimento A al alimento C. Este comportamiento posiblemente se deba a que la clase de iso-olefinas presentes en el alimento C se estén saturando para formar iso-parafinas las cuales como ya se mencionó pueden contribuir a mantener el IAD. Por otro lado como la concentración de olefinas en el alimento es mayor, a una misma conversión la reducción en estas será mayor y especialmente cuando se trata de n-olefinas la reducción en el número de octano es importante. Sin embargo, la diferencia en la pérdida del IAD entre las reacciones con los diferentes alimentos es solo de 1 unidad. Lo que indica que los catalizadores de CoMo soportados en ASA modificada con Na tienen un muy buen comportamiento incluso con alimentos extremadamente refractarios.

Tabla 5. Características del alimento (nafta de FCC).

Propiedades	Alimento A	Alimento B	Alimento C
RON	89	89	92

22
21

MON	79	80	81
IAD [(MON+RON)/2]	84	84	87
Densidad (g/ml)	0,80	0,81	0,81
API	46,1	43,0	43,0

Tabla 6. Composición del alimento (nafta de FCC).

Compuesto	Alimento A	Alimento B	Alimento C
n-Parafinas (% peso)	4.2	3.6	3.3
Iso-Parafinas (% peso)	18.8	17.9	18.1
Aromáticos (% peso)	40.6	47.5	44.6
Naftenos (% peso)	13.4	11.5	12.8
Olefinas Totales (% peso)	21.1	17.2	14.7
n-Olefinas ((% sobre el total))	20	21	24
Iso-Olefinas (% sobre el total)	49	51	52
Nafteno-Olefinas (% sobre el total)	24	23	23
Di-Olefinas (% sobre el total)	6	5	1
Azufre total (ppm)	822	1529	1382
Sulfuros (% sobre el S total)	12	31	10
Mercaptanos (% sobre el S total)	0	1	1
Tiofenos (% sobre el S total)	67	52	67
Benzotiofenos (% sobre el S total)	18	14	17



Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

Superintendencia de Industria y Comercio



Radicado: NC2017/0007866 Folios :39
Dependencia:2020 Fecha:2017-08-02 16:04:08
Tipo aplicación:Solicitud de Patente

Superintendencia de Industria y Comercio



Radicado: NC2017/0007866 Folios :39
Dependencia:2020 Fecha:2017-08-02 16:3:54
Tipo aplicación:Solicitud de Patente

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO Catalizadores para hidrotatamiento de
Nafta y Métodos de fabricación de los mismos.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE Ecopetrol S.A.
Universidad Industrial de Santander

DOMICILIO Piedecuesta - Km 7 vía a Piedecuesta - Santander
Carrera 27 calle 9 - Ciudad Universitaria -
Bucaramanga.

74. APODERADO Ilba Lucía González Zabala

22. BOGOTÁ, D. C., Agosto 2 de 2017.

NC2017/0007866



DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD DE PATENTE - NACIONAL

1	TIPO DE SOLICITUD		☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2	TÍTULO DE LA INVENCION (200 caracteres o espacios máximos)			
CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE LOS MISMOS				
3	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)			
4	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE		IDENTIFICACIÓN
ECOPETROL S.A.				NIT – 899999068-1
				TIPO 4
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
DIRECCIÓN:		Km 7 vía a Piedecuesta		No. TELÉFONO: 2344000
CIUDAD		Piedecuesta.		CORREO ELECTRÓNICO
DEPARTAMENTO/ESTADO		Santander		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Colombiana
PAÍS DE RESIDENCIA		Colombia		
6	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS		NOMBRES		NACIONALIDAD
1. PEREZ MARTINEZ		1. David de Jesus		COLOMBIANA
2. GIRALDO DUARTE		2. Sonia Azucena		COLOMBIANA
3. BECERRA VERGARA		3. Eduar Antonio		COLOMBIANA
4. RAMÍREZ GARCÍA		4. Mayra Patricia		COLOMBIANA
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO :				
7	DATOS INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO		CIUDAD
1. COLOMBIA		1. SANTANDER		1. Bucaramanga
2. COLOMBIA		2. SANTANDER		2. Bucaramanga
3. COLOMBIA		3. SANTANDER		3. Bucaramanga
4. COLOMBIA		4. SANTANDER		4. Bucaramanga
				DIRECCIÓN
				Km 7 vía a Piedecuesta
				Carrera 27 calle 9 Ciudad Universitaria
				Carrera 27 calle 9 Ciudad Universitaria
				Carrera 27 calle 9 Ciudad Universitaria

OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en hoja de información complementaria.			
8	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN	
GONZALEZ ZABALA	ILBA LUCIA	C.C. 63.310.825 T.P. 67499 del de Bucaramanga C. S. de la J.	
DIRECCIÓN	Km. 7 vía a Piedecuesta - Santander	No. TELÉFONO	2344000 – ext. 47515
CIUDAD	PIEDRECUESTA	CORREO ELECTRÓNICO	ilba.gonzalez@ecopetrol.com.co
PAÍS	COLOMBIA	No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
9	DECLARACION(ES) DE PRIORIDAD ☐ SI ☒ NO		
	(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
1.			
2.			
3.			
10	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.			
11	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.			
12	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			

13	PARA PUBLICAR A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN O DE LA PRIORIDAD INVOCADA:														
Si es Patente de Invención		Si es Patente de Modelo de Utilidad													
☐ 6 meses ☐ 12 meses ☒ 18 meses Otro Cual: Inmediato		☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ Otro Cual:													
14	RESUMEN														
La presente solicitud se encuentra relacionada con catalizadores para la remoción selectiva de azufre (HDS) de naftas de FCC, que al mismo tiempo permiten evitar la disminución de la calidad de la gasolina producida, específicamente del índice antidetonante (IAD). Los catalizadores sintetizados contienen un soporte de alúmina y/o aluminosilicato amorfo (ASA), ambos dopados con Na; óxidos de molibdeno y óxidos de cobalto. Igualmente, la presente invención se encuentra relacionada con el método de elaboración de los catalizadores, el cual comprende: a) obtener los soportes; b) Dopar los soportes con un metal del grupo IA de la tabla periódica; c) impregnar los soportes con sales de molibdeno y cobalto; d) secar los soportes impregnados utilizando un flujo de aire seco; e) calcinar los soportes impregnados; y f) activar los catalizadores <i>in situ</i>.															
15	FIGURA CARACTERISTICA														
<table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse;"> <caption>Data for FIGURA 1</caption> <thead> <tr> <th>Catalizador</th> <th>% Conversión Azufre Total</th> <th>Pérdida IAD</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CoMo(0,3)/A</td> <td>81</td> <td>4.8</td> </tr> <tr> <td>CoMo(0,3)/NaA</td> <td>95</td> <td>5.2</td> </tr> <tr> <td>CoMo(0,3)NaASA</td> <td>95</td> <td>2.7</td> </tr> </tbody> </table>				Catalizador	% Conversión Azufre Total	Pérdida IAD	CoMo(0,3)/A	81	4.8	CoMo(0,3)/NaA	95	5.2	CoMo(0,3)NaASA	95	2.7
Catalizador	% Conversión Azufre Total	Pérdida IAD													
CoMo(0,3)/A	81	4.8													
CoMo(0,3)/NaA	95	5.2													
CoMo(0,3)NaASA	95	2.7													
FIGURA 1.															
16	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha												
17	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>														


 ILBA LUCIA GONZALEZ ZABALA

18 DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD

Documentación Técnica

1. X Descripción N° de folios:
2. X Reivindicaciones N° Reivindicaciones:
3. X Dibujos y/o figuras N° folios:
4. X Resumen.
5. [Documento de Prioridad.
6. [Traducción del documento de prioridad.
7. [Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.
8. [Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en fma digital si fuera el caso.
9. [Arte final 12 x 12.
10. [Anexo formato digital.

Documentación Jurídica

11. X Poderes, si fuera el caso.
12. X Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.
13. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, si fuera el caso.
14. ☐ Copia de la licencia o autorización de conocimientos tradicionales, o Certificado o número de registro, si fuera el caso.
15. Reducción de tasas
 - Micro, pequeñas o medianas empresas**
 - ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.
 - ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.
 - Universidades públicas o privadas**
 - ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación
 - Entidades sin ánimo de lucro**
 - ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.
 - ☐ Hoja de información complementaria.
 - ☐ Otros, especificar
16. ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
18. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

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. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER			890.201.213	NIT
3.				
4.				
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
2. Colombia		SANTANDER	Bucaramanga	Carrera 27 calle 9 ciudad Universitaria
3.				
4.				
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
2.				Colombiana
3.				
4.				
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE	NACIONALIDAD	
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				
11.				
12.				
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				
11.				
12.				
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			

PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA (AAAA/MM/DD)
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			
9.			
10.			

CÓMO DILIGENCIAR EL PETITORIO

1. TIPO DE SOLICITUD

Marcar en la casilla correspondiente si se trata de una solicitud de Patente de Invención o de Patente de Modelo de Utilidad. Únicamente se acepta una opción por cada solicitud.

2. TÍTULO DE LA INVENCION

Defina en forma breve y precisa el nombre técnico de la invención que deberá ser congruente con las reivindicaciones y la descripción. El título no debe referirse a marcas ni nombres comerciales. **Máximo 200 caracteres.**

3. CIP (Clasificación Internacional de Patentes)

Este espacio se deja en blanco para ser llenado por la entidad.

4. SOLICITANTE (S)

Si existieran más solicitantes, utilícese las hojas de información complementaria.

- Apellidos o Razón Social.

En el caso de ser el solicitante una persona natural, indíquese los dos apellidos.

En el caso de ser el solicitante una persona jurídica indíquese la razón social completa de ésta.

- Nombre.

Llénese únicamente para personas naturales.

- Identificación.

Solo para solicitantes nacionales: Las personas naturales indicarán su C.C. (cédula de ciudadanía) y las personas jurídicas indicarán el NIT (Número de Identificación Tributaria).

- Tipo de solicitante.

Las personas jurídicas habrán de contestar con un dígito: [1] Microempresa: menos de 10 trabajadores, activos totales inferiores a 501 salarios mínimos legales vigentes. [2] Pequeña empresa. Entre 11 y 50 trabajadores, activos totales mayores a 501 y menores a 5.001 salarios mínimos mensuales vigentes. [3] Mediana empresa: personal entre 51 y 200 trabajadores, activos totales entre 5.001 y 15.000 salarios mínimos mensuales legales vigentes. [4] La empresa no es PYME. Si la persona jurídica no es empresa, indicar [5] Institución educativa (universidad, colegio, instituto, etc.). [6] Centro de investigación. [7] Si es persona natural.

5. DATOS DEL SOLICITANTE

Los datos indicados en esta sección, servirán para las posibles comunicaciones que la SIC realice, en caso de que la tramitación no se haga por intermedio de un representante o apoderado.

- Dirección, ciudad, departamento/estado/provincia y país de residencia.

Indíquese los datos completos de localización. Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI). En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

- Nacionalidad.

Indíquese la nacionalidad del solicitante. En caso de ser una persona jurídica, indíquese el lugar de constitución.

Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI).

En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

e-mail: Indicar claramente el correo electrónico con el fin de establecer comunicación.

6. INVENTOR(ES) Indicar Apellidos, nombre y nacionalidad del inventor o inventores (deben ser personas naturales) en las casillas correspondientes. En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

7. DATOS DE LOS INVENTORES

- Dirección, ciudad, departamento/estado/provincia y país de residencia.

Indicar los datos completos de localización. Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI).

8. REPRESENTANTE O APODERADO

Si la solicitud la presenta una persona natural sin apoderado, no debe diligenciarse esta sección.

Si la solicitud la presenta una persona jurídica sin apoderado, debe diligenciarse esta sección indicando el nombre del representante legal.

9. DECLARACIÓN(ES) DE PRIORIDAD

Si el solicitante ha presentado inicialmente una solicitud de patente en otro país para la misma invención, puede reclamar o reivindicar prioridad de esa solicitud, siempre y cuando la presentación en Colombia se haga dentro del año siguiente a la primera presentación.

- País de origen.

Indique el país donde se presentó por primera vez la solicitud.

Puede utilizar abreviatura del país (código de País según norma ST. 3 de OMPI).

- Número.

Indique el número asignado a la solicitud en el país del que se reivindica prioridad.

- Fecha (AAAA/MM/DD).

Indique la fecha de solicitud en el país del que se reivindica prioridad.

En caso de ser necesario, por falta de espacio, utilice las hojas de información complementarias.

10. DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS

Marcar "SI" cuando la invención fue desarrollada a partir de recursos genéticos o recursos biológicos de los que cualesquiera de los países miembros de la Comunidad Andina (Bolivia, Colombia, Ecuador y Perú) es país de origen y anexar el contrato de acceso emitido por la Autoridad Nacional Competente (Ministerio del Medio Ambiente para Colombia)

11. DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES

Si la invención fue desarrollada usando conocimiento tradicional asociado a recursos genéticos o recursos biológicos de comunidades indígenas, afro descendientes o locales de países miembros de la Comunidad Andina, debe anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional emitido por la comunidad.

12. REDUCCION DE TASAS

Consultar la resolución de tarifas vigente, de ser el caso, anexar soporte.

13. FECHA DE PUBLICACIÓN DE LA SOLICITUD

Indique el tiempo en el que se desea que se publique la solicitud, teniendo en cuenta el tipo de solicitud presentada. Si selecciona la casilla "otro" indicar el tiempo en el cual quiere que se publique la solicitud. Si no se selecciona ninguna, la SIC la publicará 18 meses después de la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud para las patentes de invención y 12 meses para las patentes de modelo de utilidad.

14. RESUMEN

Consistirá en una síntesis de la divulgación técnica contenida en la solicitud de patente, redactado en forma clara, tan conciso como la divulgación lo permita, preferentemente de 50 a 150 palabras, de tal manera que pueda servir de instrumento eficaz de consulta a los fines de búsqueda en la técnica concreta, no tendrá efecto alguno para interpretar el alcance de la protección conferida por la patente.

15. FIGURA CARACTERISTICA. Cuando fuese necesario

16. COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO

Indique el número y fecha del recibo de pago de la tasa establecida o del pago electrónico. El comprobante de pago deberá anexarse.

17. FIRMA

Escribir el nombre completo y la firma de la persona que solicita la concesión de la patente.

Si se actúa a través de abogado la firma deberá ser la del apoderado; si actúa directamente una persona jurídica la firma deberá ser la del representante legal y si actúa directamente una persona natural ésta deberá firmar la solicitud.

18. DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD

La documentación de la solicitud deberá presentarse en el orden que viene la relación de documentos, primero la documentación técnica y luego la documentación jurídica.

Señale en las casillas correspondientes a los documentos que acompañarán la solicitud e indíquese los números de folios y el número de reivindicaciones que correspondan.

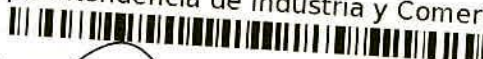
OTROS : LISTADO SE SECUENCIAS

Si la solicitud se presenta a través de apoderado, debe diligenciarse esta sección indicando el nombre del abogado que adelantará la actuación administrativa. Deberá anexarse el poder.
Número de Radicación / Protocolo: En caso de haber presentado poder general y tiene un número asignado este debe citarse.

Si la solicitud contiene listado de secuencias aminoácidos y/o secuencias nucleótidos, estas deben suministrarse también en formato digital CD o DVD con listado de secuencias en archivo de texto alfanumérico (.txt)



Superintendencia de Industria y Comercio



Radicado: NC2017/0007866 Folios: 39
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-08-02 16:3:54
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☒	Indicación que se solicita una patente:
☒	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☒	Descripción de la invención
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

Superintendencia de Industria y Comercio



Radicado: NC2017/0007866 Folios: 39
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-08-02 16:04:08
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

PI02-F08 (2009-11-18)

39

34
34

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA



SEDE VIRTUAL

CÓDIGO DE VERIFICACIÓN: 94VaQKGRQP2

2 DE JUNIO DE 2017

HORA: 09:01:37

R053435782

PAGINA: 1

LA MATRICULA MERCANTIL PROPORCIONA SEGURIDAD Y CONFIANZA EN LOS NEGOCIOS.

ESTE CERTIFICADO FUE GENERADO ELECTRONICAMENTE Y CUENTA CON UN CODIGO DE VERIFICACION QUE LE PERMITE SER VALIDADO SOLO UNA VEZ, INGRESANDO A WWW.CCB.ORG.CO

RECUERDE QUE ESTE CERTIFICADO LO PUEDE ADQUIRIR DESDE SU CASA U OFICINA DE FORMA FACIL, RAPIDA Y SEGURA EN WWW.CCB.ORG.CO

PARA SU SEGURIDAD DEBE VERIFICAR LA VALIDEZ Y AUTENTICIDAD DE ESTE CERTIFICADO SIN COSTO ALGUNO DE FORMA FÁCIL, RÁPIDA Y SEGURA EN WWW.CCB.ORG.CO/CERTIFICADOSELECTRONICOS/

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS.

LA CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA, CON FUNDAMENTO EN LAS MATRICULAS E INSCRIPCIONES DEL REGISTRO MERCANTIL

CERTIFICA:

NOMBRE : ECOPETROL S A

N.I.T. : 899999068-1, REGIMEN COMUN

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

MATRICULA NO: 01291197 DEL 18 DE JULIO DE 2003

CERTIFICA:

RENOVACION DE LA MATRICULA :29 DE MARZO DE 2017

ULTIMO AÑO RENOVADO : 2017

ACTIVO TOTAL : 101,537,544,000,000

TAMAÑO EMPRESA : GRANDE

CERTIFICA:

DIRECCION DE NOTIFICACION JUDICIAL : CRA . 13 N.36 - 24 PISO 12

MUNICIPIO : BOGOTA D.C.



33

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA



SEDE VIRTUAL

CÓDIGO DE VERIFICACIÓN: 94VaQKGRQP2

2 DE JUNIO DE 2017 HORA: 09:01:37

R053435782

PAGINA: 2

* * * * *

EMAIL DE NOTIFICACION JUDICIAL :
notificacionesjudicialesecopetrol@ecopetrol.com.co
DIRECCION COMERCIAL : CRA . 13 N.36 - 24 PISO 12
MUNICIPIO : BOGOTA D.C.
EMAIL COMERCIAL : participacion.ciudadana@ecopetrol.com.co

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE MEDIANTE ESCRITURA PUBLICA NUMERO 0002931 DEL 07 DE JULIO DE 2003 DE LA NOTARIA 02 DE BOGOTA D. C. Y DECRETO 1760 DEL 26 DE JUNIO 2003 DEL MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA, SE ESCINDE MODIFICANDO SU ESTRUCTURA ORGANICA, LA EMPRESA COLOMBIANA DE PETROLEOS ECOPETROL, EMPRESA INDUSTRIAL Y COMERCIAL DEL ESTADO DEL ORDEN NACIONAL CREADA POR AUTORIZACION DE LA LEY 165 DE 1948, MEDIANTE EL DECRETO 0030 DE 1951 LA CUAL QUEDA ORGANIZADA COMO SOCIEDAD PUBLICA POR ACCIONES, VINCULADA AL MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA Y QUE EN ADELANTE SE DENOMINARA: "ECOPETROL S.A."

CERTIFICA

QUE MEDIANTE ESCRITURA PUBLICA NUMERO 5314 DEL 14 DE DICIEMBRE DE 2007 DE LA NOTARIA SEGUNDA DE BOGOTA, INSCRITA BAJO EL REGISTRO 1179835 DEL LIBRO IX, SE INFORMA QUE ECOPETROL ES UNA SOCIEDAD DE ECONOMIA MIXTA, DE CARACTER COMERCIAL, ORGANIZADA BAJO LA FORMA DE SOCIEDAD ANONIMA, DEL ORDEN NACIONAL, VINCULADA AL MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA, CON DOMICILIO EN LA CIUDAD DE BOGOTA, DE CONFORMIDAD CON LA LEY 1118 DE 2006.

CERTIFICA:

REFORMAS:

DOCUMENTO NO.	FECHA	ORIGEN	FECHA	NO. INSC.
0002931	2003/07/07	NOTARIA 2	2003/07/18	00889380
0005310	2003/11/19	NOTARIA 2	2003/11/28	00908564
0002407	2004/06/08	NOTARIA 2	2004/06/25	00940567
0004832	2005/10/31	NOTARIA 2	2006/01/27	01035249
0004302	2006/09/26	NOTARIA 2	2006/09/29	01082039
0005139	2006/11/16	NOTARIA 2	2006/11/30	01093315
0001525	2007/04/27	NOTARIA 2	2007/05/07	01128652
0002046	2007/05/30	NOTARIA 2	2007/06/07	01136783

35
35

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA



SEDE VIRTUAL

CÓDIGO DE VERIFICACIÓN: 94VaQKGRQP2

2 DE JUNIO DE 2017 HORA: 09:01:37

R053435782

PAGINA: 41

* * * * *
ADMINISTRATIVO, JUDICIAL, CORPORATIVO, AMBIENTAL Y ANTE PARTICULARES, CON ATRIBUCIONES EXPRESAS PARA: I) SOLICITAR Y ADELANTAR ANTE LAS AUTORIDADES COMPETENTES EN COLOMBIA Y EN LOS DEMAS PAISES QUE SE REQUIERA, LOS PROCEDIMIENTOS Y TRAMITES DE REGISTRO DE PROPIEDAD INTELECTUAL A FAVOR DE ECOPETROL S.A., OTORGAR Y REVOCAR PODERES ESPECIALES A TERCEROS PARA LA GESTION DE DICHOS PROCEDIMIENTOS Y TRAMITES. II) REPRESENTAR A ECOPETROL S.A. ANTE LAS DISTINTAS ENTIDADES NACIONALES E INTERNACIONALES DE APOYO O IMPULSO A ACTIVIDADES DE CIENCIA, TECNOLOGIA O INNOVACION EN ESPECIAL PARA ACTUAR EN NOMBRE Y REPRESENTACION DE ECOPETROL EN TODOS LOS ACTOS QUE SE REQUIERAN EN DESARROLLO DE PROCESOS Y/O CONVOCATORIAS PUBLICAS Y/O PRIVADAS RELACIONADAS CON DICHOS TEMAS, PARA OBTENER RECURSOS FINANCIEROS Y/O EN ESPECIE. III) NOTIFICARSE, CONCILIAR, TRANSIGIR, RECIBIR, DESISTIR Y, EN GENERAL REALIZAR TODO ACTO O DILIGENCIA DE CARACTER ADMINISTRATIVO, PROCESAL O EXTRAPROCESAL, QUE SE ESTIME PERTINENTE PARA ATENDER LOS INTERESES O LA DEFENSA DE ECOPETROL SA., EN EL EJERCICIO DE LA REPRESENTACION QUE SE LE CONFIERE. EL PRESENTE PODER ESTARA VIGENTE DURANTE EL TIEMPO QUE **ILBA LUCIA GONZALEZ ZABALA** SE DESEMPEÑE COMO FUNCIONARA DE DEL CENTRO DE INNOVACION Y TECNOLOGIA ICP DE ECOPETROL S.A. Y TERMINARA CUANDO OCURRA ALGUN HECHO DE AQUELLOS A LOS QUE LA LEY LE OTORGA EL EFECTO DE PONERLE FIN.

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 3423 DE LA NOTARIA 7 DE BOGOTA D.C., DEL 30 DE SEPTIEMBRE DE 2016, INSCRITA EL 20 DE OCTUBRE DE 2016, BAJO EL NO. 00035856 DEL LIBRO V, COMPARECIO JUAN CARLOS ECHEVERRY GARZON, IDENTIFICADO CON LA CEDULA DE CIUDADANIA NO. 19.489.358 EXPEDIDA EN LA CIUDAD DE BOGOTA, ACTUANDO EN CALIDAD DE REPRESENTANTE LEGAL DE ECOPETROL S.A., POR MEDIO DE LA PRESENTE ESCRITURA PUBLICA CONFIERE PODER GENERAL, AMPLIO Y SUFICIENTE, A MONICA JIMENEZ GONZALEZ, IDENTIFICADA CON CEDULA DE CIUDADANIA NO. 52.411.766, EN SU CARACTER DE SECRETARIA GENERAL DE ECOPETROL S.A. PARA QUE, DENTRO DEL MARCO DE LAS DISPOSICIONES LEGALES, REGLAMENTARIAS Y ESTATUTARIAS APLICABLES A ECOPETROL S.A., REPRESENTA A ESTA ENTIDAD, EN TODOS LOS ASUNTOS DE COMPETENCIA DE LA SECRETARIA GENERAL, EN EL TERRITORIO NACIONAL Y EN

34



LA SECRETARIA GENERAL DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

CERTIFICA:

Que la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER es un ente universitario autónomo, de servicio público cultural, con régimen especial, vinculado al Ministerio de Educación Nacional y organizado como ente universitario autónomo de carácter académico, del orden departamental, esto es un Organismo con Personería Jurídica, autonomía académica, administrativa y financiera con patrimonio independiente, adscrito a la Gobernación del Departamento de Santander, creado por las Ordenanzas número 41 de 1940 y 83 de 1944.

Que por Decreto 583 de marzo 25 de 1947 se reglamentó el funcionamiento de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

Que por Resolución número 25 del 23 de febrero de 1949 el Ministerio de Justicia, por intermedio del Departamento Jurídico, concedió Personería Jurídica a esta Universidad.

Que el NIT que identifica a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER es el 890.201.213.4.

Que la Representación Legal de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER la ejerce el RECTOR.

Que el doctor HERNÁN PORRAS DÍAZ, identificado con cédula de ciudadanía número 13.843.619 de Bucaramanga, ejerce en la actualidad el cargo de RECTOR de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

La presente constancia se expide en Bucaramanga, 20 JUN 2018

Sofía Pinzón Durán
SOFÍA PINZÓN DURÁN
Secretaria General

Ciudad Universitaria, Carrera 27 - Calle 8
Apartado Aéreo 678 PBX: (7) 6344000
Bucaramanga, Colombia www.uis.edu.co



LA SECRETARIA GENERAL DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

CERTIFICA:

Que la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER es un ente universitario autónomo, de servicio público cultural, con régimen especial, vinculado al Ministerio de Educación Nacional y organizado como ente universitario autónomo de carácter académico, del orden departamental, esto es un Organismo con Personería Jurídica, autonomía académica, administrativa y financiera con patrimonio independiente, adscrito a la Gobernación del Departamento de Santander, creado por las Ordenanzas número 41 de 1940 y 83 de 1944.

Que por Decreto 583 de marzo 25 de 1947 se reglamentó el funcionamiento de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

Que por Resolución número 25 del 23 de febrero de 1949 el Ministerio de Justicia, por intermedio del Departamento Jurídico, concedió Personería Jurídica a esta Universidad.

Que el NIT que identifica a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER es el 890.201.213.4.

Que la Representación Legal de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER la ejerce el RECTOR.

Que el doctor ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA, identificado con cédula de ciudadanía número 13.817.869 de Bucaramanga, ejerce en la actualidad el cargo de RECTOR de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.

La presente constancia se expide en Bucaramanga, 11 DIC. 2015


ADRIANA CASTILLO PICO