Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organizacion CSA Ltda

INVENTARIO

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.** 00-48024.

54. **TITULO** Aminas Novedosas Utiles Para Inhibir La Formación de Hidratos de Gas. (Nuevo titulo folio 121)

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** C07C 217/02

71. **SOLICITANTE** Goldschmidt Chemical Company

DOMICILIO Virginia - Delaware - E.U.A.

74. **APODERADO** Carlos R. Olarte

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.** 27-06-00

202099

(FORMA P 10)

Vor SOLICITUD DIVISIONAL

ndustria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION DIVISIONAL

DATOS DEL SOLICITANTE Ver Solicitud Divisional

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social: GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY

No. de Identificación:

Representante Legal (Persona Jurídica):

País de Domicilio: Estados Unidos de América.

Departamento o Estado: VIRGINIA, ESTADO DE DELAWARE

Dirección:

Ciudad: Teléfono:

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre: CARLOS R. OLARTE

Dirección: CALLE 35 No. 7-25 Piso 4

Ciudad: SANTAFE DE BOGOTÁ Teléfono: 285-14-00/570-0010

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es): CHARLES R. MILBURN, GARY M. SITZ.

Identificación:

Dirección:

Ciudad: Teléfono:

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención: AMINAS NOVEDOSAS ÚTILES PARA INHIBIR LA FORMACION DE HIDRATOS DE GAS.

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☒

(33) País	(32) Fecha	(31) No. Solicitud
US	Junio 24, 1999	60/140,893

Para Publicar a los ☒ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 217/02.

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☐
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☐
Recibo de la tasa respectiva	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras de la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud	☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☐
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cms	☐
Otros Documentos	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE CARLOS R. OLARTE CC. 79.782.747 de Bogotá T.P.No. 74.295

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

NIT : [illegible]

RECIBO OFICIAL DE PAGO : [illegible]
FECHA : [illegible]

[illegible]

CONSIGNANTE | TIPO PAGO | BANCO | SUCURSAL | CUENTA | No. PAGO | [illegible]

ALVARO CORREA ORDUZ | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 200073 | [illegible]

[illegible]

CANT | CONCEPTO | VALORES | TOTAL DEPOSITO

1 | CAMARA CAL SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE CAL DE INSCRIP DE M | $11.000.00
TOTAL : | $ 11.000.00

SON: ONCE MIL PESOS M/CTE

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

AMINAS NOVEDOSAS ÚTILES PARA INHIBIR LA FORMACION DE HIDRATOS DE GAS

El presente invento se relaciona con un método para modificar la conducta de hidratos de gas para inhibir el taponamiento de los conductos mediante el uso de una nueva amina la cual incluye al menos un enlace de éter.

Los hidratos de gas son clatratos (compuestos de inclusión) de gases en un retículo que consta de moléculas de agua. Los hidrocarburos de bajo punto bullición, tales como metano, etano, propano, butano e isobutano, están presentes en el gas natural y también en el petróleo crudo. Como también el agua puede estar presente en cantidades variables en el gas natural y el petróleo crudo, la mezcla de gas de bajo punto de bullición, bajo condiciones de presión elevada y temperatura reducida, tiende a formar cristales de hidratos de gas. La temperatura máxima a la cual los hidratos de gas pueden formarse fuertemente depende de la presión del sistema. Por ejemplo, el etano a una presión de aproximadamente 1 Mpa puede formar hidratos solamente a temperaturas por debajo de 4°C, mientras a una presión de

3Mpa los hidratos estables pueden estar presentes a temperaturas tan altas como 14°C. Con respecto a esta fuerte dependencia del punto de fusión de los hidratos sobre la presión, los hidratos difieren marcadamente del hielo.

Como lo describieron M. Von Stackelberg y H.R. Muller (Z. Electrochem, 1954 5825), los hidratos de metano y etano forman retículos cúbicos que tienen una constante reticular de 1.2 nm (ver, por ejemplo, estructura de hidratos I). La constante reticular de los hidratos gas cúbicos de propano y butano es 1.73 nm (Ver, por ejemplo, estructura de hidratos II). Sin embargo, la presencia de cantidades aún pequeñas de propano en una mezcla de hidrocarburos de bajo punto de bullición resultará en la formación de hidratos de gas con la estructura de hidratos II (J. H. Van der Waals y J.C. Platteeuw, Adv, Chem, Phys, 2 1959 1).

Se ha sabido durante mucho tiempo que los cristales de hidratos de gas, cuando se dejan formar y desarrollar al interior de un conducto tal como una tubería, tienden a bloquear y aún a dañar el conducto. Para prevenir tal bloqueo, las siguientes medidas termodinámicas son posibles en principio: remover agua libre, mantener la temperatura

elevada y/o presiones reducidas, o agregar depresivos del punto de fusión (anticongelante). En la práctica, la ultima medida mencionada, es decir, la adición de anticongelantes, es la más aplicada. Sin embargo, los anticongelantes, tales como los glicoles y alcoholes inferiores, tienen que ser agregados en cantidades substanciales (varias décimas de un porcentaje por peso del agua presente) para se efectivos. Una desventaja adicional de tales cantidades altas es que la recuperación de los anticongelantes usualmente es requerida durante el procesamiento subsecuente de las mezclas. Además, en dosis prácticas, los anticongelantes pueden solamente reducir la cinetica de la formación de hidratos y, si ocurre una interrupción extendida en el flujo, se pueden seguir formando hidratos dañinos.

Una alternativa atractiva a las medidas anti-hidratos descritas anteriormente, particularmente los anticongelantes, es utilizar inhibidores anti-aglomeración los cuales pueden modificar el cristal de hidrato. Esta modificación del cristal no evita la formación de hidratos de gas. En cambio, los inhibidores de anti-glomeración permiten que se formen pequeñas partículas de hidratos las cuales pueden fluir con el petróleo o gas.

Plantas y animales tales como insectos y peces de agua fría, son conocidos por protegerse así mismos de la congelación, tanto mediante anticongelantes tales como glicoles como mediante péptidos y glicopéptidos especiales (denominados Proteínas Anticongelantes, PAC's y Glicoproteinas Anticongelantes, GPAC's) los cuales interfieren con el desarrollo de cristales de hielo (A.L. de Vrias. Comp. Diochem. Physiol, 73 1982 627). Se ha dicho que tales péptidos y glicopéptidos de peces de agua fría son efectivos para interferir con el desarrollo de cristales de hidratos de gas. Sin embargo, su producción y uso para este propósito son considerados no económicos (costosos).

En la Solicitud de Patente PCT EP93/01519, se divulga el uso de polímeros y copolimeros de N-vinil-2-pirrolidona para inhibir la formación, desarrollo y/o aglomeración de cristales de hidratos de gas.

La Patente U.S. No. 5.460.726 revela que ciertos compuestos alquilados de amonio, fosfonio y sulfonio son efectivos para interferir con el desarrollo de cristales de hidratos de gas y son útiles para inhibir el taponamiento mediante hidratos

de gas de los conductos que contienen hidrocarburos de bajo punto de bullición y agua. Los compuestos tienen la formula:

$$(R^3 - X(R^1) - R^2)\ Y^-$$

en donde R^1, R^2, y R^3 son independientemente seleccionados del grupo que consta de grupos alquilo normales y ramificados que contienen al menos 4 átomos de carbono; X es S, $N-R^4$, ó $P-R^4$ donde R^4 ó $P-R^4$ es hidrogeno o un substituyente orgánico el cual puede contener uno o más heteroátomos tales como O y pueden ser en particular alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo, o glicol teniendo de 1 a 20 átomos de carbono; y Y- es un anión. Los compuestos preferidos de amonio son aquellos compuestos en los cuales R^1 es alquilo ó alquenilo conteniendo de 8 a 20 átomos de carbono.

La Patente U.S. No. 5.460.728 revela además que compuestos en donde R^4 contiene más de 12 átomos de carbono pueden suministrar propiedades adicionales, además de las propiedades inherentes de inhibición de desarrollo de cristales de hidratos, tales como las propiedades tensoactivas que ayudan a emulsificar las fases acuosas y de

hidrocarburos (como emulsiones de agua en aceite ó aceite en agua), mediante lo cual se mantiene la concentración de agua disponible para la formación de hidratos en la parte estrecha de la pared del conducto. Las propiedades tensoactivas también ayudan a hacer lo siguiente:

- Concentrar el compuesto preferido cerca de las interfases agua-hidrocarburo, donde la formación de hidratos es más pronunciada, elevando así la concentración local de iones hasta el nivel depresivo de punto de congelación.

- Modificar la estructura del agua cerca de la interfase hidrocarburo-agua de forma tal que se impide la formación de cristales de hidratos.

- Impedir acceso adicional de las moléculas de agua al cristal de hidrato después de la adhesión del compuesto a los cristales de hidratos.

- Evitar aglomeración de cristales de hidratos haciendo su superficie hidrofóbica.

- Adherir el compuesto a la pared del conducto, mediante lo cual se evita la adhesión de hidratos a la misma.

- La cantidad de los compuestos preferidos a ser utilizados en el proceso según la Patente U.S. No. 5.460.728 está generalmente entre 0.05 y 5% por peso, preferiblemente entre 0.1 y 0.5% por peso, con base en la cantidad de agua en la mezcla que contiene hidrocarburos.

La patente U.S. No. 5.879.561 revela un método para inhibir el taponamiento de un conducto que contiene una mezcla fluida de hidrocarburos teniendo de 1 a 8 átomos de carbono y agua. Este método incluye la adición de un inhibidor de formación de hidratos con la formula:

Formula

En donde dos R_1-R_4 son independientemente alquilos normales ó ramificados que tienen 4 ó 5 átomos de carbono; dos de las fracciones R_1-R_4 son fracciones independientemente orgánicas que tienen al menos 8 átomos de carbono y pueden contener fracciones de éster para mejorar la biodegradabilidad; A representa un nitrógeno o un átomo fosforoso; y Y es un anión.

Mientras los compuestos del estado de la técnica anterior pueden ser satisfactorios en alguna medida, hay aún una necesidad por compuestos que sean más hidrofílicos, suministrando así mejor solubilidad en agua y mejor dispersibilidad en soluciones anticongelantes y que sean líquidos a bajas temperaturas suministrando así un mayor grado de desempeño mientras se requieren cantidades reducidas del compuesto activo. Además, hay aún una necesidad por compuestos mejorados que inhiban el taponamiento de conductos a bajas temperaturas, ó presiones mayores, durante largos periodos de tiempo, que los compuestos existentes empleados en el estado de la técnica anterior. Por lo tanto, es un objetivo del presente invento suministrar los compuestos mejorados para inhibir la formación de hidratos en corrientes que contienen al menos algunos hidrocarburos ligeros y agua. Es un objetivo adicional del presente invento suministrar tal método en donde no se requiere una alta concentración de aditivo.

Una realización aún adicional del presente invento es suministrar compuestos mejorados que no interfieran con la desemulsificación del petróleo cuando la presión del sistema ha sido liberada.

Un aspecto del presente invento está dirigido a las compuestos de amina los cuales incluyen enlaces de éter. Específicamente, los compuestos de amina del presente invento tienen la siguiente formula:

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_S\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E_KR^D)_XH_V(R^B)_V(R^C)_P(R^D)_ZA_W^- \qquad (1)$$

en donde R^A es seleccionado entre grupos alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles que tienen de 1 a 24, preferiblemente de 3-20, y más preferiblemente de 7 a 18 átomos de carbono y opcionalmente al menos contiene un heteroátomo tal como oxigeno, nitrógeno ó azufre;

Q es etileno, propileno ó butileno el cual puede ser lineal ó ramificado, preferiblemente Q es propileno;

x es 0 ó 4;

y y Z son cada uno independientemente 0 a x+1;

w es 1 a x+1;

v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es mayor o igual a 1;

s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2;

T es de 0 a 20;

Cada R^E, R^B, y R^C es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal o rafimicada que contienen 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y R^E puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$;

Cada R^D es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo;

B es un residual de oxido de etileno, oxido de propileno, u oxido de butileno; y

A es un anión.

Otro aspecto del presente invento es dirigido a un método para inhibir el taponamiento de un conducto, el conducto contiene una mezcla fluida que comprende una cantidad de hidrocarburos teniendo entre uno y cinco carbonos y una cantidad de agua en donde las cantidades de hidrocarburos y agua podrían formar hidratos a temperaturas y presiones de conductos, el método comprende los pasos de:

Agregar a la mezcla una cantidad de un componente modificador de formación de hidratos de la formula (1) en una cantidad efectiva para inhibir substancialmente la formación y/o aglomeración de hidratos en la mezcla a temperaturas y presiones del conducto; y haciendo fluir la mezcla que contiene el modificador de formación de hidratos a través del conducto.

Los compuestos inventivos de la formula (1) pueden también ser utilizados para reducir la aglomeración de hidratos y/o retardar la formación de hidratos. En esta realización del presente invento, una cantidad efectiva de al menos un

compuesto de la fórmula (1) es agregada al sistema el cual de otra forma puede formar hidratos y sus aglomerados.

Como se afirmó anteriormente, el presente invento está dirigido a compuestos que contienen éter, tales compuestos de la formula (1) en donde R^A es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles de alquenilarilo que tienen entre 1 a 24, preferiblemente entre 3 a 20, y más preferiblemente entre 7 a 18 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo tal como oxigeno, nitrógeno o azufre;

Q es etileno, propileno o butileno los cuales pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente Q es propileno;

X es 0 a 4;

y y z son cada uno independientemente 0 a x+1;

w es 1 a x+1;

v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es mayor o igual a 1;

s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2;

T es de 0 a 20;

cada R^E, R^B, y R^C es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal y ramificada conteniendo 2 a 6 átomos de carbono el cual puede opcionalmente ser substituido con fenilo, y R^E puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$;

cada R^D es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen de 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden ser opcionalmente substituidos con fenilo;

B es un residual de oxido de etileno, oxido de propileno ó oxido de butileno; y

A es un anión.

Más particularmente, R^4 es preferiblemente alquilo lineal o ramificado teniendo de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 y más preferiblemente de 7 a 18 átomos de carbono. R^B, R^C, y R^D son preferiblemente independientemente seleccionados del grupo de etilo, propilo, n-butilo e hidrogeno. En algunas realizaciones, cada R^D también puede ser metilo. Los aniones de los compuestos según el invento pueden ser ampliamente elegidos. Ejemplos incluyen aniones tales como hidróxido, carboxilato (tales como acetato, propionato, butirato,, ó benzoato), haluro, sulfato, y sulfato orgánico. Iones preferidos son bromuro y alquilsulfatos. De los iones preferidos, los más preferidos son bromuro, metilsulfato ó etilsulfato.

Los compuestos más preferidos de la Patente U.S. No. 5.460.728 contienen oleilo o una fracción grasa lineal C^{12}-C^{18} que vuelve los compuestos bastantes hidrofóbicos. En el presente invento, sorprendentemente se ha descubierto que reemplazando la fracción grasa con una fracción de oxipropilalquilo de un rango similar de peso molecular, se mejoran la solubilidad y dispersabilidad del agua. Sorprendentemente el compuesto resultante no es solamente más

dispersable sino que es en realidad, en algunas instancias, soluble en agua a temperatura ambiente. Aún más sorprendente, esto no solamente mejora la facilidad de aplicación sino la efectividad como un inhibidor de hidrato de gas es mejorado significativamente.

Los compuestos de la formula (1) según el presente invento pueden ser preparados mediante procedimientos que son conocidos en el estado de la técnica utilizando materiales de inicio, es decir reactivos que son simples y disponibles en abundancia. Por ejemplo, la amina de éter correspondiente puede ser preparada o adquirida y cuaternizada con un haluro tal como R^D-Br en un solvente tal como isopropanol en la presencia de una base tal como bicarbonato de sodio.

Cuando los compuestos de la formula (1) son utilizados para inhibir el taponamiento de un conducto, al menos un compuesto de la formula (1) puede ser agregado a la mezcla de hidrocarburos y agua como un liquido o, preferiblemente, en una solución concentrada. La cantidad de compuestos de la formula (1) presentes debe comprender 0.05 a 5.0% por peso con base en el peso del agua presente. Preferiblemente, la cantidad de los mismos debe ser 0.1 a 1.0% por peso con base

en el peso del agua presente. Cuando se utilizan en esta forma, estos compuestos reducirán la velocidad y/o medida a la cual se forman los aglomerados de hidratos de gas.

Cuando los compuestos de la formula (1) son utilizados para reducir la aglomeración de hidratos y/o retardar la formación de hidratos, al menos un compuesto de la formula (1) es agregado a los hidratos en una cantidad tal que el compuesto de la formula (1) esté presente en una concentración entre 0.05 y 10 aproximadamente, preferiblemente entre 0.5 y 3% por peso sobre una base libre de solvente.

Los siguientes ejemplos son suministrados para ilustrar el invento y no tienen la intención de ser limitantes en forma alguna.

EJEMPLO 1

El ejemplo 1 demuestra la preparación de varios compuestos de la formula (1). Un método típico utilizado para preparar bromuro de alquiletertributilaminio es el siguiente: cargar en un reactor, 1.0 mol de la amina primaria de inicio, 3.0 moles de 1-bromobutano, 2.0 moles de bicarbonato de sodio (el

hidróxido de sodio ó hidróxido de potasio pueden ser substituidos por bicarbonato de sodio) y suficiente alcohol isopropílico (virtualmente cualquier alcohol de bajo peso molecular puede ser substituido por alcohol isopropílico, es decir, metanol, butanol, glicol de etileno, glicol de propileno). Sellar el reactor y calentar a 120°C-140°C. Calentar a temperatura de reacción durante 5-24 horas para producir un producto final con aproximadamente 50-75% de material cuaternario. La reacción es considerada completa cuando el Valor de Amina Total (VAT está en mg KOH/gramo de muestra)es menor que 1.0. Cuando la reacción es completa, el reactor es enfriado y el gas CO_2 generado durante la reacción es ventilado. La mezcla de reacción es luego filtrada a través de un filtro para remover el NaBr formado durante la reacción.

La Tabla 1 contiene una lista de muestras preparadas según este ejemplo, utilizando 1-bromobutano o alternativamente 1-bromopropano.

EJEMPLO 2

Este ejemplo demuestra la preparación de varios compuestos adicionales de la formula (1). Específicamente, la éter amina C^{12}-C^{14} fue reductivamente alquilada utilizando métodos comúnmente conocidos en el estado de la técnica. La amina terciaria resultante fue, adicionalmente, hecha reaccionar con varios agentes de cuaternización de ácidos tales como bromuro de propilo, bromuro de metilo, bromuro de hidrógeno, sulfato de dimetilo, y sulfato de dietilo utilizando técnicas bien conocidas por aquellos con experiencia en el estado de la técnica y similares al Ejemplo 1. Muestras hechas mediante este método también son listadas en la tabla 1.

EJEMPLO 3

Este ejemplo demuestra la solubilidad y dispersibilidad mejoradas de los materiales de la formula (1) en comparación con los compuestos preferidos de la Patente U.S. 5.460.728. Los compuestos probados son divulgados en la Tabla 1, CE# denota un ejemplo comparativo, mientras S# denota un compuesto del presente invento.

Tabla 1

Lista de Compuestos y su Conducta en Agua y Salmuera en Concentración al 5% tal como

COMPUESTO	Agua	Salmuera al 3.5%
Bromuro de oleiltributil-amonio (CE1)	Algo soluble	Insoluble, la dispersión se rompe rápidamente
bromuro de hexadeciltributil-amonio (CE2)	Insoluble	La dispersión se rompe lentamente
bromuro de C_{12}-C_{14} oxipropiltributil-amonio	Soluble	Insoluble, la dispersión se rompe lentamente
metilsulfato de C_{12}-C_{14} oxipropildibutil-metilamonio (sal de HBr al 10% aprox.	Soluble	Soluble
bromuro de C_{12}-C_{14} oxipropildibutil-propilamonio (S3)	Soluble	Soluble
etilsulfato de C_{12}-C_{14} oxipropildibutil-etilamonio (s4)	Soluble	Soluble
dibromuro de C_{12}-C_{14} oxipropil-dibutil-aminopropil-tributilamonio	Soluble	Soluble

bromuro de C_{12}-C_{14} oxipropil-tripropilamonio	Soluble	Soluble
hidrobromuro de C_{12}-C_{14} oxipropil-dibutilamonio (s7)	Soluble	Insoluble, se dispersa fácilmente
bromuro de iso-C_7 oxipropil-tributilamonio (S8)	Dispersable	Fácilmente dispersable
bromuro de bis-iso C_7 oxipropil-dibutil amonio (s9)	Insoluble, la dispersión se rompe fácilmente	Insoluble, la dispersión se rompe rápidamente
bromuro de C_{12}-C_{14} polietoxi-oxipropil-tributilamonio (s10)	Soluble	Soluble

Todos los compuestos contienen sal de HBr al 50% aproximadamente, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 4

Con el objeto de determinar la efectividad de varios materiales para modificar la conducta de hidratos de gas, un reactor agitado Autoclave Engineers de 300 mL fue equipado con agitador de tipo "ancla" y el mismo agitador fue montado a través de un soporte de baja fricción de manera que la torsión transmitida desde el agitador hacia el reactor pudo

ser medida y registrada. El agitador fue accionado a 40 rpm con una correa-v suelta la cual permitió al agitador parar por completo a una torsión razonablemente baja.

El reactor fue sumergido en un baño de glicol en un vaso de laboratorio enchaquetado el cual fue enfriado con un baño de glicol circulante cuya temperatura fue determinada mediante un controlador programable. Este programa mantuvo a 60°F durante 30 minutos y luego enfrió hasta aproximadamente 20°F a una tasa de 2°F/hora, sosteniendo a esa temperatura durante el tiempo necesario. Para cada experimento, el reactor fue cargado con 120 gramos de salmuera de agua salada, conteniendo NaCl al 3.5%.

Los diferentes compuestos fueron agregados a la salmuera a niveles anotados más adelante. El reactor fue luego presurizado entre 1100 a 1200 psi aproximadamente con una mezcla de gas conteniendo 85% de metano, 10% de etano y 5% de propano.

La indicación de cristalización es un aumento en torsión o una elevación en la temperatura del autoclave debido al calor

de cristalización. Los resultados son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra del Aditivo	Cantidad utilizada	Presión	Temperatura de autoclave a la primera señal en exotérmico o por incremento de torsión (°F)	Duración de Cristalización hasta que el agitador para por completo	Horas totales desde el momento en que la temperatura disminuye desde 60°F
CEI	1.21	1100-1000	52	5	12
S1	1.21	1000	55	12	15.5
B1	1.21	1100	30	2.5	20.5
S2	1.21	1150	42	1.5	19.0
S3	2.37	900-1180	33	2	18.5
	1.17	1100	35	2.5	18
S4	1.24	1100	36	2.5	18.5
S5	1.83	1100	28	3.8	24
S6	1.12	1070	29	4.5	38.8
S7	1.11	1080	35	.75	21
S8	2.04	1180	26	5	36
S9	1.23	1080	29	5.5	24
S10	1.63	1180	30	10	28

* La presión cayó durante la cristalización de 1180 a 900.

Se notó que las temperaturas inferiores para el comienzo de la cristalización son benéficas como es también un tiempo

mayor durante el cual la cristalización ocurre antes que el agitador pare por completo. A medida que el grado de subenfriamiento aumenta, no es sorprendente, en algunos casos, que el tiempo de cristalización disminuya. Puesto que todos los experimentos fueron llevados a cabo con el mismo programa de temperatura refrigerante, el tiempo total desde el comienzo de la disminución de la temperatura refrigerante desde 60°F hasta la parada por completo del agitador también es una medida de desempeño. Por lo tanto, es claro que las éter aminas del presente invento probadas son superiores a aquellas del estado de la técnica anterior.

EJEMPLO 5

Este ejemplo demuestra que los compuestos inventivos son efectivos para prevenir substancialmente la aglomeración de hidratos de gas en la presencia de petróleo crudo. En las pruebas realizadas aquí, las muestras de petróleo crudo del Golfo de Mexico fueron combinadas en agua que contenía NaCl al 3.5% y 1.125% de la muestra del compuesto inventivo, S1 (ver Tabla 1), (sobre una base libre de solvente); se utilizaron proporciones de petróleo a agua de 70:30 y 50:50.

Una prueba comparativa fue llevada a cabo con 2.5% de un inhibidor de hidratos de gas del estado de la técnica anterior el cual funciona mediante la emulsificación de la muestra. La prueba comparativa fue llevada a cabo en una proporción de petróleo a agua de 50:50.

El gas natural sintético utilizado en este ejemplo tuvo la siguiente composición: 81.3% de metano, 9.3% de etano, 5.4% de propano, 0.9% de iso-butano, 1.7% de N-butano, 0.4% de iso-pentano, 0.2% de N-pentano, y 0.3% dióxido de carbono, 0.4% de nitrógeno.

El petróleo crudo fue calentado hasta 150°F para disolver ceras. Las fases de aceite y agua fueron cargadas (120 ml total) en un autoclave de alta presión de 300 ml en 86°F y presurizadas a 3300 psi con buena agitación (500 rpm). Para saturar el líquido con gas, después de 15 minutos, la agitación fue reducida a 100 rpm y el autoclave fue enfriado a 10°F/h hasta 40°F, en cuyo tiempo, la agitación fue detenida y la temperatura de 40°F fue mantenida durante 16 horas.

Después del periodo de tiempo de 16 horas, la agitación comenzó nuevamente a 500 rpm para determinar la torsión requerido y el experimento fue realizado durante 5 horas. El autoclave fue luego rápidamente despresurizado y el estado de los hidratos fue observado.

Para la muestra S1 utilizada a 1.125% sobre una base libre de solvente en agua salada en proporciones tanto de 70:30 como de 50:50, los hidratos resultantes fueron partículas muy pequeñas las cuales fueron de textura cremosa. No se observaron hidratos de gas sobre las paredes del reactor. Sin embargo, para un producto estándar comparativo X utilizado a 2.5%, grandes partículas de hidratos, algunas mayores 1.25 cm fueron encontradas con la consistencia de nieve.

Los anteriores experimentos claramente demuestran que S1 es altamente efectivo como un agente de anti-aglomeración a bajos niveles de uso.

EJEMPLO 6

Este ejemplo demuestra la capacidad de los compuestos inventivos para ser utilizados en la desemulsificación

subsecuente de agua de mar sintética del petróleo crudo. Específicamente, el siguiente experimento fue llevado a cabo utilizando petróleo crudo de Alaska y petróleo crudo del Golfo de México.

El tipo especifico de petróleo crudo que contiene agua de mar (ej., salmuera) fue calentado a 80°C para disolver las ceras que se pueden presentar. Una mezcla de crudo y agua de mar conteniendo 0.75% (base libre de solvente) de agente S1, con base en el % por peso de salmuera en el agua de mar, fue luego hecha teniendo una proporción de petróleo a salmuera de 70:30. La mezcla fue dejada equilibrar a 25°C y luego fue mezclada a 800 rpm durante 30 segundos para lograr uniformidad.

Después de lograr uniformidad, la mezcla fue mezclada a 8.000 rpm durante 30 segundos para formar una emulsión. La emulsión fue vertida en un tubo BS+N de 50 ml y la cantidad de agua de mar fue anotada a intervalos de 0, 2, 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos. El experimento fue llevado a cabo por triplicado y el promedio de las tres corridas fue reportado en la Tabla 3.

Tabla 3

TASA DE DESEMULSIFICACION TAL COMO SE INDICA POR ml DE AGUA SEPARADA

CRUDO DE ALASKA			GOLFO DE MEXICO	
Tiempo (min)	Blanco	S1 al 0.75%	Blanco	S1 al 0.75
0	0	0	0	0
2	0	0.5	0.25	0.25
5	0	1.00	0.45	4.67
10	0	11.50	1.0	14.83
15	0.25	12.67	1.5	15.00
30	0.25	23.33	3.17	15.17
45	0.25	23.33	2.68	15.33
60	0.25	13.33	3.08	15.37

Mientras el presente invento ha sido particularmente mostrado y descrito con respecto a realizaciones preferidas, se entiende por aquellos con experiencia en el estado de la técnica que los cambios anteriores y otros cambios en forma y detalle pueden ser hechos sin apartarse del espíritu y alcance del presente invento. Por lo tanto se pretende que el

presente invento no sea limitado a las formas exactas descritas e ilustradas, sino que caiga dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REINVINDICACIONES

LO QUE REINVINDICA ES:

1. Un compuesto de la formula (1)

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_s\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E{}_KR^D)_xH_V(R^B)_v(R^C)_p(R^D)_zA_w^-$$

en donde R^A es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles que tienen de 1 a 24 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo.

Q es etileno, propileno, ó butileno el cual puede ser lineal ó ramificado;

X es 0 a 4;

y y z son cada uno independientemente 0 a x+1;

w es 1 a x+1;

v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es mayor o igual a 1;

s es 1, 2 o 3;

T es de 0 a 20;

cada R^E, R^B, y R^C es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen de 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y R^E puede además ser $(R^A,-O-B_T-Q)$;

cada R^D es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen 1 a 6 átomos los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo;

B es un residual de oxido de etileno, óxido de propileno ó oxido de butileno; y

A es un anión.

2. El compuestos de la Reivindicación 1 en donde Q es propileno.

3. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde R^A es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.

4. El compuesto de la Reivindicación 3 en donde R^A es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

5. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde R^B, R^C, y R^D son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, propilo, butilo, e isobutilo.

6. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde R^D es hidrogeno.

7. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde A es seleccionado del grupo que consta de hidróxido, carboxilato, haluro, sulfato, y sulfato orgánico.

8. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde A es bromo, metilsulfato ó etilsulfato.

9. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde al menos uno de dichos grupos R^E son R^A-O-B_T-Q.

10. Un método para reducir la aglomeración de hidratos de hidrocarburos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, ó para disminuir la formación de dichos hidratos que comprende la adición de una cantidad efectiva de al menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

RESUMEN DE LA DIVULGACION

Se suministra una amina novedosa con dispersibilidad en agua mejorada lo cual es útil para modificar la formación de hidratos en corrientes que contienen hidrocarburos de baja ebullición y agua. La amina tiene la formula:

$$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_A\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E{}_KR^D)_XH_V(R^B)_V(R^C)_P(R^D)_ZA_W$$

en donde R^A es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles teniendo de 1 a 24 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo; Q es etileno, propileno o butileno los cuales pueden ser lineales o ramificados; x es 0 a 4; y y z son cada uno independientemente 0 a x+1; w es 1 a x+1; v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es mayor o igual a 1; s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2; T es de 0 a 20; cada R^E, R^B, R^C es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena

lineal o ramificada conteniendo 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y R^E puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$; cada R^D es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo; B es un residual de oxido de etileno, oxido de propileno u oxido de butileno; y A es un anión.

Folios 38 y 39 corresponden a tarjeta temática y de propietario 20200.

EXTRACTO PARA PUBLICACION

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(21) No. SOLICITUD:

(22) FECHA DE PRESENTACION:

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD: 60/140,893

(32) FECHA DE PRESENTACION: 24-06-99

(33) PAIS: US

(51) INT. CL.

(71) SOLICITANTE: GOLDSCHMIDT CHEMICAL COMPANY.

(72) INVENTOR/ES: CHARLES R. MILBURN, GARY M. SITZ.

(74) APODERADO: CARLOS R. OLARTE

(54) TITULO : AMINAS NOVEDOSAS ÚTILES PARA INHIBIR LA FORMACION DE HIDRATOS DE GAS.

(57) RESUMEN:

Se suministra una amina novedosa con dispersibilidad en agua mejorada lo cual es útil para modificar la formación de hidratos en corrientes que contienen hidrocarburos de baja ebullición y agua. La amina tiene la formula:

$(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)_A\text{-}N^+(C\text{-}C\text{-}CN^+R^E{}_KR^D)_XH_V(R^B)_V(R^C)_P(R^D)_ZA_W$

en donde R^A es seleccionado entre grupos de alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, arilalquenilo, alquilarilo, alquenilarilo y glicoles teniendo de 1 a 24 átomos de carbono y opcionalmente contiene al menos un heteroátomo; Q es etileno, propileno o butileno los cuales pueden ser lineales o ramificados; x es 0 a 4; y y z son cada uno independientemente 0 a x+1; w es 1 a x+1; v es un número el cual satura el átomo de nitrógeno;

k y p son independientemente 0 ó 1, con la condición que k+p es mayor o igual a 1; s es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1 ó 2; T es de 0 a 20; cada R^E, R^B, R^C es independientemente seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 2 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo, y R^E puede ser además $(R^A\text{-}O\text{-}B_T\text{-}Q)$; cada R^D es independientemente seleccionado del grupo que consta de hidrogeno y grupos alquilo de cadena lineal o ramificada conteniendo 1 a 6 átomos de carbono los cuales pueden opcionalmente ser substituidos con fenilo; B es un residual de oxido de etileno, oxido de propileno u oxido de butileno; y A es un anión.

41
34

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCIÓN [X] **MODELO DE UTILIDAD** [ ]

- Nombre e identificación del Solicitante 1 [ ]
- Nombre e identificación del Inventor 1 [ ]
- Título o nombre de la Invención 1 [ ]
- Descripción 4 [ ]
- Reivindicaciones 32 [ ]
- Resumen 30 [ ]
- Comprobante de Pago 3 [ ]

COMPLETA [X] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Nombre e identificación del peticionario [ ]
- Nombre e identificación del inventor o diseñador [ ]
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse [ ]
- Representación gráfica [ ]
- Comprobante de pago [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

Fecha

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 324 12 21-2-8-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-48024
Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI [ ] **NO [X]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI [ ] **NO [X]** **NO APLICABLE [ ]** Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI [x] **NO [ ]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de Enero del 2000)

SI [x] **NO [ ]** **EXTEMPORANEAMENTE [ ]** Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.

SI [ ] **NO [X]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

SI [ ] **NO [X]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI [ ] **NO [X]** **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURÍDICAS CONVENIO DE PARIS: Deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI [ ] **NO [X]** Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI [ ] **NO [X]** Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 29 de Junio del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.
202022

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia

43
A1

PRIMER EXAMEN DE FORMA

Radicación no 0-48024

Concepto Técnico no 1295 Clasificación Internacional de Patentes C07C 217/02

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI [X] NO [ ]	Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
SI [X] NO [ ]	Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
SI [X] NO [ ]	Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
SI [X] NO [ ]	Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b).
SI [ ] NO [X]	Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
SI [-] NO [-]	Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
SI [ ] NO [X]	Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
SI [ ] NO [X]	Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
SI [ ] NO [X]	Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
SI [-] NO [-]	Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
SI [X] NO [ ]	Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
SI [X] NO [ ]	Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
SI [ ] NO [X]	**CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI [X] NO [ ] ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 18 de agosto de 2000

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

44 02

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
1er examen de forma

CONCEPTO TÉCNICO No.**1295**
EXPEDIENTE No. **0-48024** **C07C 217/02**

Tanto en la descripción como en las reivindicaciones se debe corregir el término "residual" utilizado para darle el significado al sustituyente **B** ya que técnicamente no es correcto decir "un residual de óxido de etileno". Así mismo se debe aclarar el significado de "v" ya que se debe explicar a cual nitrógeno de los que hay en la fórmula es al que tiene que saturar, también se está dando un significado para "y" el cual no aparece por ningún lado en la fórmula.

Para mayor claridad en la tabla de los folios 22 y 23 se debe indicar si los compuestos que aparecen en tercer, cuarto, séptimo y octavo lugar corresponden a los compuestos S1, S2, S5 y S6 respectivamente.

Las unidades de presión y de temperatura se deben expresar según el Sistema Internacional de unidades (SI).

En la reivindicación 1, el compuesto de fórmula (1) presenta en su fórmula un guión al final que parece que estuviera indicando un anión, por lo tanto se debe corregir ya que según la descripción este es un compuesto neutro. Además se debe corregir lo anotado anteriormente. Se debe precisar el significado de k y p ya que dice que es mayor o igual a 1, pero no se sabe que tanto mayor puede ser. Para darle concordancia al título con las reivindicaciones se podría encabezar la reivindicación 1 como "*Compuestos de aminas útiles para inhibir la formación de hidratos de gas de la fórmula (1)*"

Anexar nuevamente el extracto para publicación ya que la fórmula de la amina no está bien copiada.

Teniendo en cuenta lo anterior se debe presentar NUEVO CAPÍTULO REIVINDICATORIO COMPLETO de tal forma que sea claro y preciso.

La solicitud se debe presentar en papel oficio.

Examinador Técnico de Patentes

Santa Fe de Bogotá, D.C. 18 de agosto de 2000

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-48024

AUTO 2256

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Conforme lo establece el articulo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) dias hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar por estado el presente auto, advirtiendo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE
Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 22 AGO 2000

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C. 24 AGO 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO 05-10-00

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI X NO___

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA 27-11-00

202022

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia