



No. 14-062856- -00000-0000

Fecha: 2014-03-25 15:02:39 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 19



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: PROCESO Y COMPOSICIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO PROCEDENTE DE FLUIDOS DE PROCESOS INDUSTRIALES

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL C02F 1/50

71. SOLICITANTE: LONZA INC.

DOMICILIO: New Jersey, Estados Unidos de América.

74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO No. 14-062856- -00000-0000 Fecha: 2014-03-25 15:02:39 Tra. 11 PATENTEIYII Act. 411 PRESENTACION Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Eve: 378 FASENACIONALI Folios: 19 idicación
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
	Solicitud Internacional No.	PCT/EP2012/068592	Fecha 21 de Septiembre de 2012
	Publicación Internacional No.	WO 2013/041654 A1	Fecha 28 de Marzo de 2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
	<u>PROCESO Y COMPOSICIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO</u> <u>PROCEDENTE DE FLUIDOS DE PROCESOS INDUSTRIALES</u>		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C02F 1/50		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
	LONZA INC.		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
	DIRECCIÓN: 90 Boroline Rd Allendale,		No. TELÉFONO:
	CIUDAD: New Jersey 07401,		CORREO ELECTRONICO:
	PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América		LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América
7	INVENTOR (ES)		
	APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
	JANAK,	Kevin	Estadounidense
	DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:		
8	DATOS INVENTOR (ES)		
	DIRECCIÓN	CIUDAD	PAÍS RESIDENCIA
	48 Elizabeth St. Ossining,	New York 10562-5013	Estados Unidos de América
	OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)		
	☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.		
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
	APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
	LÓPEZ DÍAZ	SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
	DIRECCIÓN	Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6	No. TELÉFONO 6181088
	CIUDAD	Bogotá, D.C.	CORREO ELECTRÓNICO notificaciones@clarkemodet.com.co
	PAÍS	Colombia	
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
	(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
	Estados Unidos de América	US	61/538.265
			(32) FECHA AAA/MM/DD
			2011/09/23

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	Nº 14-025538 14-031396	Fecha 06/03/2014 21/03/2014
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción Nº de folios: 10		9. ☐ Poderes, si fuera el caso	
2. ☒ Reivindicaciones Nº Reivindicaciones: 16		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. <u>Regla 4.17</u>	
3. ☐ Dibujos y/o figuras Nº folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ 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	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

PROCESO Y COMPOSICIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO PROCEDENTE DE FLUIDOS DE PROCESOS INDUSTRIALES

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones y métodos químicos para la prevención, el control, y eliminación rápida y sostenida de compuestos de sulfhidrilo, tales como sulfuro de hidrógeno, y sus productos de corrosión correspondientes de corrientes de procesos industriales. Además se refiere al uso de composiciones y métodos químicos para la reducción tanto de la demanda oxidante por parte de los compuestos de sulfhidrilo en
10 corrientes de procesos industriales como de las velocidades de corrosión en dichos sistemas.

Estado de la Técnica

 La prevención, eliminación, y remediación del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y otros compuestos de sulfhidrilo de corrientes líquidas o gaseosas de procesos industriales es un
15 desafío para un amplio abanico de industrias. La presencia de H_2S supone una preocupación medioambiental y de seguridad significativa para el personal y los operarios. Esto se debe, en parte, a que el H_2S es altamente inflamable, muy tóxico cuando se inhala (se ha informado que la exposición durante 8 horas a 100 ppm provoca la muerte, mientras que a niveles de 1000 ppm pueden provocar la muerte a los pocos minutos), altamente
20 corrosivo, y maloliente. Además, la corrosión y los depósitos de incrustaciones que resultan de la presencia del sulfuro de hidrógeno en contacto con superficies metálicas, tales como tuberías de acero al carbono, pueden alterar adicionalmente las operaciones industriales por la oclusión de tuberías, válvulas, inyectores y similares.

 En la industria petrolífera y gasífera, la eliminación de H_2S es importante para el
25 transporte y el almacenamiento de reservas de crudo así como para el cumplimiento de las normas para su refinado aguas abajo, una consideración importante debido al envenenamiento por sulfuro de los catalizadores de craqueo y para la transmisión de gases. Además, tanto en la industria del refinado como a la industria de energía geotérmica, el agua de procesamiento de las torres de enfriamiento puede contener niveles de H_2S de
30 moderados a altos, que provocan tanto la formación de sólidos como el incremento del nivel de demanda oxidante para así hacer de los oxidantes opciones inviables para el control microbiano en estos sistemas.

 Sin embargo, el desafío de eliminar y/o reducir el H_2S de las corrientes de procesamiento se ha abordado con una serie de tecnologías diferentes. Las técnicas
35 habituales utilizan la absorción con un material disolvente o en fase sólida y la posterior regeneración del absorbente, o la reacción con una sustancia o sustrato adecuado que produce un producto de reacción correspondiente. Esta reactividad con frecuencia ha supuesto la reacción del H_2S con diversos tipos de aldehídos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 1.991.765 ha supuesto un ejemplo temprano que describe la reacción de
40 formaldehído con sulfuro de hidrógeno para formar un producto insoluble, posteriormente identificado como el heterociclo de azufre 1,3,5-tritiano.

La patente de Estados Unidos N° 2.426.318 desvela un método de inhibición de la corrosividad del gas natural y el petróleo que contienen sulfuros solubles mediante la utilización de un aldehído tal como formaldehído.

La patente de Estados Unidos N° 3.459.852 desvela un método para la eliminación
5 de los compuestos de sulfuro con aldehídos o cetonas α,β -insaturados tales como acroleína o 3-buten-2-ona como compuestos reactivos. Sin embargo, la acroleína es un compuesto químico peligroso y altamente tóxico que limita el uso generalizado en una serie de aplicaciones más amplias.

La patente de Estados Unidos N° 4.680.127 describe un método de reducción del
10 H_2S en un medio acuoso de neutro a alcalino (pH ~7-9) con la formación de sólidos, un problema cuando se utiliza formaldehído, usando glioxal y mezclas de glioxal/formaldehído sin la formación de sólidos. No obstante, las mezclas de glioxal/formaldehído presentaban unas velocidades de captación de H_2S más lentas que el glioxal solo.

La solicitud de patente europea EP 1.624.089 A1 describe el uso de mezclas de
15 glioxal con un compuesto de nitrato metálico junto con triacinas o N-clorosuccinimida para prevenir la generación de olor del H_2S , en particular el de origen microbiano, pero que no es biocida. Se ha informado que esta reducción en el H_2S también reduce la corrosión. El uso de la N-clorosuccinimida tenía el propósito de mantener un potencial redox particular y
20 estaba destinada a oxidar o consumir el H_2S residual. No se describe el mantenimiento de un halógeno residual después de la captación del H_2S .

La patente de Estados Unidos N° 4.978.512 describe un método mediante el que se combinan una alcanolamina y un aldehído para formar una triacina con el fin de captar el
25 H_2S .

La patente de Estados Unidos N° 5.498.707 describe una composición en la que se utiliza una diamina y un donador de aldehído para captar el H_2S en corrientes de procesos líquidos o gaseosos. La composición forma polímeros solubles en agua pero no reivindica tener un impacto sobre las incrustaciones de sulfuro de hierro.

La patente de Estados Unidos N° 7.438.877 desvela un método para la eliminación
30 de H_2S utilizando derivados mixtos de triacina para mejorar la captación. La mezcla mejora la capacidad total de captación de las triacinas, pero no se informa acerca de si se consigue la eliminación completa para una cantidad teóricamente estequiométrica. No obstante, es sabido que normalmente las triacinas, tales como las hidroxietil triacinas, no captan el H_2S de forma estequiométrica (es decir, 3 mol de H_2S por mol de triacina) debido a la
35 formación de tiacinas cíclicas que no reaccionan posteriormente con el H_2S (Buhaug, J.; Bakke, J. M. "Chemical Investigations of Hydroxyethyl-triazine and Potential New Scavengers", *AIChE 2002 Spring National Meeting*).

Además, se han descrito métodos y composiciones para el tratamiento de depósitos de sulfuro de hierro. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 6.986.358 desvela un
40 método para combinar una amina con tris(hidroximetil)fosfina en una reacción a un pH de 8 para complejar y disolver los depósitos de sulfuro de hierro. De forma similar, la

combinación de amoniaco con sulfato de bis-(tetraquis(hidroximetil)fosfonio) forma un ligando tetradentado que forma un complejo con el hierro (Jeffrey, J. C.; Odell, B.; Stevens, N.; Talbot, R. E. "Self-Assembly of a Novel Water Soluble Iron(II) Macrocyclic Phosphine Complex from Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium Sulfate and Iron(II) Ammonium Sulfate": *Chem. Commun.*, **2000**, 101-102). Además, en el documento WO 02/08127 A1 se combina el concepto de usar una amina, una sal de un ácido aminocarboxílico, ácido aminofosfónico, o amoniaco en combinación con sulfato de bis-(tetraquis(hidroximetil)fosfonio) o tris(hidroximetil)fosfina para inhibir y reducir la cantidad de depósitos de sulfuro de hierro en un sistema de agua.

A pesar de que se han desarrollado múltiples métodos para la captación de H_2S y de compuestos de sulfhidrilo en sistemas de procesos industriales, aún es deseable un método de reacción rápido para reducir el sulfuro de hidrógeno, mitigar las fuentes de sulfuro de hidrógeno, tales como fuentes microbiológicas, y eliminar los productos de corrosión del sulfuro de hidrógeno, tales como el sulfuro de hierro, que se comporte a niveles similares en un amplio espectro de pH y reduzca la formación de sólidos. Además, es deseable poder usar la química en sistemas de procesos industriales que tengan H_2S presente mediante filtraciones de tratamiento o afluentes, tal como tanques de almacenamiento de agua producida, fluidos de fracturación, refinerías de torres de refrigeración, y torres de refrigeración geotérmicas.

Descripción de la invención

Con el fin de abordar la necesidad de prevenir, inhibir, y remediar el H_2S y sus depósitos de incrustaciones procedentes de múltiples fuentes, la presente invención proporciona una composición obtenida al combinar al menos un aldehído o un donador de aldehído que no sea una triacina con el producto de reacción de un aminoácido y una sal de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y, opcionalmente, una sal de amonio cuaternario o una amina. Preferentemente, el pH de la composición se ajusta entre 1 aproximadamente y 9 aproximadamente, más preferentemente entre 2 aproximadamente y 7 aproximadamente, y lo más preferentemente entre 3 aproximadamente y 6 aproximadamente.

Otro aspecto de la presente invención es un método para prevenir la formación y reducir la cantidad de sulfuro de hierro en un agua industrial o un circuito de procesamiento, tal como una tubería petrolífera y gasífera o una torre de enfriamiento geotérmica. El método de la invención comprende la adición de la composición descrita anteriormente para inhibir, dispersar, o disolver los depósitos de sulfuro de hierro dentro de un circuito de un proceso industrial.

Otro aspecto de la presente invención es un método para prevenir la formación de sulfuro de hidrógeno y, en consecuencia, de sulfuro de hierro en un agua industrial o un circuito de procesamiento debido a contaminación microbiana. El método de la invención comprende la adición de la composición descrita anteriormente para inhibir o reducir el crecimiento de bacterias reductoras de sulfato.

En una realización de la invención, el al menos un aldehído o compuesto que libera formaldehído se selecciona del grupo que consiste en hidroximetilhidantoínas, bis(hidroximetil)hidantoínas, imidazolidinil urea, glioxal, formaldehído, glutaraldehído, y acroleína.

- 5 En una realización de la invención, el aminoácido se combina con el compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio a un pH ácido antes de la combinación con el aldehído o el donador de aldehído.

Las hidroximetilhidantoínas se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en 1-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, 3-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína, 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína, y sus mezclas.

Los aminoácidos pueden ser α -aminoácidos u otros aminoácidos tales como β - u ω -aminoácidos. Con la excepción de la glicina, los α -aminoácidos pueden existir en dos o más formas estequiométricas, en concreto la forma L (que es la forma que se encuentra habitualmente en las proteínas) y la forma D. Para los propósitos de esta invención son adecuados todos los esteroisómeros así como sus mezclas (racémicas o no racémicas) y, aquí y a continuación, los nombres sencillos de los aminoácidos está previsto que comprendan todos los esteroisómeros así como sus mezclas. Los aminoácidos particularmente útiles son aquellos seleccionados del grupo que consiste en glicina, lisina, alanina, histidina, ácido aspártico, ácido glutámico, serina, treonina, asparagina, glutamina, cisteína, prolina, valina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, tirosina, triptófano, y ácido 12-aminoláurico.

En otra realización de la composición de la presente invención, se puede combinar un compuesto de amonio cuaternario o una amina con el aminoácido y el producto de reacción de la sal de hidroximetilfosfina o de fosfonio y un aldehído o un donador de aldehído en el que el compuesto de amonio cuaternario tiene una fórmula $(R^1R^2R^3R^4N^+)_n X^{n-}$ en la que R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo arilalquilo que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, y X^{n-} es un anión mono- o polivalente tal como un haluro, un mono- o dicarboxilato C_{2-20} , un borato, nitrato, bicarbonato, carbonato, sulfamato, un sulfonato, sulfato, o un fosfato.

Los grupos alquilo son cualquier grupo hidrocarbilo saturado lineal, ramificado o cíclico que tenga el número indicado de átomos de carbono. Los grupos arilalquilo son grupos alquilo sustituidos con un grupo arilo, preferentemente con un grupo fenilo, tal como bencil (fenilmetilo) o feniletilo.

Los haluros son fluoruros, cloruros, bromuros o yoduros, preferentemente cloruros o bromuros.

Los mono- o dicarboxilatos C_{2-20} son aniones derivados de ácidos mono- o dicarboxílicos saturados o insaturados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como acetato, propionato, butirato, pentanoato, hexanoato, octanoato, decanoato, dodecanoato (laurato), tetradecanoato (miristato), hexadecanoato (palmitato), octadecanoato (estearato), oleato, linolato, malonato, succinato, glutarato, adipato, 1,8-octanodioato, 1,10-decanodioato, 1,12-dodecanodioato y similares.

Los boratos pueden ser monoboratos (que contienen el anión BO_3^{3-}) o poliboratos tales como di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, o octaboratos.

Los sulfonatos pueden ser alcanosulfonatos, tales como metanosulfonato o trifluorometanosulfonato, o arenosulfonatos, tales como benceno- o toluenosulfonato.

5 Los sulfatos pueden ser sulfatos "neutros" o sulfatos "ácidos" (hidrogenosulfatos, bisulfatos).

Del mismo modo, los fosfatos pueden ser ortofosfatos (PO_4^{3-}), hidrogenofosfatos (HPO_4^{2-}) o dihidrogenofosfatos (H_2PO_4^-).

10 El compuesto sustituido de N-hidrógeno se selecciona preferentemente del grupo que consiste en p-toluenosulfonamida, 5,5-dialquilhidantoínas, metanosulfonamida, ácido barbitúrico, 5-metiluracilo, imidazolina, pirrolidona, morfolina, etanolamina, acetanilida, acetamida, N-etilacetamida, ftalimida, benzamida, succinimida, N-metil-urea, acetilurea, metilalofanato, metilcarbamato, ftalohidrazida, pirrol, indol, formamida, N-metilformamida, dicianodiamida, etilcarbamato, 1,3-di-metilbiuret, metilfenilbiuret, 4,4-

15 dimetil-2-oxazolidinona, 6-metiluracilo, 2-imidazolidinona, etilenurea, 2-pirimidona, azetidin-2-ona, 2-pirrolidona, caprolactama, fenilsulfinimida, fenilsulfinimidilamida, diaril- o dialquilsulfinimidas, isotiazolin-1,1-dióxido, hidantoína, glicinamida, creatina, glicolurilo, alquilaminas C_{1-20} , (alquilo C_{1-20})-alquilendiaminas, o (alquilo C_{1-20})-alquilentriaminas.

20 El compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio preferentemente se selecciona del grupo que consiste en tris-(hidroximetil)fosfina, cloruro de tetraquis(hidroximetil)fosfonio, sulfato de bis-[tetraquis(hidroximetil)fosfonio], 1,2-bis[bis(hidroximetil)fosfino]benceno, 1,ω-bis[bis(hidroximetil)-fosfino]alquilenos en el que el alquileo es una cadena de metileno C_{1-6} , haluros de tris(hidroximetil) (alquilo C_{1-20})fosfonio, y haluros de tris(hidroximetil) (arilalquilo C_{1-20})fosfonio.

25

Descripción detallada de la invención

La presente invención inhibe la generación y reduce de forma eficaz los niveles de sulfuro de hidrógeno y las fuentes de sulfuro de hidrógeno, tales como bacterias reductoras de sulfato, y depósitos de sulfuro de hierro en sistemas de procesos industriales. En

30 contraste con los métodos desvelados previamente, tales como el descrito en la patente de Estados Unidos N° 6.986.358, la presente invención se puede llevar a cabo de forma eficaz tanto a pH ácido como básico cuando la composición se pone en contacto con la corriente del proceso industrial.

Las composiciones de esta invención se obtienen generando inicialmente el

35 producto de reacción de un aminoácido y una sal de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio a pH ácido mediante la combinación directa del aminoácido con la sal de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio a una relación molar de aminoácido/hidroximetilfosfina de 1:1 a 12:1. A pesar de que dichos productos se han descrito previamente por motivos biomédicos en la reacción con aminoácidos y péptidos

40 (Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A. "Chemical and Biomedical Motifs of the Reactions of Hydroxymethylphosphines with Amines, Amino Acids, and

Model Peptides", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1658-1664), no se ha informado previamente de la eficacia de dichos productos de reacción para disolver el sulfuro de hierro. De forma sorprendente, se ha comprobado que las combinaciones de estos productos de reacción con los captadores de sulfuro de hidrógeno y, opcionalmente, compuestos de amonio cuaternario o aminas produce una disolución más rápida del sulfuro de hierro que las composiciones desveladas previamente (patente de Estados Unidos N° 6.986.358), así como la prevención rápida de la formación de incrustaciones de sulfuro de hierro residual dentro de un sistema. Un aspecto particularmente útil de la presente invención es evitar los precipitados poliméricos tras la mezcla del aminoácido y la sal de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio, como se observa con el amoniaco y sus sales (patente de Estados Unidos N° 6.986.358).

A continuación el producto de reacción del aminoácido y la sal de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio se combina con un aldehído o un donador de aldehído, tal como metilolhidantoína, y opcionalmente se combina con un compuesto de amonio cuaternario o una amina. El pH preferido de la composición se ajusta entre 1 aproximadamente y 9 aproximadamente, más preferentemente entre 2 aproximadamente y 7 aproximadamente, y lo más preferentemente entre 3 aproximadamente y 6 aproximadamente con un ácido o una base adecuados, tal como ácido clorhídrico o hidróxido sódico, si fuera necesario.

El compuesto de amonio cuaternario de fórmula general $(R^1R^2R^3R^4N^+)_n X^{n-}$ en la que R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son cada uno independientemente un grupo alquilo o aralquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y X^{n-} es un anión mono- o polivalente tal como un haluro, un mono- o dicarboxilato C_{2-20} , un borato, nitrato, bicarbonato, carbonato, sulfamato, un sulfonato, sulfato, o un fosfato es particularmente eficaz. Ejemplos del mismo incluyen cloruro de didecildimetilamonio, carbonato de didecildimetilamonio, fosfato de didecildimetilamonio, sulfamato de didecildimetilamonio, citrato de didecildimetilamonio, cloruro de (alquilo C_{10-18})-dimetil-bencilamonio, o carbonato de (alquilo C_{10-18})-dimetil-bencilamonio. Los productos disponibles en el mercado incluyen Bardac™ 2280, Carboquat™ 250 WT, Barquat™ MB-80, y Barquat™ 50-28, todos disponibles en Lonza Inc, Allendale, NJ.

Las composiciones usadas en el método de la presente invención son particularmente adecuadas para la captación de H_2S y la prevención de la deposición de sulfuro de hierro. Las relaciones molares de la composición a la cantidad de H_2S presente en el sistema son preferentemente de 0,25:1 a 100:1, más preferentemente de 1:1 a 60:1, lo más preferentemente de 4:1 a 30:1 del aldehído o el donador de aldehído, preferentemente de 0,25:1 a 50:1, más preferentemente de 1:1 a 30:1, lo más preferentemente de 2:1 a 10:1, para el producto de reacción de un aminoácido con la sal de hidroximetilfosfonio, y preferentemente de 0,25:1 a 100:1, más preferentemente de 1:1 a 60:1, lo más preferentemente de 4:1 a 30:1 del compuesto de amonio cuaternario o de N-hidrógeno, o sus mezclas. Además, estas composiciones opcionalmente pueden comprender otros aditivos tales como tensioactivos, dispersantes, desemulsionantes, inhibidores de

incrustaciones, inhibidores de la corrosión, agentes anti-espumantes, captadores de oxígeno, tales como ácido ascórbico o eritórbito, y floculantes.

En una aplicación preferida del método de la presente invención, el sistema del proceso industrial se selecciona del grupo que consiste en un sistema de producción de petróleo o de gas, un tanque de almacenamiento de agua producida, un tanque de almacenamiento de petróleo, una tubería de transmisión de petróleo o gas, un tanque de agua de lastre o un tanque de transporte de petróleo.

En otra aplicación preferida del método de la presente invención el sistema del proceso industrial es una torre de refrigeración tal como una torre de refrigeración de refinería o geotérmica.

En otra aplicación preferida adicional del método de la presente invención el sistema del proceso industrial es un tanque de almacenamiento de combustible.

En otra aplicación preferida adicional del método de la presente invención el sistema del proceso industrial es un sistema de transporte o un tanque de almacenamiento de petróleo.

En otra aplicación preferida adicional del método de la presente invención el sistema del proceso industrial es un fluido de fracturación o un lodo de perforación.

En una realización preferida del método de la presente invención el aldehído o donador de aldehído, el producto de reacción del compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y el aminoácido, y opcionalmente, el compuesto de amonio cuaternario o compuesto de N-hidrógeno, se combinan antes de la adición al sistema.

En otra realización preferida del método de la presente invención el aldehído o donador de aldehído y el producto de reacción del compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y el aminoácido se combinan antes de la adición al sistema y el compuesto de amonio cuaternario o compuesto de N-hidrógeno se añaden por separado al sistema.

En otra realización preferida adicional del método de la presente invención el aldehído o donador de aldehído y el compuesto de amonio cuaternario o compuesto de N-hidrógeno se combinan por separado respecto al producto de reacción del compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y el aminoácido y cada producto combinado se añade por separado al sistema.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la presente invención. Se debe entender, no obstante, que no se pretende que la invención esté limitada a las condiciones o detalles específicos descritos en los ejemplos.

EJEMPLO 1

Con el fin de demostrar la capacidad de captación de H_2S de los productos de la presente invención, se desoxigenaron 400 g de un sistema modelo de agua de procesamiento a una alcalinidad de 400 ppm con una cantidad estequiométrica de captador de oxígeno (bisulfito de amonio) y el pH se ajustó con HCl, NaOH, o CO_2 . El agua (400,0 g) se cargó con un patrón de NaSH con el fin de conseguir una concentración de H_2S de 50 ppm aproximadamente, seguido de una solución que contiene 2,00 g de una solución al 70

% de 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoína. Se preparó una solución de una composición de acuerdo con la presente invención al combinar glicina (0,11 mol) con sulfato de bis-[(tetraquishidroximetil)fosfonio] (0,018 mol) y agua (0,92 mol). 5,02 g de la solución resultante se combinaron con un peso equivalente del 70 % (p/p) de una solución de metilolhidantoína y se dosificaron de forma que la solución de sulfuro de hidrógeno correspondiente contenía la cantidad correspondiente de captador de metilolhidantoína. El progreso de la reacción se controló mediante valoración midiendo el H₂S residual a intervalos de tiempo especificados.

El porcentaje de los niveles de H₂S residual se muestran en función del pH frente a otras tecnologías químicas conocidas. Fácilmente se observa la alta capacidad de rendimiento y un comportamiento independiente del pH de los productos de la presente invención.

Tabla 1

Tiempo (min)	pH			
	5	7,2	8,4	9,4
0	100 %	100 %	100 %	100 %
2,5	86 %	90 %	88 %	91 %
5	86 %	89 %	88 %	94 %
15	71 %	77 %	77 %	81 %
60	46 %	50 %	38 %	35 %
90	25 %	32 %	27 %	34 %
125	—	—	13 %	—
150	19 %	14 %	—	—
180	—	11 %	—	11 %

EJEMPLO 2

Con el fin de demostrar la capacidad de captación de H₂S de los productos de la presente invención, se desoxigenaron 400 g de un sistema modelo de agua de procesamiento a una alcalinidad de 400 ppm con una cantidad estequiométrica de captador de oxígeno y se ajustó con NaOH o CO₂ a un pH de 9,4. El agua se cargó con un patrón de NaSH con el fin de conseguir una concentración de H₂S de ~50 ppm, seguido de una solución captadora que contiene 2,00 g de una solución al 70 % de 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoína, preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1 (relación molar de captador a H₂S: 14:1). Para su comparación, también se evaluó el captador de H₂S triacina en condiciones similares a niveles equivalentes. El progreso de la reacción se controló midiendo el H₂S residual a intervalos de tiempo especificados mediante valoración. Fácilmente se observa la mayor capacidad de rendimiento de los productos de la presente invención.

Tabla 2

Tiempo (min)	Presente Invención	Triacina
0	100 %	100 %
2,5	91 %	91 %
5	94 %	89 %
15	81 %	98 %
30	61 %	97 %
60	35 %	—
90	34 %	—
125	—	83 %
180	11 %	—

EJEMPLO 3

Con el fin de demostrar la capacidad superior de disolución del sulfuro de hierro de los productos de la presente invención, se comparó el tiempo para completar la disolución de sulfuro de hierro. A un vial de 10 ml que contiene unas limaduras de hierro en NaCl al 1 %, se le añadió una solución patrón de HCl y NaSH para generar 480 ppm de H₂S a pH ~5. Se observó la formación inmediata de sulfuro de hierro. El precipitado se trató con el producto de reacción de 0,11 mol de glicina con 0,018 mol de sulfato de bis-[(tetraquishidroximetil)fosfonio] (relación molar 6:1) en 0,92 mol de agua, preparado de forma análoga a lo descrito en Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A. “Chemical and Biomedical Motifs of the Reactions of Hydroxymethylphosphines with Amines, Amino Acids, and Model Peptides”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1658-1664. Se combinaron 5,02 g de esta solución con 5,05 g de una solución al 70 % que contiene 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoína. Para su comparación, se comparó la velocidad de disolución del sulfuro de hierro de la reacción de amoniaco con sulfato de bis-[(tetraquishidroximetil)fosfonio].

Tabla 3

Tiempo para completar la disolución	
Presente invención (10 % como producto)	NH ₃ + THPS (10 % como producto)
7,0 min	17,5 min

EJEMPLO 4

Con el fin de demostrar la prevención de la generación de depósitos de sulfuro de hierro a través de fuentes químicas mediante las composiciones de la presente invención, se añadieron 1,0 ml de múltiples concentraciones del producto que se ha preparado en el Ejemplo 3 a 9 ml de agua con una salinidad del 1 % en viales sin oxígeno que contienen limaduras de hierro para la generación de sulfuro de hierro tras la adición de una fuente de sulfuro (un objetivo de 500 ppm en forma de H₂S). Como se muestra en la Tabla 4, tras la adición de sulfuro se generó inmediatamente sulfuro de hierro en la muestra de control, mientras que se observó la captación completa de H₂S y la disolución rápida del sulfuro de hierro a múltiples concentraciones de las formulaciones de la presente invención.

Tabla 4

Observación	Concentración de la formulación					
	10 %	4 %	2 %	1 %	0,85 %	0 %
¿Se forma FeS tras la adición de H ₂ S?	No	No	No	No	Sí	Sí
¿Menos FeS con respecto al control?	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	—
Solución después de 1 min	Clara	Clara	Clara	Clara	Gris/Negra	Negra
Solución después de 8 min	Clara	Clara	Clara	Clara	Turbia ligeramente gris	Negra

EJEMPLO 5

Con el fin de demostrar la capacidad de las composiciones de la presente invención para prevenir la formación de FeS, se preparó una solución mediante la combinación de 0,11 mol de glicina con 0,018 mol de sulfato de bis-[(tetraquishidroximetil)fosfonio] y 0,92 mol de agua. 3,77 g de esta disolución se combinaron con 3,78 g de una disolución que contiene metilolhidantoína (mezcla que contiene 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoína y monometilol-5,5-dimetilhidantoínas) y 2,54 g de una solución al 70 % de cloruro de dimetildidecilamonio. Se añadió 1 ml de la solución resultante a 9 ml de una solución de salmuera al 1 % que contiene un clavo de hierro. Se añadieron 0,15 ml de HCl 1 N, seguido de 0,20 ml de una solución de NaSH a 39.500 ppm y se comparó con una muestra de control sin la solución. No se formó FeS en la solución que contiene el 1 % de una mezcla de la presente invención, mientras que se formó FeS en el control.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para prevenir la generación y/o eliminar el sulfuro de hidrógeno y/o compuestos de sulfhidrilo y sus productos de corrosión en un fluido o sistema de un proceso industrial, que comprende la adición al fluido o sistema de una cantidad eficaz de una composición que comprende:

(i) al menos un aldehído o un donador de aldehído que no es una triacina
(ii) el producto de reacción de un compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y un aminoácido

y, opcionalmente,

(iii) un compuesto de amonio cuaternario o de N-hidrógeno o una de sus mezclas.

2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado por que la relación molar del aldehído o donador de aldehído al producto de reacción de un compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y un aminoácido está entre 0,02:1 y 100:1, preferentemente entre 0,1:1 y 20:1, más preferentemente entre 0,5:1 y 4:1.

3.- El método de la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de amonio cuaternario tiene la fórmula $(R^1R^2R^3R^4N^+)_n X^{n-}$ en la que R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo arilalquilo que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, y X^{n-} es un anión mono- o polivalente seleccionado del grupo que consiste en un haluro, un mono- o dicarboxilato C_{2-20} , un borato, nitrato, bicarbonato, carbonato, sulfamato, un sulfonato, sulfato, o un fosfato.

4.- El método de la reivindicación 1, caracterizado por que la relación molar del aldehído o donador de aldehído al compuesto de amonio cuaternario o N-hidrógeno o una de sus mezclas está entre 0,1:1 y 100:1, preferentemente entre 0,2:1 y 20:1, más preferentemente entre 0,5:1 y 6:1.

5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto de N-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en p-toluensulfonamida, 5,5-dialquilhidantoínas, metanosulfonamida, ácido barbitúrico, 5-metiluracilo, imidazolina, pirrolidona, morfolina, etanolamina, acetanilida, acetamida, N-etilacetamida, ftalimida, benzamida, succinimida, N-metilurea, N-acetilurea, metilalofanato, metilcarbamato, ftalohidrazida, pirrol, indol, formamida, N-metilformamida, dicianodiamida, etilcarbamato, 1,3-dimetilbiuret, metilfenilbiuret, 4,4-dimetil-2-oxazolidinona, 6-metiluracilo, 2-imidazolidinona, etilenurea, 2-pirimidona, azetidín-2-ona, 2-pirrolidona, caprolactama, fenilsulfinimida, fenilsulfinimidilamida, diarilsulfinimidias, dialquilsulfinimidias, isotiazolin-1,1-dióxido, hidantoína, glicinamida, creatina, glicolurilo, alquilaminas C_{1-20} , (alquilo C_{1-20}) alquilendiaminas, y (alquilo C_{1-20}) alquilentriaminas.

13

6.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que al menos un aldehído o donador de aldehído se selecciona del grupo que consiste en hidroximetilhidantoínas, bis(hidroximetil)hidantoínas, imidazolidinil urea, glioxal, formaldehído, glutaraldehído, N-metilolurea, y acroleína.

7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio se selecciona del grupo que consiste en tris-(hidroximetil)fosfina, cloruro de tetraquis(hidroximetil)fosfonio, sulfato de bis-[tetraquis(hidroximetil)fosfonio], 1,2-bis[bis(hidroximetil)fosfino]benceno, 1,ω-bis[bis(hidroximetil)-fosfino]alquilenos en el que el alquileo es una cadena de metileno C₁₋₆, haluros de tris(hidroximetil) (alquilo C₁₋₂₀)fosfonio, y haluros de tris(hidroximetil) (arilalquilo C₁₋₂₀)fosfonio.

8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el aminoácido se selecciona del grupo que consiste en glicina, lisina, alanina, histidina, ácido aspártico, ácido glutámico, serina, treonina, asparagina, glutamina, cisteína, prolina, valina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina, tirosina, triptófano, ácido 12-aminoláurico, y sus mezclas.

9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el sistema del proceso industrial se selecciona del grupo que consiste en un sistema de producción de petróleo o de gas, un tanque de almacenamiento de agua producida, un tanque de almacenamiento de petróleo, una tubería de transmisión de petróleo o gas, un tanque de agua de lastre o un tanque de transporte de petróleo.

10.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el sistema del proceso industrial es una torre de refrigeración tal como una torre de refrigeración de refinería o geotérmica.

11.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el sistema del proceso industrial es un tanque de almacenamiento de combustible.

12.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el sistema del proceso industrial es un sistema de transporte o un tanque de almacenamiento de petróleo.

13.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el fluido del proceso industrial es un fluido de fracturación o un lodo de perforación.

14.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el

13

aldehído o donador de aldehído, el producto de reacción del compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y el aminoácido, y opcionalmente, el compuesto de amonio cuaternario o compuesto de N-hidrógeno, se combinan antes de la adición al sistema.

5

15.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el aldehído o donador de aldehído y el producto de reacción del compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y el aminoácido se combinan antes de la adición al sistema y el compuesto de amonio cuaternario o compuesto de N-hidrógeno se añaden por separado al sistema.

10

16.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el aldehído o donador de aldehído y el compuesto de amonio cuaternario o compuesto de N-hidrógeno se combinan por separado respecto al producto de reacción del compuesto de hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio y el aminoácido y cada producto combinado se añade por separado al sistema.

15

RESUMEN

La invención se refiere a un método para la prevención y eliminación del H₂S y/u otros compuestos de sulfhidrilo y depósitos de sulfuro de hierro de corrientes de gas y/o líquido en sistemas de procesos industriales. Las formulaciones que comprenden aldehídos, donadores de aldehído, y/o estabilizadores de aldehído, excluyendo triacinas, en combinación con el producto de reacción de un aminoácido y una sal hidroximetilfosfina o hidroximetilfosfonio, y opcionalmente, un compuesto de amonio cuaternario y/o uno o más compuestos de N-hidrógeno, tales como 5,5-dialquilhidantoína o aminas, captan rápidamente y de manera sostenida el H₂S procedente de fuentes del proceso y/o microbianas. Las formulaciones poseen altas capacidades para la eliminación de H₂S y son relativamente insensibles al pH.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
28 March 2013 (28.03.2013)

(10) International Publication Number
WO 2013/041654 A1

(51) International Patent Classification:
C02F 1/50 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2012/068592

(22) International Filing Date:
21 September 2012 (21.09.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/538,265 23 September 2011 (23.09.2011) US

(71) Applicant: LONZA INC: [US/US]; 90 Boroline Rd, Allendale, New Jersey 07401 (US).

(71) Applicant (for ZW only): LONZA LTD [CH/CH]; Lonzastrasse, CH-3930 Visp (CH).

(72) Inventor: JANAK, Kevin; 48 Elizabeth St., Ossining, New York 10562-5013 (US).

(74) Agent: RIEGLER, Norbert Hermann; LONZA, Münchensteinerstrasse 38, CH-4052 Basel (CH).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESS AND COMPOSITION FOR THE REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM INDUSTRIAL PROCESS FLUIDS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the prevention and removal of H₂S and/or other sulfhydryl compounds and iron sulfide deposits from gas and/or liquid streams in industrial process systems. Formulations comprising aldehydes, aldehyde donors, and/or aldehyde stabilizers, excluding triazines, in combination with the reaction product of an amino acid and a hydroxymethylphosphine or hydroxymethylphosphonium salt, and optionally a quaternary ammonium compound and/or one or more N-hydrogen compounds such as 5,5-dialkylhydantoin or amines, are rapidly and sustainably scavenging H₂S originating from process and/or microbial sources. The formulations possess high capacities for H₂S removal and are relatively pH-insensitive.

WO 2013/041654 A1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0025538

Bogotá D.C., Marzo 06 de 2014 - 16:40:12

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	617584892	06/03/2014	37.187.500.00

*** Conceptos Pagados ***

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

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-062856-00000-0000

Fecha: 2014-03-25 15:02:39

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 19

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

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Marzo 6 de 2014 - 16:40:22

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0031396

Bogotá D.C., Marzo 21 de 2014 - 08:34:03

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 83.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	16806	12/02/2014		180.000.00
RECIBO DE CA	999999999	16916	12/02/2014		330.000.00
RECIBO DE CA	999999999	25574	06/03/2014		278.000.00
RECIBO DE CA	999999999	25575	06/03/2014		278.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO

CONCEPTO

Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO

6 50005-01-01 SOLICITUDES

1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA
ADICIONAL A LAS 10 INIC

31.000.00

186.000.00

\$186.000.00

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

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-062856-00000-0000

Fecha: 2014-03-25 15:02:39

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 19

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

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 21 de 2014 - 08:34:05



No. 14-062856-00000-0000

Fecha: 2014-03-25 15:02:39

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 19

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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