

Señor Director

NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-312507-00003-0000

Fecha: 2016-03-17 16:47:30 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve. 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 28

A.S

Trámite: 002 Evento: 001 Actuación: 444

Referencia : Expediente 15312507
Asunto : Solicitud de patente para: "MÉTODO PARA LA SEPARACIÓN DE
MEZCLAS QUÍMICAS AZEOTRÓPICAS".
Solicitante : UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Fecha de solicitud : 30 de diciembre de 2015

RESPUESTA A EXAMEN PRELIMINAR

Luz Clemencia de Páez identificada como aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, doy respuesta al Oficio 348, notificado por fijación en lista el 26 de enero de 2016.

I. MODIFICACIONES A LA DESCRIPCIÓN Y AL PLIEGO REIVINDICATORIO

Con el fin de atender las observaciones realizadas por el examinador de manera preliminar al examen de patentabilidad, el solicitante decide aportar una nuevo capítulo descriptivo y un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 20 reivindicaciones en las que se han incluido las siguientes modificaciones:

1. Se han suprimido algunas expresiones de la reivindicación 1
2. Se ha incluido la nueva reivindicación 6
3. Se ha eliminado la expresión "binarias" en los primeros párrafos de la descripción detallada en el capítulo descriptivo.

Estas modificaciones se ajustan al artículo 34 de la Decisión 486 de 2000 y no constituyen una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Código Postal 110221 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 213 8650 - Fax te U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 852 - Código Postal 050021 - Tel. (57-4) 520 4760 / (57-4) 326 0789 / (57) 317 365 8663 / (57) 318 532 2355 - COLOMBIA
BARRANQUILLA - Calle 64 No. 50-20 - Oficina 201 - Código Postal 080002 - Barrio El Prado - Tel. (57-5) 3 51 64 40 - COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

A pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud.

II. EN CUANTO A LAS OBJECIONES DE SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD

1. En relación con la observación de acuerdo con la cual el capítulo reivindicatorio no está soportado en la descripción al emplear la expresión *"mezclas químicas azeotrópicas de uno o más componentes"*, amablemente informo que se ha modificado la reivindicación 1 suprimiendo las palabras *"de uno o más componentes"* y se ha reemplazado por *"un método para la separación de mezclas químicas azeotrópicas"*. Adicionalmente se ha eliminado la expresión *"binarias"* en los primeros párrafos de la descripción de la invención ya que se describe la aplicación de la invención a cualquier tipo de mezcla azeotrópica.

2. En cuanto a la objeción a la claridad de la reivindicación 1, en la descripción se aclara que la expresión MOx se refiere, entre otros, a los siguientes óxidos metálicos: Óxido de silicio, óxidos de hierro, óxido de titanio, óxidos de cobre, óxidos de aluminio, óxido de zinc, todos basados en un mismo principio funcional. Los estados de oxidación se encuentran enunciados en la tabla 4 de la descripción.

3. En lo que respecta la observación relativa a las etapas del método reivindicado, informo que en el proceso de separación se agregan instrucciones para calcular las condiciones de operación, que incluye la determinación de los puntos de rocío, puntos de burbuja y entalpías de vaporización de mezclas. Para el caso de proceso de agitación mecánica o por ultrasonido se han agregado pautas de cálculo para determinar las condiciones del proceso, incluyendo la capacidad de bombeo. Para el proceso de la recuperación se ha enumerado las diferentes rutas para lograr la separación de partículas, remarcando los aspectos importantes que se debe tener en cuenta en cada técnica. Así las cosas, se tiene que las etapas de proceso si se encuentran suficientemente definidas.

IV. EN CUANTO AL PAGO DE TASA ADICIONAL POR EL NÚMERO DE REIVINDICACIONES

Presento junto con este escrito el comprobante de pago de tasa adicional para el estudio de 20 reivindicaciones.

V. PETICIÓN

Teniendo en cuenta que la presente solicitud cumple con los requisitos de los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de 2000 y considerando que se ha dado respuesta a cada una de las observaciones de la Dirección de Nuevas Creaciones con respecto a otros aspectos que tienen que ver con la patentabilidad de la invención, solicito a su Despacho continuar con el trámite administrativo correspondiente.

VI. ANEXOS

1. Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 20 reivindicaciones;
2. Comprobante de pago de tasa por reivindicaciones adicionales;

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén
T.P.A. No. 23.555

COLO-04514-0801-0007-2
MMS\MMS\ID-287183\WPCL4514
No. M-2016-287183\MMS

MÉTODO PARA LA SEPARACIÓN DE MEZCLAS QUÍMICAS AZEOTRÓPICAS MEDIANTE ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS

CAMPO DE LA INVENCION

El campo de la invención se relaciona con procesos de separación térmica y de mezclas azeotrópicas. El objetivo de esta invención es la modificación del equilibrio líquido vapor de mezclas azeotrópicas para facilitar su separación. Específicamente, esta invención se refiere al uso de nanopartículas de óxidos metálicos (MOx) o sus nanoestructuras derivadas para el desplazamiento (modificación) de la composición de fases en mezclas químicas con formación de puntos azeotrópicos.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Una mezcla azeotrópica es aquella compuesta por dos o más sustancias volátiles, las cuales a condiciones específicas de presión, temperatura y composición forman fases de líquido y vapor en equilibrio cuya composición es idéntica. La composición a la cual ocurre esta singularidad se denomina el punto azeotrópico. Las mezclas azeotrópicas se caracterizan por tener una temperatura de evaporación diferente a la de todos sus componentes, siendo mezclas de mínimo punto de ebullición (o positivas) las cuales ebullicen a una temperatura menor a la de sus componentes, y mezclas de máximo punto de ebullición (o negativas) las que presentan una temperatura mayor a la de sus componentes. Algunos de los sistemas más importantes con este comportamiento incluyen las mezclas etanol – agua, isopropanol – agua, entre otros.

La distribución de los componentes en cada fase de un sistema en el cual existe Equilibrio Líquido Vapor (ELV) depende de las interacciones moleculares representadas por la actividad de cada especie. La separación de mezclas por medio de destilación se logra por diferencias en las energías de interacción entre moléculas del mismo tipo y sus interacciones con las moléculas de otras especies en el sistema. En una mezcla ideal, aquella que no presenta azeotropía, las interacciones entre moléculas del mismo tipo son mayores a las interacciones entre diferentes tipos de moléculas, por lo cual al evaporar la mezcla los componentes se distribuyen en fases diferentes. Cuando la mezcla presenta azeotropía, todas las interacciones en el sistema son iguales, por lo que todos los componentes se distribuyen de igual forma en las diferentes fases del sistema.

La separación de mezclas de fluidos se realiza comúnmente mediante procesos de destilación, donde se aprovecha la diferencia en las composiciones observadas en el ELV. En este proceso se generan por lo menos dos fases (líquido – vapor) mediante la adición de energía, las cuales pueden ser separadas mediante procesos mecánicos. Aunque la destilación es un mecanismo sencillo de operación, su aplicación se ve limitada

por las características fisicoquímicas de las mezclas a separar. En sistemas no ideales, por ejemplo, la composición del punto azeotrópico corresponde a la máxima pureza que puede obtenerse con procesos de destilación simple, dicha composición se convierte entonces en una limitante para la industria de procesos y energética.

Para la separación de mezclas azeotrópicas, se requiere del uso de técnicas de destilación mejorada basadas en la adición de agentes externos o cambios en las condiciones de proceso. Las principales técnicas utilizadas para la separación de estas mezclas, las cuales se encuentra bien descritas en la literatura, incluyen la destilación extractiva, la destilación por sales, la destilación con líquidos iónicos y la destilación por cambio de presión (Mahdi, T., Ahmad, A., Nasef, M. M., & Ripin, A. (2015). State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. *Separation & Purification Reviews*, 44(4), 308-330).

En la destilación extractiva, se utiliza un fluido auxiliar poco volátil para cambiar la distribución de los componentes en las diferentes fases. El fluido auxiliar se alimenta cerca a la cima de la torre y se extrae directamente por fondos, con un flujo másico usualmente 5 – 8 veces mayor que la alimentación de la torre. La destilación extractiva es la técnica más usada en la industria química y petroquímica.

La destilación por sales utiliza como agente de separación una sal sólida, que puede disolverse en las corrientes líquidas de la torre de destilación. La sal disuelta permite cambiar el ELV produciendo una fase de vapor libre con mayor concentración de componentes volátiles y sin presencia del agente de separación. La corriente de fondos que contiene la sal puede evaporarse para recuperar la sal y que sea reutilizada. Esta técnica, sin embargo, está limitada por la corrosión de los equipos generada por el uso de la sal.

La destilación con líquidos iónicos es análoga a la destilación por sales, en cuanto a que los iones que componen el líquido afectan el ELV sin estar presentes en la fase vapor. Por estar presentes en fase líquida se operan de manera similar a los solventes de la destilación extractiva. Es una técnica aún en fases iniciales de desarrollo y su aplicación industrial es hoy bastante limitada. Las principales desventajas de esta técnica se asocian con los largos tiempos y elevados costos de síntesis de los líquidos, además de su difícil recuperación.

La destilación por cambio de presión no utiliza sustancias extras para la separación de los azeótropos, sino que aprovecha los cambios en el punto azeotrópico generados por una variación en la presión del sistema. La técnica utiliza dos torres de destilación operando a

diferentes presiones tal que se puedan obtener productos puros en cada torre. La técnica, sin embargo, tiene varias desventajas, entre las que se encuentran el uso de una torre adicional, el uso de sistemas de control complejos y los elevados costos de operación asociados a la operación del sistema.

La mayoría de las patentes relacionadas con destilación extractiva se centran en la identificación de sustancias auxiliares para el proceso. Lee et al., (Lee, F. M., & Pahl, R. H. (1985). *Patente Estadounidense No. 4,559,109*. Washington, DC: Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos), por ejemplo, identificaron glicoles que permiten realizar la separación de mezclas etanol - agua. De manera similar, Berg et al. (Berg, L., & Yeh, A. I. (1987). *Patente Estadounidense No. 4,654,123*. Washington, DC: Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos) listaron diferentes compuestos oxigenados para mejorar la separación de la mezcla anterior. Por último, se encuentran registros como el de la patente U.S. 5445716 (Berg, L. (1995). *Patente Estadounidense No. 5,445,716*. Washington, DC: Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos) en la cual se establecen solventes para la separación por destilación extractiva de mezclas etanol – isopropanol.

Aunque las técnicas descritas anteriormente permiten separar los componentes, tienen como desventaja el uso de grandes cantidades de sustancias externas que aumentan los costos operativos y el consumo energético. Los elevados costos asociados a estas separaciones son relevantes, considerando que la mayoría de sistemas de interés para el sector energético presentan comportamiento azeotrópico, por ejemplo en la producción de biocombustibles como el etanol. Surge entonces la necesidad de mejorar estas operaciones respecto a su carga económica y energética sobre el proceso global.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención presenta un nuevo método para la separación de mezclas que presentan azeótropos, utilizando nanopartículas de óxidos cerámicos (MOx). La invención involucra el uso de nanopartículas de óxidos metálicos MOx, las cuales alteran la distribución de equilibrio del sistema, desplazando el punto azeotrópico y reduciendo las temperaturas de evaporación de la mezcla.

La presente invención consiste en ejecutar una perturbación del equilibrio líquido-vapor para modificar las fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas de los compuestos presentes en la mezcla química y las partículas introducidas, favoreciendo la interacción de ciertos grupos funcionales de una de las moléculas presentes con el óxido metálico seleccionado, dicha modificación se refleja mediante alteraciones específicas de la función de distribución radial $g(r)$ de los compuestos de interés alrededor de la

superficie de la nanopartículas. La distribución radial y el potencial de interacción molecular se relacionan mediante la expresión

$$g(r) = \exp \frac{U(r)}{k_B T}$$

Donde $U(r)$ es el potencial de interacción molecular, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta del sistema. La expresión anterior muestra que cualquier modificación a las fuerzas de interacción que se introduzca en el sistema tiene el potencial de alterar de forma significativa la distribución radial de moléculas en los alrededores de la superficie de las nanopartículas y por tanto modificando de forma significativa la distribución de compuestos en el equilibrio inducido por el reestructuramiento de los compuestos alrededor de la nanopartícula. Este enfoque ha demostrado previamente su utilidad en el estudio de problemas de solvatación de solventes inducido por presencia de nanopartículas coloidales.

El método de la presente invención se caracteriza por requerir muy pequeñas cantidades de estas partículas que generan cambios muy importantes en la distribución de equilibrio. Adicionalmente a los cambios en el ordenamiento molecular, los efectos que se generan por la adición de nanopartículas a mezclas de fluidos incluyen cambios en temperaturas de ebullición, cambios en la tensión superficial de las mezclas, variaciones en las composiciones azeotrópicas, variaciones sobre la volatilidad relativa, entre otras. Las variables más importantes del método corresponden al tipo de material, tamaño y concentración de las partículas; sin embargo, los efectos también dependen de las características de la mezcla química a procesar.

El método de la presente invención involucra en primer lugar la dispersión de nanopartículas o nanoestructuras en la mezcla química de interés. La mezcla química puede incluir dos o más componentes. Para esto, una cantidad determinada de partículas sólidas o en suspensión debe agregarse a la corriente o recipiente de interés. El recipiente puede ser presurizado y puede ser cualquier contenedor capaz de almacenar la mezcla química. Por ejemplo, el recipiente puede ser un tubo, una cámara o cualquiera otro tipo de recipiente contenedor. Para lograr homogeneizar la mezcla final se pueden utilizar diferentes métodos. Por ejemplo, si las partículas se agregan en forma de polvo, la mezcla debe pasar por un equipo de ultrasonido, un agitador de altas revoluciones (>1000rpm) o un mezclador estático para su homogenización. Por otra parte, si las partículas se agregan en suspensión, una cámara de mezclado es suficiente para lograr el estado de dispersión necesario.

Una vez se tiene una suspensión uniforme de las partículas y la mezcla química a separar, se alimenta directamente a una torre de rectificación (destilación). En este

equipo, se tienen etapas de separación, en las cuales se forman dos fases, un líquido y un vapor. Las partículas son altamente estables respecto a cambios de temperatura y permanecen en todo momento en la fase líquida. En cada una de estas etapas el líquido fluye hacia abajo por efecto de la gravedad, mientras que el vapor concentrado en la especie menos volátil fluye hacia la cima de la torre. Los productos de la torre corresponden a una corriente concentrada del producto más volátil por la cima, y una mezcla de partículas y las especies menos volátiles por fondos. La corriente de cima puede ser el producto final, o puede pasar a posteriores procesos de refinamiento, dependiendo de los requerimientos establecidos. El producto de fondos puede, por otro lado, ser destilado nuevamente o puede ir directamente a procesos para la recuperación de las partículas.

Los procesos de recuperación de las partículas dependen de las propiedades intrínsecas de estas. En el caso de tener partículas magnéticas, o compuestos tipo core-shell magnéticos, se pueden utilizar equipos de separación electromagnéticos. Adicional a este aislamiento magnético, la corriente residual puede pasar por procesos de nanofiltración donde se retengan las partículas. Finalmente, los cambios generados por las partículas permiten que procesos simples de evaporación sean efectivos para la recuperación de las mismas.

La invención comprende aspectos como el diseño de la suspensión (i.e. cantidad de partículas, tamaño y forma de partículas, materiales, tipos de mezclas) y los parámetros de operación de los equipos (i.e. temperatura, presión). Esta invención permite la separación mejorada de mezclas azeotrópicas que incluyen, pero no se limitan, a sistemas Alcohol – Agua, Alcohol – Orgánico, Orgánicos-Orgánicos, Ácidos – Agua, entre otros. Las partículas a utilizar pueden estar formadas por un solo material o compuestas de mezclas estructuradas. Algunos materiales incluyen, pero no se limitan, a óxidos de silicio, óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de cobre, óxidos de aluminio, óxidos de zinc, entre otros. Las partículas pueden tener diferentes formas, por ejemplo esferas, cubos, túbulos, geometrías platónicas, láminas, compuestos estructurados tipo core-shell, nanobarras, nanotubos, nanopartículas encapsuladas, entre otros. Su tamaño característico puede variar entre 10nm y 1000nm.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Muestra algunos tipos de nanopartículas a utilizar, con su respectivo tamaño característico.

Fig. 2. Muestra variaciones en la temperatura de ebullición de la mezcla isopropanol – agua generadas por nanopartículas.

Fig. 3. Muestran diagramas de equilibrio líquido – vapor tipo T-x-y de la mezcla isopropanol – agua con y sin nanopartículas.

Fig. 4. Muestra diagramas de equilibrio líquido – vapor tipo x-y de la mezcla isopropanol – agua con y sin nanopartículas.

Fig. 5. Diagrama de volatilidad relativa para el sistema isopropanol – agua con y sin nanopartículas.

Fig. 6 muestra un diagrama de flujo de acuerdo con una o más formas de realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención presenta un método para la separación por destilación de mezclas azeotrópicas. Este método se complementa con las técnicas convencionales de destilación, comúnmente utilizadas en la separación de azeótropos. Las técnicas con las cuales este método puede utilizarse incluyen, pero no se limitan, a rectificación, destilación extractiva, destilación de vacío, destilación reactiva, destilación flash, rotoevaporación. El método puede utilizarse en operación continua, semicontinua o por lotes.

Las mezclas azeotrópicas se encuentran en casi toda la industria química, donde el sector más relevante es el del bioetanol. Las mezclas aquí tratadas incluyen a todas aquellas que presentan comportamiento no ideal y que, en general, pueden caracterizarse por su potencial de formación de puentes de hidrogeno. Los sistemas azeotrópicos sobre los cuales se puede implementar esta invención se caracterizan por presentar interacciones moleculares entre grupos funcionales como los presentados en la tabla 1. En términos prácticos, las mezclas azeotrópicas pueden predecirse mediante las relaciones presentadas por Van Winkle en “Encyclopedia of Chemical Processing and Design” (1976) y que se resumen en la tabla 2 de este documento. Esta invención permite la separación mejorada de mezclas azeotrópicas que incluyen, pero no se limitan, a los sistemas listados en la tabla 3.

TABLA 1. TIPOS DE INTERACCIÓN PRESENTES EN LOS SITEMAS DE INTERES.

TIPOS DE INTERACCIÓN		
Fuerte	Débil con oxígeno	Débil con Nitrógeno
O---HO	O---HCCl ₂	N---HCCl ₂
N---HN	O---HCCI-CCI	N---HCCI-CCI
O---HN	O---HCNO ₂	N---HCNO ₂
N---HN	O---HCCN	N---HCCN

TABLA 2. TIPOS DE MEZCLAS AZEOTRÓPICAS.

Clase de mezcla	Especies involucradas	Clases con las que forma azeótropos
-----------------	-----------------------	-------------------------------------

I	Agua, glicoles, aminoglicoles.	I, II, III, IV, V
II	Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas, amoniaco.	I, II, III, IV
III	Éteres, cetonas, esterres, aldehídos.	I, II, IV
IV	Moléculas cloradas, por ejemplo: cloroformo, diclorometano, cloruro de dietilo.	I, II, III
V	Especies simples como hidrocarburos.	I

TABLA 3. EJEMPLOS DE MEZCLAS AZEOTRÓPICAS DONDE PUEDE IMPLEMENTARSE EL MÉTODO.

Mezcla	Composición azeotrópica (Especie 1)
Etanol - Agua	89.0 – 99.6 mol%
Isopropanol – Agua	~68.3 mol%
n-Propanol – Agua	77.7 – 73.3 mol%
Acetona – Agua	78.0 – 96.5 mol%
Acetonitrilo – Agua	72.5 – 84.5 mol%
Benceno – Agua	~70.4 mol%
HCl – Agua	~11.1 mol%
HBr – Agua	47.0 – 49.8 wt%
Ácido fórmico – Agua	~77.5 wt%
Metil etil cetona – Agua	~65.4 mol%
Acetato de etilo – Agua	~91.9 wt%
Éter Etilico – Agua	~1.3 mol%
Cloroformo – Agua	~97.0 wt%
Tetracloruro de carbono – Agua	~4.0 wt%
Cloroformo – Etanol	85.0 – 90.0 mol%
Acetato de etilo – Etanol	~69.2 wt%
Benceno – Etanol	~67.6 wt%
Metil etil cetona – Etanol	~60.0 wt%
Cloroformo – Acetona	~65.5 mol%

Para obtener la separación deseada, esta invención hace uso de nanopartículas cerámicas con ciertos parámetros de forma, tamaño y composición. Las formas que pueden utilizarse en este método incluyen, pero no se limitan a, formas amorfas, esferas, cubos, túbulos, láminas, compuestos estructurados tipo núcleo-recubrimiento (*core-shell*). Estas partículas se caracterizan porque su dimensión principal está en el rango de 1nm y los 1000 nm. En la figura 1, se presentan algunas de las estructuras que pueden utilizarse en este método, junto a su dimensión característica. Las partículas principalmente se forman a partir de óxidos metálicos, sin embargo no se limitan a estos materiales, y pueden incluir otras combinaciones cerámicas. Los principales materiales de los cuales se pueden componer las partículas incluyen, pero no se limitan, a óxido de silicio (SiO_2), óxidos de hierro (FeO , Fe_2O_3), óxido de titanio (TiO_2), óxido de cobre (Cu_2O), óxidos de aluminio (Al_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxidos bimetálicos, entre otros. La tabla 4 de este documento, lista algunas fórmulas químicas de las nanopartículas a utilizar para diferentes combinaciones metal – oxígeno.

TABLA 4. EJEMPLOS DE POSIBLES ÓXIDOS METÁLICOS A UTILIZAR EN ESTE MÉTODO.

Elementos utilizados	Formula química (MOx)	Estructura
----------------------	-----------------------	------------

Silicio, oxígeno	SiO ₂	Amorfo/Cristalino
Hierro, oxígeno	FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Amorfo/Cristalino
Titanio, oxígeno	TiO ₂	Amorfo/Cristalino
Aluminio, oxígeno	AlO, Al ₂ O ₃	Amorfo/Cristalino
Cobre, oxígeno	CuO, Cu ₂ O	Amorfo/Cristalino
Zinc, Oxígeno	ZnO	Amorfo/Cristalino

Esta invención permite, mediante el uso de nanopartículas cerámicas, desplazar el equilibrio líquido – vapor (LV) de mezclas azeotrópicas y facilitar su separación. Este método consiste principalmente en la adición de nanopartículas sobre las mezclas azeotrópicas a separar. Mediante la adición de estas partículas al sistema, se obtienen distribuciones de equilibrio LV diferentes al caso convencional sin partículas. El método propuesto permite el desplazamiento del punto azeotrópico hacia mayores fracciones del componente más volátil en la mezcla.

Este método también aumenta la volatilidad relativa en todo el espectro de composiciones del sistema, lo cual permite separar los componentes con mayor facilidad y con menores cargas energéticas.

El tercer efecto que se observa al utilizar este método es la disminución en los requerimientos energéticos para la separación de mezclas. Mediante la adición de nanopartículas es posible disminuir la tensión superficial de la mezcla, lo cual se manifiesta en cambios de las temperaturas y energías de ebullición. La presencia de las partículas permite disminuir las temperaturas de ebullición de las mezclas, además de reducir la energía de vaporización de las mezclas.

La selección de las partículas utilizadas en la separación de la mezcla azeotrópica debe considerar aspectos como el tamaño, concentración y tipo de partículas. De acuerdo a los diferentes fenómenos involucrados, se ha observado experimentalmente que el cambio de las diferentes propiedades de la mezcla azeotrópica, y en general de una suspensión de nanopartículas, es dependiente del inverso del tamaño de partícula. Se ha establecido que el cambio en una propiedad del sistema en presencia de nanopartículas (e.g., temperatura de ebullición, entalpía de vaporización, tensión superficial) puede modelarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{M}{M_0} = a \mp \frac{b}{D_p}$$

Donde M representa la propiedad de la mezcla con nanopartículas, M_0 la propiedad del fluido base, a y b son constantes propias del sistema, y D_p representa el tamaño de las partículas utilizadas. Siguiendo esta formulación, se esperaría seleccionar el tamaño de partícula más pequeño disponible, con el fin de mejorar la separación de una mezcla azeotrópica. No obstante, se debe considerar que la separación de estas partículas se

vuelve más compleja, a medida que se reduce su tamaño. Por ejemplo, si la separación de las partículas se realiza por filtración, deben considerarse los rangos de tamaño en cada técnica; para microfiltración el tamaño de partícula debe estar entre 20nm y 10000nm, en ultrafiltración entre 10nm y 20nm, y en nanofiltración entre 0.1nm y 10nm (Seader, J.D., Henley, E.J. & Roper, D.K. (2010) *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (3ra Ed.). New Jersey: John Wiley & Sons).

La concentración de las nanopartículas se selecciona en base a conocimiento general de nanofluidos. A partir del estado actual de la técnica, se sabe que suspensiones con concentraciones en peso de las partículas menores al 0.01% y que generan cambios importantes en propiedades macroscópicas se pueden considerar un nanofluido. La concentración máxima se limita por el costo asociado a la adquisición y separación de las partículas empleadas. En términos prácticos, se recomienda el uso de concentraciones en el rango de 0.001% a 2% en peso.

La selección del material de las partículas depende del efecto que tenga el mismo sobre la mezcla a separar. En general, se busca que el material sea resistente a las sustancias de la mezcla y a su vez sea inerte en el medio. Con esto, se protege la integridad de las nanopartículas, así como la generación de sustancias no deseadas en el proceso. Un criterio adicional para la selección del material, que incluye las propiedades de la mezcla a separar, se relaciona con las propiedades superficiales de la partícula. Se ha determinado que las interacciones moleculares del fluido con la superficie de nanopartículas, afecta la conformación molecular de los fluidos cerca de la superficie y el equilibrio global del sistema. Se debe considerar para esto el tipo de mezcla a separar, ya que se busca generar un efecto preferencial sobre una de las sustancias. Para una mezcla alcohol – orgánico, por ejemplo, se buscaría una partícula con grupos funcionales –OH en su superficie (e.g., dióxido de silicio) que tendrían mayor afinidad con el alcohol, que con el compuesto orgánico.

El método propuesto requiere, en primer lugar, de la dispersión de las partículas en la mezcla a separar. Para esto, se debe establecer la concentración de partículas a utilizar durante el proceso. La concentración de estas partículas puede estar en el rango de 0.001% y 2% en peso, y se especifica teniendo en cuenta costos y características de las partículas. Las partículas se agregan a la mezcla en la cantidad especificada, utilizando procesos de mezclado descritos a continuación.

La fase en que las partículas se adicionan, ya sea como suspensión o como sólido, determinan los procesos / condiciones que se utilizan. Si las partículas se agregan como polvo, se recomiendan utilizar un paso inicial de mezclado y uno posterior de dispersión

para evitar problemas de sedimentación. Los equipos de dispersión que pueden incluir ultrasonidos (frecuencia mayor a 20kHz), agitadores de altas revoluciones ($>1000\text{rpm}$), entre otros. Por otra parte, cuando las partículas se agregan en suspensión, un proceso de mezclado común (e.g. tanque agitado, agitador de turbina, mezclador estático) puede ser suficiente para alcanzar el estado de dispersión deseado. Las condiciones de presión en el sistema de mezclado dependen de las condiciones de proceso requeridas en etapas posteriores y pueden realizarse con presión atmosférica, sobrepresión o vacío. Estos procesos de mezclado se caracterizan por unos requerimientos energéticos dependientes de la capacidad de bombeo necesaria. Estos requerimientos energéticos son dependientes de cada mezcla por procesar y pueden calcularse por métodos clásicos reportados en diferentes referencias.

La dispersión obtenida con el primer paso, se alimenta ahora a una cámara de separación. Esta cámara se compone de un contenedor y una fuente de calor. La cámara de separación puede tratarse de un recipiente con una plancha de calentamiento, un recipiente cerrado con una manta de calentamiento, el plato de una torre de destilación, el empaque de una torre, evaporadores de flujo ascendente, descendente, de circulación forzada, evaporadores de película agitada, intercambiadores de tubos y coraza, intercambiadores de placas, torres de rectificación, destilación extractiva, destilación de vacío, destilación reactiva, destilación flash, rotoevaporación, entre otros. Esta cámara de separación también se caracteriza por tener movimiento de la dispersión, por medios mecánicos o por el flujo mismo de la corriente, que ayuda a tener una temperatura homogénea. Una fuente de calor, que puede aplicarse directamente o mediante las corrientes que ingresan al sistema, agrega energía a la dispersión de partículas, elevando su temperatura. Al alcanzar la temperatura de ebullición, la cual es sustancialmente menor para la dispersión que para la mezcla pura, se genera un vapor rico en el componente más volátil de la mezcla. La composición del componente volátil en el vapor generado es mucho mayor que la obtenida en el caso de la mezcla sin partículas.

Los requerimientos energéticos para las etapas de separación de la mezcla son dependientes de las sustancias involucradas. Los rangos de temperatura y presión pueden calcularse por métodos de termodinámica clásica, utilizando propiedades intrínsecas de las sustancias. Para el cálculo de estos valores, se utilizan las formulaciones para punto de burbuja, punto de rocío y entalpías de vaporización, los cuales se basan en diferentes modelos termodinámicos. Se recomienda el uso de ecuaciones de estado y modelos de actividad (e.g. Peng – Robinson, NRTL, UNIFAC) para la determinación precisa de estos valores.

Las corrientes generadas pueden separarse y ser llevadas a etapas posteriores de procesamiento. La corriente de vapor generada se diferencia del líquido no solo en las composiciones de cada una, sino en el hecho de que las partículas permanecen en la fase líquida. Esto genera facilidad en el manejo de los productos ya que, en general, el componente de interés se encuentra concentrado en la corriente de vapor, que está libre de partículas. La corriente líquida, por otra parte, puede descartarse, alimentarse a otras etapas de separación como las descritas anteriormente, o puede llevarse a una etapa de recuperación de partículas.

La recuperación de las partículas se puede realizar por diferentes medios, por ejemplo filtración, separación magnética, evaporación, centrifugación o separación por gravedad. Para el primer caso, la corriente líquida se alimenta a un equipo de nanofiltración, en el cual se retienen las partículas y se permite el paso del líquido únicamente. Los tamaños de rechazo en estos equipos se encuentran entre 0.1 nm y 10 nm, y la presión a utilizar se determina para cada mezcla residual a tratar. El cálculo de los requerimientos energéticos para estos equipos, se puede realizar por métodos descritos en diferentes manuales de referencia técnica.

El segundo caso, que solo puede aplicarse cuando se tienen partículas magnéticas, consiste en someter la corriente residual a un campo magnético en un dispositivo apropiado para tal fin. Este genera el movimiento de las partículas, concentrándolas en un espacio específico y facilitando así el aislamiento de las mismas en el colector magnético. Los parámetros de operación para este proceso, dependen de la referencia específica del equipo a utilizar. El lector se refiere a los manuales de cada fabricante para conocer los diferentes parámetros y requerimientos energéticos para los separadores magnéticos.

De igual forma, se puede utilizar la concentración por evaporación, que es la más sencilla de las estrategias presentadas. Esta estrategia consiste en suministrar calor a la dispersión de partículas y evaporar parte del líquido de la muestra. Debido a esto, la concentración por evaporación puede entenderse de igual forma que una etapa extra de separación como las descritas y realizarse en los equipos ya presentados. Los métodos descritos anteriormente, para las etapas de separación, se pueden utilizar para calcular los parámetros de operación (e.g. carga térmica).

Para el caso de la centrifugación, la corriente a recuperar, se alimenta a un equipo donde se aplica una fuerza centrífuga, que permite aislar las partículas del fluido. La separación por centrifugación puede realizarse mediante ciclones, centrifugas tubulares, de discos, centrifugas de boquillas de descarga y de flujo axial. En general, se requiere de una velocidad de giro de la muestra mayor a 1000rpm. Sin embargo, la velocidad de

circulación depende del equipo utilizado, por lo que las condiciones de operación se deben especificar de acuerdo a las recomendaciones del fabricante.

Por último, se pueden implementar técnicas de recuperación basadas en separaciones por gravedad. Estas técnicas incluyen flotación, sedimentación, floculación, entre otras. En este se utiliza un recipiente donde las partículas en suspensión se aglomeran y empiezan a separarse del fluido, luego de lo cual son colectadas. En general, este proceso requiere de sustancias adicionales para lograr la aglomeración, cuya concentración debe especificarse de acuerdo a las características químicas del mismo. Para la operación de estas unidades, se refiere al lector a las diferentes fuentes de la literatura.

Los efectos obtenidos al agregar nanopartículas sobre mezclas azeotrópicas, dependen principalmente del área superficial y la morfología de las partículas. La presencia de las partículas ofrece una superficie adicional, con la cual pueden interactuar las moléculas del sistema. Estas interacciones moleculares generan los cambios en la composición azeotrópica al modificar la distribución de las especies cerca de la partícula. Adicionalmente, la superficie ofrece nuevos sitios de nucleación que permiten reducir las temperaturas de ebullición de la mezcla. Se puede entonces diseñar las partículas y sus condiciones en el sistema para mejorar el proceso de separación.

En general, para mejorar el desempeño del método, se trata de aumentar el área total de las partículas en el sistema. De acuerdo con la siguiente ecuación, esto es posible al reducir el tamaño de partícula y aumentar su concentración. No obstante, estos procesos encarecen la operación y por lo tanto están restringidos al desempeño económico global.

$$A_{total} = \frac{A}{V} \cdot \frac{V}{M_p} \cdot \frac{M_p}{M_t} \cdot M_t \propto \frac{C_{part}}{D_{part}}$$

Como se ha mostrado (Fig. 3 A), la adición de nanopartículas MOx genera un cambio total en la curva de distribución Líquido/Vapor que afecta, además, la eficiencia de las etapas de separación que se utilicen. Para una torre de separación, como resultado de la adición de las partículas en el sistema, los perfiles de concentración y temperatura a lo largo de la misma varían respecto al sistema sin partículas. Como resultado mejores separaciones pueden alcanzarse, ya sea aumentando la pureza del producto en un equipo ya diseñado, o permitiendo desarrollar equipos de menor tamaño y energéticamente más eficientes para una misma pureza.

EJEMPLOS

Caso Base

Se presenta el uso de nanopartículas en mezclas y su influencia en el ELV de mezclas de iso-propanol (2-propanol) y agua, utilizando nanopartículas de dióxido de silicio. El sistema iso-propanol – agua forma un azeotropo de mínima temperatura, el cual a condiciones estándar (1000mbar) tiene una composición de punto azeotrópico de 67%mol de alcohol.

Los análisis se realizaron a presiones de 744mbar y/o 1000mbar. En el estudio se varía el tamaño de partícula para el dióxido de silicio en 50nm, 100nm y 200nm. A continuación se muestra la aplicación de la presente técnica para la evaporación de mezclas con nanopartículas y para el ELV del sistema en presencia de nanopartículas. Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla a estas realizaciones.

Ejemplo 1

Se presenta el uso de nanopartículas en mezclas y su influencia en las temperaturas de ebullición de estas mezclas. La determinación del punto de ebullición se realiza mediante un tubo de Thiele, que permite realizar mediciones controladas de esta propiedad. El montaje consiste de un tubo de ensayo con un brazo, en el cual se agregan 50mL de aceite mineral que servirá como fluido de calentamiento. Dentro de este tubo se coloca otro tubo de ensayo más pequeño, en el cual se adicionan 2mL de la mezcla que se va a estudiar. Por último se agrega un capilar de punto de fusión, con su extremo cerrado fuera de la muestra. Se utiliza un termómetro para registrar la temperatura en el sistema. La presión a la cual se realizan estas mediciones corresponde a 744mbar.

Una vez se realiza el montaje, se utiliza un mechero para calentar el brazo del tubo y agregar energía a la muestra. El fluido de calentamiento empieza a desplazarse por convección y asegura una temperatura uniforme en el sistema. El flujo de calor se mantiene hasta que una corriente constante de burbujas se observa salir del capilar. En ese momento, se retira el fuego y se deja enfriar el sistema hasta el punto en que las burbujas cesen y el líquido empieza a subir por el capilar. La temperatura a la que este proceso ocurre corresponde a la temperatura de ebullición.

Para determinar el efecto de las partículas, se preparan una serie de mezclas alcohol – agua con porcentajes molares de alcohol de 0%, 67% y 100%. En estas mezclas, se dispersan nanopartículas de SiO_2 con una concentración de 0.2 wt%. Las partículas utilizadas son esferas con tamaños de 100 nm y 200 nm. Adicionalmente, se preparan las mismas muestras alcohol – agua, pero sin la presencia de nanopartículas. Para cada muestra, se determina la temperatura de ebullición del sistema.

Los resultados, presentados en la figura 2, muestran cambios significativos en la temperatura de ebullición para las mezclas con y sin nanopartículas. Los resultados muestran una disminución de aproximadamente 7-10 °C del punto de ebullición para las mezclas de isopropanol – agua en las proporciones analizadas. El cambio en el punto de ebullición presenta clara relación con el tamaño de partícula utilizado, donde se observa que el cambio en la temperatura es mayor a medida que el tamaño de partícula disminuye.

Ejemplo 2

Se presenta el uso del presente método para la separación de mezclas isopropanol – agua, comparando el comportamiento en equilibrio LV de mezclas con y sin nanopartículas de óxido de silicio SiO_2 . El estudio de equilibrio se lleva a cabo en un equipo de destilación por lotes con recirculación total (LABODEST VLE602, iFisher Engineering). El equipo de destilación utilizado permite la evaporación de la mezcla, la separación de las corrientes líquido y vapor y su posterior reciclaje al equipo. El equipo opera un determinado tiempo hasta que se alcanza el equilibrio LV del sistema. En este equipo, se puede controlar la presión y carga energética que se administran a la suspensión de partículas.

Para determinar la curva de equilibrio, se preparan una serie de mezclas alcohol – agua variando el porcentaje de alcohol entre 0 y 100%. En cada una de estas mezclas, se dispersan nanopartículas de SiO_2 con una concentración de 0.2 wt%, siguiendo el diagrama de flujo ilustrado en la Figura 6. Las partículas utilizadas en este caso son esferas con un tamaño promedio de 50 nm. De manera análoga, se preparan muestras alcohol – agua con diferentes composiciones de alcohol pero sin la presencia de nanopartículas. Para cada muestra, se encuentra un punto de equilibrio LV en el cual se especifican composiciones de líquido y vapor, presión y temperatura del sistema.

Cada muestra preparada se alimenta al equipo de destilación y se le administra energía por medio de un calentador sumergible. Para las muestras con y sin nanopartículas, se establece una misma presión (1000 mbar) y se varían las cargas térmicas aplicadas a cada una. El calentador evapora parte de la muestra, generando una mezcla de vapor y gotas líquidas que se separan en una cámara especial. Las corrientes de líquido y vapor se aíslan, se enfrían (se condensa el vapor) y se recirculan al sistema principal. El equipo se mantiene operando alrededor de una hora, momento en el que se observa estabilización de todas las variables del sistema, llámese presión, temperatura,

composiciones. Se toman entonces muestras para su análisis por cromatografía de gases.

Al analizar las muestras se obtienen los diagramas de equilibrio Txy y xy, los cuales se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente. Se presenta, adicionalmente, un mapa de volatilidad relativa para el sistema, presentado en la figura 5. En estos diagramas se puede apreciar desplazamiento en las composiciones de equilibrio, incluyendo el punto azeotrópico. Se observa además una variación entre las diferentes composiciones de líquido y vapor respecto a la mezcla sin nanopartículas. Para el sistema en cuestión, se obtiene un desplazamiento del punto azeotrópico cercano al 10 mol% hacia el alcohol. Los resultados muestran que para la mezcla sin nanopartículas, el punto azeotrópico se encuentra alrededor de 67% molar de isopropanol. Al adicionar las partículas de 50nm se observa que el punto azeotrópico se desplaza hasta una composición aproximada de 77% molar de alcohol. En el sistema se observan, además, valores más altos de la volatilidad relativa respecto a la mezcla base, como se ilustra en la figura 5.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la separación de mezclas químicas azeotrópicas, caracterizado porque comprende las etapas de:
 - a. Seleccionar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx, de acuerdo con su compatibilidad con la mezcla química azeotrópica a ser separada;
 - b. Dispersar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx en la mezcla química azeotrópica y homogeneizar la mezcla mediante un medio de agitación mecánica o ultrasonido, obteniendo una mezcla uniforme;
 - c. Adicionar la mezcla obtenida en el paso b) a una cámara de separación;
 - d. Separar la mezcla química, mediante el calentamiento de la dispersión hasta su punto de ebullición, obteniendo una corriente de vapor que comprende los productos más volátiles y una corriente líquida que comprende las especies menos volátiles junto con las partículas de óxido metálico; y
 - e. Descartar la corriente líquida, alimentarla a posteriores etapas de separación o alimentarla a procesos de recuperación de partículas.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la recuperación de partículas se lleva a cabo mediante filtración, separación magnética o evaporación.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la recuperación de partículas se lleva a cabo mediante filtración, alimentando la corriente líquida a un equipo de nanofiltración que retiene las partículas.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde las partículas magnéticas se recuperan mediante separación magnética, sometiendo la corriente líquida a un campo magnético y concentrando las partículas en un espacio específico, aislándolas.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la recuperación de partículas se lleva a cabo mediante evaporación, suministrando calor a la dispersión de partículas, evaporando parte del líquido.
6. El método de acuerdo a la reivindicación 2, en donde la recuperación de partículas se realiza mediante procesos de centrifugación o procesos de separación por gravedad.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la agitación mecánica en el paso b) es generada mediante un agitador de altas revoluciones, un mezclador estático o en una cámara de mezclado.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla química azeotrópica se selecciona del grupo que consiste en: sistemas alcoholes-agua, alcoholes-orgánicos, orgánicos-orgánicos, ácidos-agua, alcoholes-orgánicos-agua, alcoholes-orgánicos-ácidos, orgánicos-ácidos-agua y alcoholes-orgánicos-ácidos-agua.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido metálico MOx que conforma las nanopartículas o nanoestructuras se selecciona del grupo que consiste en: óxidos de silicio, óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de cobre, óxidos de aluminio u óxidos de zinc.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la geometría de las nanopartículas o nanoestructuras se selecciona de grupo que consiste en: nanopartículas amorfas, esferas, cubos, túbulos, geometrías platónicas, láminas, estructuras núcleo-recubrimiento, nanobarras, nanotubos o nanopartículas encapsuladas.

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño característico de las nanopartículas o nanoestructuras es de desde 1nm hasta 1000nm.
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cámara de separación comprende un contenedor y una fuente de calor.
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cámara de separación es un vaso de precipitado con una plancha de calentamiento, un recipiente cerrado con una manta de calentamiento, un plato de una torre de destilación, el empaque de una torre o una película delgada de fluido sobre una superficie de calentamiento.
14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cámara de separación genera movimiento de la dispersión, por medios mecánicos o por el flujo mismo de la corriente.
15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque opera de manera continua, semicontinua o por lotes.
16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx se encuentran entre 0.001% y 2% en peso en la dispersión con la mezcla química azeotrópica de la etapa b).
17. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además comprende una etapa de mezclado previa a la dispersión de las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx, cuando estas se agregan como polvo a la mezcla química azeotrópica.
18. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico se agregan en suspensión y la dispersión de las mismas en la mezcla química azeotrópica se logra mediante un proceso de mezclado.
19. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico MOx se dispersan en la

mezcla química azeotrópica en un recipiente presurizado, no presurizado o bajo condiciones de vacío.

- 20.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de separación se lleva a cabo en unidad de rectificación, destilación extractiva, destilación de vacío, destilación reactiva, destilación flash o rotoevaporación.

RESUMEN

La presente invención se encuentra relacionada con un método para la separación de mezclas azeotrópicas, mediante la utilización de nanopartículas o nanoestructuras de óxidos metálicos. Dichas partículas alteran la distribución de equilibrio del sistema, desplazando el punto azeotrópico y reduciendo las temperaturas de evaporación de la mezcla. El método comprende las etapas de: seleccionar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico de acuerdo con su compatibilidad con la mezcla química azeotrópica a ser separada; dispersar las nanopartículas o nanoestructuras de óxido metálico en la mezcla química azeotrópica; adicionar la dispersión a una cámara de separación; separar la mezcla química, obteniendo una corriente de vapor que comprende los productos más volátiles y una corriente líquida que comprende las especies menos volátiles junto con las partículas de óxido metálico; y alternativamente alimentar la corriente líquida a procesos de recuperación de partículas.

FIGURAS

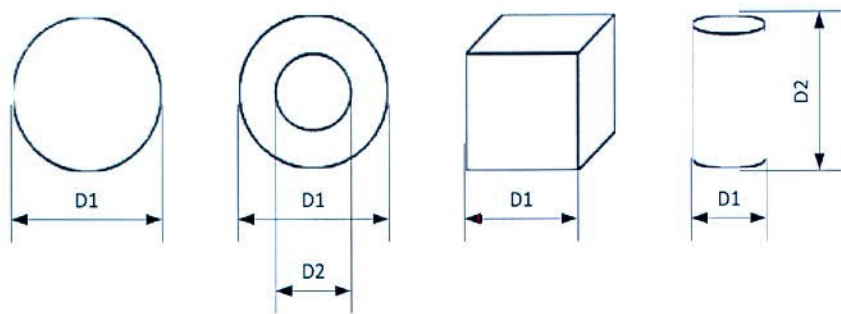


Figura 1.

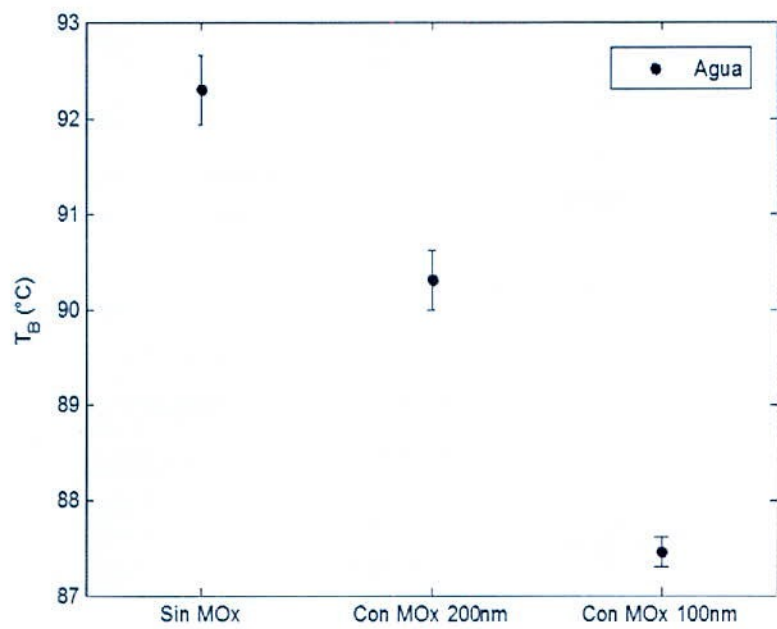


Figura 2.A.

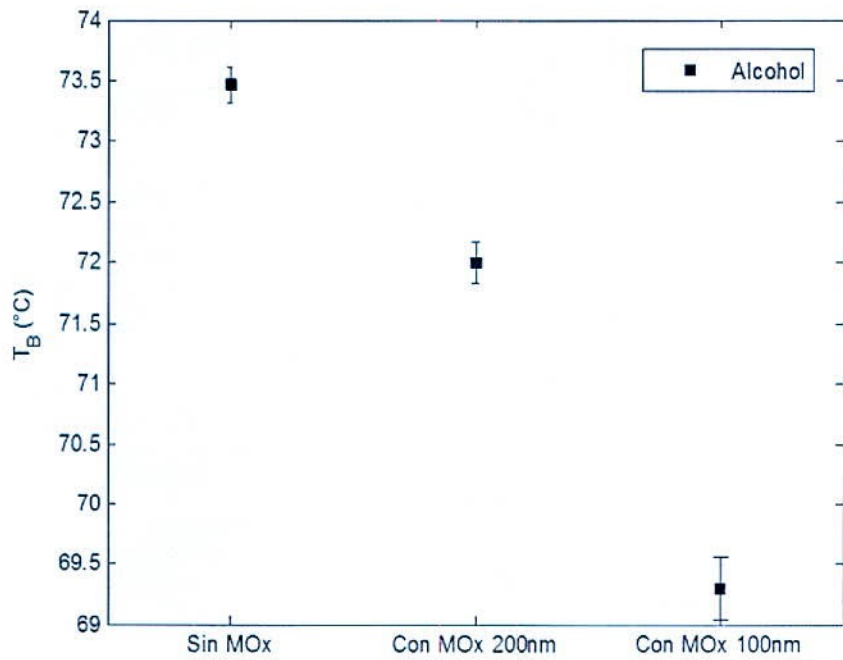


Figura 2.B.

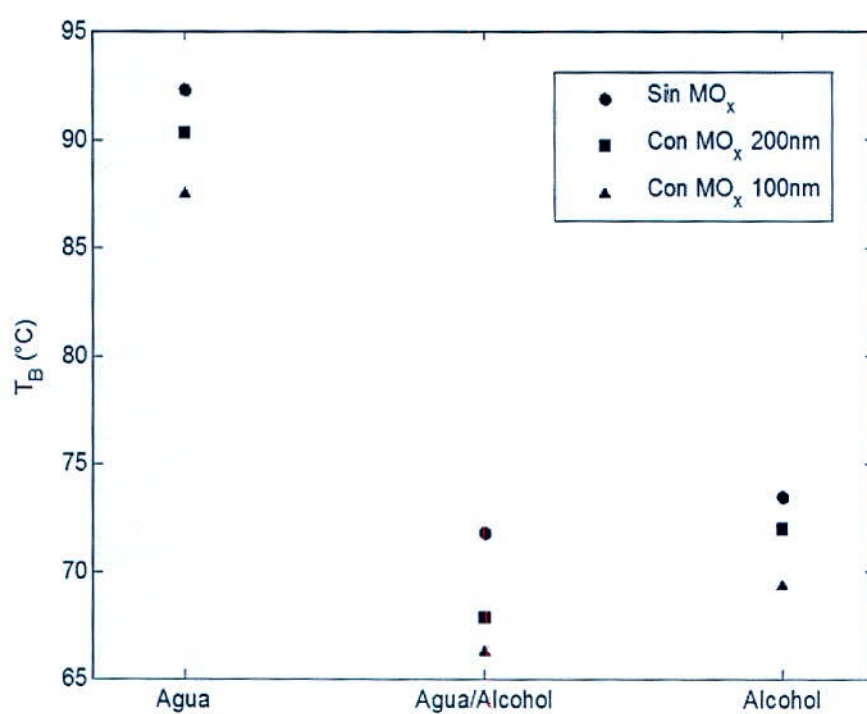


Figura 2.C.

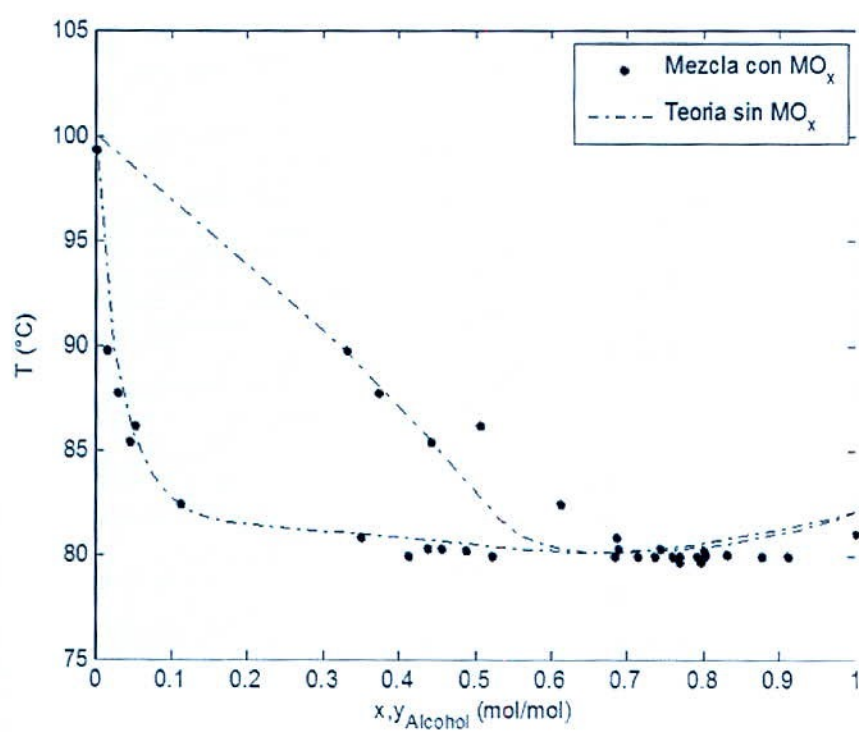


Figura 3.A.

25

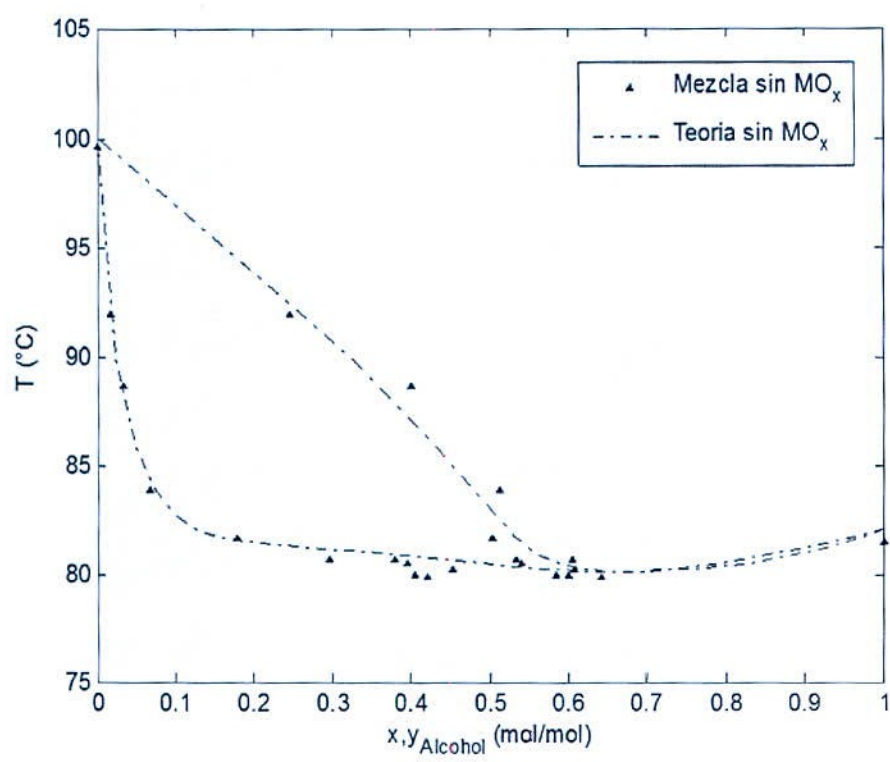


Figura 3.B.

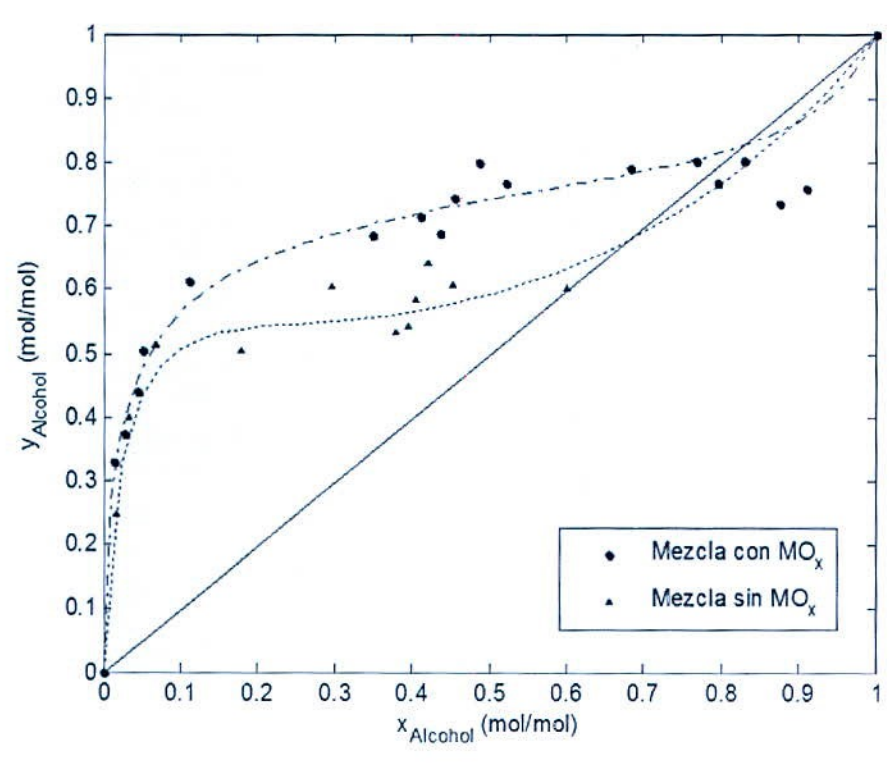


Figura 4.

26

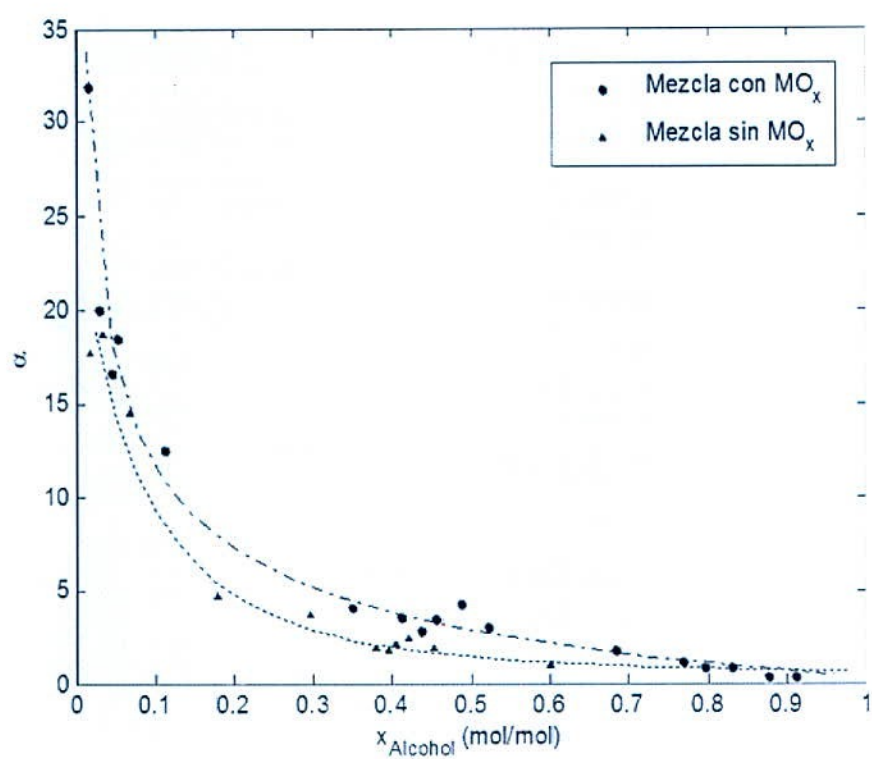


Figura 5.

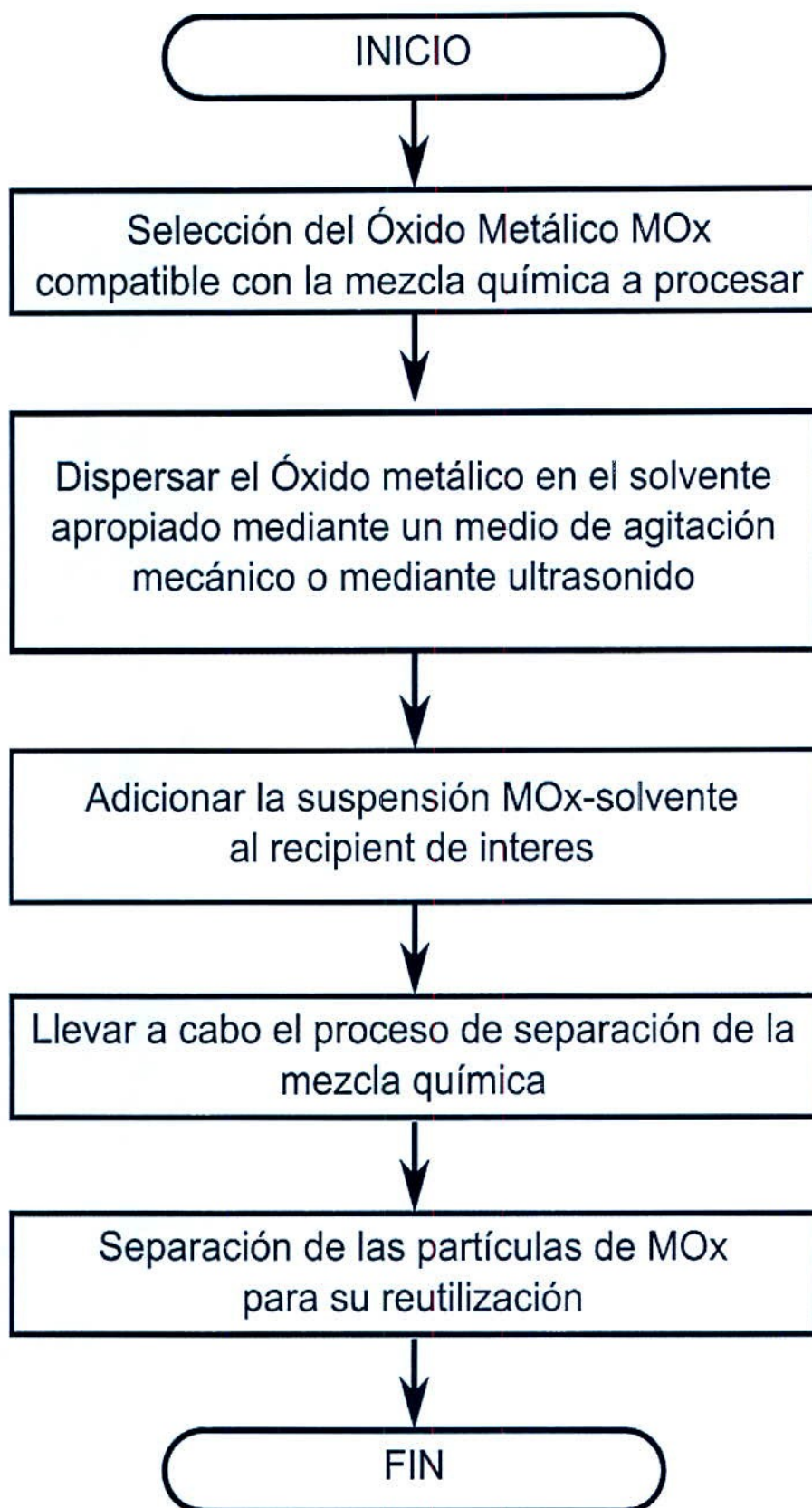


Figura 6.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

28

28



RECIBO DE CAJA

No. 16 - 0026684

Bogotá D.C., Marzo 17 de 2016 - 11:14:55

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	22777	08/03/2016	1.120.000.00
RECIBO DE CA	SIC ** RECIBO **	999999999	23106	09/03/2016	40.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
10 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	40.000.00	400.000.00
			\$400.000.00
			=====

SON: **CUATROCIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-312507- -00003-0000

Fecha: 2016-03-17 16:47:30 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 28

0010-04514-801-007-2

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

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

Marzo 17 de 2016 - 11:14:56