

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 944**

51 Int. Cl.:

C10G 21/16 (2006.01)

C07C 47/127 (2006.01)

C07C 37/72 (2006.01)

C07C 39/14 (2006.01)

C10G 29/22 (2006.01)

C10G 29/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2012 E 12795081 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2726577**

54 Título: **Procedimiento de retirada de calcio de crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio**

30 Prioridad:

29.06.2011 IN MM18852011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.06.2016

73 Titular/es:

DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED (100.0%)

Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W)

Mumbai 400 064, Maharashtra, IN

72 Inventor/es:

SUBRAMANIYAM, MAHESH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 572 944 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de retirada de calcio de crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de retirada de calcio de los crudos de petróleo o mezclas de los mismos que contienen naftenato de calcio, en el que el aditivo es eficaz para retirar el calcio no solo a un pH bajo, sino también a pH alto del agua de lavado o del agua de lavado para el desalinizador utilizado en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo.

10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de retirada de calcio de crudos de petróleo o mezclas de los mismos que contienen naftenato de calcio, en el que el aditivo es eficaz para retirar el calcio a pH bajo, así como a pH alto que varía de aproximadamente 5 a 11, particularmente que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 9 de pH, más particularmente que varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 de pH del agua de lavado o el agua de lavado para el desalinizador utilizado en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo.

Antecedentes de la invención

15 El DOBA es un crudo de petróleo rico en ácidos procedente de la región de Chad en África Occidental. Se sabe que el DOBA se sabe que contiene naftenato de calcio y la cantidad de naftenato de calcio varía en un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 700 ppm. En un crudo de petróleo DOBA típicamente suministrado, la cantidad de naftenato de calcio puede variar de aproximadamente 250 a aproximadamente 300 ppm.

20 El DOBA es un crudo de petróleo pesado rico en ácido con un índice de acidez total [IAT] que varía hacia arriba de 4,0 mg de KOH/g de muestra y la gravedad API es de aproximadamente 19. El contenido de azufre en DOBA es desde muy bajo a insignificante.

25 El DOBA es típicamente un petróleo bruto con una gran cantidad de residuo en él y para, la mezcla adecuada, típicamente a nivel internacional, los refinadores lo mezclan con crudo de petróleo muy ligero o condensados para aumentar la API de la mezcla resultante hasta más de 30. Dicha mezcla con crudo de petróleo ligero o condensados ayuda a crear suficientes extremos ligeros para ayudar a lograr rendimientos del producto para la unidad de destilación de crudo. La mayor parte del petróleo bruto ligero o condensados seleccionados de este modo generalmente tienen muy poco contenido en azufre o este es nulo, lo que significa el contenido total de azufre todavía sigue siendo muy bajo. Además, siendo el sulfuro de hidrógeno (H₂S) soluble en petróleo no está presente en cantidades relativamente altas en estos tipos de mezclas.

30 El pH del agua de lavado para el desalinizador se ajusta generalmente mediante la adición de, o debido a la presencia de, medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), compuesto de amoníaco o amina, o mezcla de los mismos. El pH del agua de lavado (antes de la mezcla con el crudo de petróleo) o del agua de lavado en el desalinizador varía generalmente de un pH de 5 al 1, preferentemente un pH de 5 a 9, más preferentemente un pH de 6 a 9, aún más preferentemente un pH de 7 a 9.

35 El inventor del presente invento ha observado que si la solución de naftenato de calcio en un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno que tiene una concentración de Ca de aproximadamente 2.247 ppm se trata con igual peso de agua mediante calentamiento a aproximadamente 130 grados C en un autoclave de Parr bajo presión autógena y se separó en capas orgánica y acuosa en un embudo de separación, ninguna capa negra se forma en la interfaz en presencia de agua. Cuando la capa orgánica, separada, se secó mediante evaporación de tolueno, se encontró que su valor ácido era muy bajo de aproximadamente 48,36 (mg KOH por g). El bajo índice de acidez indica que naftenato de calcio no se hidroliza de forma apreciable solo en presencia de agua.

40 El inventor del presente invento ha observado además que cuando DOBA o su mezcla que contiene naftenato de calcio se trata con aditivos como se conocen en la técnica, por ejemplo, con ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído (aldehído aromático) y glutaraldehído (dialdehído alifático), no obstaculiza la retirada de metales, incluyendo calcio, de dicho crudo de petróleo DOBA o su mezcla a pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo seleccionado en el agua de lavado, pero sin ajustarlo con adición de medio alcalino.

45 Experimentalmente, El inventor ha descubierto que la eficacia de ácido glicólico para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, 79,3 % al pH de aproximadamente 2,52 del agua de lavado que contiene el ácido glicólico, que, sorprendentemente e inesperadamente, reduce sustancialmente adicionalmente a aproximadamente 23,7 % a 21 % , a aproximadamente 52,3 % a 36,5 %, a aproximadamente 56,30 % a 51,9 % si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador se incrementa a 5 o por encima de 5 a 9, respectivamente, debido a la presencia de hidróxido de sodio, amoníaco y monoetanolamina (MEA) en el agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador.

55

Experimentalmente, el inventor también ha descubierto que la eficacia de ácido málico para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, 83,6 % al pH de aproximadamente 2,3 del agua de lavado que contiene el ácido málico, que, sorprendentemente e inesperadamente, reduce sustancialmente adicionalmente a aproximadamente 24,3 % a 15 % , a aproximadamente 54,2 % a 45,7 % , a aproximadamente 73,4 % a 61,9 % si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador se incrementa a 5 o por encima de 5 a 9, respectivamente, debido a la presencia de hidróxido de sodio, amoníaco y monoetanolamina (MEA) en el agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador.

Experimentalmente, el inventor también ha descubierto que la eficacia de ácido cítrico para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, 78,2 % al pH de aproximadamente 2 a 3 del agua de lavado que contiene el ácido cítrico, que, sorprendentemente e inesperadamente, reduce sustancialmente adicionalmente a aproximadamente 42,3 % a 17 % , a aproximadamente 60,4 % a 56,3 % , si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador se incrementa a 5 o por encima de 5 a 9, respectivamente, debido a la presencia de hidróxido de sodio y amoníaco en el agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador.

Además, el inventor ha observado que cuando se usa ácido málico o ácido cítrico, forman precipitados, y por lo tanto, su uso también sufre problemas de ensuciamiento de los equipos.

Experimentalmente, el inventor también ha descubierto que la eficacia de anhídrido maleico para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, 83,5 % al pH de aproximadamente 2 a 3 del agua de lavado que contiene el anhídrido maleico, que, sorprendentemente e inesperadamente, reduce sustancialmente adicionalmente a aproximadamente 43,9 % a 15 % , a aproximadamente 53,0 % a 41,3 % , a aproximadamente 73,3 % a 51,4 % si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador se incrementa a 5 o por encima de 5 a 9, respectivamente, debido a la presencia de hidróxido de sodio, amoníaco y monoetanolamina (MEA) en el agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador.

Experimentalmente, el inventor también ha descubierto que la eficacia de benzaldehído para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio es muy baja, es decir, 20,3 % al pH de aproximadamente 3,4 del agua de lavado que contiene el benzaldehído, que, al ser en sí misma muy baja, no se realizaron más experimentos para ver el efecto de los medios alcalinos presentes generalmente en el agua de lavado.

Experimentalmente, el inventor también ha descubierto que la eficacia de glutaraldehído para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio es muy baja, es decir, 35,9 % al pH de aproximadamente 4,2 del agua de lavado que contiene el glutaraldehído, que, al ser en sí misma muy baja, no se realizaron más experimentos para ver el efecto de los medios alcalinos presentes generalmente en el agua de lavado.

De acuerdo con ello, la industria de procesamiento de DOBA o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se enfrenta a serios problemas en la retirada del calcio de tales petróleos o sus mezclas, en particular cuando el pH del agua de lavado para el desalinizador o del agua de lavado en el desalinizador varía entre aproximadamente 5 a aproximadamente 11, en particular varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9.

El documento US 2009/0283449 divulga un procedimiento de retirada de calcio de los crudos de petróleo.

Problema que debe resolver la invención

A partir de la descripción anterior se entiende que los aditivos de la técnica anterior, que pueden ser eficaces para retirar el calcio del crudo de petróleo DOBA que contiene naftenato de calcio a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición de dicho aditivo en el agua de lavado, pero sin la adición de medio alcalino, pero su eficacia para retirar el calcio, de manera sorprendente e inesperada, reduce sustancialmente además, si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en el desalinizador se aumenta a 5 o por encima de 5 debido a la presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos.

Por lo tanto, el problema a resolver mediante la presente invención es proporcionar un procedimiento de retirada de calcio de los crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio, que debe ser eficaz para retirar el calcio del crudo de petróleo o sus mezclas, no solo a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición de dicho aditivo en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino, sino también a pH alto del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo, en particular cuando el pH del agua de lavado para el desalinizador o del agua de lavado en el desalinizador varía entre aproximadamente 5 a aproximadamente 11, en particular varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9.

Necesidad de la invención

El mecanismo de una eficacia reducida adicional de los aditivos de la técnica anterior, ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído, para retirar el calcio del crudo de petróleo que contiene naftenato de calcio a pH de aproximadamente 5 o más, particularmente a pH de aproximadamente 5 a 11,

más particularmente a un pH de aproximadamente 6 a 11, incluso más particularmente a un pH de aproximadamente 7 a 9 no se puede visualizar en la actualidad.

5 Sin embargo, el problema de retirar el calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin adición de medio alcalino, así como a pH alto de aproximadamente 5 o más aún sigue sin resolverse, en particular para una situación cuando el pH del agua de lavado para el desalinizador varía de 6 a 11, más particularmente varía de 7 a 9.

10 Por lo tanto, hay una necesidad de tener un procedimiento de retirada de calcio de crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio, que es eficaz en la retirada del calcio no solo a un pH bajo, es decir al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin adición de medio alcalino, sino también a un pH elevado de aproximadamente 5 o más del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo, en particular bajo una situación en la que el pH del agua de lavado para el desalinizador varía entre 6 y 11, más particularmente varía entre 7 y 9.

Objetos y ventajas de la invención

15 Por consiguiente, el principal objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de su uso que sea eficaz para la retirada de calcio de crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio, no solo a un pH bajo, es decir al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin adición de medio alcalino, sino también a un pH elevado de aproximadamente 5 o más del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo, en particular bajo una situación en la que el pH del agua de lavado para el desalinizador varía entre 6 y 11, más particularmente varía entre 7 y 9.

20 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que sea eficaz para la retirada de calcio de los crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin adición de medio alcalino pero también a pH alto de aproximadamente 5 o más del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo, en particular bajo una situación en la que el pH del agua de lavado para el desalinizador varía de 6 a 11, más particularmente varía de 7 a 9, en el que dicho pH alto de 5 o más del agua de lavado del desalinizador se debe a la presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o el compuesto de amina, o mezcla de los mismos.

30 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento de retirada de calcio de los crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin adición de medio alcalino pero también a pH alto de aproximadamente 5 o más del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo, en particular bajo una situación en la que el pH del agua de lavado para el desalinizador varía de 6 a 11, más particularmente varía de 7 a 9, en el que dicho pH alto de 5 o más del agua de lavado del desalinizador se debe a la presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o el compuesto de amina, o mezcla de los mismos.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán más evidentes cuando la siguiente descripción se lee junto con los ejemplos siguientes, que no están destinados a limitar el alcance de presente invención.

Descripción y realizaciones preferidas de la invención

40 Con objeto de resolver el problema industrial de la técnica anterior descrito anteriormente, el inventor de la presente invención ha encontrado que cuando se usa glioxal como aditivo en el procesamiento de crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio en presencia de agua, no solo retira la calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas a pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo glioxal en el agua de lavado sin adición de medio alcalino sino que, sorprendente e inesperadamente, también retira con eficacia el calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas a pH alto de aproximadamente 5 o más del agua de lavado para el desalinizador o al pH alto de aproximadamente 5 o más del desalinizador, y eso también sin causar ningún problema, incluyendo precipitaciones, y, por lo tanto, sin causar ensuciamiento en el sistema de procesamiento.

50 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere al uso de un aditivo capaz de retirar el calcio del crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo de aproximadamente 3,5 +/- 0,5, así como a pH alto de aproximadamente 5 o más del agua de lavado o del agua de lavado para el desalinizador utilizado en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo, caracterizado porque el aditivo es glioxal.

55 Cabe señalar que el "pH bajo" al que se hace referencia en el presente documento es el pH después de la adición de aditivo glioxal en el agua de lavado y sin adición de medio alcalino (es decir, en ausencia de medio alcalino). Se ha observado que cuando aproximadamente 0,488 g de glioxal se disuelven en aproximadamente 75 g de agua desmineralizada (DM) su pH es de aproximadamente 3,5. De acuerdo con ello, dependiendo de la concentración de glioxal en el agua (o agua de lavado), su pH puede variar de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.

Por lo tanto, de acuerdo con presente invención, se ha hecho referencia al "pH bajo" como pH de aproximadamente 3,5 +/- 0,5, ya que se pretende que incluya el pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, que es el pH de la solución de glioxal en el agua de lavado a varias concentraciones de glioxal.

5 También se puede señalar que el "pH alto" al que se hace referencia en el presente documento se pretende que incluya el pH al que se puede llegar a después de la adición de, o debido a la presencia de, medio alcalino (o solución básica), seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos. Se ha observado que después de la adición de, o debido a la presencia de, el medio alcalino (o solución básica) en el agua de lavado, el pH del agua de lavado aumenta a aproximadamente 5 o más, y por lo general varía entre aproximadamente 5 y aproximadamente 11, en particular
10 varía entre aproximadamente 6 y aproximadamente 11, más particularmente varía entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9 dependiendo de la cantidad del medio alcalino (o la concentración de la solución básica) que se añade o está presente en el agua de lavado.

Por lo tanto, de acuerdo con presente invención, el "pH alto" del agua de lavado o el agua de lavado para el desalinizador utilizado en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo se pretende que incluya agua de lavado que tiene un pH de aproximadamente 5 o más, particularmente el agua de lavado que tiene un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente el agua de lavado que tiene un pH que varía entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9, en el que dicho "pH alto" del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino (o solución básica), seleccionado del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos en el agua de lavado.

20 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere al uso de un aditivo capaz de retirar el calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, y también a un pH alto aproximadamente 5 o más, particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9 del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo, caracterizado porque el aditivo es glioxal.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de retirada de calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio no solo a un pH bajo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, sino también a un pH alto aproximadamente 5 o más, particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9 del
30 agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo, caracterizado porque el crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato cálcico se trata con un aditivo y el aditivo es glioxal.

En otra realización más, la presente invención se refiere al uso de glioxal para retirar el calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio no solo a un pH bajo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, sino también a un pH alto aproximadamente 5 o más, particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9 del
35 agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo, caracterizado porque el crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato cálcico se trata con glioxal.

De acuerdo con la presente invención, el dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos en el agua de lavado para el desalinizador.

En consecuencia, de acuerdo con la presente invención, el pH del agua de lavado para el desalinizador varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 11 de pH, en particular de aproximadamente 6 a 11, más particularmente de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 de pH.

45 De acuerdo con la presente invención, el aditivo de presente invención es particularmente eficaz cuando el pH del agua de lavado para el desalinizador está por encima de 6, más particularmente cuando el pH del agua de lavado para el desalinizador varía entre 7 y 9.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un aditivo capaz de retirar el calcio de crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio no solo a un pH bajo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, sino también a pH alto de aproximadamente 5 o más, particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9 del
50 agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento del crudo de petróleo, caracterizado porque el aditivo es glioxal, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a adición o presencia de un medio alcalino, en el que el medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos en el agua de lavado para el desalinizador.

55 En otra realización, la presente invención también se refiere a un procedimiento de retirada de calcio de crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio no solo a un pH bajo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, sino también a pH alto de aproximadamente 5 o más, particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 7 a

- aproximadamente 9 del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento del crudo de petróleo, caracterizado porque el de crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se tratan con glioxal, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a adición o presencia de un medio alcalino, en el que el medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos en el agua de lavado para el desalinizador.
- 5
- En otra realización más, la presente invención también se refiere al uso de glioxal para retirar el calcio de crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio no solo a un pH bajo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, sino también a pH alto de aproximadamente 5 o más, particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más particularmente a un pH que varía entre aproximadamente 7 a aproximadamente 9 del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento del crudo de petróleo, caracterizado porque el de crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se tratan con glioxal, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a adición o presencia de un medio alcalino, en el que el medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuesto de amina, o mezcla de los mismos en el agua de lavado para el desalinizador.
- 10
- De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente invención, el medio alcalino se utiliza preferentemente como su solución acuosa.
- 15
- De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente invención, el aditivo glioxal se añade en el tanque de agua de lavado en una relación molar de la concentración del aditivo y del calcio que varía de aproximadamente 1: 0,9 a 4: 1, preferentemente de aproximadamente 2:1.
- 20
- De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el crudo de petróleo y el aditivo glioxal se hacen reaccionar preferentemente a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 160 °C.
- De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente invención, el aditivo glioxal se identifica por el n.º CAS 107-22-2.
- 25
- En una de las realizaciones preferidas, la presente invención se refiere a un aditivo para la retirada de calcio de crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio en presencia de un medio alcalino o solución básica a pH alto de aproximadamente 5 o superior, en particular a pH que varía de aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más en particular a un pH que varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 9, en el que el aditivo es glioxal;
- 30
- la solución básica se selecciona preferentemente del grupo que comprende una solución acuosa de hidróxido de sodio, amoníaco, monoetanolamina, o mezcla de los mismos;
- dicho pH de aproximadamente 5 o superior, preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 11 es del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo;
- el aditivo se añade en el depósito del agua de lavado en una relación molar del aditivo y la concentración de calcio que varía de aproximadamente 1:0,9 a 4:1, preferentemente de aproximadamente 2:1.
- 35
- En una de las otras realizaciones preferidas, la presente invención se refiere a un procedimiento de retirada de calcio de crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio en presencia de un medio alcalino o solución básica a pH alto de aproximadamente 5 o superior, en particular a pH que varía de aproximadamente 6 a aproximadamente 11, más en particular a un pH que varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 9, en el que el crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se tratan con un aditivo;
- 40
- el aditivo es glioxal;
- la solución básica se selecciona preferentemente del grupo que comprende una solución acuosa de hidróxido de sodio, amoníaco, monoetanolamina, o mezcla de los mismos;
- dicho pH de aproximadamente 5 o superior, preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 11 es del agua de lavado para el desalinizador utilizado en el sistema de procesamiento de crudo de petróleo;
- 45
- el aditivo se añade en el depósito del agua de lavado en una relación molar del aditivo y la concentración de calcio que varía de aproximadamente 1:0,9 a 4:1, preferentemente de aproximadamente 2:1;
- el crudo de petróleo y el aditivo se hacen reaccionar preferentemente a una temperatura de aproximadamente 80 a 160 °C.
- 50
- Se puede observar que la concentración de calcio a la se hace referencia en el presente documento se basa en la concentración de naftenato de calcio presente en el crudo de petróleo que se va a tratar.
- De acuerdo con la presente invención, el aditivo glioxal se utiliza solo y no con un ácido.
- De acuerdo con la presente invención, el agua de lavado se utiliza en el desalinizador de sistemas de procesamiento de crudo de petróleo.
- 55
- De acuerdo con la presente invención, la retirada de calcio a partir de crudo de petróleo o mezclas de los mismos incluye la retirada de calcio del petróleo o de sus mezclas en las unidades de producción de petróleo que comprende separadores o precipitadores electrostáticos.

En general, en las plantas de procesamiento de crudo de petróleo, el agua de lavado se acumula en un tanque, y su pH es de aproximadamente 5 o superior, preferentemente entre aproximadamente 6 ya aproximadamente 11, más preferentemente entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9, y dicho pH alto es, en general, debido a la presencia de la solución básica, incluyendo hidróxido de sodio, amoníaco, compuestos de nitrógeno, o aminas, o mezclas de los mismos. De acuerdo con la presente invención, el presente aditivo se añade a esta agua de lavado que tiene un pH de aproximadamente 5 o superior, preferentemente entre 6 y aproximadamente 11, más preferentemente entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9 antes de que entre en el desalinizador. Tras la adición del presente aditivo presente, glioxal, el pH del agua de lavado disminuye, preferentemente a aproximadamente un pH de 1 a 2 dependiendo de la cantidad de glioxal añadido. Cabe señalar que, de acuerdo con presente invención, el presente aditivo, glioxal, se añade solo y no con un ácido para reducir el pH del agua de lavado. Se permite que el agua de lavado después de la adición del presente aditivo entre en el desalinizador de la planta cuando el presente aditivo (ya añadido en el agua de lavado) reacciona con naftenato de calcio y provoca la retirada del calcio de los mismos. El pH en el desalinizador está generalmente entre aproximadamente 6 y 11, preferentemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9. Se ha observado que, incluso si el pH del desalinizador es de aproximadamente 7 o superior, no se requiere ácido adicional para reducir el pH cuando se usa el presente aditivo para retirar el calcio del naftenato de calcio en el crudo de petróleo o mezcla de los mismos, debido a que se ha encontrado que el presente aditivo es, ventajosamente, sustancialmente eficaz incluso si el pH del desalinizador aumenta a 7 o superior, incluyendo un pH de 9 a 11. Tampoco se requiere ningún ácido adicional para reducir el pH del agua de lavado cuando el presente aditivo se utiliza para retirar el calcio del naftenato de calcio en el petróleo o crudo o mezcla de los mismos, debido a que se ha descubierto que el presente aditivo, ventajosamente, es sustancialmente eficaz incluso si el pH de la mezcla en el desalinizador después de la adición de agua de lavado aumenta a 7 o por encima, incluyendo un pH de 9 a 11. Por lo tanto, el presente aditivo y el procedimiento que emplea lo usa no requerirá una cantidad en exceso del presente aditivo ni ácido adicional y, por lo tanto, el procedimiento de retirada de calcio del crudo de petróleo empleando el presente aditivo no será caro, y por consiguiente, es comercialmente viable.

También cabe destacar que durante la reacción del presente aditivo con naftenato de calcio en el desalinizador, se toman precauciones para que el pH en el desalinizador no disminuya por debajo de 5 para evitar la corrosión por ácido.

Asimismo, cabe destacar que la retirada de calcio a partir de crudo de petróleo como se hace referencia en el presente documento incluye la retirada de calcio del petróleo o de sus mezclas en las unidades de producción de petróleo que comprende separadores o precipitadores electrostáticos.

De acuerdo con lo anterior, se puede concluir que los aditivos de la técnica anterior, ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído, no han requerido la eficacia para retirar el calcio de naftenato de calcio en el crudo de petróleo o mezclas de los mismos, en particular cuando el agua de lavado también contiene medio alcalino o solución básica, es decir, tiene un pH de 5 o superior, preferentemente el pH varía entre 6 y 11, más preferentemente el pH varía entre 7 y 9, y/o cuando el pH del desalinizador está por encima de 6, sin embargo, se ha descubierto, sorprendente e inesperadamente, que el presente aditivo, glioxal, tiene una eficacia sustancialmente alta para retirar el calcio de naftenato de calcio en el crudo de petróleo o mezclas de los mismos en comparación con los aditivos de la técnica anterior, en particular cuando el agua de lavado también contiene medio alcalino o solución básica, es decir, tiene un pH de 5 o superior, preferentemente el pH varía entre 6 y 11, más preferentemente el pH varía entre 7 y 9, y/o cuando el pH del desalinizador está por encima de 6, incluso durante el periodo de tratamiento más corto en el desalinizador sin causar ninguna desventaja, incluyendo precipitación o ensuciamiento durante el procesamiento de los crudos de petróleo.

Cabe señalar que el pH en el desalinizador puede aumentar a 7 o superior dependiendo de la concentración medio alcalino o solución básica en el agua de lavado. Sin embargo, se ha descubierto que el presente aditivo es eficaz incluso si el pH en el desalinizador está entre 5 y 11.

La presente invención se explica a continuación con la ayuda de los estudios experimentales siguientes realizados por el inventor, que se han incorporado para explicar su mejor modo y no están destinados a limitar su alcance.

Ejemplos de la invención

En los siguientes estudios experimentales, cada uno de los aditivos, glioxal (aditivo de la presente invención), ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído (aditivos de la técnica anterior), se cargó de forma individual con solución de naftenato de calcio (naftenato Ca) en tolueno en una autoclave de acero inoxidable y se hizo reaccionar a 130 °C.

De acuerdo con una de las realizaciones, la solución de naftenato-Ca se preparó en tolueno, seguida de la adición del aditivo seleccionado agua ultrapura y [agua desmineralizada (DM)] y sin ajuste de pH y con ajuste de pH. Las soluciones resultantes individuales se calentaron a 130 °C durante 10 minutos, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. La solución de reacción resultante individual se vertió en un embudo de separación y se agitó. Se formaron las dos capas separadas, siendo la capa superior a capa hidrocarbonada y siendo la capa inferior la capa acuosa. La capa superior se analizó para determinar el contenido de calcio (Ca) usando Plasma de

acoplamiento inductivo [PAI], y la muestra desecada de la capa superior también se analizó para determinar su índice de acidez.

5 Según el procedimiento preferido de los estudios experimentales, aproximadamente 75 gramos de naftenato-Ca en tolueno con una cantidad de Ca de 2.247 ppm en la capa de hidrocarburos, y aproximadamente 75 gramos de agua DM que tiene la cantidad de aditivo seleccionado según las tablas, en las que la cantidad de aditivo seleccionado se expresa en su forma activa 100 %. Se hicieron reaccionar las mezclas durante 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos. El pH de las soluciones de los aditivos y el agua de lavado se ajustó a 5, 6, 7, 8 y/o 9 mediante la adición de medio alcalino seleccionado de hidróxido de sodio (NaOH), amoniaco y monoetanolamina (MEA).

10 Se halló que la eficacia en la retirada del calcio para el presente aditivo y para los aditivos de la técnica anterior in ajuste de pH después del tratamiento de 10 minutos era:

Aditivo	pH de la solución en agua D	% de eficacia para la retirada de Ca
glioxal	3,5	99,9
Ácido glicólico	2,5	79,3
Ácido málico	2,3	83,6
Ácido cítrico	2,4	78,2
Anhídrido maleico	2,5	83,5
Benzaldehído	3,4	20,3
Glutaraldehído	4,2	35,9

15 Los datos anteriores confirman que el presente aditivo glioxal tiene una mejor eficacia para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio que los aditivos de la técnica anterior. Se observa que los aditivos benzaldehído y glutaraldehído, siendo aldehídos, tienen una eficacia muy baja para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio. Por el contrario, el presente aditivo glioxal, siendo también un aldehído, tiene una eficacia mucho mejor para retirar el calcio de los crudos de petróleo que contienen naftenato de calcio.

20 En los siguientes experimentos n.º 1 a 25, el pH de la solución del aditivo en el agua DM se ajustó a pH 9, 8, 7, 6, y 5 mediante el uso de hidróxido de sodio, y en los experimentos n.º 26 a 50, el pH de la solución del aditivo en el agua DM se ajustó a pH 9, 8, 7, 6, y 5 mediante el uso de amoniaco, y en los experimentos n.º 51 a 66, el pH de la solución del aditivo en agua DM se ajustó a pH 9, 7, 6 y 5 mediante el uso de monoetanolamina (MEA) para simular una condición del agua de lavado en la planta procesadora del crudo de petróleo y se ha proporcionado el % de eficacia para la retirada del calcio para las duraciones del tratamiento de 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos.

25 Dado que el % de eficacia del presente aditivo glioxal en la retirada de Ca fue de más de 99 %, no se llevaron a cabo experimentos adicionales para el tratamiento de 20 y 30 minutos sin ajuste de pH.

30 A partir de las siguientes tablas, se puede observar que el contenido de Ca en la capa superior es, de forma sorprendente e inesperada, mucho menor para la capa obtenida después del tratamiento con el aditivo de la presente invención en comparación con las capas superiores obtenidas después del tratamiento con los aditivos de la técnica anterior, lo que indica una eficacia mejor del presente aditivo en la retirada del calcio de los crudos de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio.

El índice de acidez de la muestra desecada obtenida de la capa superior después del tratamiento con aditivo de la presente invención es mayor que el de las muestras desecadas obtenidas de las capas superiores después del tratamiento con los aditivos de la técnica anterior.

35 Estos experimentos confirman que aditivo de la presente invención tiene una eficacia mucho mejor para retirar el Ca del crudo de petróleo (o sus mezclas) que contiene naftenato-Ca incluso a pH bajo justo después del tratamiento de 10 minutos (véanse anteriormente los resultados para sin ajuste de pH), y a pH alto después del tratamiento de aproximadamente 10, 20 y 30 minutos [véanse la siguientes Tablas 1 a 5 para hidróxido de sodio, las Tablas 6 a 10 para amoniaco y las Tablas 11 a 14 para la monoetanolamina (MEA)], en las que el pH se ajustó a 5, 6, 7, 8 y 9.

40 Se ha encontrado que glioxal y otros aditivos de la técnica anterior, es decir, ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído, son eficaces en la retirada de Ca de naftenato-Ca (NafCa) en crudos de petróleo a pH bajo de aproximadamente 3 +/- 1,7, sin embargo, la eficacia del glioxal es, sorprendente e inesperadamente, muy elevada en comparación con los aditivos de la técnica anterior, es decir, es 99,9 % para glioxal frente a 79,3 % para ácido glicólico, 83,6 % para ácido málico, 78,20 % para ácido cítrico, 83,50 % para anhídrido maleico, 20,3 % para benzaldehído y el 35,9 % para glutaraldehído.

El inventor ha encontrado además que la eficacia de todos los aditivos desciende desde su respectiva eficacia a pH bajo de aproximadamente 3,0 +/- 1,7 con el aumento del pH del agua de lavado a aproximadamente 11, preferentemente a aproximadamente 9, debido a la presencia de medio básico o medio alcalino, incluyendo NaOH, amoníaco o amina en el agua de lavado (Tablas 15, 16 y 17).

5 Sin embargo, el descenso de la eficacia de glioxal es sorprendente e inesperadamente, sustancialmente muy bajo en comparación con el descenso de la eficacia de los aditivos de la técnica anterior, es decir, a un pH de 9 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 88,0 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 21,0%, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 15,7 %, y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 17,0 %, y la eficacia del anhídrido maleico desciende del 83,5 % a 15,0 %.

Del mismo modo, a pH 8 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 86,4 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 21,5 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 17,2 %, y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 17,9 %, y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 15,2 %.

15 Del mismo modo, a pH 7 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 88,7 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 21,7 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 15,4 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 18,1 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 17,2 %.

20 Del mismo modo, a pH 6 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 86,4 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 22,5 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 15,0 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 20,8 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 30,8 %.

25 Del mismo modo, a pH 5 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 87,1 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 23,7 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 24,3 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 42,3 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 43,9 %.

30 Del mismo modo, a pH 9 en presencia de amoníaco después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 88,0 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 36,5 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 45,7 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 56,3 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 41,3 %.

Del mismo modo, a pH 8 en presencia de amoníaco después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 91,7 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 37,7 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 48,8 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 58,9 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 42,2 %.

35 Del mismo modo, a pH 7 en presencia de amoníaco después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 96,7 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 37,7 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 48,2 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 59,0 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 43,0 %.

40 Del mismo modo, a pH 6 en presencia de amoníaco después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 98,8 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 46,8 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 47,9 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 59,2 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 47,9 %.

45 Del mismo modo, a pH 5 en presencia de amoníaco después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 99,3 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 52,3 %, y la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 54,2 % y la eficacia del ácido cítrico desciende de 78,20 % a 60,4 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 53,0 %.

50 Del mismo modo, a pH 9 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 80,0 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 51,9 %; la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 61,9 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 51,4 %.

Del mismo modo, a pH 7 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 84,4 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 55,6 %; la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 68,3 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 56,2 %.

55

Del mismo modo, a pH 6 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 88,6 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 53,7 %; la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 66,2 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 60,5 %.

- 5 Del mismo modo, a pH 5 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia de glioxal para la retirada de calcio disminuye de 99,9 % a 90,0 %, sin embargo, la eficacia del ácido glicólico disminuye de 79,3 % a 56,3 %; la eficacia del ácido málico desciende de 83,6 % a 73,4 % y la eficacia del anhídrido maleico desciende de 83,5 % a 73,3 %.

- 10 Por lo tanto, el glioxal tiene efectos técnicos sorprendentes e inesperados en la retirada del Ca del NafCa en crudos de petróleo no solo a pH bajo de aproximadamente 3,0 +/- 1,7, sino también a pH alto que varía de 5 a 11, que varía preferentemente de 5 a 9, variando más preferentemente de 6 a 9, variando incluso más preferentemente de 7 a 9 en presencia de medio básico incluyendo NaOH, amina o amoniac, y, por lo tanto, supera los problemas de la técnica anterior proporcionando una solución técnica en la retirada de Ca del NafCa en crudos de petróleo incluso en presencia de medio básico o medio alcalino o a pH que varía de 5 a 11, que varía preferentemente de 5 a 9, que varía más preferentemente de 6 a 9, incluso más preferentemente que varía de 7 a 9.

- 15 Cabe destacar que el % de descenso de la eficacia de glioxal en la retirada de calcio es solo de aproximadamente 11,9 a 13,5 %, sin embargo, el % de descenso de la eficacia del ácido glicólico en la retirada de calcio es sustancialmente muy alta, del intervalo de aproximadamente 70,11 a 73,52 %, el % de descenso de la eficacia del ácido málico para la retirada de calcio es sustancialmente muy alta, del intervalo de aproximadamente 70,93 a 81,58 %, el % de descenso de la eficacia del ácido cítrico para la retirada de calcio es sustancialmente muy alta, del intervalo de aproximadamente 73,4 a 78,26 % para el pH 6 a 9, y de aproximadamente 45,91 % para el pH 5, y el % de descenso de la eficacia del anhídrido maleico para la retirada de calcio es sustancialmente muy alta, del intervalo de aproximadamente 63,11 a 82,04 % para el pH 6 a 9, y de aproximadamente 47,43 % para el pH 5 en presencia de hidróxido de sodio.

- 25 También cabe destacar que el % de descenso de la eficacia de glioxal en la retirada de calcio es solo de aproximadamente 0,6 a 11,9 %, sin embargo, el % de descenso de la eficacia del ácido glicólico en la retirada de calcio es muy alta, del intervalo de aproximadamente 34,05 a 53,97 %, el % de descenso de la eficacia del ácido málico para la retirada de calcio es sustancialmente muy alta, del intervalo de aproximadamente 35,17 a 45,33 %, el % de descenso de la eficacia del ácido cítrico para la retirada de calcio es muy alta, del intervalo de aproximadamente 22,76 a 28,01 % y el % de descenso de la eficacia del anhídrido maleico para la retirada de calcio es muy alta, del intervalo de aproximadamente 36,53 a 50,54 % en presencia de amoniac.

- 30 También cabe destacar que el % de descenso de la eficacia del glioxal para la retirada de calcio es de solo aproximadamente 9,91 a 19,92 %, el % de descenso de la eficacia del ácido glicólico para la retirada de calcio es alta, en el intervalo de aproximadamente 29 a 34,55 %, el % de descenso de la eficacia del ácido málico para la retirada de calcio es alta, en el intervalo de aproximadamente 12,2 a 25,96 %, el % de descenso de la eficacia del anhídrido maleico para la retirada de calcio es alta, en el intervalo de aproximadamente 12,22 a 38,44 %, en presencia de monoetanolamina.

- 35 Estos resultados inesperados también confirman que glioxal tiene un rendimiento sustancialmente muy alto en comparación con el aditivo de la técnica anterior cuando el agua de lavado comprende hidróxido de sodio, y un rendimiento sustancialmente alto cuando el agua de lavado comprende amoniac, y un mejor rendimiento cuando el agua de lavado comprende monoetanolamina.

Por lo tanto, a partir de estos estudios experimentales se puede concluir que aditivo glioxal de la presente invención es mucho mejor aditivo que los aditivos de la técnica anterior, ya que la eficacia de retirada de calcio de glioxal es, sorprendente e inesperadamente, muy alta.

- 45 A partir de los resultados anteriores, puede observarse que a pH alto de 5 o más, la eficacia para retirar el Ca se reduce para todos los aditivos, sin embargo, la reducción de la eficacia del presente aditivo, glioxal, es sorprendente e inesperadamente, muy inferior a la de los aditivos de la técnica anterior. Estos resultados confirman que glioxal es capaz de superar los problemas descritos anteriormente de la técnica anterior.

- 50 A partir de todos experimentos anteriores, se puede concluir que el presente aditivo, glioxal, tiene una eficacia sustancialmente mejorada en comparación con los aditivos de la técnica anterior, ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído para retirar el Ca del naftenato de calcio (NafCa) en el crudo de petróleo o sus mezclas no solo a pH alto de aproximadamente 5 y aproximadamente 6, sino también a pH aún más alto de aproximadamente 7, aproximadamente 8 y aproximadamente 9 del agua de lavado, en el que dicho pH se debe a la presencia de NaOH, amoniac, monoetanolamina o mezclas de los mismos, en particular debido a la presencia de NaOH y amoniac o mezclas de los mismos, más en particular debido a la presencia de NaOH, que, en los presentes experimentos se añadieron al agua de lavado hasta que se alcanzó dicho pH de aproximadamente 5, 6, 7, 8 o 9.

5 Cabe destacar que el descenso de la eficacia del presente aditivo, glioxal, es sorprendente e inesperadamente, sustancialmente muy bajo en dicho pH de aproximadamente 5, 6, 7, 8, y 9, en comparación con los aditivos de la técnica anterior, es decir, ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído, lo que confirma que el presente aditivo es mucho mejor que los aditivos de la técnica anterior, incluso a pH alto del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo.

Tabla -1 (pH 9,0 ajustado con NaOH)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min			Después de 20 min			Después de 30 min		
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
1	Giloxal	0,488	123,3	1010	55,0	197,7	292	87,0	199,43	270	88,0
2	Ácido glicólico	0,640	42,48	1795	20,1	41,49	1798	20,0	42,0	1775	21,0
3	Ácido málico	0,5645	31,34	1910	15,0	29,82	1900	15,4	30,24	1895	15,7
4	Ácido cítrico	0,539	32,5	1895	15,6	34,73	1875	16,6	35,66	1865	17,0
5	Anhidrido maleico	0,412	32,97	1900	15,4	27,86	1910	15,0	28,25	1910	15,0

Tabla 2 (pH 8,0 ajustado con NaOH)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min			Después de 20 min			Después de 30 min		
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
6	Glloxal	0,488	193,24	300	86,6	193,6	295	86,9	190,95	305	86,4
7	Ácido glicólico	0,64	42,96	1760	21,6	42,65	1755	21,9	42,21	1765	21,5
8	Ácido málico	0,5645	30,33	1880	16,3	30,4	1865	17,0	29,7	1860	17,2
9	Ácido cítrico	0,539	31,55	1870	16,8	34,76	1850	17,7	32,09	1845	17,9
10	Anhidrido maleico	0,412	31,71	1860	17,2	27,43	1910	15,0	29,25	1905	15,2

Tabla 3 (pH 7,0 ajustado con NaOH)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min			Después de 20 min			Después de 30 min		
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
11	Glioxal	0,488	191,25	315	86,0	195,36	280	87,5	198,59	255	88,7
12	Ácido glicólico	0,64	30,0	1890	15,9	43,98	1765	21,5	42,87	1760	21,7
13	Ácido málico	0,5645	34,08	1915	14,8	32,93	1905	15,2	32,93	1900	15,4
14	Ácido cítrico	0,539	34,30	1905	15,2	37,43	1890	15,9	37,78	1840	18,1
15	Anhidrido maleico	0,412	41,77	1805	19,7	35,37	1900	15,4	34,56	1860	17,2

Tabla 4 (pH 6,0 ajustado con NaOH)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
16	Glioxal	0,488	188,5	345	84,6	188,4	320	85,6	190,25	305	86,4			
17	Ácido glicólico	0,64	43,02	1760	21,7	43,25	1750	22,1	43,4	1740	22,5			
18	Ácido málico	0,5645	32,31	1900	15,4	29,7	1915	14,8	31,07	1910	15,0			
19	Ácido cítrico	0,539	48,12	1810	19,5	54,78	1770	21,2	53,81	1780	20,8			
20	Anhidrido maleico	0,412	61,9	1575	30,0	61,03	1560	30,5	62,0	1555	30,8			

Tabla 5 (pH 5,0 ajustado con NaOH)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
21	Glioxal	0,488	193,9	310	86,2	191,81	300	86,6	191,54	290	87,1			
22	Ácido glicólico	0,64	49,07	1685	25,0	49,44	1705	24,1	48,3	1715	23,7			
23	Ácido maleico	0,5645	59,87	1595	29,0	50,56	1695	24,6	51,0	1700	24,3			
24	Ácido cítrico	0,539	95,03	1280	43,0	93,48	1290	42,6	92,77	1295	42,3			
25	Anhidrido maleico	0,412	98,23	1260	43,9	89,37	1300	42,1	97,15	1260	43,9			

Tabla 6 (pH 9,0 ajustado con amoniaco)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
26	Glioxal	0,488	158,75	560	75,1	183,7	330	85,3	187,01	270	88,0			
27	Ácido glicólico	0,64	94,36	1481	34,0	96,4	1467	34,7	101,34	1429	36,5			
28	Ácido málico	0,5645	101,93	1291	42,5	105,19	1261	46,86	108,76	1219	45,7			
29	Ácido cítrico	0,539	115,0	1080	51,9	123,0	1010	55,0	127,0	980	56,3			
30	Anhídrido maleico	0,412	66,0	1691	24,7	84,4	1350	40,0	85,1	1320	41,3			

Tabla 7 (pH 8,0 ajustado con amoniaco)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
31	Glioxal	0,488	191,3	215	90,4	195,3	195	91,3	196,8	185	91,7			
32	Ácido glicólico	0,64	95,5	1475	34,4	97,3	1445	35,7	100,54	1400	37,7			
33	Ácido málico	0,5645	103,7	1332	40,7	107,2	1220	45,7	114,0	1150	48,8			
34	Ácido cítrico	0,539	-	-	-	-	-	-	133,4	930	58,9			
35	Anhídrido maleico	0,412	-	-	-	-	-	-	96,5	1300	42,2			

Tabla 8 (pH 7,0 ajustado con amoniaco)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
36	Glioxal	0,488	210	113	94,8	211	90	96,0	211,3	75	96,7			
37	Ácido glicólico	0,64	92,7	1510	32,8	94,0	1465	34,8	99,8	1405	37,7			
38	Ácido málico	0,5645	104	1330	40,8	111,5	1200	46,6	113,7	1165	48,2			
39	Ácido cítrico	0,539	-	-	-	-	-	-	133,9	920	59,0			
40	Anhidrido maleico	0,412	-	-	-	-	-	-	101,2	1280	43,0			

Tabla 9 (pH 6,0 ajustado con amoniaco)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez de KOH/g	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
41	Glioxal	0,488	215,2	40	98,2	215,7	35	98,4	218,3	25	98,8			
42	Ácido glicólico	0,64	96,5	1213	46	98	1202	46,5	105,5	1195	46,8			
43	Ácido málico	0,5645	109	1255	44,1	111	1205	46,4	113,2	1170	47,9			
44	Ácido cítrico	0,539	-	-	-	-	-	-	135	915	59,2			
45	Anhidrido maleico	0,412	-	-	-	-	-	-	110,9	1170	47,9			

Tabla 10 (pH 5,0 ajustado con amoniaco)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min			Después de 20 min			Después de 30 min		
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
46	Glioxal	0,488	218,1	25	98,9	218,5	20	99,1	219	15	99,3
47	Ácido glicólico	0,64	105,2	1190	47,0	107,2	1150	48,8	113,2	1070	52,3
48	Ácido málico	0,5645	112	1240	44,8	115	1120	50,2	121	1030	54,2
49	Ácido cítrico	0,539	-	-	-	-	-	-	136,1	890	60,4
50	Anhidrido maleico	0,412	-	-	-	-	-	-	121,3	1055	53,0

Tabla 11 (pH 9,0 ajustado con monoetanlamina-MEA)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
51	Glioxal	0,488	107,27	700	68,8	117,27	605	73,0	144,6	450	80,0			
52	Ácido glicólico	0,64	77,56	1113	50,5	66,05	1066	52,5	72,61	1081	51,9			
53	Ácido málico	0,5645	88,02	950	57,7	72,61	966	57,0	101,53	855	61,9			
54	Anhídrido maleico	0,412	68,6	1091	51,4	70,27	1006	55,2	63,38	1091	51,4			

Tabla 12 (pH 7,0 ajustado con monoetanolamina-MEA)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min			Después de 20 min			Después de 30 min		
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
55	Glioxal	0,488	174,4	400	82,2	182,22	365	83,8	189,54	350	84,4
56	Ácido glicólico	0,64	97,87	1090	51,5	95,62	1076	52,1	95,41	998	55,6
57	Ácido málico	0,5645	103,11	906	59,7	100,2	770	65,7	100,3	712	68,3
58	Anhídrido maleico	0,412	88,56	985	56,2	89,66	953	57,6	90,01	985	56,2

Tabla -13 (pH 6,0 ajustado con monoetanolamina-MEA)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min			Después de 20 min			Después de 30 min		
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
59	Glioxal	0,488	191,5	315	86,0	195,6	285	87,3	198,3	255	88,6
60	Ácido glicólico	0,64	112,27	956	57,4	91,5	976	56,6	89,6	1050	53,7
61	Ácido málico	0,5645	104,8	792	64,8	100,62	738	67,2	98,9	760	66,2
62	Anhídrido maleico	0,412	93,21	953	57,6	99,97	942	58	105,02	888	60,5

Tabla 14 (pH 5,0 ajustado con monoetanolamina-MEA)

n.º de expt.	Aditivo	Peso del aditivo (g)	Después de 10 min				Después de 20 min				Después de 30 min			
			Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Ca en la capa superior (ppm)	% de eficacia para la retirada de Ca
63	Glioxal [presente invención]	0,488	196,5	260	88,4	198,3	240	89,3	199,5	225	90,0			
64	Ácido glicólico	0,64	92,4	945	57,9	94,97	953	57,6	92,73	982	56,3			
65	Ácido málico	0,5645	108,33	605	73,0	106,57	695	69,0	108,97	598	73,4			
66	Anhidrido maleico	0,412	104,81	633	71,8	115,23	684	69,5	124,88	599	73,3			

Tabla 15

% de eficacia para la retirada de Ca en condiciones básicas debido a la presencia de NaOH, tras 30 minutos											
Aditivo	a pH 3 +/- 0,7	A pH 9	% descenso	A pH 8	% descenso	A pH 7	% descenso	A pH 6	% descenso	A pH 5	% descenso
glioxal	99,90	88,0	11,91	86,4	13,51	88,7	11,21	86,4	13,51	87,1	12,81
Ácido glicólico	79,30	21,0	73,52	21,5	72,89	21,7	72,64	22,5	71,63	23,7	70,11
Ácido málico	83,60	15,7	81,22	17,2	79,43	15,4	81,58	15,0	82,06	24,3	70,93
Ácido cítrico	78,20	17,0	78,26	17,9	77,11	18,1	76,85	20,8	73,40	42,3	45,91
Anhídrido maleico	83,50	15,0	82,04	15,2	81,80	17,2	79,40	30,8	63,11	43,9	47,43

Tabla 16

% de eficacia para la retirada de Ca en condiciones básicas debido a la presencia de amoníaco, tras 30 minutos											
Aditivo	a pH 3 +/- 0,7	A pH 9	% descenso	A pH 8	% descenso	A pH 7	% descenso	A pH 6	% descenso	A pH 5	% descenso
glioxal	99,90	88,0	11,91	91,7	8,21	96,7	3,20	98,8	1,10	99,3	0,60
Ácido glicólico	79,30	36,5	53,97	37,7	52,46	37,7	52,46	46,8	40,98	52,3	34,05
Ácido málico	83,60	45,7	45,33	48,8	41,63	48,2	42,34	47,9	42,70	54,2	35,17
Ácido cítrico	78,20	56,3	28,01	58,9	24,68	59,0	24,55	59,2	24,30	60,4	22,76
Anhídrido maleico	83,50	41,3	50,54	42,2	49,46	43,0	48,50	47,9	42,63	53,0	36,53

Tabla 17

% de eficacia para la retirada de Ca en condiciones básicas debido a la presencia de monoetanolamina (MEA), tras 30 minutos									
Aditivo	a pH 3 +/- 0,7	A pH 9	% descenso	A pH 7	% descenso	A pH 6	% descenso	A pH 5	% descenso
glioxal	99,90	80,0	19,92	84,40	15,52	88,60	11,31	90,00	9,91
Ácido glicólico	79,30	51,9	34,55	55,60	29,89	53,70	32,28	56,30	29,00
Ácido málico	83,60	61,9	25,96	68,30	18,30	66,20	20,81	73,40	12,20
Anhídrido maleico	83,50	51,4	38,44	56,20	32,69	60,50	27,54	73,30	12,22

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de retirada de calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo de 3 a 4, y también a un pH alto de 5 o más del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo, **caracterizado porque** el crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se tratan con un aditivo, y el aditivo es glioxal.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho pH alto varía entre 6 y 11, en particular entre 7 y 9.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o a la presencia de un medio alcalino en el agua de lavado.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuesto de amina, o una mezcla de los mismos.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho aditivo glioxal se añade en una relación molar de concentración de aditivo a calcio que varía de 1:0,9 a 4:1, preferentemente 2:1.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho crudo de petróleo o mezclas de los mismos y el aditivo glioxal se hacen reaccionar a una temperatura de 80 °C a 160 °C.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho glioxal se utiliza solo y no con un ácido.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha agua de lavado se utiliza en el desalinizador de sistemas de procesamiento de crudo de petróleo.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha retirada de calcio del crudo de petróleo o mezclas del mismo incluye la retirada de calcio del petróleo o de sus mezclas en las unidades de producción de petróleo que comprenden separadores o precipitadores electrostáticos.
10. Uso de glioxal para retirar el calcio del crudo de petróleo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo de 3 a 4, y también a un pH alto de 5 o más del agua de lavado para el desalinizador utilizada en los sistemas de procesamiento de crudo de petróleo, **caracterizado porque** el crudo de petróleo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se tratan con glioxal.
11. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho pH alto varía entre 6 y 11, en particular entre 7 y 9.
12. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o a la presencia de un medio alcalino en el agua de lavado.
13. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuesto de amina, o una mezcla de los mismos.
14. Uso de glioxal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que dicho glioxal se utiliza solo y no con un ácido.