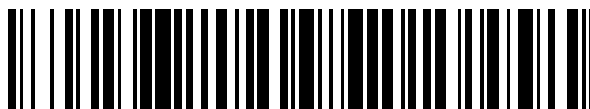


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 869**

51 Int. Cl.:

C10G 31/08 (2006.01)
C10G 17/00 (2006.01)
C10G 17/04 (2006.01)
C10G 21/16 (2006.01)
C10G 29/22 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2009** **PCT/IN2009/000062**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009** **WO09113095**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2009** **E 09719248 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017** **EP 2247567**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de metales de una materia prima de hidrocarburos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos**

30 Prioridad:

24.01.2008 IN MU01662008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2018

73 Titular/es:

**DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED
(100.0%)
Dorf Ketal Tower D'Monte Street Orlem Malad (W)
Mumbai 400 064 MAH, IN**

72 Inventor/es:

SUBRAMANIYAM, MAHESH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 659 869 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 eliminación de metales de una materia prima de hidrocarburos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere en general al campo de la industria de los hidrocarburos y particularmente se refiere a la eliminación de metales de materias primas de hidrocarburos, y más particularmente a la eliminación de calcio de las mismas.

Antecedentes de la invención

- 10 Considerando el aumento de los precios del petróleo crudo, los refinadores se ven obligados a procesar oportunidades de crudos como el DOBA, para ser competitivos. Sin embargo, estas oportunidades de crudos plantean varios problemas, tales como la contaminación de los intercambiadores de calor, dificultades en el tratamiento de los efluentes, contaminación de los catalizadores con determinadas sales metálicas, y otros problemas similares.

- 15 Entre los metales, el calcio plantea problemas muy graves, que no pueden ser resueltos utilizando los procedimientos actuales de refinación. El calcio está presente en el petróleo crudo en forma de complejo cálcico del ácido nafténico, que en lo sucesivo se designará naftenato de calcio. El naftenato de calcio no se elimina del petróleo crudo durante el procedimiento de desalado normal. Los ejemplos del tipo de petróleo crudo que contienen grandes cantidades de naftenato de calcio son los crudos provenientes de China, como Shengli N.º 2, DOBA, de África Occidental, los petróleos crudos Gryphon y Harding del Mar del Norte, y SJV de la Costa Oeste de los EE.UU.

- 20 En las refinerías de petróleo se ha practicado desde hace varios años el desalado del petróleo crudo. Los crudos generalmente están contaminados con varias fuentes, incluyendo metales como calcio, zinc, sílice, níquel, sodio, potasio y otros metales.

- 25 El desalado es necesario antes del procesamiento ulterior para eliminar estos compuestos y otros materiales inorgánicos que de otro modo podrían causar contaminación y depósitos en el equipo de intercambio de calor, o formar sales corrosivas que son perjudiciales para el equipo de procesamiento del petróleo crudo. Además, estos metales pueden actuar como contaminantes para los catalizadores utilizados en las unidades refinadoras corriente abajo. Un desalado efectivo del petróleo crudo puede ayudar a minimizar los efectos de estos contaminantes sobre la unidad de crudos y las operaciones corriente abajo. Unas operaciones de desalado adecuadas proporcionan los siguientes beneficios para el refinador:

- 30 (a) Menor corrosión en la unidad de crudos.
(b) Menor contaminación del sistema de precalentamiento de crudos.
(c) Menor potencial de daños en la columna de destilación.
(d) Menores costos de energía.
(e) Menor contaminación de los procedimientos y productos corriente abajo.

- 35 El desalado es la resolución de la emulsión natural del agua que acompaña al petróleo crudo, formando otra emulsión en la que aproximadamente el 5 por ciento respecto al agua de enjuague se dispersa en el petróleo, utilizando una válvula mezcladora. La mezcla de emulsiones se dirige a un tanque desalador que contiene una serie paralela de placas cargadas eléctricamente. En esta disposición, la emulsión de petróleo y agua queda expuesta al campo eléctrico que se aplica. Se forma un dipolo inducido en cada gota de agua de la emulsión, que causa la
40 atracción electrostática y fusión de las gotitas de agua en gotas cada vez mayores. Eventualmente, la emulsión se resuelve en dos fases separadas: la fase de petróleo (capa superior), y la fase de agua (capa inferior). Las corrientes de petróleo crudo desalado y de agua del efluente se descargan de la desaladora por separado.

- 45 Todo el procedimiento de desalado es un procedimiento de flujo continuo, en contraposición a un procedimiento por lotes. Normalmente se inyectan aditivos químicos antes de la válvula mezcladora, para ayudar a resolver la emulsión petróleo/agua además de la utilización de la coalescencia electrostática.

Estos aditivos permiten efectivamente que las gotitas de agua pequeñas se fusionen más fácilmente al reducir la tensión en la interfaz petróleo/agua.

- 50 Los petróleos crudos que contienen un alto porcentaje de partículas sólidas pueden complicar el procedimiento de desalado. Por su propia naturaleza, las partículas sólidas prefieren transferirse a la fase acuosa. Sin embargo, gran parte de los sólidos del petróleo crudo de un campo existen en densas emulsiones de agua en petróleo. Es decir, los sólidos humedecidos con petróleo en altas concentraciones en los crudos pueden contribuir a formar densas emulsiones de petróleo y agua que son difíciles de resolver. Estas emulsiones densas muchas veces se conocen como "capa de emulsión", y pueden existir como una capa entre las fases separadas de petróleo y agua. La capa de emulsión dentro del tanque desalador puede crecer hasta tal punto que parte de ésta se descargue
55 inadvertidamente con la fase de agua. Este es un problema para la planta de tratamiento de aguas residuales,

puesto que la capa de emulsión sigue conteniendo un alto porcentaje de petróleo emulsionado sin resolver.

Gran parte de los sólidos que aparecen durante el desalado del petróleo crudo consisten normalmente en partículas de óxido de hierro, sulfuro de hierro, arena, arcilla e incluso compuestos que contienen fósforo, etc. Otros metales que es deseable eliminar incluyen, aunque no necesariamente se limitan a calcio, zinc, sílice, níquel, sodio, potasio y similares, y generalmente están presentes varios de estos metales. Algunos de estos materiales pueden estar presentes en una forma soluble, y puede ser necesario modificarlos mediante una reacción, como una reacción o neutralización, para que se conviertan en solubles. Los metales pueden estar presentes en forma orgánica o inorgánica. Además de complicar la operación de desalado, son de particular preocupación el fósforo y otros contaminantes para el procesamiento posterior corriente abajo. Esto incluye la operación de coquización, puesto que la presencia de hierro y otros metales en los hidrocarburos procesados produce coque de menor calidad. Es deseable eliminar los metales del petróleo crudo en las primeras etapas del procesamiento de hidrocarburos para obtener eventualmente coque de alta calidad, además de limitar los problemas de corrosión y contaminación en el procesado.

Se han utilizado varios enfoques para reducir los niveles totales de contaminantes, y todos estos se centran en la eliminación de contaminantes en la unidad desaladora. Normalmente, la desaladora únicamente elimina sales inorgánicas solubles en agua, tales como cloruros de sodio o potasio.

Los metales básicos como el calcio, cuando están presentes en el petróleo crudo, pueden causar la contaminación de los calentadores e intercambiadores de calor, además de contaminar los catalizadores que se utilizan en el procesamiento de crudos. Si están presentes en forma de sales inorgánicas tales como cloruros, habitualmente en fases de agua encapsuladas en petróleo, las sales pueden hidrolizarse y liberar ácidos minerales corrosivos. Es habitual eliminar estas sales en las desaladoras de las refinerías. Sin embargo, las sales metálicas solubles en petróleo como los naftenatos y fenolatos no se eliminan mediante el desalado convencional. Por consiguiente, los crudos ricos en metales básicos solubles en petróleo son menos valiosos que los crudos con bajos niveles de estos metales. Un procedimiento para eliminar iones metálicos permite incrementar el valor de tales crudos.

Unos cuantos, aunque cada vez más importantes, materias primas de petróleo crudo, residuos y petróleos desasfaltados derivados de crudos, contienen niveles de calcio o hierro que hacen difícil, cuando no imposible, procesarlos utilizando técnicas convencionales de refinado. Los metales contaminantes que causan particularmente problemas están en forma de compuestos no porfirínicos con enlaces organometálicos. Estas especies se han atribuido a complejos cálcicos naturales, o a calcio solubilizado de aguas de recuperación que entran en contacto con petróleo crudo. Una posible clase de compuestos de calcio identificados en particular es la de los respectivos naftenatos y su serie homóloga. Estos compuestos organometálicos no se separan de las materias primas mediante los procedimientos normales de desalado, y en una técnica convencional de refinado pueden causar rápidamente la desactivación de los catalizadores de hidroprocesado. Los ejemplos de materia primas que muestran niveles indeseablemente elevados de compuestos de calcio son los crudos de China como Shengli N.º 2; DOBA de África Occidental; los petróleos crudos Gryphon y Harding del Mar del Norte; y SJV de la Costa Oeste de los EE.UU.

La solicitud de patente de los EE.UU. 0050241996 describe el uso únicamente de derivados del ácido poliacrílico (es decir, polímeros), para eliminar iones metálicos de las materias primas de hidrocarburos. Aun cuando esta patente cita 16 monómeros no iónicos solubles en agua representativos, 27 monómeros aniónicos representativos y 30 monómeros catiónicos, en la que la lista de monómeros aniónicos incluye ácido maleico y ácido fumárico, no hay en esta patente absolutamente ninguna sugerencia o enseñanza de que se pueda utilizar alguno de estos monómeros, independientemente o en combinación, para eliminar iones metálicos de las materias primas de hidrocarburos. En esta patente se hace referencia especialmente al uso de una solución acuosa de solo uno o más derivados del ácido poliacrílico solubles en agua, que es el uso de polímeros para los fines de esta solicitud de patente de los EE.UU.

Es sabido por los expertos en la materia que necesariamente se utilizan catalizadores que reaccionan con el monómero de un ácido para formar sus derivados en una forma polimérica. Esto aumenta el costo del procedimiento, debido al tiempo, equipo y compuestos químicos implicados en el procedimiento, y otros factores similares.

Además, el inventor de la presente invención ha observado que, cuando se utiliza el derivado del ácido poliacrílico de la solicitud de patente de los EE.UU. 0050241996 (es decir, cuando se utiliza ACUMER-1000), tiene lugar una fuerte precipitación que puede causar la contaminación del equipo de procesamiento. Esto queda claro de los datos que se proporcionan en la Tabla 6 del Experimento N.º 1 de la presente memoria descriptiva. Además, y a fin de prevenir esta precipitación, se requieren mayores dosis de aditivo. A su vez, las dosis mayores causan aumentos en los costos. Otra desventaja de utilizar aditivos con la tendencia a precipitar es que es difícil controlar la dosis al nivel deseado en el equipo en el campo, como las desaladoras de crudos, y por consiguiente, siempre se utiliza el aditivo en exceso.

La solicitud de patente de los EE.UU. 2005/0241997 A1 describe diferentes aditivos útiles para mejorar la eliminación de compuestos de fósforo en el procedimiento de desalado del refinado. Se pueden eliminar especies de fósforo reactivas, o transferirlas de una fase de hidrocarburos a una fase acuosa, en un procedimiento de descomposición de emulsiones utilizando una composición que contiene hidroxiácidos solubles en agua. Los

hidroxiácidos solubles en agua adecuados incluyen, sin limitarse necesariamente a ácido glicólico, ácido glucónico, alfa-hidroxiácidos C₂-C₄, ácidos poli-hidroxicarboxílicos, ácido tioglicólico, ácido cloroacético, formas polímeras de los hidroxiácidos anteriormente mencionados, ésteres poliglicólicos, éteres de glicolatos, sales de amonio y sales de metales alcalinos de estos hidroxiácidos, y mezclas de estos. La composición puede incluir opcionalmente un ácido mineral para reducir el pH del agua de lavado de la desaladora. Se puede incluir opcionalmente un disolvente en la composición. Esta solicitud de patente de los EE.UU. permite transferir especies de fósforo reactivas a la fase acuosa con poco o ningún arrastre de la fase de hidrocarburos a la fase acuosa. La composición es particularmente útil en el tratamiento de emulsiones de petróleo crudo, así como para eliminar calcio y otros metales de éstas.

Esta solicitud de patente de los EE.UU. 2005/0241997 A1 enseña únicamente el uso de ácidos mono-hidroxicarboxílicos, tales como el ácido glicólico, y derivados polihidroxicólicos de estos, como el ácido glucónico, como compuesto aditivo para la eliminación de especies de fósforo reactivas, además del calcio y otros metales, de las materias primas de hidrocarburos. Sin embargo, la desventaja de utilizar estos ácidos y sus derivados como compuesto aditivos, según los experimentos realizados por el presente inventor para eliminar el calcio en forma de naftenato de calcio de las materias primas de hidrocarburos, es que estos ácidos requieren dosis más altas como compuestos aditivos, puesto que deben utilizarse en una proporción molar 2:1 respecto al calcio. Cuando el presente inventor utilizó ácido glucónico como compuesto aditivo en la misma proporción molar, es decir 2:1, se requirió una dosis muy elevada de ácido glucónico.

La patente US-4.853.109 desvela un procedimiento de desmetalización de materias primas de hidrocarburos mediante el mezclado con una solución acuosa de un ácido carboxílico dibásico seleccionado entre los ácidos oxálico, malónico, maleico o succínico ... y una base para aumentar el pH. En ninguna parte de esta referencia se describe el uso de una composición que comprenda ésteres de ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico para eliminar el calcio.

El documento WO 2007/086.661 describe un procedimiento para eliminar el calcio de un aceite hidrocarbonado mediante la adición de un compuesto lipófilo tal como anhídrido maleico con el fin de evitar los problemas observados en la técnica anterior, tales como la corrosión o la dificultad para escalar el procedimiento industrialmente. D2 se refiere al uso de anhídrido maleico pero no a monoésteres o diésteres de ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste en ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico o combinaciones de dichos ésteres o de dichos ésteres y dichos ácidos

El inventor de la presente invención, tras una serie exhaustiva de experimentos, descubrió sorprendentemente que el uso de cualquiera de los ésteres de diversos ácidos dicarboxílicos, como maleato de monometilo y maleato de dimetilo es muy efectivo para eliminar metales como calcio y hierro de las materias primas de hidrocarburos. La técnica anterior nunca ha mencionado el uso de los ésteres anteriormente mencionados para este fin. El presente inventor descubrió sorprendentemente que, entre todos los ésteres de ácidos carboxílicos, solo unos cuantos no producen la precipitación de las sales de calcio. Por ejemplo, el éster de ácido maleico no produce ninguna precipitación.

Por consiguiente, se puede apreciar que la técnica anterior menciona que el uso de ácidos carboxílicos es efectivo para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos. Sin embargo, el inventor de la presente invención descubrió sorprendentemente que el uso de ésteres de ácidos carboxílicos es muy efectivo para eliminar calcio de una materia prima de hidrocarburos.

En vista de lo anterior, existe la necesidad de desarrollar un nuevo procedimiento para la eliminación efectiva de metales contaminantes, particularmente calcio, de las materias primas de hidrocarburos, incluyendo petróleo crudo.

Objetos y ventajas de la invención

Por consiguiente, a continuación se describen diferentes objetos y ventajas de la presente invención.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento económico y más eficiente gracias a la utilización de menores dosis de los compuestos químicos utilizados, y proporcionar nuevos aditivos de la invención que se utilizan para eliminar el calcio.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento eficiente para prevenir la precipitación de las sales de calcio en la fase de hidrocarburos o de agua, utilizando algunos ésteres de ácidos carboxílicos, y proporcionar nuevos aditivos de la invención para la eliminación del calcio que sean contaminantes ni corrosivos.

Otros objetos y ventajas más de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la presente invención.

Sumario de la invención

Se proporciona un procedimiento para eliminar metales de materias primas de hidrocarburos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos, y aditivos para los mismos, en el que una corriente de hidrocarburos, como petróleo crudo, que contiene metales y sales de los mismos, en el que el metal es calcio y su sal es naftenato de calcio, se mezcla con

- una cantidad efectiva de una solución acuosa de extracción de aditivos que no precipitan y no son contaminantes para eliminar metales, que comprenden un compuesto químico seleccionado de un grupo que consiste en mono- o di-ésteres metílicos, etílicos, propílicos o isopropílicos de cualquiera de entre tres ácidos carboxílicos, seleccionados de ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico, o una combinación apropiada de dichos ésteres, o una combinación apropiada de cualquiera de dichos ésteres con cualquiera de dichos tres ácidos, que permite la formación de una fase de hidrocarburos y una fase acuosa que contiene los iones metálicos; y separar la fase acuosa.

Breve descripción de las figuras

A continuación se proporciona una breve descripción de los dibujos anexos.

- La Figura 1 muestra un espectro FTIR típico del ácido nafténico.
 La Figura 2 muestra un espectro FTIR típico de la capa orgánica (secada al horno) tras la reacción.
 La Figura 3 muestra un espectro FTIR típico de la capa orgánica [Naftenato Ca en tolueno (secada en horno)] antes de la reacción.
 La Figura 4 muestra un espectro FTIR típico de anhídrido maleico seco en metanol y agua.
 La Figura 5 muestra un espectro FTIR típico de ácido maleico.
 La Figura 6 muestra un espectro FTIR típico de anhídrido maleico secado en metanol.
 La Figura 7 muestra un espectro FTIR típico de la hidrólisis incompleta de naftenato de calcio.
 La Figura 8 muestra un espectro FTIR típico de la hidrólisis parcial de naftenato de calcio.
 La Figura 9 muestra un espectro FTIR típico de una hidrólisis significativa de naftenato de calcio.
 La Figura 10 muestra un espectro FTIR típico de la hidrólisis casi completa de naftenato de calcio.

Descripción detallada de la invención

- En el procedimiento de la presente invención de acuerdo con la reivindicación 1, para la eliminación de calcio de las materias primas de hidrocarburos, se usan los aditivos que comprenden una cantidad efectiva de una solución acuosa de extracción de aditivos que no precipitan y no son contaminantes para eliminar metales, que comprenden un compuesto químico seleccionado de un grupo que consiste en mono- y/o di-ésteres metílicos, etílicos, propílicos o isopropílicos de cualquiera de entre tres ácidos, seleccionados de ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico, o una combinación apropiada de dichos ésteres, una combinación apropiada de cualquiera de dichos ésteres con cualquiera de dichos tres ácidos, que permite la formación de una fase de hidrocarburos y una fase acuosa que contiene los iones metálicos. De acuerdo con la presente invención, estos ésteres se utilizan para eliminar efectivamente calcio de la fase de hidrocarburos, particularmente del naftenato de calcio presente en los hidrocarburos.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento de eliminación de calcio de las materias primas de hidrocarburos, comprende las etapas de:

- (a) Mezclar el aditivo de la presente invención, que es uno cualquiera de los compuestos químicos, como los ésteres anteriormente mencionados y mezclas apropiadas de los mismos, en forma pura o acuosa, o en solución con hidrocarburos, con cualquier corriente de materia prima de hidrocarburos como petróleo crudo, que contiene metales y sus sales, tales como naftenato de calcio, en una desaladora de crudos.
- (b) Permitir la reacción química entre el aditivo anteriormente mencionado y la materia prima de hidrocarburos.
- (c) Permitir la formación de dos fases, es decir una fase acuosa y una fase de hidrocarburos.
- (d) Separar las dos fases de la etapa (c), o permitir que se separen.

Se incluyen ejemplos únicamente para ilustrar la aplicación de esta realización de la presente invención, y no para limitar el ámbito de la presente invención. Otro procedimiento para la eliminación de calcio de materias primas de hidrocarburos comprende las etapas de:

- (a) Mezclar el aditivo de la presente invención, que es uno cualquiera de los compuestos químicos, como los ésteres anteriormente mencionados y mezclas apropiadas de los mismos, en forma pura o acuosa, o en solución con hidrocarburos, con cualquier corriente de materia prima de hidrocarburos como petróleo crudo, que contiene metales y sus sales, tales como naftenato de calcio, en una desaladora de crudos.
- (b) Permitir la reacción química entre el aditivo anteriormente mencionado y la materia prima de hidrocarburos.
- (c) Alimentar la mezcla reaccionada en la desaladora de crudos.
- (d) Permitir la formación de dos fases, es decir una fase acuosa y una fase de hidrocarburos en la desaladora de crudos.
- (e) Separar las dos fases de la etapa (d), o permitir que se separen.

- Estas dos fases, es decir, la fase acuosa y la fase de crudos o de hidrocarburos, se separan o se permite que se separen. Como resultado, se elimina la solución acuosa que contiene el metal contaminante, con lo que se produce una alimentación de hidrocarburos con los metales ya eliminados, que luego puede manipularse de la misma manera que cualquier otra alimentación carbonosa, y procesarse mediante técnicas convencionales de hidroprocesado.

Se contempla en la realización más preferida que el procedimiento de separación física se realice generalmente en una desaladora de crudos convencional, la cual habitualmente se utiliza para la desalación de petróleos crudos antes de ser hidroprocesados. Sin embargo, esta separación se lleva a cabo mediante cualquier procedimiento de separación, y también incluye la extracción contracorriente.

- 5 El tiempo de contacto entre la solución acuosa de extracción y la alimentación de hidrocarburos durante la acción de mezclado es importante, y varía entre unos cuantos segundos y aproximadamente seis horas. El tiempo de contacto preferido es desde aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 2 horas.

- 10 El procedimiento de extracción de calcio puede llevarse a cabo a cualquier temperatura entre la temperatura ambiente, que es de aproximadamente 27 °C, y 160 °C, más preferentemente entre 100 °C y 140 °C, o a la temperatura operativa de cualquier desaladora. Preferentemente, los compuestos químicos mencionados en la etapa (a) anterior, se inyectan al agua de lavado de la desaladora antes de mezclar este agua de lavado con el petróleo crudo entrante. A continuación esta mezcla se pasa por una válvula de alta cizalladura, para obtenerse un contacto directo del agua con el petróleo crudo. Este procedimiento se conoce como "desalación", y consiste literalmente en eliminar sales de cloro solubles en agua del petróleo. Las sales de cloro están presentes debido al agua que hay en el petróleo crudo entrante. Esencialmente, la concentración de sales se diluye al añadirse el agua de lavado. El agua de lavado se trata con demulsionantes que favorecen la separación de petróleo y agua. Cualquier agua restante en los efluentes de petróleo de la desaladora tendrá bajos valores de sal. Las temperaturas en la desaladora generalmente varían de aproximadamente 93 °C a aproximadamente 163 °C.

- 20 Para eliminar metales como calcio en la desaladora, se añaden continuamente los compuestos químicos mencionados en la etapa (a) anterior al agua de lavado. Como resultado del vigoroso mezclado de petróleo y agua, los ácidos formados tras la hidrólisis del compuesto químico, quelan el calcio. Este complejo formado con el calcio es soluble en agua; de esta manera, el calcio se elimina a través de la fase de agua.

- 25 La dosis de cada uno de los compuestos químicos anteriormente mencionados y las combinaciones de los mismos, generalmente varía de 0,001 a 5 por ciento en peso en el agua de lavado de la desaladora. La presente invención puede utilizarse en concentraciones molares, submolares o molares en exceso con respecto a los metales en la corriente de hidrocarburos, como calcio o sus sales, tales como naftenato de calcio. Posteriormente se explicarán detalladamente las ventajas del uso de los aditivos de la presente invención para la eliminación de calcio.

- 30 El aditivo de la presente invención en su forma original como éster está en forma líquida, mientras que los respectivos ácidos de los que se producen los correspondientes ésteres están en forma sólida. Generalmente, los ácidos no son muy solubles en agua. Cada vez que se produce una solución de ácido en agua, tiene un alto punto de fluidez, puesto que se congela en condiciones frías. En su forma congelada, el bombeo no es viable, e implica graves dificultades de manipulación. Muchas veces no se dispone de instalaciones de calentamiento en las zonas de almacenado. Además, el calentamiento no es una opción preferible para el ácido maleico, ya que se sabe que cuando se expone una solución acuosa de ácido maleico a una temperatura superior a 45 °C, se convierte en ácido fumárico, cuya solubilidad en agua es extremadamente baja. También es difícil mantener una temperatura de 45 °C o menos en una zona de almacenado, puesto que generalmente se utiliza vapor como fuente de calentamiento, y su temperatura es de más de 100 °C. Debido a su baja solubilidad, el ácido fumárico precipita y obstruye las líneas de tubería.

- 40 Los aditivos éster de la presente invención no se congelan hasta una temperatura de -27 °C. Por consiguiente, se pueden utilizar en condiciones frías sin necesidad de recurrir a calentamiento.

Los efectos de la eliminación de calcio de los aditivos éster de la presente invención son comparables con los resultados obtenidos cuando se utilizan los correspondientes ácidos para la eliminación de calcio.

- 45 Los aditivos éster de la presente invención son solubles en corrientes de materias primas de hidrocarburos, mientras que los ácidos correspondientes son insolubles en corrientes de materias primas de hidrocarburos. Por consiguiente, los aditivos de la presente invención pueden ser utilizados en solución con hidrocarburos, en vez de utilizarlos en solución acuosa. Esta solución con hidrocarburos puede ser alimentada a la corriente de materias primas de hidrocarburos en la desaladora de crudos.

- 50 Puesto que los aditivos éster de la presente invención son solubles en hidrocarburos, se pueden añadir los aditivos a las materias primas de hidrocarburos en zonas de almacenado, proporcionando la ventaja de que aumenta el tiempo de contacto entre el aditivo y los hidrocarburos.

Si se añade el aditivo éster de la presente invención a materias primas de hidrocarburos que están en condición de almacenado, y que luego se han de suministrar a la desaladora de crudos, el pH del sistema en la desaladora de crudos no disminuye, con lo que se evitan condiciones ácidas, lo que a su vez evita la corrosión del equipo.

- 55 El aditivo éster de la presente invención, al estar en forma líquida, puede utilizarse sin ningún disolvente, es decir, puede utilizarse puro, lo cual conlleva ahorro en los costes de transporte.

Lo anterior podrá comprenderse mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan únicamente

con fines de ilustración, y no pretenden limitar el ámbito de la presente invención.

Puntos generales acerca de los ejemplos

1. Los detalles de las cantidades de naftenato de calcio en tolueno, que tienen una cantidad de calcio de aproximadamente 2247 ppm en la capa de hidrocarburos y agua desmineralizada, y que se utilizaron en cada uno de los experimentos que se describen a continuación, se describen en la Tabla 1.

2. El naftenato de calcio se preparó por reacción de la sal sódica del ácido nafténico (2 moles) y cloruro de calcio (1 mol). Se lavó el producto para eliminar el cloruro de sodio. El ácido nafténico utilizado tenía un índice de acidez de aproximadamente 226 mg de KOH/g. El naftenato de calcio resultante tenía aproximadamente 7,5 % de calcio. Éste fue disuelto en tolueno para obtenerse aproximadamente 2247 ppm de calcio. Los espectros FTIR del ácido nafténico y del naftenato de calcio se muestran en las Figuras 1 y 3, respectivamente.

3. Las cifras de los espectros FTIR únicamente se dan para el Ejemplo 1. Para los demás ejemplos, se especifican únicamente los resultados observacionales en la Tabla 2.

4. También se describen las proporciones molares entre el calcio y el compuesto aditivo en las Tablas 10 a 14.

5. En general, los resultados descritos en las Tablas 10 a 14 para cada compuesto aditivo representan el promedio de tres experimentos.

6. Los resultados que se presentan en las Tablas 10 a 14 fueron obtenidos para los tiempos de extracción y temperaturas mencionados.

7. En general, se midió el contenido de calcio en la fase acuosa utilizando la técnica de cromatografía de iones (IC). Para la fase de hidrocarburos, se determinaron los índices de acidez titulando contra una solución metanólica de KOH 0,1 N.

8. En general, y en todos los ejemplos que se proporcionan a continuación, la relación molar entre naftenato de Ca y aditivo es de 1:1, **y el contenido de calcio de la solución de naftenato de Ca en tolueno utilizada para estos ejemplos es de aproximadamente 2247 ppm.**

9. Detalles de la solución de naftenato de calcio en tolueno y la solución acuosa con aditivo utilizadas en los experimentos.

En la Tabla 1 se describen los detalles de la solución de naftenato de calcio en tolueno y de la solución acuosa con aditivo utilizadas en los experimentos realizados por el inventor.

Tabla 1

N.º de serie	Nombre de la materia prima utilizada	% en peso	Peso
1.	Naftenato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburos	50 %	67 g
2.	Solución acuosa con el aditivo de la presente invención	50 %	67 g

10 a. Datos de FTIR - I

(a) El espectro FTIR del ácido nafténico libre natural que se muestra en la Figura 1 presenta un pico característico a aproximadamente 1700 cm^{-1} , debido a la presencia del grupo ácido carboxílico (COOH). El índice de acidez del ácido libre es de aproximadamente 226 mg/KOH.

El espectro FTIR del naftenato de calcio (sin tolueno) presenta un pico característico en la región entre 1560 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 3.

Una vez completada la etapa de conversión por reacción de la solución de naftenato de Ca en tolueno con los aditivos de la presente invención, se observó, como se muestra en la Figura 2, que la capa de hidrocarburos sin tolueno presentaba el pico característico a aproximadamente 1698 cm^{-1} , indicando la presencia de un grupo ácido carboxílico libre (similar a la Figura 1), en la que la Figura 1 muestra el FTIR para ácido nafténico libre, indicando la presencia de un grupo ácido carboxílico libre, como ácido nafténico libre, en la fase de hidrocarburos. La total ausencia de un pico de naftenato de calcio en la región antes mencionada, es decir, entre 1560 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} , en la Figura 2, que es el FTIR de la capa orgánica (secada en horno) tras la reacción, indica que los aditivos son muy efectivos para extraer a la fase de agua el calcio del naftenato de calcio que estaba presente en la alimentación de hidrocarburos. También se estimó el índice de acidez de la capa de hidrocarburos seca, y se muestra en las Tablas 10 a 14. Hay que señalar que el aditivo que no elimina calcio del naftenato de calcio no presenta ningún pico en 1698 cm^{-1} , y tampoco presenta un menor índice de acidez.

10b. Los datos FTIR de todos los experimentos realizados por el inventor de la presente solicitud se proporcionan en las Figuras 1 a 10 y las Tablas 10 a 14, en términos de la presencia de picos en la región anteriormente descrita, es decir, aproximadamente 1545 cm^{-1} , lo que indica la presencia de naftenato de calcio. Se utilizan diferentes intensidades de este pico, para demostrar el grado de conversión de naftenato de calcio a ácido nafténico libre. Estas diferentes intensidades y los correspondientes grados de conversión se describen a continuación:

Tabla 2

	Intensidad de pico	Grado de conversión
1.	Alta	Conversión baja
	Intensidad de pico	Grado de conversión
2.	Baja	Conversión razonablemente buena
3.	Débil	Conversión muy buena
4.	Ausente	La mejor conversión

11 Datos del contenido de Ca:

La efectividad de la presente invención queda demostrada adicionalmente midiendo el contenido de calcio en la capa acuosa tras la reacción. En las Tablas 10 a 14 se describe la magnitud del calcio eliminado en la fase acuosa. Puede verse que la eficiencia de la eliminación de calcio es superior al 80 %. Esta es otra evidencia de la alta efectividad de los aditivos de la presente invención para conseguir la eliminación completa del calcio unido en el naftenato de calcio que estaba presente en la alimentación de hidrocarburos y la extracción de este calcio a la fase de agua.

12 Cálculo de la eficiencia respecto a la eliminación de calcio:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{(2247) - (\text{contenido de calcio en la fase acuosa en ppm})}{2247} \times 100$$

13 Cálculo de la eficiencia respecto al índice de acidez de la fase orgánica superior:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{(226) - (\text{índice de acidez de la fase orgánica superior observado en mg de KOH/g})}{226} \times 100$$

Ejemplo 1**PROCEDIMIENTO DE PRUEBA Y RESULTADOS DEL USO DE ADITIVOS**

Procedimiento: El inventor de la presente invención ha utilizado los siguientes aditivos para la eliminación de calcio.

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. Maleato de dietilo | 13. Metacrilato de metilo |
| 2. Maleato de dimetilo | 14. Succinato de dimetilo |
| 3. Maleato de dibutilo | 15. Succinato de dietilo |
| 4. Formato de metilo | 16. Anhídrido maleico + metanol + agua |
| 5. Formato de etilo | |
| 6. Acetato de etilo | 17. Anhídrido maleico + metanol |
| 7. Fumarato de dimetilo | 18. Anhídrido maleico + alcohol isopropílico |
| 8. Oxalato de dietilo | |
| 9. Ácido fórmico 98 % | 19. Anhídrido maleico + etanol |
| 10. Maleato de dioctilo | 20. Anhídrido maleico + hidróxido de sodio + agua |
| 11. Ácido acrílico | |
| 12. Acrilato de metilo | |

Se cargó cada aditivo de la presente invención, agua desmineralizada y naftenato de Ca en tolueno en un autoclave de acero inoxidable, y se hizo reaccionar en las diferentes condiciones de reacción que se describen a continuación.

Tabla 3

	Temperatura	Tiempo de reacción	Número de tabla
1	130 °C	20 minutos	10
2	130 °C	10 minutos	11
3	130 °C	1 minuto	12

(continuación)

	Temperatura	Tiempo de reacción	Número de tabla
4	115 °C	15 minutos	13
5	115 °C	1 minuto	14

Se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió el contenido del matraz redondo en un embudo de separación. Se recogieron dos capas separadas, la superior de hidrocarburos y la inferior acuosa, y se analizaron como se describe posteriormente. Se analizó el contenido de calcio de la capa acuosa utilizando cromatografía de iones. Se secó la capa de hidrocarburos para eliminar el tolueno, y se analizó la muestra seca con espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) como se ha descrito anteriormente, y también se analizó el índice de acidez titulando contra una solución patrón de KOH. Los resultados se describen en detalle posteriormente, y en las Tablas 10 a 14.

En la Tabla 15 se describen los resultados que muestran los detalles del efecto del almacenamiento de la solución metanólica del aditivo de la presente invención, que presenta una disminución del índice de acidez y la ausencia de solidificación debido al almacenamiento a temperaturas extremadamente bajas.

Ejemplo 2

Preparación de una solución metanólica del aditivo de la presente invención

En la preparación de la solución metanólica del aditivo de la presente invención, se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- (a) Se cargaron 30 g de metanol en un matraz redondo limpio de cuatro bocas, equipado con termómetro, agitador y entrada para nitrógeno.
- (b) Se añadió un total de 33 g de anhídrido maleico al matraz anteriormente mencionado, en seis lotes.
- (c) Se agitó bien la mezcla hasta obtenerse una solución transparente, lo cual era indicación de que se había terminado de completar la formación de éster maleico.
- (d) Se añadieron 37 g de agua a la solución transparente.
- (e) Se observó exotermia de aproximadamente 5 °C a 10 °C.
- (f) Se mezcló bien esta mezcla.
- (g) Se analizó el índice de acidez de la mezcla, el cual se determinó que era un valor de 225 mg de KOH/g; se observó que el índice de acidez disminuye cuando se almacena la mezcla. Por ejemplo, el índice de acidez fue de 196 mg de KOH/g después de su almacenamiento durante 17 días, y 145 mg de KOH/g después de su almacenamiento durante un año.
- (h) Se observó que el producto final obtenido tras el secado estaba en forma líquida.
- (i) Se confirmó la formación de éster mediante el FTIR que aparece en la Figura 4, el cual muestra la presencia de un pico a 1725 cm⁻¹ en la Figura 4. Se puede observar que la Figura 5, que es un espectro FTIR del ácido maleico puro, es diferente a la Figura 4.

Se puede apreciar la ventaja de la presente invención por el hecho de que antes de la acción de secado mencionada en la etapa (b), el punto de fluidez de la solución era menor de -30 °C, y que el material no se congeló a -27 °C aún después de mantener la solución a una temperatura de -27 °C durante 20 días. Se probó la eficiencia de eliminación de calcio de la muestra después de almacenarla durante un año. Los resultados son los que se muestran en las Tablas 10 a 14. El índice de acidez de la masa de reacción tras un año de almacenamiento fue de aproximadamente 145 mg de KOH/g.

Se probó la eficiencia de eliminación de calcio del aditivo de la invención de este ejemplo con diversos índices de acidez del aditivo. Generalmente, las eficiencias de eliminación de calcio a índices de acidez dados del aditivo se muestran en las Tablas 10 a 14.

Se apreció que la composición típica, antes de la acción de secado mencionada en la etapa (b) anterior, cuando se analizaba por cromatografía de gases, incluía 3,5 % de ácido maleico libre, 18,64 % de maleato de dimetilo, 23 % de maleato de monometilo, y el resto estaba formado por metanol y agua.

Ejemplo 3

Reacción de anhídrido maleico con metanol

Tabla 4: La relación molar entre anhídrido maleico y metanol es 1:1,25

Nombre del producto	Peso molecular	Mol	Peso cargado en gramos	% en peso
Anhídrido maleico	98	1,0	98	71,014
Metanol	32	1,25	40	28,986
	Nº tamaño total		1,38	100

Procedimiento:

- 5 Se cargó un mol de anhídrido maleico en un matraz redondo limpio de 4 bocas de 250 ml equipado con agitador con aspa de Teflón, compartimiento para termómetro, condensador de agua, embudo y tapón. Se calentó el compuesto cargado a 55 °C, y a continuación se añadieron gota a gota 1,25 moles de metanol. Durante la adición de metanol se observó exotermia. Después de terminar de añadir el metanol, se elevó lentamente la temperatura a 80 °C y se mantuvo durante 2 horas. Al final de este período de tiempo, se enfrió la masa de reacción a temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 27 °C. Se analizó el índice de acidez de la mezcla de reacción titulando contra hidróxido de potasio. También se secó una pequeña porción de la muestra, y se analizó por FTIR. El FTIR mostró un pico a 1735 cm⁻¹, que indica la formación del éster. El análisis de CG indicó que la masa de reacción es una mezcla de maleato de dimetilo, maleato de monometilo y anhídrido maleico libre. A continuación se describe el índice de acidez de las mezclas de reacción resultantes.
- 10
- 15 **1) TAN (inicialmente tras la síntesis) de aproximadamente 360,8 mg de KOH/g**
2) TAN (tras 27 días) de aproximadamente 304,25 mg de KOH/g; esta muestra fue utilizada para los experimentos de eliminación de Ca, como se muestra en el experimento N.º 21 en la Tabla 10 al experimento N.º 1 en la Tabla 11.

Ejemplo 4

- 20 **Reacción de anhídrido maleico con alcohol isopropílico**

Tabla 5: La relación molar entre anhídrido maleico e IPA es 1:2

Nombre del producto	Peso molecular	Mol	Peso cargado en gramos	% en peso
Anhídrido maleico	98,06	1,0	98	44,913
IPA	60,1	2,0	120,2	55,087
	Nº tamaño total		218,2	100

Procedimiento:

- 25 Se cargó un mol de anhídrido maleico en un matraz redondo limpio de 4 bocas de 500 ml equipado con agitador con aspa de Teflón, compartimiento para termómetro, condensador de agua, embudo y tapón. Se calentó el compuesto cargado a 60 °C, y a continuación se añadieron gota a gota 2 moles de alcohol isopropílico (IPA). Durante la adición de IPA se observó exotermia. Después de terminar de añadir el IPA, se elevó lentamente la temperatura a 100 °C y se mantuvo durante 1 hora. Al final de este período de tiempo, se enfrió la masa de reacción a temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 27 °C. Se analizó el índice de acidez de la mezcla de reacción titulando contra hidróxido de potasio. También se secó una pequeña porción de la muestra, y se analizó por FTIR. El FTIR mostró un pico a 1735 cm⁻¹, que indica la formación del éster. El análisis de CG indicó que la masa de reacción es una mezcla de monoésteres y diésteres de alcohol isopropílico y anhídrido maleico libre.
- 30

- 35 El índice de acidez de la mezcla de reacción fue (inicialmente tras la síntesis) de 256,68 mg de KOH/g. El índice de acidez de la mezcla de reacción tras 25 días fue de 255,3 mg de KOH/g; esta muestra fue utilizada para los experimentos de eliminación de Ca, como se muestra en el experimento N.º 22 en la Tabla 10 al experimento N.º 11 en la Tabla 11.

Ejemplo 5

Reacción de anhídrido maleico con metanol

Tabla 6: La relación molar entre anhídrido maleico y metanol es 1:6,219

Nombre del producto	Peso molecular	Mol	Peso cargado en gramos	% en peso
Anhídrido maleico	98,06	1,01	99	33,00
Metanol	32	6,28	201	67,00
	Nº tamaño total		300	100

5 Procedimiento:

Se cargaron 6,28 moles de metanol en un matraz redondo limpio de 4 bocas de 500 ml en un baño de agua, equipado con agitador con aspa de Teflón, compartimiento para termómetro, condensador de agua y tapón, y se enfrió a 20 °C. A continuación se añadieron al matraz 1,01 moles de anhídrido maleico por lotes. Esta adición fue llevada a cabo manteniendo la temperatura de la masa de reacción a entre 18 y 22 °C. Una vez completada la adición de anhídrido maleico, se siguió agitando durante 2 horas a 20 °C. Posteriormente, se analizó el TAN (índice de acidez total) de la masa de reacción y se sometió a espectroscopia IR. Se observó que la masa de reacción era transparente e incolora. También se analizó esta masa de reacción por CG, y se determinó que era una mezcla de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y anhídrido maleico libre.

El índice de acidez de la composición fue de 219,72 mg de KOH/g en el momento del análisis. Consulte el experimento N.º 20 en la Tabla 10 y el experimento N.º 9 en la Tabla 11, y el experimento N.º 3 en las Tablas 13 y 14 para los experimentos de eliminación de Ca. El índice de acidez tras 1 año de almacenamiento fue de 40 mg de KOH/g. Consulte el experimento N.º 19 en la Tabla 10, el experimento 8 en la Tabla 11, y el experimento N.º 5 en la Tabla 12, el experimento 3 en la Tabla 13, y el experimento 2 en la Tabla 14 para experimentos de eliminación de Ca.

20 Ejemplo 6

Reacción de anhídrido maleico con etanol

Tabla 7: La relación molar entre anhídrido maleico y etanol es 1:2

Nombre del producto	Peso molecular	Mol	Peso cargado en gramos	% en peso
Anhídrido maleico	98,06	1,00	98	51,579
Etanol	46	2,00	92	48,421
	Nº tamaño total		190	100

Procedimiento:

Se cargó un mol de anhídrido maleico en un matraz redondo limpio de 4 bocas de 250 ml equipado con agitador con aspa de Teflón, compartimiento para termómetro, condensador de agua, embudo y tapón, y a continuación se añadieron gota a gota 2 moles de etanol; se observó exotermia. Una vez completada la adición de etanol, se elevó lentamente la temperatura a 40 °C y se mantuvo durante 2 horas. Al final de este período de tiempo, se enfrió la masa de reacción a temperatura ambiente, que es de aproximadamente 27 °C, y se analizó el TAN de la masa de reacción y se sometió a espectroscopia IR. Se observó que la masa de reacción era transparente e incolora.

Se determinó que el índice de acidez era de 314,2 mg de KOH/g tras unos cuantos días de almacenamiento.

El índice de acidez tras 15 días fue de 261,75 mg de KOH/g. Se utilizó esta muestra para eliminación de Ca. Consulte el experimento N.º 23 en la Tabla 10, y el experimento N.º 12 en la Tabla 11.

Ejemplo 7 (aditivo no de la invención)**Reacción de anhídrido maleico con NaOH (acuoso)****Tabla 8: La relación molar entre anhídrido maleico y NaOH (sólido) es 1:2**

Nombre del producto	Peso molecular	Mol	Peso cargado en gramos	% en peso
Anhídrido maleico	98	0,3367	33,0	8,919
Escamas de NaOH	40	0,6750	27,0	7,297
Agua (ultrapura)	18	17,22	310	83,784
	Nº tamaño total		370	

5 Procedimiento:

En un matraz redondo limpio de 4 bocas de 250 ml equipado con agitador con aspa de Teflón, compartimiento para termómetro, condensador de agua y tapón se disolvieron 0,675 moles de NaOH en 3,72 moles de agua y a continuación se añadió anhídrido maleico por lotes, controlando la exotermia a menos de 50 °C. Una vez completada la adición de anhídrido maleico, se observó una masa de reacción de color amarillo claro con sólidos. Se transfirió el total de la masa de reacción a un vaso de precipitado de 500 ml y se añadieron 13,5 moles de agua, para formar una solución transparente. Consulte el experimento N.º 24 en la Tabla 10. Esto demuestra que las sales de anhídrido maleico no son efectivas para la eliminación de Ca.

Discusión sobre la tendencia contaminante del anhídrido maleico.

Se cargaron 50 g de solución de anhídrido maleico al 33 % en un autoclave de acero inoxidable limpio. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 130 °C con agitación. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante 1 hora. Al enfriarse a temperatura ambiente, se observó que la mezcla de reacción se había solidificado. Se realizaron experimentos similares utilizando aditivos de la presente invención, que son: maleato de dimetilo solo, y las dos composiciones descritas en los Ejemplos 3 y 4. Después de enfriar, se observó que no había formación de sólidos.

Los experimentos anteriores demuestran claramente que la solución de anhídrido maleico en agua es extremadamente inestable. En una aplicación real, no se puede mantener todo el tiempo la relación de dosis entre calcio y la dosis de aditivo exactamente a 1:1. A veces se incrementa la concentración del aditivo. Durante estos momentos, el anhídrido maleico sin reaccionar tenderá a contaminar el sistema.

Además, la solución de anhídrido maleico en agua tiene propiedades de almacenamiento a bajas temperaturas muy deficientes. Para mantenerla en forma líquida, generalmente debe calentarse utilizando vapor. La temperatura del vapor varía de 100 °C a 160 °C. Se espera la exposición continua de la solución a esta temperatura provoque la solidificación del material. Por consiguiente, existe la necesidad de mejorar las características de los aditivos.

Discusión sobre los resultados que se describen en las Tablas N.º 10 y 11

Se observa de los resultados presentados en las Tablas 10 y 11 que algunos de los derivados de anhídrido maleico, es decir, el derivado éster como maleato de dibutilo y maleato de dioctilo no son efectivos para extraer calcio del naftenato de calcio contenido en las materias primas de hidrocarburos. También se observa que, incluso con altas relaciones molares de estos dos ésteres, como la de 1:2 observada en los experimentos N.º 3 y 4 de la Tabla 10, la de 1:3 en los experimentos N.º 4 y 5 de la Tabla 11 para el maleato de dibutilo, y el experimento N.º 11 con 1:1 y el experimento N.º 12 con 1:2 moles de maleato de dioctilo, son ineficaces para eliminar calcio. Esto demuestra que, si alguien afirma que cada derivado de anhídrido maleico es efectivo para la eliminación de calcio, entonces tal afirmación es inapropiada. Consulte el espectro FTIR que se muestra en la Figura 7 de la capa de hidrocarburos seca, que presenta un fuerte pico en la región de 1541 cm⁻¹ a 1560 cm⁻¹, lo cual indica una pequeña extracción de calcio del naftenato de calcio. El FTIR también presenta un pico a aproximadamente 1733 cm⁻¹, debido al grupo éster, de maleato de dibutilo sin reaccionar.

Se observa de los resultados presentados en el experimento N.º 24 de la Tabla 10, que la sal sódica del anhídrido maleico, como maleato de disodio, no es efectiva para extraer calcio del naftenato de calcio contenido en las materias primas de hidrocarburos. Esto demuestra que si alguien afirma que todas las sales de anhídrido maleico son efectivas para eliminar calcio, entonces tal afirmación es inapropiada.

Haciendo referencia a la Tabla 10, el presente inventor descubrió sorprendentemente que el uso de los aditivos de la

invención, como maleato de dimetilo y maleato de dietilo para la eliminación de calcio, proporcionan eficiencias muy altas de eliminación de calcio, mientras que, aun cuando el uso de ácido succínico como aditivo para la eliminación de calcio es eficaz, su éster metílico y su éster etílico no son efectivos para la eliminación de calcio, incluso en una relación molar de 1:1 (experimentos N.º 16 y 17). De modo similar aun cuando el uso de ácido oxálico u oxalato de dietilo (experimento N.º 9) como aditivo para la eliminación de calcio es eficaz, el oxalato de dietilo provoca problemas de precipitación.

Los ésteres de ácido maleico pueden considerarse como ésteres α , β insaturados; sin embargo, el presente inventor descubrió sorprendentemente que otros ésteres α , β insaturados, concretamente el acrilato de metilo (experimento 14, Tabla 10), y el metacrilato de metilo (experimento 15, Tabla 10) no son efectivos para la eliminación de calcio.

Discusión de los resultados experimentales del uso de la composición - Compuestos para la eliminación de calcio:

Aditivos del Ejemplo 2

(i) En el experimento N.º 18 de la Tabla 10 y el experimento 7 de la Tabla 11, se usó para la eliminación de calcio como aditivo de la presente invención una mezcla de reacción de anhídrido maleico, metanol y agua como la preparada en el Ejemplo 2, que produjo la composición de mezcla de maleato de monometilo y maleato de dimetilo, y ácido maleico. Se utilizaron los aditivos después de su almacenamiento durante un año, los cuales tenían un índice de acidez de aproximadamente 145,4 mg de KOH/g en el momento de la prueba. Las Tablas 10 y 11 presentan las eficiencias, estimadas por índice de acidez, 97,8 % y 90,3 %, respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 130 °C para cada uno de estos 2 experimentos. Por consiguiente, se puede apreciar que la composición de mezcla de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maleico es efectiva para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos. Esto queda demostrado adicionalmente por el espectro FTIR de la capa orgánica, el cual indica la ausencia, o presencia de solamente un pequeño pico de naftenato de calcio, lo cual indica la eliminación completa o significativa de calcio, respectivamente. Para la estimación de la relación molar, se utilizó la cantidad de anhídrido maleico usada para la síntesis. En el presente caso, se usaron 1,118 g de solución, que se preparó por reacción de anhídrido maleico, metanol y agua, utilizándose 33 % del peso de anhídrido maleico para la síntesis. Por consiguiente, la cantidad de anhídrido maleico utilizada fue de 0,368 g. Se utilizó este valor para la relación molar entre aditivo y el calcio. Esto se aplicó para todas las composiciones de los Ejemplos 2 a 8.

(ii) En los experimentos N.º 23 de las Tablas 10 y 12, se usó para la eliminación de calcio como aditivo de la presente invención una mezcla de reacción de la Tabla 11 de anhídrido maleico y etanol, produciéndose una composición de mezcla de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y ácido maleico, como la preparada en el Ejemplo 6. Las Tablas 10 y 11 describen las eficiencias, determinadas por los índices de acidez, 95,9 % y 91,6 %, respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 130 °C en cada uno de estos dos experimentos. Por consiguiente, se puede apreciar que la composición de mezcla de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y ácido maleico es efectiva para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos. Esto queda además demostrado por los espectros FTIR de la capa orgánica, que indica la ausencia, o presencia de solamente un pequeño pico de naftenato de calcio, lo cual es indicativo de una eliminación completa y significativa de calcio, respectivamente.

(iii) En los experimentos N.º 22 y 11 de las Tablas 10 y 11 respectivamente, se utilizó para la eliminación de calcio como aditivo de la presente invención una mezcla de reacción de anhídrido maleico y alcohol isopropílico, produciendo una composición de mezcla de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo, y anhídrido maleico, como la preparada en el Ejemplo 4. Las Tablas 10 y 11 describen las eficiencias estimadas por el índice de acidez de 92,9 % y 87,9 %, respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 130 °C en cada uno de estos dos experimentos. Por consiguiente, se puede apreciar que la composición de mezcla de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo es efectiva para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos. El contenido de Ca de la fase acuosa indica una alta eficiencia en la eliminación de Ca, que es de 94,8 y 93,7, respectivamente.

(iv) En el experimento N.º 4 de la Tabla 13, se utilizó para la eliminación de calcio como aditivo de la presente invención una mezcla de reacción de anhídrido maleico, metanol y agua para producir una composición de mezcla de maleato de monometilo y maleato de dimetilo y ácido maleico, es decir, como la del Ejemplo 2. La Tabla 13 muestra la eficiencia, estimada por el índice de acidez de 96,1 %, con tiempos de extracción de 15 minutos, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 115 °C en este experimento. Por consiguiente, se puede apreciar que la composición de mezcla de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maleico es efectiva para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos.

(v) En el experimento N.º 3, se utilizó para la eliminación de calcio como aditivo de la presente invención una mezcla de reacción de anhídrido maleico y metanol, produciendo una composición de mezcla de maleato de

monometilo y maleato de dimetilo, es decir, como la del Ejemplo 5. La Tabla 13 presenta una eficiencia de 86,9 %, con tiempos de extracción de 15 minutos, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 115 °C para este experimento. Por consiguiente, se puede apreciar que la composición de mezcla de maleato de monometilo y maleato de dimetilo es efectiva para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos.

Discusión sobre el pH de la solución de 1000 ppm

A continuación se presentan los detalles de los resultados experimentales del valor del pH de la solución de 1000 ppm (solución al 0,1 %) de los aditivos de la presente invención y de los aditivos de la técnica anterior.

Tabla 9

	Aditivos	pH
1	Maleato de dimetilo (aditivo de la invención)	5,6
2	Maleato de dietilo (aditivo de la invención)	5,8
3	Anhídrido maleico (aditivo de la técnica anterior)	2,2
4	Ácido cítrico (aditivo de la técnica anterior)	2,9

Por consiguiente, se puede observar que, incluso para una concentración de 1000 ppm del aditivo de la presente invención, los valores del pH son 5,6 y 5,8. Por consiguiente, los aditivos de la presente invención pueden considerarse como casi no corrosivos. Esto evitará el uso de inhibidores de corrosión, con lo que se producen enormes ventajas económicas. Los aditivos de la técnica anterior mencionados en la tabla tienen un valor de pH que puede ser menor de 3, lo que puede considerarse muy ácido y, por consiguiente, muy corrosivo.

Discusión sobre la Solicitud de Patente WO 2008/062433 publicada

Haciendo referencia a la Solicitud de Patente Internacional número WO 2008/062433 publicada del presente inventor, se puede apreciar que, cuando el inventor de los aditivos de la presente invención realizó experimentos usando los aditivos de la técnica anterior para la eliminación de calcio, como ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y una forma polímera del ácido maleico, se observó que cada reacción produce una significativa cantidad de precipitados, lo cual indica que puede provocar contaminación en la unidad desaladora, y en otras unidades utilizadas en el procesamiento de materias primas de hidrocarburos. Hay que señalar que el ácido málico es un derivado hidroxílico del anhídrido maleico. El ácido succínico también se considera un derivado hidrogenado del anhídrido maleico.

De este modo, existe en la industria de los hidrocarburos la necesidad de un aditivo que no precipite, y por tanto, que no contamine, además de que sea no corrosivo, para utilizar en la eliminación del calcio del naftenato de calcio contenido en las materias primas de hidrocarburos.

Discusión sobre la Publicación de Solicitud Internacional PCT N.º WO 2008/007837

La Publicación de Solicitud Internacional PCT N.º WO 2008/007847 A1 (Solicitud internacional N.º PCT/KR2007/000180), referida en lo sucesivo como Documento D1, describe en la página número 7 lo siguiente:

“El procedimiento para eliminar calcio de acuerdo con la presente invención comprende:

- 1) Añadir MA o derivados del mismo, que son compuestos hidrófilos, a una fuente de hidrocarburos que contienen calcio, obteniéndose de esta manera una mezcla homogénea.
- 2) Someter el MA o derivados del mismo, y el naftenato de calcio presente en la fase homogénea, a sustitución de metales, produciendo de este modo dicarboxilato de calcio; y
- 3) Desalar el dicarboxilato de calcio, para de este modo eliminarlo”.

El inventor de D1 ha dado tres ejemplos que ilustran el procedimiento de su invención, en la que se utiliza únicamente ácido maleico (MA) como aditivo para la eliminación de calcio. El Documento D1 no ilustra ninguna aplicación de ningún derivado del ácido maleico, ni tampoco la aplicación de un solo derivado para la eliminación de calcio. Sin embargo, el ámbito de la invención como lo reclama el inventor de D1, incluye “derivados del ácido maleico”.

Dado que el inventor de D1 no menciona ninguna limitación para los derivados, es decir, no menciona que algunos derivados son efectivos para la eliminación de calcio y que algunos derivados no son efectivos, esto implica claramente que el inventor supone que, de acuerdo con la memoria descriptiva y las reivindicaciones de D1, todo derivado de MA debería ser efectivo en la eliminación de calcio.

El inventor de la presente solicitud ha llevado a cabo experimentos exhaustivos en los que se probaron diferentes

ésteres de ácido maleico (es decir, derivados de MA), ácido fumárico y ácido oxálico) para eliminar calcio de materias primas de hidrocarburos que contienen naftenato de calcio. Sin embargo, el presente inventor descubrió, como se muestra en la Tabla N.º 10, que el éster butílico de ácido maleico y el éster octílico de ácido maleico y el maleato de dioctilo (que pueden considerarse derivados del ácido maleico), no son efectivos para eliminar calcio. Por consiguiente, el ámbito de la invención de D1, que incluye el uso de derivados del ácido maleico en general para la eliminación efectiva de calcio, es decir, cualquier derivado de MA de las reivindicaciones concedidas al inventor, no debería ser admisible, y se debería limitar el ámbito únicamente al uso de ácido maleico para la eliminación de calcio (y no para los derivados de MA).

Sin embargo, el inventor de la presente solicitud descubrió inventiva y sorprendentemente tras exhaustivos experimentos que dos derivados del ácido maleico, por ejemplo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo, cuando se usan en sus formas puras, funcionan eficazmente para eliminar calcio, siendo dicha eficiencia de más del 80 % y del 53 % como se muestra en la Tabla N.º 10.

De modo similar, el inventor de la presente solicitud descubrió inventiva y sorprendentemente tras extensa experimentación, que los derivados del ácido fumárico, por ejemplo fumarato de dimetilo (cuando se utilizan en sus formas puras) funciona eficazmente para eliminar calcio, siendo la eficiencia de más del 82 %, como se muestra en la Tabla N.º 10.

El inventor de la presente solicitud también descubrió inventiva y sorprendentemente que, además de la alta eficiencia del maleato de dimetilo y el maleato de dietilo en la eliminación de calcio, estos dos compuestos también presentan propiedades efectivas y deseables como la no contaminación de equipo debido a la no precipitación de sus sales de calcio, la posibilidad de almacenamiento a bajas temperaturas debido a sus puntos de fluidez sumamente bajos y su no corrosividad debido a que el pH de la solución acuosa al 0,1 % de los compuestos de la presente invención es de entre 5,6 y 6, lo cual se considera como dentro del intervalo no corrosivo. Esto ayudará a eliminar el uso de inhibidores de la corrosión durante la aplicación del compuesto de la invención. Hay que hacer referencia a la Tabla N.º 9. Esto es más significativo si se considera que el pH del anhídrido maleico es menor de 3, lo que le dota de una propiedad de corrosividad extrema).

El inventor de la presente solicitud también descubrió inventiva y sorprendentemente que cada uno de los cuatro compuestos, como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, fumarato de monometilo y fumarato de monoetilo, también demuestran una eliminación efectiva de calcio de las materias primas de hidrocarburos. Además, estos cuatro compuestos también demuestran las propiedades de no contaminación de los equipos debido a la no precipitación de sus sales de calcio y la capacidad de almacenamiento a bajas temperaturas debido a sus puntos de fluidez tan bajos (Tabla 15).

El inventor de la presente solicitud descubrió inventiva y sorprendentemente tras exhaustivos experimentos que los siguientes compuestos de la composición también proporcionan una efectividad para eliminar calcio muy elevada, como se describe en las Tablas 10 a 14.

- 1) Composición - Compuesto A
Ácido maleico más metanol, en diversas proporciones de estos dos compuestos.
- 2) Composición - Compuesto B
Ácido maleico más metanol y agua.
- 3) Composición - Compuesto C
Ácido maleico más varios tipos de alcoholes y agua.

Además, cada uno de estos tres compuestos de la composición, es decir, A, B y C, demuestran las propiedades de no contaminar equipos debido a la no precipitación de sus sales de calcio y la capacidad de almacenamiento a bajas temperaturas debido a sus puntos de fluidez tan bajos (Tabla 15).

Discusión de los resultados experimentales del uso de diésteres para la eliminación de calcio (A). En la Tabla N.º 10 se presentan los detalles de los resultados de los experimentos realizados para el uso de maleato de dimetilo, maleato de dietilo y maleato de dibutilo en la eliminación de calcio, y se discuten a continuación:

(i) En el experimento N.º 2 de la Tabla 10 y 2 de la Tabla 11, y el experimento 1 de la Tabla 12, el maleato de dimetilo utilizado como aditivo de la presente invención para la eliminación de calcio, demostró eficiencias del 92 %, 76 % y 55 %, respectivamente, con tiempos de 20, 10 y 1 minutos, respectivamente, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 130 °C en cada uno de estos tres experimentos. Por consiguiente, se puede apreciar que el maleato de dimetilo es efectivo para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos.

(ii) En el experimento N.º 1 de la Tabla 10 y 1 de la Tabla 11, el maleato de dietilo, utilizado como aditivo para la eliminación de calcio, demostró eficiencias del 57,5 % y 44,11 respectivamente, con tiempos de 20 y 10 minutos, respectivamente, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:1 y una temperatura de 130 °C en cada uno de estos tres experimentos. Por consiguiente, se puede apreciar que el maleato de dietilo es efectivo para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos. Consúltense, no obstante, las eficiencias del compuesto inventivo en el Ejemplo 6, Tabla 10, experimento N.º 23 y experimento 12 de la Tabla 11, donde las eficiencias son del 95,9 % y 91,6 %. Por consiguiente, se puede apreciar que la combinación de maleato de monoetilo,

maleato de dietilo y ácido o anhídrido maleico proporcionan excelentes eficiencias.

5 (iii) En los tres experimentos N.º 3 a 4 de la Tabla 10, el maleato de dibutilo, obtenido de fuentes comerciales con una pureza de más del 98 % y que se utiliza como aditivo para la eliminación de calcio, ha demostrado eficiencias de 30,0 % y 26,2 %, con relaciones molares entre el aditivo y el calcio de 1:1 y 1:2, respectivamente, con tiempos de 20 y 1 minutos respectivamente, a una temperatura de 130 °C para cada uno de estos 2 experimentos. Esto demuestra claramente que incluso en relaciones molares mayores el maleato de dibutilo es ineficaz.

10 Además de en los dos experimentos N.º 4 y 5 de la Tabla 11, el maleato de dibutilo, utilizado como aditivo para la eliminación de calcio, ha demostrado eficiencias del 22,7 % y 23,9 %, respectivamente, con una relación molar entre el aditivo y el calcio de 1:2 y 1:3 respectivamente, y cada uno de estos dos experimentos fue realizado durante 10 minutos a 130 °C. Por consiguiente, se puede apreciar que el maleato de dibutilo (un derivado del ácido maleico) no es efectivo para eliminar calcio de las materias primas de hidrocarburos.

15 La eficiencia para eliminar calcio queda confirmada al estimar el índice de acidez de la capa orgánica seca. Para una alta eficiencia de la eliminación de calcio, este índice de acidez debe ser lo más cercano posible al índice de acidez del ácido libre. La eficiencia para eliminar calcio queda además confirmada por la espectroscopia FTIR de la capa orgánica superior, que se muestra en las Figuras 1 a 10.

20 Aunque la invención se ha descrito con referencia a ciertas realizaciones preferidas, la invención no pretende limitarse a esas realizaciones preferidas. Sin embargo, el procedimiento y la composición descritos anteriormente están destinados a ser solo ilustrativos, y las características novedosas de la invención pueden incorporarse en otras formas sin apartarse del ámbito de la invención.

La relación molar de los aditivos es generalmente de 1:1, se menciona entre paréntesis si se usa más de 1 con respecto al calcio y para las mezclas de composición de los ejemplos 2 a 7 el peso del anhídrido maleico utilizado en la síntesis se usa para calcular la relación molar con respecto al calcio.

Tabla 10

Condiciones de reacción: Se hicieron reaccionar aproximadamente 67 – 68 g de nftenato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 g de agua DM + diversos ácidos orgánicos solubles en agua (compuestos aditivo) a 130 °C durante 20 minutos.								
Exp. N.º	Producto	Detalles de la fuente y composición	Peso del producto, g	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Índice de acidez mg de KOH/g	% Eficiencia por AV	Ca en la fase acuosa, ppm	% Eficiencia por Ca
1	Maleato de dietilo	Merck	0,648	Pico intenso	130,01	57,5	1303	42,4
2	Maleato de dimetilo	Merck	0,542	Pico débil	214,29	94,8	2150	95,6
3	Maleato de dibutilo	SD Fine	0,859	Pico intenso	67,75	30,0	820	36,4
4	Maleato de dibutilo	SD Fine	1,718 (1:2)	Pico intenso	59,14	26,2	330	14,7
5	Formiato de metilo	Merck	0,226	Pico intenso	138,5	61,3	700	31,1
6	Formiato de etilo	Merck	0,278	Pico intenso	125,26	55,4	640	28,5
7	Acetato de etilo	Merck	0,332	Pico intenso	76,11	33,6	216	9,6
8	Fumarato de dimetilo	Merck	0,542	Pico pequeño	186,3	82,4	1790	79,7
9	Oxalato de dietilo	SD Fine	0,550	Pico débil	204,2	90,35	223	---
10	Ácido fórmico 98 %	SD Fine	0,173	Pico intenso	131,1	58,0	605	26,9
11	Maleato de dioctilo	Rachana	1,279	Pico intenso	41	18,1	340	15,1
12	Maleato de dioctilo	Rachana	2,558 (1:2)	Pico intenso	33,8	15,0	325	14,5
13	Ácido acrílico	Comercial	0,27	Pico intenso	157,3	69,6	1516	67,5
14	Acrilato de metilo	Spectochrome	0,33	Pico intenso	103,59	45,8	1091	48,6
15	Metacrilato de metilo	Comercial	0,34	Pico intenso	61,3	24,1	521	23,2
16	Succinato de dimetilo	Lancester	0,550	Pico intenso	156,9	69,4	1573	70,0
17	Succinato de dietilo	Lancester	0,655	Pico intenso	87,04	38,5	786	34,9
18	Ejemplo 2 *	MA+MeOH+ Agua (33/30/37)	1,118	ausente	221,0	97,8	2205	98,1

(continuación)

Condiciones de reacción: Se hicieron reaccionar aproximadamente 67 – 68 g de nftenato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 g de agua DM + diversos ácidos orgánicos solubles en agua (compuestos aditivo) a 130 °C durante 20 minutos.									
Exp. N.º	Producto	Detalles de la fuente y composición	Peso del producto, g	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Índice de acidez mg de KOH/g	% Eficiencia por AV	Ca en la fase acuosa, ppm	% Eficiencia por Ca	
19	Ejemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	ausente	217,11	96,1	2218	98,7	
20	Ejemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	ausente	221,0	97,7	2202	98,0	
21	Ejemplo 3	MA+MeOH (1:1,25 mol)	0,519	Pico débil	214,42	94,9	2158	96,0	
22	Ejemplo 4	MA+IPA (1:2 mol)	0,821	Pico pequeño	210,0	92,9	2130	94,8	
23	Ejemplo 6	MA+Etanol (1:2 mol)	0,715	ausente	216,66	95,9	2237	99,6	
24	Ejemplo 7	MA+NaOH+agua 8,919/7,297/83,784	4,22	Intenso	63,28	28,0	475	21,1	
Oxalato de dietilo: fuerte precipitación en el momento de la prueba. No se calculó la eficiencia debido a la precipitación de la sal de calcio.									
Ejemplo 2 * (usado después de 1 año de almacenamiento) MA = Anhídrido maleico, MeOH = metanol, IPA = alcohol isopropílico									
Ejemplo 5 ** (usado después de 1 año de almacenamiento)									

Tabla 11

Condiciones de reacción: Se hicieron reaccionar aproximadamente 67 – 68 g de nafterato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 g de agua DM + diversos ácidos orgánicos solubles en agua (compuestos aditivo) a 130 °C durante 10 minutos.								
Exp. N.º	Producto	Detalles de la fuente y composición	Peso del producto, g	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Índice de acidez mg de KOH/g	% Eficiencia por AV	Ca en la fase acuosa, ppm	% Eficiencia por Ca
1	Maleato de dietilo	Merck	0,648	Pico intenso	99,58	44,1	1470	65,4
2	Maleato de dimetilo	Merck	0,542	Pico pequeño	195,0	86,2	2103	93,6
3	Maleato de dibutilo	SD Fine	0,859	Pico intenso	68,37	30,3	650	28,9
4	Maleato de dibutilo	SD Fine	1,718 (1:2)	Pico intenso	51,4	22,7	400	17,8
5	Maleato de dibutilo	SD Fine	2,577 (1:3)	Pico intenso	54,0	23,9	405	18,0
6	Fumarato de dimetilo	Merck	0,542	Pico pequeño	175,68	77,7	1710	76,1
7	Ejemplo 2 *	MA+MeOH+Agua (33/30/37)	1,118	Pico pequeño	204,0	90,3	2130	94,8
8	Ejemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeño	202,48	89,6	2148	95,6
9	Ejemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico débil	210,17	93,0	2185	97,2
10	Ejemplo 3	MA+MeOH (1:1,25 mol)	0,519	Pico débil	209,89	92,9	2210	98,4
11	Ejemplo 4	MA+IPA (1:2 mol)	0,821	Pico pequeño	198,76	87,9	2105	93,7
12	Ejemplo 6	MA+Etanol (1:2 mol)	0,715	Pico pequeño	207,0	91,6	2130	94,8
Ejemplo 2 * (usado después de 1 año de almacenamiento)) MA = Anhídrido maleico, MeOH = metanol, IPA = alcohol isopropílico								
Ejemplo 5 ** (usado después de 1 año de almacenamiento))								

Tabla 12

Condiciones de reacción: Se hicieron reaccionar aproximadamente 67 – 68 g de nftenato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 g de agua DM + diversos ácidos orgánicos solubles en agua (compuestos aditivo) a 130 °C durante 1 minuto.									
Exp. N.º	Producto	Detalles de la fuente y composición	Peso del producto, g	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Índice de acidez mg de KOH/g	% Eficiencia por AV	Ca en la fase acuosa, ppm	% Eficiencia por Ca	
1	Maleato de dimetilo	Merck	0,542	Pico intenso	127,8	56,5	1350	60,0	
2	Maleato de dibutilo	SD Fine	0,859	Pico intenso	49,1	21,7	335	14,9	
3	Ejemplo 2 *	MA+MeOH+Agua (33/30/37)	1,118	Pico pequeño	195,01	86,3	1900	84,5	
4	Fumarato de dimetilo	Merck	0,542	Pico intenso	128,9	57	725	32,3	
5	Ejemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico intenso	145,6	64,4	1585	70,5	
Ejemplo 2 * (usado después de 1 año de almacenamiento)) MA = Anhídrido maleico, MeOH = metanol, IPA = alcohol isopropílico									
Ejemplo 5 ** (usado después de 1 año de almacenamiento)									

Tabla 13

Condiciones de reacción: Se hicieron reaccionar aproximadamente 67 – 68 g de nftenato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 g de agua DM + diversos ácidos orgánicos solubles en agua (compuestos aditivo) a 115 °C durante 15 minutos.									
Exp. N.º	Producto	Detalles de la fuente y composición	Peso del producto, g	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Índice de acidez mg de KOH/g	% Eficiencia por AV	Ca en la fase acuosa, ppm	% Eficiencia por Ca	
1	Ejemplo 2 *	MA+MeOH+Agua (33/30/37)	1,118	Pico pequeño	188,7	83,5	1990	88,6	
2	Ejemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeño	173,0	76,5	1730	77,0	
3	Ejemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeño	196,46	86,9	1980	88,1	
4	Ejemplo 2	MA + MEOH + Agua (33/30/37)	1,118	ausente	222	96	2147	95,5	

Tabla 14

Condiciones de reacción: Se hicieron reaccionar aproximadamente 67 – 68 g de naftenato de calcio en tolueno con una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 g de agua DM + diversos ácidos orgánicos solubles en agua (compuestos aditivo) a 115 °C durante 1 minuto.									
Exp. N.º	Producto	Detalles de la fuente y composición	Peso del producto, g	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Índice de acidez mg de KOH/g	% Eficiencia por AV	Ca en la fase acuosa, ppm	% Eficiencia por Ca	
1	Ejemplo 2 *	MA+MeOH+Agua (33/30/37)	1,118	Pico pequeño	188,7	83,5	1990	88,6	
2	Ejemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeño	173,0	76,5	1730	77,0	
3	Ejemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeño	196,46	86,9	1980	88,1	
Ejemplo 2 * (usado después de 1 año de almacenamiento)) MA = Anhídrido maleico, MeOH = metanol, IPA = alcohol isopropílico									
Ejemplo 5 ** (usado después de 1 año de almacenamiento)									

Tabla 15 : Efecto del almacenamiento de la solución metanólica de aditivo a -27 °C

Exp. N.º	Producto	Detalles del producto	Punto de fluidez (°C)	Estabilidad a -27 °C después de 6 meses
1	Ejemplo 2	33 % anhídrido maleico + 30 % MeOH + 37 % agua	≤ 35	Solución transparente
2	Ejemplo 3	33 % anhídrido maleico + 67 % MeOH	≤ 35	Solución transparente
3	Aditivo de la técnica anterior	33 % anhídrido maleico + 67 % agua	-6	Solidificación completa en 5 h
4	Aditivo de la técnica anterior	33 % ácido oxálico + 67 % MeOH	--	1-2 % de solidificación en 2 días

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de eliminación de metales de una materia prima de hidrocarburos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos, que comprende las etapas de:

5 a) mezclar una corriente de hidrocarburos que contiene metales y sales de los mismos, en el que el metal es calcio y su sal es naftenato de calcio, con una cantidad efectiva de una solución acuosa de extracción de aditivos que no precipitan y no son contaminantes de eliminación de metales, que comprende un compuesto químico seleccionado de grupo que consiste en:

10 i) monoéster metílico o etílico o propílico o isopropílico de uno cualquiera de los ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste en ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico, y
 ii) diéster metílico o etílico o propílico o isopropílico de uno cualquiera de los ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste en ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico, o
 iii) una combinación apropiada de dichos ésteres, y
 iv) una combinación apropiada de cualquiera de dichos ésteres con cualquiera de dichos ácidos carboxílicos,

15 para formar una fase de hidrocarburo y una fase acuosa que contiene los iones metálicos;
 b) permitir la formación de dicha fase acuosa y dicha fase de hidrocarburo, en la que dicha fase acuosa incluye un complejo iónico metal - ácido soluble en agua de la sal de calcio de dicho aditivo;
 c) separar o permitir que se separen por sí mismas dichas dos fases en una desaladora de crudos, o mediante el uso de cualquiera de los procedimientos convencionales de separación;
 d) eliminar la fase acuosa separada de la etapa (c) que contiene dicho complejo metal - ácido;
 20 e) procesar la fase de hidrocarburo separada de la etapa (c) mediante la técnica de procesamiento de hidrocarburos aguas abajo;

en el que el tiempo de contacto entre dicha solución de extracción acuosa y dicha corriente de hidrocarburo durante la acción de mezcla de la etapa (a) está en el intervalo de dos segundos a seis horas, preferentemente de cinco segundos a dos horas;

25 en el que la temperatura en dicha desaladora está en el intervalo de 93 °C a 163 °C; y
 en el que el porcentaje en peso de la dosificación de dicho compuesto químico varía de 0,001 a 5 de peso de dicha agua de lavado de la desaladora.

2. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según la reivindicación 1, en el que la inyección de dicho compuesto químico a dicha agua de lavado de la desaladora es continua.

30 3. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha mezcla de la etapa (a) de la reivindicación 1 se lleva a cabo vigorosamente para permitir que dicho compuesto químico quele el calcio.

35 4. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho compuesto químico se usa en una de las concentraciones seleccionadas entre concentración molar, concentración submolar y concentración molar en exceso con respecto a dicho metal o dicha sal del mismo, en dicha materia prima de hidrocarburos.

5. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho aditivo se usa puro o en solución.

40 6. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho aditivo se añade a dicha solución de extracción acuosa de la reivindicación 1 antes de mezclarlo con dicha corriente de hidrocarburos.

7. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, en el que dicha corriente de hidrocarburos es petróleo crudo.

45 8. Procedimiento de eliminación de calcio de una materia prima de hidrocarburos, según la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento convencional de separación es la extracción a contracorriente.

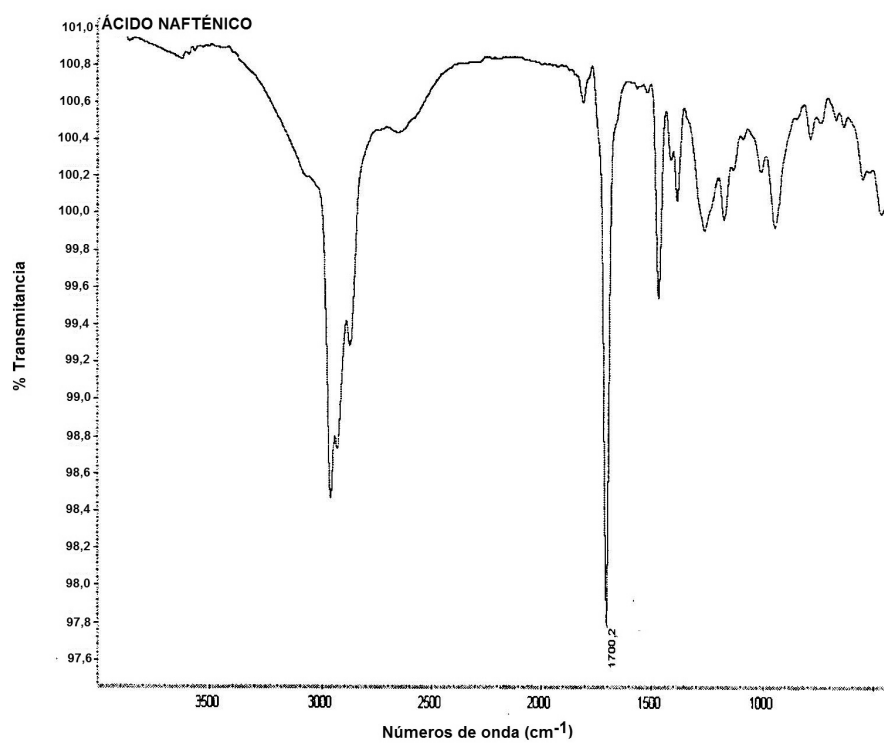


Figura 1

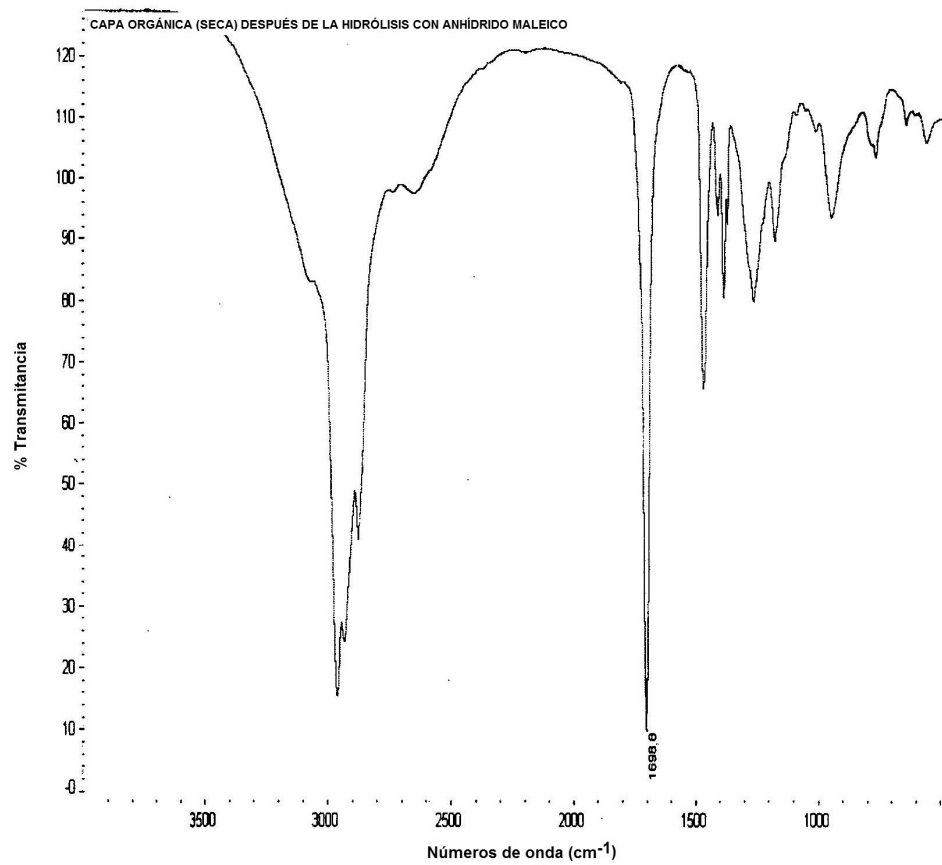


Figura 2

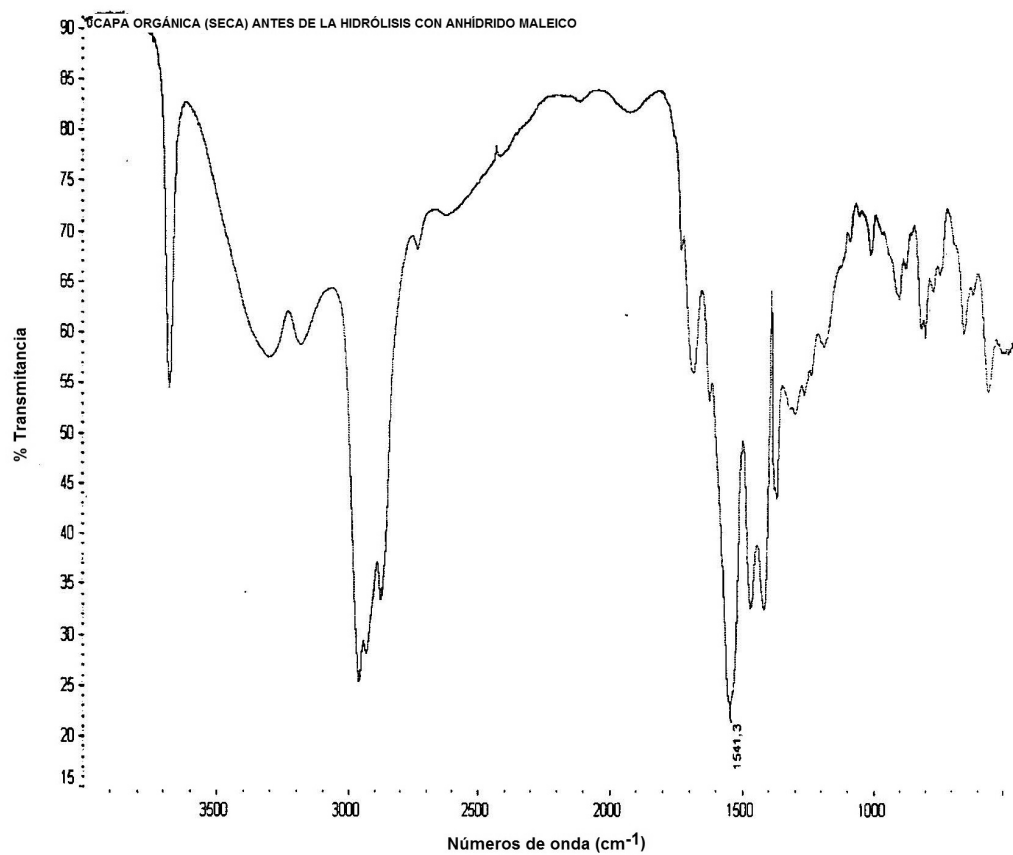


Figura 3

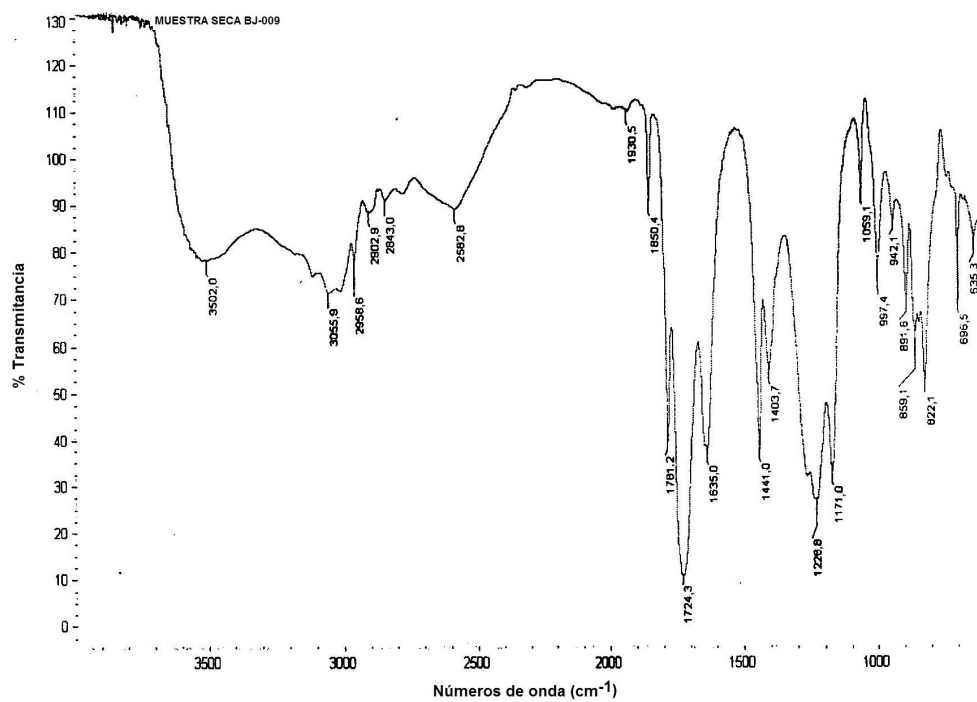


Figura 4

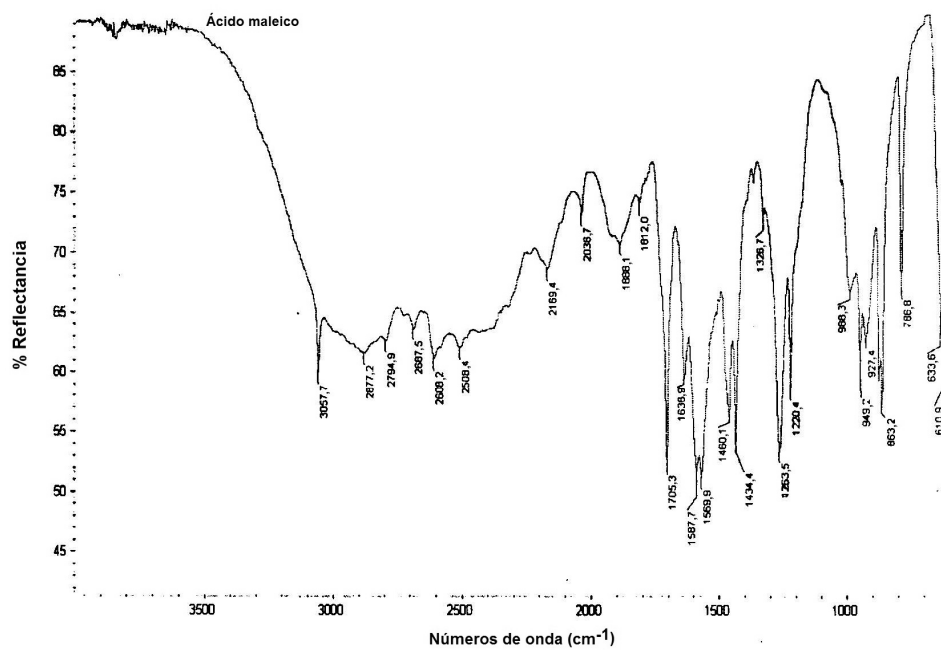


Figura 5

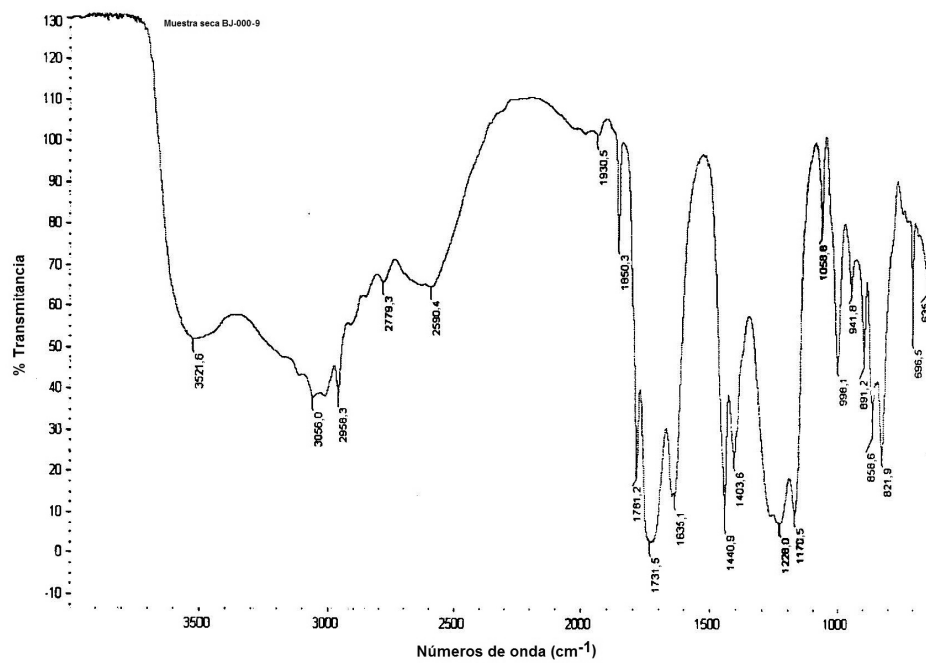


Figura 6

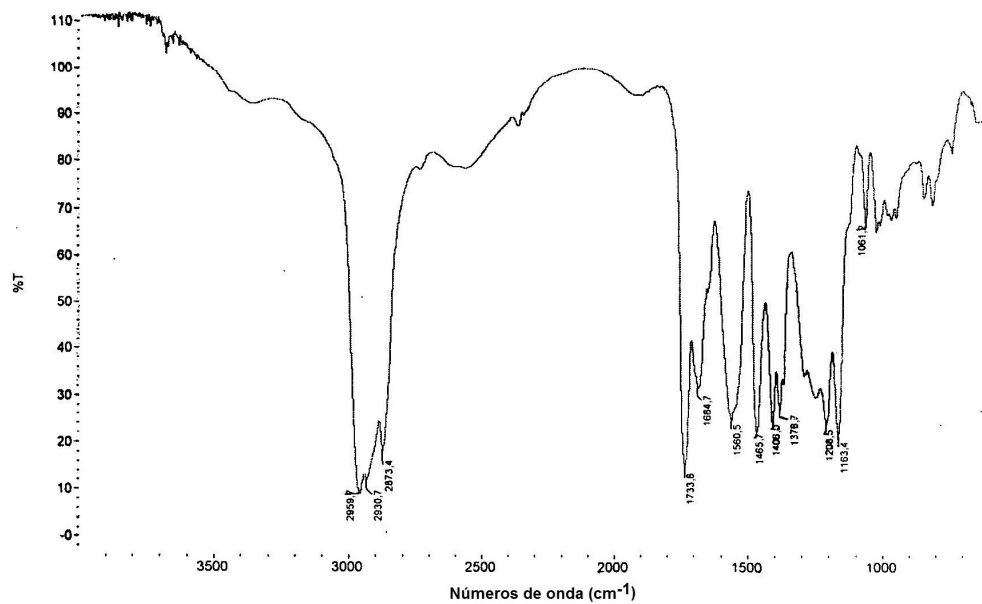


Figura 7

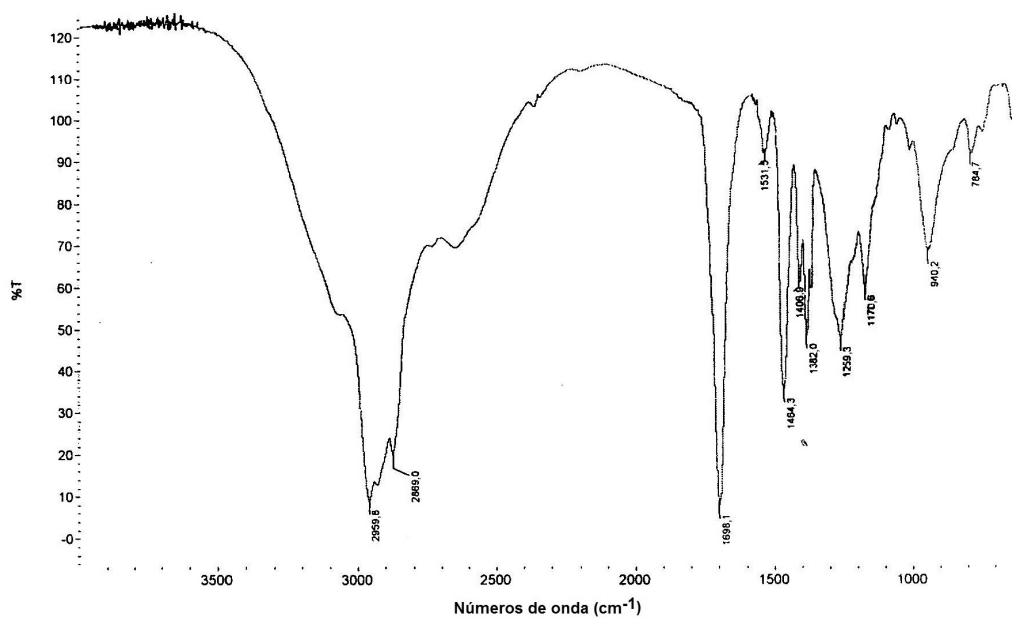


Figura 8

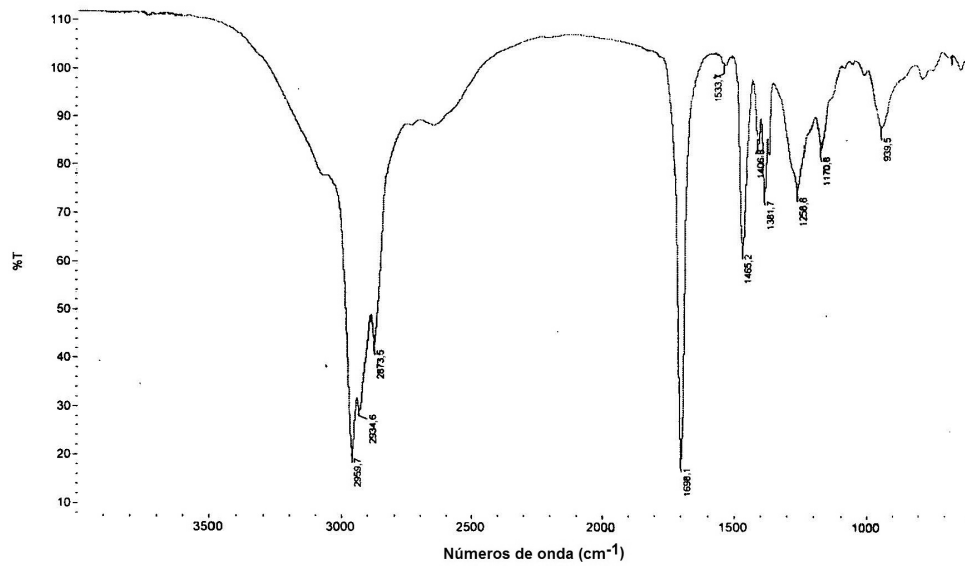


Figura 9

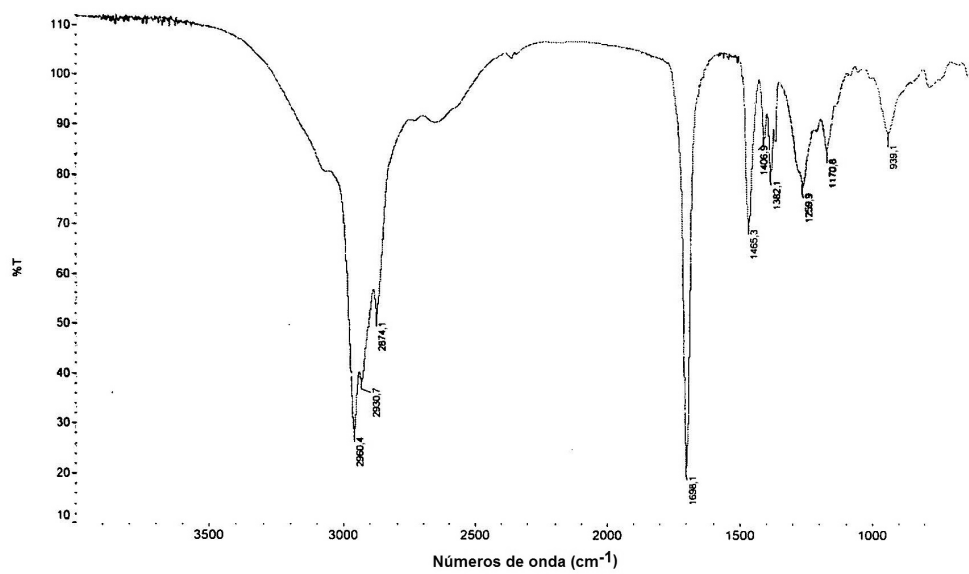


Figura 10