

Señor Director
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-104130- -00008-0000

Fecha: 2013-08-01 16:30:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 90

Trámite : 011
Evento : 378
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 10.104.130
Asunto : Solicitud de patente para: **MÉTODO PARA LA
EXTRACCIÓN DE METALES DE HIDROCARBURO BASE
HACIENDO USO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS**
Solicitante : **DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.**
Fecha de solicitud : 24 de agosto de 2010

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, me refiero al oficio No. **5401** notificado por fijación en lista el 19 de marzo de 2013.
2. Mediante memorial del 19 de junio de 2013 se solicitó oportunamente plazo para responder la acción oficial.
3. Mediante oficio No. **5401** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio se refieren a la claridad del pliego reivindicatorio y a la novedad de la reivindicación 10 en vista del documento D1: US2004199026.

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 652 - Tel: (57-4) 604 4794 Ext: 6729 / 6731 - Fax: (57-4) 604 4731 - COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

4. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

4.1 Modificación de una solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 13 reivindicaciones y un nuevo capítulo descriptivo.

4.1.1 Las siguientes modificaciones se realizaron al pliego reivindicatorio:

- Se eliminaron las reivindicaciones 11-15
- Se modificó el preámbulo de las reivindicaciones 2-9
- Se agregaron nuevas reivindicaciones 11, 12 y 13
- Se modificó la reivindicación 10

El Examinador le sugiere al solicitante reemplazar el término “de” por el término “con” en la frase: “de una solución de extracción acuosa de un aditivo no precipitante y no contaminante”, sin embargo se debe aclarar al Examinador que este término no se puede reemplazar porque se cambiaría la definición de la invención. Para aclarar la frase, lo que se quiere decir es que la corriente de hidrocarburos se mezcla con una cantidad efectiva de una solución de extracción acuosa, es decir la cantidad de lo que se agrega es de la solución y no con la solución.

Teniendo en cuenta la sugerencia del Examinador, con respecto a los preámbulos de las reivindicaciones 2 a 9, éstos se modificaron para que coincidan con el de la reivindicación independiente 1 y de esta manera que haya concisión en el capítulo reivindicatorio.

Las expresiones objetadas en la reivindicación 10 por referirse al uso y/o ventajas de dicho producto, fueron eliminadas de la reivindicación. Las demás objeciones de las reivindicaciones 11 a 15 se ven superadas con la eliminación de estas reivindicaciones del capítulo reivindicatorio.

Teniendo en cuenta los cambios realizados al capítulo reivindicatorio todas las objeciones formuladas por el Examinador en cuanto a la claridad y concisión del pliego reivindicatorio se ven superadas. En consecuencia, se solicita atentamente tener en cuenta este nuevo pliego reivindicatorio para el nuevo análisis de patentabilidad.

4.1.2 Se presenta un nuevo capítulo descriptivo en donde se han realizado algunas correcciones de errores tipográficos.

4.2 Argumentos a favor de la novedad de la presente solicitud

De acuerdo con el artículo 16, de la Dec. 486 de la Comunidad Andina, el cual se refiere a la novedad de la invención se establece que:

Artículo 16: Una invención se considerará nueva cuando no esté comprendida en el estado de la técnica.

“El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente, o en su caso, de la prioridad reconocida.”

El método mediante el cual se evalúa la novedad de una invención, es a través de la comparación uno a uno de sus características esenciales. De este modo, para que una invención se objete por novedad, es porque sus características esenciales son **exactamente iguales** a las de un documento del estado de la técnica. Por lo tanto **en caso que llegue a existir al menos una diferencia entre dicha comparación**, se afirma que la invención **SI** cumple con el requisito de novedad.

La presente solicitud sí tiene novedad y nivel inventivo

El Examinador se refiere al párrafo [0041] del documento D1 para establecer que las características técnicas esenciales de la reivindicación 10 ya habían sido divulgadas en el arte previo citado y que de esta manera la reivindicación 10 no tenía ni novedad o nivel inventivo.

Como se describió previamente, junto a esta respuesta se presenta un nuevo pliego reivindicatorio, en donde se modificó la reivindicación 10 para eliminar la referencia a ésteres individuales y además restringir a combinaciones específicas de los ésteres y combinaciones específicas de ésteres y ácidos, que no habían sido ni divulgados ni enseñados en el documento D1, y por ende D1 falla en divulgar una combinación específica como se reclama en la nueva reivindicación 10.

Adicionalmente, el documento D1 no divulga las combinaciones específicas que se reivindican en la nueva reivindicación 11 y también falla en divulgar las combinaciones específicas de la nueva reivindicación 12. De esta manera, en vista de lo anterior, la reivindicación modificada actual 10 y las nuevas reivindicaciones 11 y 12 son novedosas sobre las enseñanzas o divulgaciones del documento D1. La descripción de la presente solicitud también confirma que las combinaciones específicas como se reclaman en la reivindicación 10 modificada y las nuevas reivindicaciones 11 y 12, son novedosas así como inventivas sobre las divulgaciones y enseñanzas del documento D1.

A] La combinación de maleato de dimetilo, maleato de monometilo y ácido maléico (Ejemplo 2, pg. 20, líneas 15-18) se ha encontrado sorpresivamente que tiene efectos inesperados, por una o más de las siguientes razones:

a) De acuerdo con los experimentos Nos. 18 de la tabla 10 y experimento no. 7 de la tabla 11, una mezcla de reacción de anhídrido maléico, metanol y agua preparada como en el ejemplo 2 conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monometilo y maleato de dimetilo y ácido maléico, es usada como aditivo de invención para la extracción de calcio. Las tablas 10 y 11 muestran que las eficiencias estimadas por los valores ácidos son de 97.8% (98.1% eficiencia por Ca), y 90.3% (94.8% eficiencia por Ca)

respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 130°C para cada uno de los dos experimentos (pg. 27, líneas 22 a 33).

b) De acuerdo con el experimento No. 4 tabla 13, una mezcla de reacción de anhídrido maléico, metanol y agua conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monometilo y maleato de dimetilo y ácido maléico i.e ejemplo 2 es usada como aditivos de invención para la extracción de calcio. La tabla 13 muestra que la eficiencia estimada por el valor ácido es de 96.1% (95.5% eficiencia por Ca), con tiempos de extracción de 15 minutos, con relaciones molares de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 115°C para este experimento. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maléico es efectiva para la extracción de calcio del hidrocarburo base (pg. 29, líneas 5-13).

B] La combinación de maleato de dietilo, maleato de monoetilo y ácido maléico (Ejemplo 6, pg. 23, líneas 33 a pg. 24, línea 28) se ha encontrado sorpresivamente que tiene efectos inesperados, por una o más de las siguientes razones:

a) Experimento No. 23 de la Tabla 10; y Experimento No. 12 de la Tabla 11, una mezcla de reacción de anhídrido maléico y etanol llevando a una composición mixta de maleato de monometilo y maleato de dimetilo y ácido maléico, como se prepara en el ejemplo 6 se usa como un aditivo de la invención para remover calcio. Las Tablas 10 y 11 muestran que las eficiencias determinadas por el valor ácidos son 95.9% (99.6% eficiencia por Ca) y 91.6% (94.8% eficiencia por Ca) respectivamente, con tiempo de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio de 1:1 y temperatura de 130C para cada uno de estos dos experimentos. De esta manera, se observa que la composición mixta de maleato de monoetilo, maleato de dimetilo y ácido maléico es efectiva en remover calcio de materia prima de hidrocarburos. Esto se demuestra adicionalmente por el espectro FTIR de la capa orgánica, el cual indica la ausencia o presencia de solo un pequeño pico de naftenato de calcio, indicando la completa y sustancial remoción de calcio respectivamente (pg. 28, líneas 11 a 24).

C] La combinación de maleato de dietilo, maleato de monometilolani y anhídrido maléico libre (Ejemplo 3, pg. 21, líneas 17 a 18; Ejemplo 5; pg. 23., líneas 19-21) se ha encontrado sorpresivamente que tiene efectos inesperados, por una o más de las siguientes razones:

a) El Experimento No. 3 de la Tabla 13, una mezcla de reacción de anhídrido maléico, metanol llevando a una composición mixta de maleato monometilo y maleato de dimetilo es usada como un aditivo de la invención para remover calcio, es decir Ejemplo 5. La Tabla 13 muestra la eficiencia de 86.9% (88.1% eficiencia por Ca), con tiempo de extracción de 15 minutos, con relación molar de aditivo a calcio de 1:1 y temperatura de 115C para este experimento. De esta manera, se observa que la composición mixta de monometil maleato y maleato de dimetilo es efectiva en remover calcio de materia prima de hidrocarburos (pg. 29, líneas 15-22).

D] El inventor de la presente solicitud ha encontrado que la combinación de maleato de dimetilo y maleato de dietilo del aditivo de la invención también es sorpresiva y creativa en que demuestran propiedades efectivas y deseables tales como no – fallas en los equipos debido a la no- precipitación de sus sales de calcio, habilidad para almacenamiento a bajas temperaturas y que tiene pH entre 5.6 a 6 (para 0.1% de la solución acuosa), lo cual se considera que está en el rango no corrosivo. De esta manera, la combinación/ aditivos del invento ayudará a eliminar el uso de inhibidores de corrosión (pg. 32, líneas 17 a 26).

Refiriendonos a la Tabla 10, se encontró sorpresivamente que el uso de la invención aditivos/ combinaciones como maleato de dimetilo y maleato de dietilo para eliminar calcio, da unas muy altas eficiencias de eliminación de calcio (pg. 21, líneas 1 a 4).

E] Adicionalmente, el inventor de la presente solicitud ha encontrado también de manera creativa y sorpresiva que los aditivos/combinaciones de la invención de maleato de monometilo, maleato de monoetilo, fumarato de monometilo y/o fumarato de monoetilo demuestran también extracción efectiva de calcio del hidrocarburo base, y que además,

demuestran también propiedades de no – fallas en los equipos debido a la no-precipitación de sus sales de calcio y habilidad para almacenamiento a bajas temperaturas (pg 32, línea 30 a pg. 33, línea 2).

F] La combinación de mono ésteres y diésteres de alcohol isopropilo y anhídrido maléico (Ejemplo 4, pg. 22, líneas 21 a 22) se ha encontrado sorpresivamente que tiene efectos inesperados, por una o más de las siguientes razones:

a) De acuerdo con los experimentos Nos. 22 y 11 de tabla 10 y 11, respectivamente una mezcla de reacción de anhídrido maleico y alcohol isopropílico, conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monoisopropilo, maleato de diisopropilo y anhídrido maleico preparado como en el ejemplo 4, es usada como aditivo para la extracción de calcio. Las tablas 10 y 11 muestran que las eficiencias estimadas por los valores ácidos son de 92.9% (94.8% eficiencia por Ca) y 87.9% (93.7% eficiencia por Ca) respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 130°C para cada uno de los dos experimentos. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo es efectiva para la extracción de calcio del hidrocarburo base. La fase acuosa con contenido de Ca indica alta eficiencia en la extracción de Ca la cual es 94.8 y 93.7 respectivamente (pg. 28, línea 26 a pg. 29, línea 2).

Adicionalmente, las combinaciones reivindicadas son inventivas sobre las divulgaciones y enseñanzas del documento D1 por una o más de las siguientes razones:

i) Ésteres de ácido maleico pueden ser considerados como ésteres α , β no saturados. Sin embargo, el presente inventor ha encontrado que, sorpresivamente otro éster α , β , no saturado, denominado acrilato de metilo (experimento no. 14, tabla 10) y metacrilato de metilo (experimento no. 15, tabla 10) no es efectivo para la extracción de calcio (pg. 27, líneas 12-16).

ii) Además, el Inventor encontró que las sales no son efectivas para remover metales (pg. 24, línea 29 a pg. 25, línea 20).

iii) De los resultados presentados en el experimento No. 24 de la tabla 10, se observó que la sal sódica del Anhídrido Maléico, tal como maleato de disodio, no es efectivo extrayendo el calcio del naftenato de calcio contenido en el hidrocarburo base. Esto demuestra que si cada sal del Anhídrido maléico no es efectiva para la extracción de calcio (pg. 26, líneas 30-34).

iv) Adicionalmente, el inventor de la presente solicitud ha encontrado que los derivados de éster como maleato de dibutilo y maleato de dioctilo, no son efectivos para la extracción de calcio del naftenato de calcio contenido en la materia prima de hidrocarburos. De igual manera, se observó que incluso con una relación molar mayor de estos dos ésteres, observados en los experimentos No. 3 y 4 de la tabla 10, 1:2 y tal como 1:3 es decir experimentos No. 4 y 5 de la tabla 11 para maleato de dibutilo y experimento no. 11 con 1:1 y experimento No. 12 con 1:2 moles de maleato de dioctilo, son ineficientes para la extracción de calcio. Esto demuestra que cada derivado de éster de Anhídrido maleico no es efectivo para la extracción de calcio (pg. 26, líneas 17 a 24). Como se muestra en la tabla no. 10, el éster butílico del ácido maleico y el éster octílico del ácido maleico y el maleato de dioctilo (que se puede decir, son derivados del ácido maleico), no son efectivos para la extracción de calcio. (pg. 31, línea 27 a pg. 32, línea 3).

v) Adicionalmente, el Inventor de la presente solicitud encontró que donde incluso si haciendo uso de ácido succínico como aditivo para la extracción de calcio éste se comporta de manera efectiva, su éster metil y éster etil no son sorpresivamente efectivos para la extracción de calcio, incluso con una relación molar de 1:1 (experimentos no. 16 y 17). De manera similar, incluso si el uso de ácido oxálico o oxalato de dietilo (experimento no. 9) como aditivo para la extracción de calcio actúa de manera efectiva, el oxalato de dietilo conduce a problemas de precipitación (pg. 27, líneas 4 a 10).

vi) Además el Inventor de la presente solicitud también encontró que aditivos del arte previo como ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y polimérico

de ácido maleico, cuando se utilizan para la remoción de calcio, conduce a una cantidad sustancial de precipitación, lo cual indica que puede causar fallas en la unidad de desalador y también en otras unidades usadas en el procesamiento de hidrocarburo base (pg. 30, líneas 20 a 24).

De esta manera, en vista de los argumentos anteriores y los datos Experimentales de soporte, se presenta el reconocimiento de la novedad y el nivel inventivo de la reivindicación 10 y las nuevas reivindicaciones 11 y 12.

Por otro lado, teniendo en cuenta que las reivindicaciones de método de 1 a 9, fueron encontradas como novedosas e inventivas, por las mismas razones, la nueva reivindicación 13 es novedosa e inventiva también.

4.3 Conclusiones

A partir de la modificación del pliego reivindicatorio, se superaron las objeciones de claridad y de novedad y con lo anterior, se ven satisfechos todos los requisitos imprescindibles para que el presente Despacho otorgue el derecho de patente a la invención de la presente solicitud.

En adición a los argumentos presentados, el mérito investigativo de la presente solicitud ha sido reconocido por otras oficinas de patentes del mundo, las cuales han otorgado y aceptado la novedad y el nivel inventivo de las patentes equivalentes. Anexo a esta respuesta se encuentra la notificación de concesión de la oficina de patentes de Australia, además las reivindicaciones de la solicitud equivalente en Canadá y la segunda acción oficial de la oficina de patentes de este país, en donde no se hicieron objeciones de novedad o nivel inventivo, por lo que se considera que está en condición de aceptación. En Estados Unidos de América se realizó una divisional de la solicitud en donde las reivindicaciones de método y usos fueron concedidas (anexo primeras dos páginas de la patente) y la solicitud divisional con las reivindicaciones de la composición se encuentra en estudio (anexo reivindicaciones).

Si bien es cierto que cada país es autónomo en conceder o negar el privilegio de patente para una solicitud, también es cierto que los requisitos de concesión de dichos privilegios son universales, esto es, novedad, nivel inventivo y aplicación industrial, como también la forma de evaluarlos. Así las cosas, el hecho de que la misma solicitud cumpla con los mencionados requisitos en diferentes países, como se mencionó anteriormente, es un claro indicio del merecimiento de la patente en Colombia.

4.4 Petición subsidiaria

En el evento que el Señor Examinador encuentre que solamente algunas de las reivindicaciones y/o parte de alguna reivindicación ahora sometidas a su consideración son patentables, respetuosamente le solicitamos hacer uso de la facultad que le otorga el artículo 48 de la Decisión 486 y otorgar parcialmente la patente solicitada.

5. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 5401, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso. En este evento, y con base en el inciso 2 del artículo 45, respetuosamente solicitamos al Examinador expedir una nueva acción oficial que permita a mi representada contra argumentar las mismas o modificar la solicitud con el fin de cumplir los requisitos de patentabilidad.

6. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 13 reivindicaciones
- Nuevo capítulo descriptivo
- Anexo Notificación de concesión de la oficina de patentes de Australia
- Anexo Cartas de Acción Oficial de la oficina de patentes de Canadá y reivindicaciones presentadas.
- Anexo Resumen Acción Oficial de la oficina de patentes Estadounidense y reivindicaciones presentadas.
- Anexo primeras dos páginas de la solicitud US 8.440.072 B2

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555

COLO-14598-0841-003-4
FBJ\FBJ\ID-247790\WPC14598
No. M-2013-247790\FBJ

Título: Método para la extracción de metales de hidrocarburo base haciendo uso de ésteres de ácidos carboxílicos.

Resumen: El método de extracción de metales de hidrocarburos base haciendo uso de ácidos carboxílicos y aditivos del mismo es aplicado cuando un flujo de hidrocarburo -tal como petróleo crudo con contenido de metales y sales de los mismos tales como calcio y naftenato de calcio-, es mezclado con una cantidad de solución acuosa extractora, solución de aditivo que no presenta fallas y no se precipita, que consta de un compuesto químico elegido de un grupo que consiste de metil, o etil o propil o isopropil, mono y/o di-ésteres de cualquiera de tres ácidos carboxílicos tales como ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico, o una combinación apropiada de dichos ésteres, una combinación apropiada de cualquiera de los dichos ésteres con cualquiera de los dichos tres ácidos, permitiendo la formación de una fase de hidrocarburo y una fase acuosa que contenga los iones metálicos; y luego separando la fase acuosa.

Método para la extracción de metales de hidrocarburo base haciendo uso de ésteres de ácidos carboxílicos.

CAMPO DE INVENCION

La presente invención está relacionada con el campo de la industria de hidrocarburos. Particularmente relacionada con la extracción de metales de hidrocarburos base y de manera específica a la extracción de calcio del mismo.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Teniendo en cuenta la constante alza de precios del petróleo crudo, para ser competitivas, las refinerías se ven forzadas a procesar crudo como DOBA. Sin embargo, este tipo de crudos poseen varios problemas como por ejemplo fallas en los intercambiadores térmicos, dificultades en el tratamiento de desperdicios, envenenamiento de catalizadores a través de ciertas sales metálicas, entre otros.

Entre los metales, el calcio posee serios problemas que no se pueden abordar haciendo uso del proceso de refinería actual. El calcio se encuentra en el petróleo crudo como un complejo de ácido nafténico. En lo sucesivo se referirá este complejo como naftenato de calcio o naftenato cálcico. El naftenato de calcio no es extraído del petróleo crudo durante el proceso normal de desalación. Shengli No.2; DOBA de África Occidental; Gryphon and Harding Crude Oil del Mar del Norte y SJV de la costa occidental de los Estados Unidos son algunos ejemplos del tipo de petróleo crudo que contiene grandes cantidades de naftenato de calcio.

El proceso de desalación de petróleo crudo ha sido practicado en las refinerías petroleras desde hace muchos años. Usualmente, el crudo tiene varias fuentes de contaminación, entre ellas metales incluyendo calcio, zinc, silicio, níquel, sodio, potasio, entre otros.

La desalación es necesaria antes del proceso de extracción de estos compuestos y otros materiales inorgánicos que, de otra forma, causarían fallas y depósitos en los equipos de intercambiadores térmicos y/o la formación de sales corrosivas nocivas para el equipo de procesamiento de petróleo crudo. Adicionalmente, estos metales pueden actuar como veneno para los catalizadores usados en las plantas.

La desalación efectiva del petróleo crudo puede ayudar a minimizar los efectos de estos contaminantes en la unidad de crudo y en las operaciones de la planta. La desalación apropiada provee los siguientes beneficios al refinador:

- (a) disminución en la corrosión de las unidades de crudo
- (b) disminución en las fallas del sistema de precalentamiento
- (c) reducción del potencial de daño en las columnas de destilación
- (d) reducción de los costos de energía
- (e) reducción del proceso de refinería y contaminación del producto.

La desalación es el resultado de la emulsión del agua que acompaña el petróleo crudo a través de la creación de otra emulsión en la cual aproximadamente 5 % de agua relativamente de lavado es dispersada en el petróleo haciendo uso de una válvula mixta.

La mezcla de la emulsión es llevada al recipiente de desalación que contiene una serie paralela de placas eléctricas cargadas. Bajo estas condiciones, el petróleo y la emulsión de agua se encuentran expuestos al campo eléctrico aplicado. Así pues, en cada gota de agua se forma un dipolo eléctrico inducido dentro de la emulsión que causa la atracción electrostática y la coalescencia entre las gotas de agua. Eventualmente, la emulsión resuelve en dos fases separadas-- la fase del petróleo (capa superior) y la fase del agua (capa inferior). El flujo de petróleo crudo desalado y de agua vertida son liberados de manera separada del desalador.

Todo el proceso de desalación es un proceso de un flujo continuo, en contraste a un procesamiento por lotes. Normalmente, se introducen aditivos químicos a la válvula mixta para ayudar a resolver la emulsión de agua/petróleo, además del uso de coalescencia electrostática.

Estos aditivos facilitan la coalescencia de gotas de agua pequeñas reduciendo la tensión interfacial agua/petróleo

El petróleo crudo que contiene un alto porcentaje de sólidos particulados, puede complicar el proceso de desalación. Estos, por naturaleza, prefieren desplazarse a la fase de agua. No obstante, la mayoría de los sólidos en el petróleo crudo de un campo existen en apretadas emulsiones de agua en petróleo. Es decir, altas concentraciones de sólidos humedecidos en petróleo presentes en el crudo

pueden ayudar a resolver emulsiones de agua complejas. Este tipo de emulsiones son comúnmente llamadas "rag" y pueden existir como capa entre las fases separadas de agua y petróleo. La capa de "rag" dentro del recipiente de desalación puede crecer hasta extremo tal, que parte de éste será liberado de manera inadvertida a la fase de agua. Esto representa un problema para la planta de tratamiento de aguas residuales en tanto la capa "rag" contiene un alto porcentaje de aceite emulsificado no resuelto.

La mayoría de los sólidos encontrados durante el proceso de desalación consisten en partículas tales como óxido de hierro, sulfuro de hierro, arena e incluso compuestos con contenido de fósforo, entre otros. Otros metales cuya extracción es ideal incluyen calcio, zinc, silicio, níquel, sodio y potasio. Sin embargo, pueden tener otros componentes. Algunos de los materiales pueden estar presentes en una forma soluble, y otros pueden requerir alguna modificación a través de reacción, como por ejemplo una neutralización, para volverse solubles. Los metales pueden estar presentes en formas orgánicas o inorgánicas. Además de complejizar el proceso de desalación, el fósforo y otros contaminantes representan una especial preocupación para el proceso de refinería. Esto incluye la operación de coquificación en tanto el hierro y otros metales que se quedan en los hidrocarburos procesados rinden un menor grado de coque. La extracción de metales del petróleo crudo en las etapas tempranas del procesamiento de hidrocarburos es ideal para que eventualmente rinda coque de alta calidad además de disminuir las fallas en el proceso y limitar la corrosión.

Se han hecho algunos acercamientos al tratamiento en aras de reducir los niveles totales de contaminación. Estos acercamientos se centran todos en la extracción de contaminantes en la unidad de desalación. Normalmente, el desalador remueve únicamente sales inorgánicas solubles en agua como el sodio o cloruros de potasio.

Cuando metales básicos como el calcio se encuentran presentes en el petróleo crudo, pueden conducir a fallas en los intercambiadores térmicos y al envenenamiento de los catalizadores utilizados en el procesamiento del crudo. Cuando éstos están presentes en forma de sales inorgánicas tales como cloruros, las sales pueden hidrolizarse para liberar ácidos minerales corrosivos. Los desaladores de refinería extraen usualmente este tipo de sales. Sin embargo,

sales metales solubles en petróleo tales como naftenatos y fenolatos no son extraídos a través del proceso convencional de desalación. En esa medida el petróleo crudo rico en metales básicos solubles, es menos valioso que crudos con menores niveles de los mismos. Un proceso de extracción de iones metálicos posibilita el incremento del valor de los crudos mencionados.

Algunos pocos, pero no por eso irrelevantes bases de petróleo crudo, residuos y derivados desalfaltados del mismo contienen niveles de calcio o hierro que dificultan y hasta imposibilitan el procesamiento haciendo uso de técnicas convencionales de refinería. Los metales contaminantes causantes de problemas particulares se encuentran en forma de compuestos unidos no porfirínicos y organometálicos. Estas especies han sido atribuidas a complejos de calcio que ocurren naturalmente o a calcio solubilizado de aguas recuperadas que entra en contacto con los petróleos crudos. En particular, una clase de compuestos de calcio identificada son los respectivos naftenatos y sus series homólogas. Estos compuestos organometálicos no son separados del hidrocarburo base a través de un proceso normal de desalación, y en una técnica de refinería convencional pueden causar la rápida desactivación de los catalizadores de hidroprocesos. Ejemplos de hidrocarburos base que demuestran cuestionables niveles altos de compuestos de calcio son crudos de China tales como Shengly No. 2; **DOBA** de África Occidental; Gryphon and Hadring crude oil del Mar del Norte; y SJV de la costa occidental de los Estados Unidos.

La solicitud de patente norteamericana número 0059241996 describe el uso únicamente de derivados de poli (ácido acrílico), es decir polímeros, para la extracción de metales de hidrocarburos base. Aunque esta patente lista 16 monómeros no iónicos solubles en agua representativos, 27 monómeros aniónicos representativos y 30 monómeros catiónicos, en donde la lista de monómeros aniónicos incluye ácido maleico y ácido fumárico, no hay absolutamente ninguna sugerencia o indicación en esta patente que señale que estos monómeros pueden ser usados de manera independiente o en una combinación para extraer iones de metal del hidrocarburo base. La patente es insistente en el uso de una solución acuosa de uno o más derivados de poli soluble (ácido acrílico) que es uso de polímeros para el propósito de esta solicitud de patente norteamericana.

Una persona con los conocimientos suficientes, es consciente de que es necesario que el catalizador sea usado para que reaccione con un monómero de un ácido para convertir sus derivados en una forma polimérica. Lo anterior incrementa el costo del proceso en tanto implica tiempo, equipos y químicos, entre otros factores.

Sumado a esto, el inventor de la presente invención observa que cuando el derivado de poli (ácido acrílico) de la solicitud de patente 0050241996 es utilizado (es decir, ACUMER – 1000 es utilizado), ocurre una precipitación pesada, lo cual puede conducir a fallas en los equipos de procesamiento. Esto se hace claro a partir de la información provista en la Tabla 6, Experimento 1 de la especificación presente. Además, para prevenir esta precipitación, se requieren altas dosis del aditivo. La alta dosis conduce a un alto costo. Otra desventaja del uso de aditivos con tendencia a la precipitación, es que es difícil controlar las dosis al nivel deseado en equipos de la planta tales como el desalador de crudo, de ahí que el aditivo siempre tenga que ser utilizado en exceso.

La solicitud de patente norteamericana 2005/0241997 A1 describe diferentes aditivos útiles para aumentar la extracción de compuestos fosfóricos en un proceso de desalación. Especies de fósforo reactivo pueden ser extraídas o transferidas de una fase de hidrocarburo a una fase de agua en un proceso de rompimiento de emulsión haciendo uso de una composición que contenga ácidos hidroxílicos solubles en agua. Algunos ácidos hidroxílicos apropiados incluyen pero no se limitan a ácidos como ácido glicólico, ácido glucónico, C.sub.2-Csub.4 ácidos alfa hidroxílicos, ácidos poli hidroxílicos carboxílicos, ácido tioglicólico, ácido cloroacético, formas poliméricas de los ácidos hidroxílicos mencionados anteriormente, ésteres poli-glicólicos, éteres de glicolato, sal de amonio y sales de metales alcalinos de estos ácidos hidroxílicos, además de mezclas de los mismos. De manera opcional, la composición puede incluir un ácido mineral para reducir el pH del agua de lavado del desalador. Un solvente también puede ser añadido a la composición de manera opcional. Esta solicitud de patente norteamericana permite la transferencia de especies de fósforo reactivo a la fase acuosa con poco o ningún efluente de desalador en fase de hidrocarburos a la fase acuosa. La composición es particularmente útil para tratar emulsiones de petróleo crudo y para remover calcio y otros metales del mismo.

La solicitud de patente norteamericana 2005/0241997 A1 indica únicamente el uso de ácidos monocarboxílicos hidroxilos tales como ácido glicólico y derivados poli hidróxidos del mismo, tales como ácido glucónico en forma de un compuesto aditivo para la extracción de las especies de fósforo, calcio y otros metales del hidrocarburo base. No obstante, la desventaja del uso de estos ácidos y derivados como compuestos aditivos, y como se ha visto en los experimentos llevados a cabo por el presente inventor para extraer el calcio del naftenato del hidrocarburo base, es que estos ácidos requieren dosis mas altas como compuesto aditivo en tanto son usadas en una relación molar 2:1 con respecto al calcio. Cuando el presente inventor hizo uso del ácido glucónico como compuesto aditivo, en la misma relación molar, es decir 2:1, se requirió una dosis muy alta de ácido glucónico.

El inventor del presente invento, después de una muy extensiva experimentación, ha encontrado que, sorpresivamente, la utilización de cualquiera de los ésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monometilo y maleato de monoetilo y éster de ácidos tricarboxílicos tales como ácido cítrico y también ésteres de ácidos policarboxílicos, es muy efectiva para la extracción de metales como el calcio y el hierro del hidrocarburo base. El arte anterior no ha mencionado el uso de los ésteres mencionados previamente para este propósito. El presente inventor ha encontrado que, sorpresivamente, entre todos los ésteres de ácidos carboxílicos, sólo unos pocos de ellos no conducen a la precipitación de sal de calcio. Por ejemplo, un éster de ácido maleico no conduce a ninguna precipitación.

De ese modo, será visto que las menciones de la práctica anterior, el uso de ácidos carboxílicos es efectivo para extraer calcio del hidrocarburo base. No obstante, el inventor del presente invento ha encontrado que, sorpresivamente, el uso ésteres de ácidos carboxílicos es muy efectivo para la extracción de calcio de hidrocarburos base.

En vista de lo anterior, hay necesidad de desarrollar un método nuevo para la extracción efectiva de contaminantes metálicos, calcio particularmente, de hidrocarburo base, incluyendo petróleo crudo.

OBJETIVOS Y VENTAJAS DEL INVENTO

En consecuencia, se explican a continuación diferentes objetivos y ventajas del presente invento.

Uno de los objetivos del presente invento es proporcionar un método económico y de mayor eficiencia gracias a la disminución de dosis de los compuestos químicos utilizados, y proporcionar una invención innovadora – aditivos utilizados para la extracción de calcio.

Otro de los objetivos del presente invento es proporcionar un método eficiente para prevenir la precipitación de sal de calcio en la fase de hidrocarburo o fase de agua haciendo uso de algunos ésteres de ácidos carboxílicos, y proporcionar una invención innovadora – aditivos no corrosivos y que no fallen para la extracción de calcio.

Más aún, otros objetivos y ventajas del presente invento resultarán evidentes luego de la siguiente descripción detallada del invento.

RESUMEN DEL INVENTO

El método de extracción de metales de hidrocarburos base haciendo uso de ácidos carboxílicos y aditivos del mismo es aplicado cuando un flujo de hidrocarburo -tal como petróleo crudo con contenido de metales y sales de los mismos tales como calcio y naftenato de calcio-, es mezclado con una cantidad de solución acuosa extractora, solución de aditivo que no presenta fallas y no se precipita, que consta de un compuesto químico elegido de un grupo que consiste de metil, o etil o propil o isopropil, mono y/o di-ésteres de cualquiera de los tres ácidos tales como ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico, o una combinación apropiada de dichos ésteres, una combinación apropiada de cualquiera de los dichos ésteres con cualquiera de los dichos tres ácidos, permitiendo la formación de una fase de hidrocarburo y una fase acuosa que contenga los iones metálicos; y luego separando la fase acuosa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS IMÁGENES

A continuación será dada una descripción de las imágenes adjuntas.

La figura 1 muestra un espectro FTIR típico de ácido nafténico.

La figura 2 muestra un espectro FTIR típico de una capa orgánica (secada en horno) luego de la reacción.

La figura 3 muestra un espectro FTIR típico de una capa orgánica {Ca- naftenato en tolueno (secado en horno)} antes de la reacción.

La figura 4 muestra un espectro FTIR típico de anhídrido maléico seco en metanol y agua.

La figura 5 muestra un espectro FTIR típico de ácido maléico.

La figura 6 muestra un espectro FTIR típico de anhídrido maléico seco en metanol.

La figura 7 muestra un espectro FTIR típico de hidrólisis incompleta de naftenato de calcio .

La figura 8 muestra un espectro FTIR típico de hidrólisis parcial de naftenato de calcio.

La figura 9 muestra un espectro FTIR típico de hidrólisis sustancial de naftenato de calcio .

La figura 10 muestra un espectro FTIR típico de hidrólisis casi completa de naftenato de calcio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

En el método del presente invento para extraer calcio del hidrocarburo base son utilizados aditivos que comprenden una cantidad de solución acuosa extractora, solución de aditivo que no presenta fallas y no se precipita, que consta de un compuesto químico elegido de un grupo que consiste de metil, o etil o propil o isopropil, mono y/o di-ésteres de cualquiera de los tres ácidos tales como ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico, o una combinación apropiada de dichos ésteres, una combinación apropiada de cualquiera de los dichos ésteres con cualquiera de los dichos tres ácidos, permitiendo la formación de una fase de hidrocarburo y una fase acuosa que contenga los iones metálicos. De acuerdo con el presente invento, los ésteres son utilizados para extraer el calcio de manera efectiva, particularmente el naftenato de calcio presente en el hidrocarburo.

De acuerdo con la incorporación ideal del invento presente, el método de extracción de calcio del hidrocarburo base comprende los siguientes pasos:

- (a) mezclar el aditivo del presente invento, que es cualquiera de los compuestos químicos tales como ésteres mencionados previamente y las mezclas correspondientes de los mismos en forma pura o acuosa o en una solución con hidrocarburos con cualquier flujo de hidrocarburo tal como petróleo crudo, que contenga metales y sales tales como naftenato de calcio en un desalador de crudo.
- (b) permitir la reacción química entre el aditivo mencionado previamente y el hidrocarburo base
- (c) permitir la formación de dos fases, es decir fase acuosa y fase de hidrocarburo.
- (d) separar las dos fases del paso (c) o permitir que éstas se separen.

Los ejemplos incluidos son solo para ilustrar la aplicación incorporada del presente invento, mas no para limitar el alcance del mismo.

De acuerdo con otra incorporación del invento presente, el método de extracción de calcio de hidrocarburo base comprende los siguientes pasos:

- (a) mezclar el aditivo del presente invento, que es cualquiera de los compuestos químicos tales como ésteres mencionados previamente y las mezclas correspondientes de los mismos en forma pura o acuosa o en una solución con hidrocarburos con cualquier flujo de hidrocarburo tal como petróleo crudo, que contenga metales y sales tales como naftenato de calcio en un desalador de crudo.
- (b) permitir la reacción química entre el aditivo mencionado previamente y el hidrocarburo base;
- (c) introducir la mezcla reaccionada en el desalador de crudo;
- (d) permitir la formación de dos fases en el desalador de de crudo. Estas son fase acuosa y fase de hidrocarburo;
- (e) separar las dos fases del paso (d) o permitir que éstas se separen.

Estas dos fases, es decir fase acuosa y fase cruda o de hidrocarburo, son separadas o su separación es permitida. Como resultado, la solución acuosa que contiene el metal contaminante es extraída y de esa forma resulta el hidrocarburo base libre de metales que puede ser tratado de la misma manera que cualquier otro base de carbono y procesado a través de las técnicas convencionales de hidrotratamiento.

Se ha contemplado que en la incorporación ideal de este invento, el proceso de separación física es realizado normalmente en un desalador de crudo convencional, el cual es normalmente usado para desalar crudos de petróleo antes de que éstos sean hidrotratados. No obstante, esta separación debe hacerse a través de cualquier proceso de separación e incluye extracción a contracorriente.

El tiempo de contacto entre la solución de extracción acuosa y el hidrocarburo base durante la acción de mezcla es importante y oscila entre menos de unos pocos segundos y seis horas, aproximadamente. El tiempo de contacto ideal se encuentra entre los 5 segundos y dos horas, aproximadamente.

El proceso de extracción de calcio puede ser llevado a cabo bajo cualquier temperatura entre temperatura ambiente, que es aproximadamente 27°C, y 160°C. Es ideal entre 100°C y 140°C o a la temperatura de operación de cualquier desalador. Es preferible que los compuestos químicos mencionados anteriormente sean introducidos en el agua de lavado del desalador previo a la mezcla de esta agua de lavado con el petróleo crudo entrante. Esta mezcla es pasada luego a través de una válvula de corte para obtener contacto directo del agua con el petróleo crudo. Este proceso se denomina desalación o desalinización y se trata literalmente de remover las sales de cloruro solubles del petróleo. Las sales de cloruro están presentes debido al agua encontrada en el petróleo crudo entrante. Esencialmente, la concentración de sal es diluida con la adición del agua de lavado. El agua de lavado es tratada con demulsificadores para facilitar la separación de agua/petróleo. El agua que quede con efluente de petróleo del desalador, tendrá valores de sal bajos. Las temperaturas del desalador oscilan normalmente entre 96°C y 163°C, aproximadamente.

Para extraer metales como el calcio en el desalador, se añaden los compuestos químicos señalados en el paso (a) y se suman de manera continua al agua de lavado. Con la mezcla vigorosa del agua y el petróleo, los ácidos que se forman después del proceso de hidrólisis del compuesto químico, quelan el calcio. Este complejo formado con el calcio es soluble en agua, de ahí que el calcio sea extraído a través de la fase del agua.

La dosis de cada uno de los compuestos químicos mencionados anteriormente y las respectivas combinaciones oscila generalmente entre 0.001 y 5 por ciento peso en el agua de lavado del desalador. El presente invento puede ser usado en concentraciones molares molares, submolares o molar excedente con respecto a los metales en la corriente de hidrocarburo tales como calcio o sus sales, tales como naftenato de calcio.

Las ventajas del uso de los aditivos del presente invento para la extracción de calcio son explicados a continuación de manera detallada.

En su forma original, como éster, el aditivo del presente invento es en forma líquida, en donde los respectivos ácidos de los correspondientes ésteres son hechos en una forma sólida. Generalmente los ácidos no poseen una alta solubilidad en agua. Cuando se hace una solución de un ácido en agua, ésta tiene un alto punto de fusión en tanto se congela bajo condiciones frías. En su forma congelada, bombear no es posible, lo cual plantea serias dificultades de manejo. Muchas veces, no hay servicios de calefacción disponibles en el área de almacenamiento. Sumado a lo anterior, calentar no es una opción ideal para el ácido maleico en tanto se conoce que cuando una solución acuosa de ácido maleico es expuesta a temperaturas por encima de 45°C, se convierte en ácido fumárico, el cual posee una solubilidad en agua extremadamente baja.

También es difícil mantener la temperatura a 45°C o menos en un área de almacenamiento, puesto que generalmente el vapor es utilizado como fuente de calor, y este presenta temperaturas por encima de los 100°C. Debido a su bajo nivel de solubilidad, el ácido fumárico se precipita y se atasca en las tuberías.

Los aditivos de ésteres del presente invento no se congelan sino hasta una temperatura de -27°C, de ahí que puedan ser usados bajo condiciones frías sin necesidad de recurrir a la calefacción.

Los efectos de la extracción de calcio del presente invento son comparables con resultados obtenidos haciendo uso de los ácidos correspondientes para la extracción de calcio.

Los aditivos de ésteres del presente invento son solubles en flujos de hidrocarburo base, en donde los ácidos correspondientes no son solubles en los flujos de hidrocarburo base. De ahí que los aditivos del presente invento puedan ser utilizados en una solución con hidrocarburo en vez de ser utilizados en una solución acuosa. Esta solución con hidrocarburo puede ser introducida en la corriente de hidrocarburo base en el desalador de crudo.

En la medida que los ésteres aditivos del presente invento son solubles en hidrocarburo, éstos pueden ser añadidos al hidrocarburo base en el área de almacenamiento, proporcionando así la ventaja de un tiempo de contacto mayor entre el aditivo con el hidrocarburo.

Si el éster aditivo de la presente invención es añadido al hidrocarburo base que se encuentra en condiciones de almacenamiento para luego ser suministrado al desalador de crudo, el pH del sistema en el desalador de crudo no descenderá, previniendo de esa forma condiciones ácidas y, de esa forma, corrosión de los equipos.

En forma líquida, el éster aditivo del presente invento puede ser utilizado sin ningún solvente. Es decir, puede ser usado puro, lo cual influye en los costos de transporte.

Lo anterior puede entenderse mejor referenciando los ejemplos siguientes, que son presentados con propósitos ilustrativos únicamente y no pretenden limitar el alcance de esta invención.

PUNTOS GENERALES ACERCA DE LOS EJEMPLOS

1. Los detalles sobre las cantidades de naftenato de calcio en tolueno, con una cantidad de calcio de 2247 PPM en la capa de hidrocarburo y en el agua desmineralizada, utilizados en los experimentos mostrados a

continuación, son proporcionados en la tabla 1.

- 2. El naftenato de calcio fue preparado a través de una reacción entre sal de sodio de ácido nafténico (2 moles) y cloruro cálcico (1 mol). El producto fue lavado para retirar el cloruro sódico. El ácido nafténico utilizado tenía un valor ácido de aproximadamente 226mg KOH/gm. El ácido nafténico resultante tenía aproximadamente 7.5% de calcio. Este fue disuelto en tolueno para obtener 2247 ppm de calcio, aproximadamente. El espectro FTIR de ácido nafténico y naftenato de calcio se muestran en las figuras 1 y 3, respectivamente.
- 3. Figuras de espectros FTIR son proporcionadas únicamente para el ejemplo 1. Para otros ejemplos se especifican en la Tabla 2 únicamente los resultados observacionales.
- 4. La relación molar entre calcio y compuesto aditivo se muestra en las Tablas 10 a 14. El peso exacto del compuesto aditivo se menciona de igual manera en las Tablas 10 a 14.
- 5. Generalmente, los resultados mostrados en las Tablas 10 a 14 para cada compuesto aditivo, representan un promedio de tres experimentos.
- 6. Los resultados presentados en las Tablas 10 a 14 son obtenidos por los tiempos de extracción y temperaturas mencionadas en las mismas.
- 7. Generalmente, el contenido de calcio en fase acuosa son medidos haciendo uso de Técnica de Cromatografía Iónica (IC). Para la fase de hidrocarburos, los valores ácidos son determinados con análisis volumétrico titulando contra 0.1 N de solución metanólica KOH normal.
- 8. Generalmente, en los ejemplos proveídos a continuación, la relación molar Ca - naftenato a aditivo es de 1:1 y **el contenido solución Ca – naftenato en tolueno utilizado para estos ejemplos es de 2247 ppm aproximadamente.**
- 9. **Detalles de la solución de naftenato de calcio en tolueno y solución acuosa con aditivo usados en estos experimentos**

Los detalles de la solución de naftenato de calcio en tolueno y solución acuosa con aditivo usados en los experimentos llevados a cabo por el inventor son mostrados en la Tabla 1.

Tabla – 1

Sr. No	Nombre de las materias primas utilizadas	% Peso	Peso

1.	Naftenato de calcio en tolueno teniendo una cantidad de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo	50%	67gr
2.	Solución acuosa con aditivo de los presentes inventos	50%	67gr

10a. Datos de FTIR -I

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

El espectro de FTIR de naftenato de calcio (libre de tolueno) muestra un pico característico en la región entre 1560 cm^{-1} a 1541 cm^{-1} , como se muestra en la fig.3

Después de finalizar el paso de la conversión de la reacción entre la solución de Ca- naftenato en tolueno con los aditivos del presente invento, se observó, como se muestra en la figura 2, que la capa de tolueno libre de hidrocarburo mostraba el pico característico de aproximadamente 1698 cm^{-1} indicando así la presencia de un grupo libre de ácido carboxílico (similar a la fig. 1) en donde la fig 1 muestra el FTIR para ácido nafténico libre, indicando la presencia de un grupo de ácido carboxílico libre tal como ácido nafténico libre en la fase de hidrocarburo. La completa ausencia de la región mencionada anteriormente, es decir, entre 1560 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} pico de naftenato de calcio en la figura 2 la cual es FTIR para la capa orgánica (extra seca) después de la reacción, indica que los aditivos son muy efectivos en la extracción en la fase de agua, del calcio del calcio de naftenato que estaba presente en el hidrocarburo base. El valor ácido de la capa de hidrocarburo seca fue de igual manera estimado, como se muestra en las Tablas 10 a 14. Se debe notar que el aditivo que no

remueve el calcio del naftenato de calcio no muestra ningún pico en 1698 cm^{-1} y de igual manera, muestra un valor ácido menor.

- 10b. La información de FTIR para todos los experimentos conducidos por el inventor del presente invento son proporcionados en las Figuras 1 a 10 y en las tablas número 10 a 14 en términos de la presencia de pico en la región sobre i.e. 1545 cm^{-1} aproximadamente, indicando presencia de naftenato de calcio. Diversas intensidades de este pico son utilizadas para demostrar el alcance de la conversión de naftenato de calcio a ácido nafténico libre. Estas diferentes intensidades, y su correspondiente conversión son mostradas a continuación.

Tabla 2

	Intensidad del Pico	Conversión – alcance
1.	Fuerte	Conversión pobre
2.	Pequeño	Conversión razonablemente buena
3.	Leve	Muy buena conversión
4.	Ausente	Mejor conversión

11 Información de contenido de Ca

La efectividad del presente invento es probada posteriormente midiendo el contenido de calcio en la capa acuosa luego de la reacción. La magnitud de calcio extraído en la fase acuosa es mostrada en las Tablas 10 a 14. Se puede observar que la eficiencia en la extracción de calcio es mayor al 80%. Esto es otra evidencia de la alta efectividad de los aditivos del presente invento para remover de manera completa el calcio del naftenato de calcio que se encontraba presente en el hidrocarburo base y su extracción a la fase de agua.

(2247) – (contenido de calcio en la fase acuosa en ppm)

% De eficiencia = $\frac{\text{-----}}{2247} \times 100$

Cálculo de la eficiencia con respecto al valor de ácido de la fase orgánica TOP

(226) – (Valor ácido observado en la capa orgánica superior en mg KOH /gm)

% De eficiencia = $\frac{\text{-----}}{226} \times 100$

EJEMPLO -1

MÉTODO DE PRUEBA Y RESULTADOS DEL USO DE ADITIVOS

Procedimiento: El inventor del presente invento ha usado la siguiente invención: aditivos para la extracción de calcio.

- 1. Maleato de dietilo
- 2. Maleato de dimetilo
- 3. Maleato de dibutilo
- 4. Formiato de metilo
- 5. Formiato de etilo
- 6. Acetato de etilo
- 7. Dimetilfumarato
- 8. Oxalato de dietilo
- 9. Ácido fórmico 98%
- 10. Maleato de dioctilo
- 11. Ácido acrílico
- 12. Acrilato de metilo
- 13. Metacrilato de metilo
- 14. Succinato de dimetilo
- 15. Succinato de dietilo
- 16. Anhídrido maleico + Metanol + Agua
- 17. Anhídrido maleico + Metanol
- 18. Anhídrido maleico + Alcohol isopropílico
- 19. Anhídrido maleico + Etanol
- 20. Anhídrido maleico + Hidróxido sódico + Agua

Cada aditivo del presente invento, agua desmineralizada y Ca-naftenato en tolueno fueron introducidos en un autoclave de acero inoxidable y reaccionados bajo diferentes condiciones que se indican a continuación.

Tabla 3

	Temperatura	Tiempo de reacción	de Tablas Nos.
1	130°C	20 minutos	10
2	130°C	10 minutos	11
3	130°C	1 minuto	12
4	115°C	15 minutos	13
5	115°C	1 minuto	14

Se enfrió a temperatura ambiente y el contenido del matraz de fondo circular fue vertido en un embudo separador. Dos capas separadas, a saber, capa superior de hidrocarburo y capa inferior acuosa fueron recolectadas y analizadas como se menciona a continuación. La capa acuosa fue analizada, para contenido de calcio, haciendo uso de Cromatografía Iónica. La capa de hidrocarburo fue secada para extraer el tolueno y la muestra seca fue analizada a través de FTIR, como se discutió previamente y, de la misma manera analizada para valores ácidos titulando contra una solución KOH estándar. Los resultados son mostrados en detalle a continuación y en las tablas 10 a 14.

En la tabla 15 se muestran los detalles de los resultados del efecto del almacenamiento de solución metanólica del aditivo del presente invento, mostrando gota en valor ácido y ausencia de solidificación por a almacenamiento a temperaturas extremadamente bajas.

EJEMPLO 2

Preparación de solución metanólica del aditivo del presente invento

Durante la preparación de la solución metanólica del aditivo del presente invento se siguieron los siguientes pasos:

- (a) Se cargaron 30gm de metanol en un matraz de cuatro cuellos y fondo redondo equipado con termómetro, agitador y entrada para nitrógeno.
- (b) Un total de 33 gm de anhídrido maleico fue añadido en seis lotes al matraz mencionado.
- (c) La mezcla fue removida hasta que se obtuvo una solución clara indicando así la completa formación del éster maleico.
- (d) A la solución se le añadieron 37gms de agua.
- (e) Se observó exotermia entre 5°C a 10°C, aproximadamente.
- (f) Se revolvió bien la mezcla.
- (g) La mezcla fue analizada para valor ácido, el cual se encontró que era 225mg KOH; se observó que las gotas de valor ácido en almacenamiento de la mezcla. Por ejemplo, el valor ácido era de 196 mg KOH/gm después de almacenamiento por 17 días y de 145 mg KOH/ gm después de almacenar por un año.
- (h) Se encontró que el producto final obtenido después del secado, tenía forma líquida.

- (i) Se confirmó la formación del éster a través del FTIR proveído en la Figura 4, el cual muestra la presencia de un pico en 1725 cm^{-1} . Se puede observar que la Figura 5, que es un espectro de FTIR de ácido maleico puro, es diferente a la Figura 4.

La ventaja del presente invento se puede ver en el hecho de que antes de la acción de secado mencionada en el paso b, el punto de fusión de la solución se encontraba por debajo de -30°C y el material no se congelaba a -27°C , incluso después de mantener la solución durante 20 días bajo la temperatura de -27°C . La muestra fue puesta a prueba para la eficiencia en la extracción de calcio luego de haber sido almacenada durante un año. Los resultados se muestran en las tablas 10 a 14. El valor ácido de la masa de reacción luego de almacenar durante un año, era de 145 mg KOH, aproximadamente.

El invento de aditivo de este ejemplo fue puesto a prueba para la eficiencia en la extracción de calcio en diferentes valores ácidos del aditivo. La eficiencia para la extracción de calcio a diferentes valores ácidos del aditivo se presenta en las tablas 10 a 14.

Cuando la composición antes de la acción de secado mencionada previamente en el paso (b) se analizó a través de Cromatografía de Gas, se observó que incluía ácido maleico libre 3.5%, maleato de dimetilo 18.64%, maleato de monometilo 23%, el resto era metanol y agua.

EJEMPLO 3
Reacción del Anhídrido maleico con Metanol

Tabla 4: La relación molar de anhídrido maleico con metanol es de 1: 1.25

Nombre del producto	Peso molecular	Moles	Peso cargado en gms	% de peso
Anhídrido maleico	98	1.0	98	71.014
Metanol	32	1.25	40	28.986

	Tamaño # total		138	100

Procedimiento:

Se cargó un mol de anhídrido maleico en un RBF limpio de 250 ml, de cuatro cuellos, equipado con varilla agitadora con hojas de teflón, termómetro de bolsillo, condensador de agua, embudo de goteo y un stopper. El compuesto cargado fue calentado a 55°C y luego se le añadieron gota a gota 1.25 moles de metanol. Durante la adición de metanol se observó exotermia. Luego de completar la adición de metanol la temperatura fue aumentada lentamente hasta los 80°C y mantenida así por 2 horas. Al término de este tiempo, la masa de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 27°C. La mezcla de la reacción fue analizada para valor ácido titulando contra hidróxido potásico. De igual forma una pequeña porción de la mezcla fue analizada a través de FTIR. El FTIR mostró la presencia de un pico en 1735 cm⁻¹, lo cual indica la formación de un éster. El análisis GC indicó que la masa de reacción es una mezcla de maleato de dimetilo, maleato de monometilo y anhídrido maleico libre. El valor ácido de las mezclas reaccionadas resultantes se muestran a continuación.

- 1) TAN (inicialmente después de la síntesis) 360.8 mg KOH /gm, aproximadamente.
- 2) TAN (después de 27 días) 304.25 mg KOH /gm. Esta muestra fue usada para los experimentos de extracción de Ca como se muestra en el experimento número 21 en la tabla 10 al experimento número 10 en la tabla 11.

EJEMPLO 4

Reacción de Anhídrido maleico con Alcohol Iso-propílico

Tabla 5: La relación molar de Anhídrido maleico con IPA

Nombre del producto	Peso molecular	Moles	Peso cargado en gms	% de peso
---------------------	----------------	-------	---------------------	-----------

Anhídrido maleico	98.06	1.0	98	44.913
IPA	60.1	2.0	120.2	55.087
	Tamaño # total		218.2	100

Procedimiento:

Se cargó un mol de anhídrido maleico en un RBF limpio de 500 ml, de cuatro cuellos, equipado con varilla agitadora con hojas de teflón, termómetro de bolsillo, condensador de agua, embudo de goteo y un stopper. El compuesto cargado fue calentado a 60°C y luego se le añadieron gota a gota 2 moles alcohol isopropílico (IPA). Durante la adición de IPA se observó exotermia. Luego de completar la adición de IPA, la temperatura fue aumentada lentamente hasta los 100°C y mantenida así por 1 hora. Al término de este tiempo, la masa de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 27°C. La mezcla de la reacción fue analizada para valor ácido titulando contra hidróxido potásico. De igual forma una pequeña porción de la mezcla fue analizada a través de FTIR. El FTIR mostró la presencia de un pico en 1735 cm⁻¹, lo cual indica la formación de un éster. El análisis GC indicó que la masa de reacción es una mezcla de mono esterres y diesterres de alcohol isopropílico y anhídrido maleico libre.

El valor ácido de la mezcla de reacción (inicialmente luego de la síntesis) fue de 256.68 mg/KOH /gm. Después de 25 días, el valor ácido de la mezcla de reacción fue de 255.3 mg KOH/ gm. Esta muestra fue usada para los experimentos de extracción de Ca como se muestra en el experimento número 22, tabla 10 al experimento no. 11 en la tabla 11.

EJEMPLO 5
Reacción de Anhídrido maleico con metanol

Tabla 6: La relación molar de Anhídrido maleico con Metanol es de 1:6.219

Nombre del producto	Peso molecular	Moles	Peso cargado en gms	% de peso
Anhídrido maleico	98.06	1.01	99	33.00
Metanol	32	6.28	201	67.00
	Tamaño # total		300	100

Procedimiento:

Se cargaron 6.28 moles de Metanol en un RBF limpio de 500 ml, de cuatro cuellos, equipado con varilla agitadora con hojas de teflón, termómetro de bolsillo, condensador de agua, embudo de goteo y un stopper, y luego enfriadas a 20°C. Luego se añadieron 1.01 moles de anhídrido maleico al RBF. La adición fue llevada a cabo manteniendo la temperatura de la masa de reacción entre 18°C y 22°C. Luego de completar la adición de anhídrido maleico, se continuó agitando durante dos horas a 20°C de temperatura. Luego de esto, la masa de reacción fue analizada para TAN y Espectrografía IR. Se encontró que la masa de reacción era clara e incolora. De igual manera, esta masa de reacción se analizó con GC y se encontró que era una mezcla de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y anhídrido maleico libre.

El valor ácido de la composición fue de 219.72 mg KOH/gm en el momento del análisis. Por favor referirse al experimento No. 20 en la Tabla 10, al experimento No.9 en la tabla 11 y al experimento No. 3 en la tabla 13 y 14 para los experimentos de extracción de Ca.

El valor ácido después de un año de almacenamiento fue de 40 mg KOH/ gm. Por favor refiérase al experimento No. 19 en la tabla 10, experimento No. 8 en la tabla 11 y experimento No. 5 en la tabla 12, experimento 3 en la tabla 13 y experimento 2 en la tabla 14 para experimentos de extracción de Ca.

EJEMPLO 6

Reacción de Anhídrido maleico con Etanol.

Tabla 7: La relación molar de Anhídrido maleico con Etanol es de 1:2

Nombre del producto	Peso molecular	Moles	Peso cargado en gms	% de peso
Anhídrido maleico	98.06	1.00	98	51.579
Etanol	46	2.00	92	48.421
	Tamaño # total		190	100

Procedimiento:

Se cargó un mol de anhídrido maleico en un RBF limpio de 250 ml, de cuatro cuellos, equipado con varilla agitadora con hoja de teflón, termómetro de bolsillo, condensador de agua, embudo de goteo y un stopper y después se le agregaron 2 moles de etanol gota por gota. Durante la adición se observó exotermia. Luego de completar la adición de etanol, la temperatura fue aumentada lentamente hasta los 40°C y mantenida así por 2 horas. Al término de este tiempo, la masa de reacción fue enfriada a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 27°C y analizada para TAN y espectrografía IR. Se observó que la masa de reacción era clara e incolora. Se encontró que después de unos pocos días de almacenamiento, el valor ácido era de 314.2 mg KOH /gm.

El valor ácido después de 15 días era de 261.75 mg KOH /gm. Esta muestra fue utilizada para la extracción de Ca. Por favor refiérase al experimento No. 23, tabla 10 y al experimento No. 12, tabla 11.

EJEMPLO 7 (No aditivo del invento)

Reacción de Anhídrido maleico con NaOH (acuoso)-

Tabla 8: La relación molar de Anhídrido maleico con NaOH (sólido) es de 1:2

Nombre del producto	Peso molecular	Moles	Peso cargado en gms	% de peso
---------------------	----------------	-------	---------------------	-----------

Anhídrido maleico	98	0.3367	33.0	8.919
Placas NaOH	40	0.6750	27.0	7.297
Agua (ultra pura)	18	17.22	310	83.784
	Tamaño # total		370	

Procedimiento:

Se disolvieron 0.675 moles de NaOH en 3.72 moles de agua en un RBF limpio, de 250 ml y de cuatro cuellos, colocado en un baño de agua, equipado con varilla agitadora con hojas de teflón, termómetro de bolsillo, condensador de agua, embudo de goteo y un stopper. Luego se le añadió anhídrido maleico en cantidad, mientras se controlaba la exotermia por debajo de los 50°C. Luego de completar la adición de Anhídrido maleico, la masa de reacción color amarillo claro con sólido. La masa de reacción total fue transferida en un beaker de 500ml y luego se le añadieron 13.5 moles de agua, para convertirlo en una solución transparente. Por favor refiérase al experimento No. 24, tabla 10. Esto prueba que sales de Anhídrido maleico no son efectivas para la extracción.

Discusión sobre la tendencia a fallar del Anhídrido maleico

En un autoclave de acero inoxidable se cargaron 50gms de una solución de 33% de anhídrido maleico. La mezcla de reacción fue posteriormente calentada a 130°C bajo agitación. La mezcla de reacción fue mantenida bajo esta temperatura durante 1 hora. Durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente se observó que la mezcla de reacción se había solidificado. Experimentos similares se llevaron a cabo haciendo uso de los aditivos del invento de la presente invención que son: Maleato de dimetilo solo y dos composiciones que se muestran en los ejemplos 3 y 4. Luego de enfriarlo, se encontró que no hubo formación sólida. Los experimentos anteriores prueban claramente que la solución de anhídrido maleico en agua es extremadamente inestable. En una aplicación real, la relación de la dosis de calcio a dosis de aditivo no puede ser mantenida exactamente en 1:1 todo el tiempo. Algunas veces, la concentración de aditivo aumentará. En

esos momentos, el anhídrido maleico que no ha reaccionado tenderá a fallar el sistema.

De igual manera, la solución de anhídrido maleico en agua posee pobres propiedades de almacenamiento a bajas temperaturas. Para mantenerla en formas líquidas tendrá que ser calentada haciendo uso de vapor, generalmente. La temperatura del vapor varía entre 100 y 160°C. Se espera que bajo la continua exposición de la solución a estas temperaturas, resulte en la solidificación del material. De este modo, hay necesidad de mejorar las características de los aditivos.

Discusión sobre los resultados mostrados en las Tablas No. 10 y 11

De los resultados presentados en las Tablas 10 y 11 se observa que algunos de los derivados del Anhídrido maleico, es decir, derivado de éster tales como maleato de dibutilo y maleatos de dioctilo, no son eficientes para la extracción de calcio del naftenato de calcio contenido en el hidrocarburo base. De igual manera, se observó que incluso con una relación molar mayor de estos dos ésteres, observados en los experimentos No. 3 y 4 de la tabla 10 1:2 y tal como 1:3 es decir experimentos No. 4 y 5 de la tabla 11 para maleato de dibutilo y experimento no. 11 con 1:1 y experimento No. 12 con 1:2 moles de maleato de dioctilo, son ineficientes para la extracción de calcio. Esto demuestra que si alguien afirma que cada derivado de Anhídrido maleico es efectivo para la extracción de calcio, esta afirmación es inapropiada. Por favor refiérase al espectro de FTIR que se muestra en la figura 7, de la capa seca de hidrocarburo que muestra un pico fuerte en la región de 1541 cm^{-1} a los 1560 cm^{-1} , indicando una pobre extracción de calcio del naftenato de calcio. El FTIR muestra de igual manera un pico en los 1733 cm^{-1} , debido al grupo éster de maleato de dibutilo sin reaccionar.

De los resultados presentados en el experimento No. 24 de la tabla 10, se observó que la sal sódica del Anhídrido Maleico, tal como maleato de disodio, no es efectivo extrayendo el calcio del naftenato de calcio contenido en el hidrocarburo base. Esto demuestra que si alguien afirma que cada sal del Anhídrido maleico es efectiva para la extracción de calcio, esta afirmación es inapropiada.

Refiriéndose a la tabla 10, el presente inventor encontró que, sorpresivamente, el uso de los aditivos del invento tales como maleato de dimetilo y maleato de dietilo para la extracción de calcio, proporciona altos niveles de efectividad para la extracción de calcio, en donde incluso si haciendo uso de ácido succínico como aditivo para la extracción de calcio éste se comporta de manera efectiva, su éster metil y éster etil no son efectivos para la extracción de calcio, incluso con una relación molar de 1:1 (experimentos nos. 16 y 17). De manera similar, incluso si el uso de ácido oxálico o oxalato de dietilo (experimento no. 9) como aditivo para la extracción de calcio actúa de manera efectiva, el oxalato de dietilo conduce a problemas de precipitación.

Ésteres de ácido maleico pueden ser considerados como ésteres α , β no saturados. Sin embargo, el presente inventor ha encontrado que, sorpresivamente otro éster α , β , no saturado, denominado acrilato de metilo (experimento no. 14, tabla 10) y acrilato de metilo (experimento no. 15, tabla 10) no es efectivo para la extracción de calcio.

Discusión de los resultados experimentales del uso de la composición – compuestos para la extracción de calcio.

Aditivos del EJEMPLO 2

(i) De acuerdo con los experimentos Nos. 18 de la tabla 10 y experimento no. 7 de la tabla 11, una mezcla de reacción de anhídrido maleico, metanol y agua preparada como en el ejemplo 2 conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monometilo y maleato de dimetilo y ácido maleico, es usada como aditivo de invención para la extracción de calcio. El aditivo fue usado luego de almacenar por un año y mostró un valor ácido de 145.4 KOH/gm en el momento de la prueba. Las tablas 10 y 11 muestran las eficiencias estimadas cuando los valores ácidos son de 97.8% y 90.3% respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 130°C para cada uno de los dos experimentos. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maleico es efectiva para la extracción de calcio del hidrocarburo base. Esto se prueba posteriormente con el espectro de FTIR de la capa orgánica

que indica la ausencia o presencia de únicamente un pequeño pico de naftenato de calcio, lo que indica la extracción completa o sustancial de calcio respectivamente. Para la estimación de la relación molar es usada la cantidad de anhídrido maleico utilizado para la síntesis. Para el caso presente, se usaron 1.118 gms de solución que fue preparada con una reacción anhídrido maleico y agua y usó el 33% por el peso del anhídrido maleico para la síntesis. De este modo, la cantidad de anhídrido maleico usado se convierte en 0.368 gms. Este valor es usado para la relación molar calcio con respecto a calcio. Esto es aplicable para toda la composición del ejemplo 2 al ejemplo 8.

(ii) De acuerdo con los experimentos Nos. 23 de la tabla 10 y 12, de la tabla 11 una mezcla de reacción de anhídrido maleico, y etanol conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y ácido maleico, preparada como en el ejemplo 6, es usada como aditivo de invención para la extracción de calcio. Las tablas 10 y 11 muestran las eficiencias determinadas cuando los valores ácidos son de 95.9% y 91.6% respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 130°C para cada uno de los dos experimentos. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y ácido maleico es efectiva para la extracción de calcio del hidrocarburo base. Esto se prueba posteriormente con el espectro de FTIR de la capa orgánica que indica la ausencia o presencia de únicamente un pequeño pico de naftenato de calcio, lo que indica la extracción completa o sustancial de calcio respectivamente.

(iii) De acuerdo con los experimentos Nos. 22 y 11 de tabla 10 y 11, respectivamente una mezcla de reacción de anhídrido maleico y alcohol isopropílico, conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monoisopropilo, maleato de diisopropilo y anhídrido maleico preparado como en el ejemplo 4, es usada como aditivo para la extracción de calcio. Las tablas 10 y 11 muestran las eficiencias estimadas cuando los valores ácidos son de 92.9% y 87.9% respectivamente, con tiempos de extracción de 20 y 10 minutos respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 130°C para cada uno de los dos experimentos. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo es efectiva para la extracción de calcio del hidrocarburo base. La fase acuosa con

contenido de Ca indica alta eficiencia en la extracción de Ca la cual es 94.8 y 93.7 respectivamente.

(iv) De acuerdo con el experimento No. 4 tabla 13, una mezcla de reacción de anhídrido maleico, metanol y agua 2 conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monometilo y maleato de dimetilo y ácido maleico i.e ejemplo 2 es usada como aditivos de invención para la extracción de calcio. La tabla 13 muestra la eficiencia estimada cuando el valor ácido es de 96.1, con tiempos de extracción de 15 minutos, con relaciones molares de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 115°C para este experimento. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maleico es efectiva para la extracción de calcio del hidrocarburo base.

(v) De acuerdo con el experimento No. 3, una mezcla de reacción de maleato de reacción de anhídrido maleico y metanol conduciendo a la mezcla de composición de maleato de monometilo y maleato de dimetilo son usados como aditivos de invención para la extracción de calcio i.e ejemplo 5. La tabla 13 muestra eficiencia de 86.9%, con tiempo de extracción de 15 minutos, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 115°C para este experimento. De este modo, se observa que la mezcla de composición de maleato de monometilo y maleato de dimetilo es efectiva para la extracción de calcio de hidrocarburo base.

Discusión sobre el pH de solución 1000 ppm

Los detalles de los resultados experimentales del valor de pH de 1000 ppm (solución de 0.1%) de los aditivos del invento antes -aditivos de arte- son presentados a continuación

Tabla 9

	Aditivos	pH
1	Maleato de dimetilo (Aditivo de invento)	5.6
2	Maleato de dietilo	5.8

	(Aditivo de invento)	
3	Anhídrido maleico antes aditivos de arte	2.2
4	Ácido cítrico antes aditivos de arte	2.9

De este modo, se observa que aun para una concentración de 1000 ppm de los aditivos de este invento, los valores de pH son de 5.6 y 5.8. De ahí que los aditivos del invento pueden considerarse casi no corrosivos. Esto prevendrá el uso de algún inhibidor de corrosión, conduciendo de esta manera a enormes ventajas económicas. Los aditivos anteriores (aditivos del arte previo) dan un valor de pH, que puede ser menor a 3, lo que puede ser considerado como muy ácido y por tanto, muy corrosivo.

Discusión sobre lo publicado en la Aplicación de Patente WO 2008/062433

Refiriéndose a la solicitud de patente internacional publicada número WO 2008/062433 del presente inventor, se ve que cuando el inventor de los presentes aditivos del invento realizó experimentos haciendo uso de los aditivos de estado del arte para la extracción de calcio tales como ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y polimérico de ácido maleico, observó que cada reacción conduce a una cantidad sustancial de precipitación, lo cual indica que puede causar fallas en la unidad de desalador y también en otras unidades usadas en el procesamiento de hidrocarburo base. Se deberá notar aquí que el ácido malico es un derivado de hidróxido del Anhídrido Maleico. El ácido succínico es también considerado como un derivado hidrogenado del anhídrido maleico.

Como tal hay necesidad por parte de la industria de hidrocarburos de tener un aditivo que no se precipite y por ende que no presente fallas, así como un aditivo no corrosivo que pueda ser utilizado para la extracción de calcio del naftenato de calcio contenido en el hidrocarburo base.

Discusión sobre la publicación de la solicitud internacional PCT No. WO 2008 / 007847

El numero de publicación PCT internacional WO 2008/007847 A1 (Solicitud internacional No. PCT / KR2007000180) referido como Documento D1 en lo sucesivo, reza en la página número 7 como se dice a continuación:

“el método para remover calcio de acuerdo con el presente invento comprende de;

- 1) añadir MA o derivados del mismo, que son un compuesto hidrofílico a una fuente de hidrocarburo que contenga calcio, preparando de esta manera una mezcla homogénea.
- 2) sujetar el MA o los derivados del mismo y el naftenato de calcio presente en la fase homogénea a una sustitución de metal, produciendo de esta manera dicarboxilato de calcio; y
- 3) desalar el dicarboxilato de calcio para de esta manera extraerlo.

El inventor de D1 ha proporcionado tres ejemplos ilustrando su método – invención, en donde únicamente ácido maleico es usado como aditivo para la extracción de calcio. El documento D1 no ilustra ninguna aplicación de algún derivado de ácido maleico, ninguna aplicación de siquiera algún derivado para la extracción de calcio. No obstante, el alcance del invento, como afirma el inventor de D1, incluye “derivados de ácido maleico”.

En tanto el inventor de D1 no ha mencionado ninguna limitación para los derivados, es decir, no ha mencionado que algunos derivados son efectivos para la extracción de calcio y algunos derivados no, esto claramente implica que, el inventor presume que, de acuerdo con la especificación y reivindicaciones del D1, cada derivado de MA debe ser efectivo para la extracción de calcio.

El inventor de la presente solicitud ha llevado a cabo una extensiva experimentación en la cual ésteres diferentes de ácido maleico (es decir, derivados de MA), ácido fumarico, y ácido oxálico fueron probados para la extracción de calcio del hidrocarburo base con contenido de naftenato de calcio. No obstante, el presente inventor encontró que, como se muestra en la tabla no. 10, el éster butílico del ácido maleico y el éster octílico del ácido maleico y el maleato de dioctilo (que se puede decir, son derivados del ácido maleico), no son efectivos para la extracción de calcio. Como tal, entonces, el alcance de la invención de D1 que incluye el uso de derivados en general de ácido maleico para la efectiva extracción de calcio, es decir cualquier derivado de MA de las

reivindicaciones permitidas al inventor, no deberían ser admisibles y el alcance debería ser limitado únicamente al uso de ácido maleico para la extracción de calcio (y no los derivados de MA).

No obstante, el inventor de la presente solicitud ha encontrado después de extensa experimentación de manera creativa y sorpresiva que, dos derivados del ácido maleico, maleato de dimetilo y maleato de dietilo, por ejemplo, cuando son usados en sus formas puras, son eficientes para la extracción de calcio. Eficiencia en tanto ésta es superior al 80% y 53%, como se muestra en la Tabla No. 10.

De manera similar, el inventor de la presente solicitud ha encontrado luego de extensiva experimentación de manera creativa y sorpresiva que derivados del ácido fumárico, dimetilfumarato (cuando es usado en sus formas puras), por ejemplo, funciona de manera eficiente para la extracción de calcio. Dicha eficiencia siendo mayor que 82%, como se muestra en la Tabla No. 10.

El inventor de la presente solicitud ha encontrado también de manera sorpresiva y creativa que, en adición a la alta eficiencia del maleato de dimetilo y maleato de dietilo para la extracción de calcio, estos dos compuestos demuestran propiedades efectivas y deseables tales como no – fallas en los equipos debido a la no- precipitación de sus sales de calcio, habilidad para almacenamiento a bajas temperaturas debido a sus muy bajos puntos de fusión y la no – corrosividad debido al pH de la solución 0.1% acuosa de los compuestos de la invención que se encuentra entre 5.6 a 6, lo cual se considera que está en el rango no corrosivo. Lo anterior ayudará a eliminar el uso de inhibidores de corrosión durante la aplicación del compuesto del invento. Se deberá hacer referencia a la Tabla No. 9. Lo anterior cobra mayor sentido, si se considera que el pH del anhídrido maleico es menor a 3, impartándole la propiedad de extrema corrosividad.)

El inventor de la presente solicitud ha encontrado también de manera creativa y sorpresiva que cada uno de los cuatro compuestos tales como maleato de monometilo, maleato de monoetilo, fumarato de monometilo y fumarato de monoetilo demuestran también extracción efectiva de calcio del hidrocarburo base. Sumado a esto, estos cuatro compuestos demuestran también propiedades de no – fallas en los equipos debido a la no- precipitación de sus sales de calcio y

habilidad para almacenamiento a bajas temperaturas debido a sus muy bajos puntos de fusión. (Tabla 15)

El inventor de la presente solicitud ha encontrado de manera creativa y sorpresiva y luego de extensiva experimentación, que los siguientes compuestos – composición proporcionan altos niveles de efectividad en la extracción de calcio, como se muestra en las Tablas 10 a 14.

1) Composición - Compuesto A

Ácido maleico + Metanol, en varias proporciones de estos dos compuestos

2) Composición – compuesto B

Ácido maleico + Metanol + Agua

3) Composición – Compuesto C

Ácido maleico + varios tipos de Alcoholes + Agua.

En adición, cada uno de estos compuestos de composición, es decir, A, B y C, demuestran las propiedades de no – fallas en los equipos debido a la no-precipitación de sus sales de calcio y habilidad para almacenamiento a bajas temperaturas debido a sus muy bajos puntos de fusión (Tabla 15)

Discusión sobre los Resultados Experimentales del uso de Diesteres para la Extracción de Calcio.

(A) En la Tabla No. 10, se muestran los resultados de los experimentos conducidos para el uso de maleato de dimetilo, maleato de dietilo y maleato de dibutlo, para la extracción de calcio. Los resultados son discutidos a continuación.

(i) De acuerdo con el Experimento No. 2 de la tabla 10, 2 de la tabla 11 y 1 de la tabla 12, el maleato de dimetilo usado como aditivo – invento para la extracción de calcio mostró una eficiencia del 92%, 76% y 55%, respectivamente, con tiempos de 20, 10 y 1 minuto, respectivamente, con relación molar aditivo a calcio 1:1 y temperatura de 130°C para cada uno de los tres experimentos. De esta manera, se ha observado que el maleato de dimetilo es efectivo para la extracción de calcio del hidrocarburo base.

(ii) De acuerdo con el Experimento No. 1 de la tabla 10 y 1 de la tabla 11, el maleato de dietilo usado como aditivo para la extracción de calcio mostró una eficiencia del 57.5% y 44.1% respectivamente, con tiempos de 20 y 10 minutos, respectivamente, con relación molar aditivo a calcio 1:1 y

temperatura de 130°C para cada uno de los experimentos. De esta manera, se ha observado que el maleato de dietilo es efectivo para la extracción del hidrocarburo base. No obstante, por favor refiérase a las eficiencias del compuesto del invento, ejemplo 6 en la tabla 10, ejemplo no. 23 y experimento 12 de la tabla 11; las eficiencias son 95.9% y 96.6%. De este modo, se puede observar que la combinación de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y ácido maleico o anhídrido muestran eficiencias excelentes.

- (iii) De acuerdo con los tres experimentos Nos. 3 a 4 de la tabla 10, el maleato de dibutilo obtenido de fuente comercial con pureza del mismo siendo mayor al 98% y usado como aditivo para la extracción de calcio, mostró eficiencias del 30.0%, 25.2%, con relación molar de aditivo a calcio 1:1 y 1:2, respectivamente, con tiempos de 20 y 1 minuto, respectivamente, a temperatura de 130°C, para cada uno de los dos experimentos. Esto demuestra claramente que incluso con relaciones molares mayores, el maleato de dibutilo no es efectivo.

Sumado a lo anterior, dos experimentos, Nos. 4 y 5 de la tabla 5, el maleato de dibutilo usado como aditivo para la extracción de calcio mostró eficiencias del 22.7% y 23.9%, respectivamente, con relación molar de aditivo a calcio 1:2 y 1:3 respectivamente. Cada uno de estos dos experimentos fueron llevados a cabo por 10 minutos a 130°C. De este modo, se puede observar que el maleato de dibutilo (un derivado del ácido maleico) no es efectivo extrayendo calcio del hidrocarburo base.

La eficiencia en la extracción de calcio es confirmada estimando el valor ácido de la capa orgánica seca. Para alta eficiencia en la extracción de calcio, este valor ácido debe encontrarse tan cerca como sea posible al valor ácido del ácido libre. La eficiencia en la extracción de calcio es posteriormente confirmada por el espectrograma FTIR de la capa orgánica superior y mostrada en las figuras 1 a 10.

Teniendo en cuenta los detalles proporcionados en las previas descripciones, una persona con los conocimientos suficientes deberá notar que el presente invento comprende básicamente los siguientes ítems.

ITEM 1

El método para extraer metales del hidrocarburo base haciendo uso de ésteres de ácidos carboxílicos comprende los siguientes pasos:

a) mezclar un flujo de hidrocarburo tal como petróleo crudo con contenido de metales y sales del mismo tales como calcio y naftenato de calcio con una cantidad de solución acuosa extractora de metal efectiva de un aditivo que no presente fallas que consta de un compuesto químico seleccionado de un grupo consistente de metil o etil o propil o isopropil, mono- y/o di-ésteres de cualquiera de tres ácidos carboxílicos tales como ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico o una combinación apropiada de dichos ésteres, o una combinación apropiada de cualquiera de dichos ésteres con cualquiera de los tres ácidos mencionados, permitiendo así la formación de una fase de hidrocarburo y una fase de agua que contenga los iones metálicos.

b) permitir la formación de dos fases tales como la mencionada fase acuosa y 5 fase de hidrocarburo, en donde la fase acuosa mencionada incluye un complejo ácido – metal soluble en agua, de la sal de calcio de los dichos aditivos;

c) separar o permitir la separación autónoma de las dos fases en el desalador de crudo o haciendo uso de cualquier proceso convencional de separación, como extracción a contracorriente.

d) remover la fase acuosa separada del paso (c), que contiene el complejo ácido-metal.

e) procesar la fase separada de hidrocarburo del paso (c) haciendo uso de técnicas de procesamiento de hidrocarburos;

en donde el tiempo de contacto durante la acción de mezcla del paso (a), entre la solución acuosa de extracción mencionada y el flujo de hidrocarburo, se encuentra en el rango de entre cinco segundos a dos horas;

en donde la temperatura del mencionado desalador de crudo se encuentra en el rango de entre 93°C a 163°C; y

en donde el porcentaje peso de los aditivos de los compuestos químicos mencionados se encuentra en el rango de entre 0.001 a 5 del peso del agua de lavado del desalador.

ÍTEM 2

El método para extraer calcio del hidrocarburo base, como se describió en el paso 1 en donde la inyección de dicho compuesto químico en el agua de lavado del desalador de crudo, es continua.

ÍTEM 3

El método para extraer calcio del hidrocarburo base, como se describió en el ítem 1, en donde la mezcla del paso (a) del ítem 1 es llevada a cabo de manera vigorosa para permitir que el compuesto químico mencionado quela el calcio.

ÍTEM 4

El método para extraer calcio del hidrocarburo base, como se describió en el ítem 1 en donde el dicho compuesto químico es usado en una concentración molar, submolar o molar excedente con respecto a los metales contenidos en el mencionado hidrocarburo base, tales como calcio o sal de calcio como naftenato de calcio.

ÍTEM 5

El método para extraer calcio del hidrocarburo base como se describió en el ítem 1, en donde dichos aditivos son utilizados puros o en solución.

ÍTEM 6

El método para extraer calcio del hidrocarburo base como se describió en el ítem 1, en donde el dicho aditivo se añade a la solución acuosa de extracción del ítem 1. previa mezcla de ésta con el flujo de hidrocarburo mencionado.

ÍTEM 7

Una composición para extraer metales de hidrocarburo base haciendo uso de ésteres de ácidos carboxílicos, comprendiendo una cantidad de solución acuosa extractora, solución de aditivo que no presenta fallas y no se precipita que consiste de un compuesto químico elegido de un grupo que consiste de metil, o etil o propil o isopropil, mono y/o di-ésteres de cualquiera de los tres ácidos tales como ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico, o una combinación apropiada de dichos ésteres, una combinación apropiada de cualquiera de los dichos ésteres con cualquiera de los dichos tres ácidos, permitiendo la formación de una fase de hidrocarburo y una fase acuosa que contenga los iones metálicos, mientras que

reacciona con un flujo de hidrocarburo, tal como petróleo crudo con contenido de sales y metales del mismo, tales como calcio y naftenato de calcio.

ÍTEM 8

Una composición como se describe en el ítem 7, en donde dicha composición es utilizada en una concentración molar molar, submolar o molar excedente EXCESS MOLAR con respecto a los dichos metles y sales de éste, en el mencionado flujo de hidrocarburo.

ÍTEM 9

Una composición como se describió en el ítem 7, en donde el valor ácido de la composición se encuentra entre 0 mg KOH /gm y 400 mg KOH/gm.

ÍTEM 10

Una composición como se describió en el ítem 7, en donde dicha composición es usada pura o en solución y en donde la inyección de la mencionada composición al agua de lavado del desalador, es continua.

Aunque este invento ha sido descrito con referencia a ciertas aplicaciones preferidas, este invento no pretende limitarse a éstas aplicaciones. Es posible realizar alteraciones a estas aplicaciones del invento, sin desviarse del espíritu del mismo. No obstante, el proceso y la composición descritas previamente pretende ser únicamente ilustrativo, y las novedosas características del invento pueden ser incorporadas en otras formas sin desviarse del alcance de la invención.

La relación molar de los aditivos es generalmente 1:1, se menciona entre paréntesis si es utilizado mas de 1 con respecto al calcio en la calculación de la relación molar 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

Tabla No. 10
Condiciones de reacción: 67 – 68 gm aproximadamente de Naftenato de Calcio en tolueno, con una concentración de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 mg de agua DM + diversos ácidos (compuestos aditivos) orgánicos y solubles en agua fueron reaccionados a 130°C durante 20 minutos.

Expto. No.	Producto	Detalles de la fuente y la composición	Peso del producto, gm.	Presencia de 1541 cm ⁻¹ en FTIR	Valor ácido MgKOH/gm	% de eficiencia por AV	Ca. en fase de agua, ppm	% de eficiencia por Ca
1	Maleato dietilo	Merck	0.648	Pico fuerte	130.01	57.5	1303	42.4
2	Maleato dimetilo	Merck	0.542	Pico leve	214.29	94.8	2150	95.6
3	Maleato dibutilo	SD Fine	0.859	Pico fuerte	67.75	30.0	820	36.4
4	Maleato dibutilo	SD Fine	1.718 (1:2)	Pico fuerte	59.14	26.2	330	14.7
5	Formiato metilo	Merck	0.226	Pico fuerte	138.5	61.3	700	31.1
6	Formiato etilo	Merck	0.278	Pico fuerte	125.26	55.4	640	28.5
7	Acetato de etilo	Merck	0.332	Pico fuerte	76.11	33.6	216	9.6
8	Dimetilfumarato	Merck	0.542	Pico pequeño	186.3	82.4	1790	79.7
9	Oxalato dietilo	SD Fine	0.550	Pico leve	204.2	90.35	223	--
10	Ácido fórmico 98%	SD Fine	0.173	Pico fuerte	131.1	58.0	605	26.9
11	Maleato dioctilo	Rachana	1.279	Pico fuerte	41	18.1	340	15.1
12	Maleato de	Rachana	2.558	Pico	33.8	15.0	325	14.5

	dioctilo		(1:2)	fuerte				
13	Ácido acrílico	Comercial	0.27	Pico fuerte	157.3	69.6	1516	67.5
14	Acrilato de metilo	Spectochrome	0.33	Pico fuerte	103.59	45.8	1091	48.6
15	Metacrilato de metilo	Comercial	0.34	Pico fuerte	61.3	24.1	521	23.2
16	Succinato de dimetilo	Lancaster	0.550	Pico fuerte	156.9	69.4	1573	70.0
17	Succinato de dietilo	Lancaster	0.655	Pico fuerte	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
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 moles)	0.519	Pico leve	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	fuerte	63.28	28.0	475	21.1

Oxalato de dioctilo: ppt pesada al momento de la prueba. Debido a la precipitación de la sal de Calcio, no se calculó la eficiencia.

Ejemplo 2* (Utilizado luego de 1 año de almacenamiento)) MA: Anhídrido maleico, MeOH = metanol, IPA = Alcohol isopropílico

Ejemplo 5 (utilizado luego de un año de almacenamiento)**

Tabla 11
Condiciones de reacción: 67 – 68 gm aproximadamente de Naftenato de Calcio en tolueno, con una concentración de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 mg de agua DM + diversos ácidos (compuestos aditivos) orgánicos y solubles en agua fueron reaccionados a 130°C durante 10 minutos.

Expto. No.	Producto	Detalles de la fuente y la composición	Peso del producto, gm.	Presencia de 1557 cm ⁻¹ en FTIR	Valor ácido MgKOH/gm	% de eficiencia por AV	Ca. en fase de agua, ppm	% de eficiencia por Ca
1	Maleato de dietilo	Merck	0.648	Pico fuerte	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 fuerte	68.37	30.3	650	28.9
4	Maleato de dibutilo	SD Fine	1.718 (1:2)	Pico fuerte	51.4	22.7	400	17.8
5	Maleato de dibutilo	SD Fine	2.577 (1:3)	Pico fuerte	54.0	23.9	405	18.0
6	Formiato de etilo	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 leve	210.17	93.0	2185	97.2
10	Ejemplo 3	MA+MeOH (1: 1.25 moles)	0.519	Pico leve	209.89	92.9	2210	98.4

52

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 * (utilizado luego de un año de almacenamiento) MA = Anhídrido maleico, MeOH = metanol, IPA = Alcohol Isopropílico

Ejemplo 5 ** (utilizado luego de un año de almacenamiento)

Tabla 12
Condiciones de reacción: 67 – 68 gm aproximadamente de Naftenato de Calcio en tolueno, con una concentración de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 mg de agua DM + diversos ácidos (compuestos aditivos) orgánicos y solubles en agua fueron reaccionados a 130°C durante 1 minuto.

Expto. No.	Producto	Detalles de la fuente y la composición	Peso del producto, gm.	Presencia de 1557 cm ⁻¹ en FTIR	Valor ácido MgKOH/gm	% de eficiencia por AV	Ca. en fase de agua, ppm	% de eficiencia por Ca
1	Maleato de dimetilo	Merck	0.542	Pico fuerte	127.8	56.5	1350	60.0
2	Maleato de dibutilo	SD Fine	0.859	Pico fuerte	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	Dimetilfumarato	Merck	0.542	Pico fuerte	128.9	57	725	32.3
5	Ejemplo 5**	MA+MeOH (33/67)	1.118	Pico fuerte	145.6	64.4	1585	70.5

Ejemplo 2* (utilizado luego de un año de almacenamiento) MA= Anhídrido maleico, MeOH=metanol, IPA= Alcohol Isopropílico
Ejemplo 5 (utilizado luego de un año de almacenamiento)**

Tabla 13
Condiciones de reacción: 67 – 68 gm aproximadamente de Naftenato de Calcio en tolueno, con una concentración de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 mg de agua DM + diversos ácidos (compuestos aditivos) orgánicos y solubles en agua fueron reaccionados a 115°C durante 15 minutos.

Expto. No.	Producto	Detalles de la fuente y la composición	Peso del producto, gm.	Presencia de 1557 cm ⁻¹ en FTIR	Valor ácido MgKOH/gm	% de eficiencia por AV	Ca. en fase de agua, ppm	% de eficiencia por Ca
1	Ejemplo 2*	MA+MeOH+Agua (33/30/67)	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

Ejemplo 2 * (utilizado luego de un año de almacenamiento) MA = Anhídrido maleico, MeOH= metanol, IPA = Alcohol Isopropílico
Ejemplo 5 ** (utilizado luego de un año de almacenamiento)

SS
SS

Tabla 14
Condiciones de reacción: 67 – 68 gm aproximadamente de Naftenato de Calcio en tolueno, con una concentración de calcio de 2247 ppm en la capa de hidrocarburo + aproximadamente 67 – 68 mg de agua DM + diversos ácidos (compuestos aditivos) orgánicos y solubles en agua fueron reaccionados a 115°C durante 1 minuto.

Expto. No.	Producto	Detalles de la fuente y la composición	Peso del producto, gm.	Presencia de 1557 cm ⁻¹ en FTIR	Valor ácido MgKOH/gm	% de eficiencia por AV	Ca. en fase de agua, ppm	% de eficiencia por Ca
1	Ejemplo 2*	MA+MeOH+Agua (33/30/67)	1.118	Pico fuerte	150.68	66.7	1550	69.0
2	Ejemplo 5**	MA+MeOH(33/67)	1.118	Pico fuerte	106.2	47.0	1379	61.4
3	Ejemplo 5	MA+MeOH(33/67)	1.118	Pico fuerte	148.0	65.5	1572	70.0

Ejemplo 2 * (utilizado luego de un año de almacenamiento) MA = Anhídrido maleico, MeOH= metanol, IPA = Alcohol Isopropílico
Ejemplo 5 ** (utilizado luego de un año de almacenamiento)

56

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

Expto No.	Producto	Detalles del producto	Punto de fusión	Solubilidad a 27°C luego de 6 meses
1	Ejemplo 2	33%Anhídrido maleico + 30%MeOH+Agua 37%	<-35	Solución clara (transparente)
2	Ejemplo 3	33%Anhídrido maleico + 67%MeOH	<-35	Solución clara (transparente)
3	Antes aditivo de arte	33%Anhídrido maleico + 67% Agua	-6	Solidificación total en 5 horas
4	Antes aditivo de arte	33%Ácido oxálico + 67%MeOH	--	1.2% de solidificación 2 días

REIVINDICACIONES:

1. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, método que comprende los pasos de:
 - a) mezclar una corriente de hidrocarburo que contiene metales y sales de los mismos, en donde el metal es calcio y su sal es naftenato de calcio, con una cantidad efectiva para eliminar metal, de una solución de extracción acuosa de un aditivo no precipitante y no contaminante, que contiene un compuesto químico seleccionado de un grupo conformado por:
 - i) un mono-éster de uno cualquiera de los ácidos carboxílicos, seleccionados del grupo conformado por ácido maléico, anhídrido maléico y ácido fumárico, en donde el mono-éster se sustituye por uno de los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, y
 - ii) un di-éster de uno cualquiera de los ácidos carboxílicos seleccionados del grupo conformado por ácido maléico, anhídrido maléico y ácido fumárico, en donde el di-éster se sustituye por uno de los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, o
 - iii) una combinación apropiada de los citados ésteres, y
 - iv) una combinación apropiada de cualquiera de los citados ésteres con cualquiera de los citados ácidos carboxílicos,para formar una fase hidrocarbonada y una fase acuosa que contiene los iones de metal;
 - b) permitir la formación de la citada fase acuosa y la citada fase hidrocarbonada, en donde la citada fase acuosa incluye un complejo ácido agua iónica – metal soluble , de la sal de calcio del citado aditivo;
 - c) separar o permitir separar por sí mismas las citadas dos fases en un desalinizadora de crudo, o usando cualquiera de los procesos convencionales de separación;

d) eliminar la fase acuosa separada del paso (c), que contiene el citado complejo metal - ácido;

e) procesar la fase hidrocarbonada separada del paso (c) mediante la técnica de procesamiento de hidrocarburos corriente abajo;

en donde, el tiempo de contacto entre la citada solución – extracción acuosa y la citada corriente de hidrocarburo durante la acción de mezclar del paso (a) está en el rango de dos segundos a seis horas;

en donde la temperatura en la citada desalinizadora está en el rango de 93°C a 163°C; y

en donde, el porcentaje en peso de la dosificación del citado compuesto químico varía de 0.001 a 5 del peso del agua de lavado de la citada desalinizadora.

2. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en la reivindicación 1, en donde la inyección del citado compuesto químico al agua de lavado de la citada desalinizadora es continua.
3. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el citado mezclar del paso (a) de la reivindicación 1 se lleva a cabo vigorosamente para permitir al citado compuesto químico quelar el calcio.
4. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el citado compuesto químico se usa en una de las concentraciones seleccionadas de concentración molar, concentración submolar y exceso de concentración molar, con respecto al citado metal o la citada sal del mismo, en la citada materia prima de hidrocarburo.

5. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los citados aditivos se usan puros o en solución.
6. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el citado aditivo se añade a la citada solución – extracción acuosa de la reivindicación 1, antes de mezclar la misma con la citada corriente de hidrocarburo.
7. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, en donde la citada corriente de hidrocarburo es petróleo crudo.
8. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en la reivindicación 1, en donde el citado proceso convencional de separación es por extracción a contracorriente.
9. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en la reivindicación 1, en donde el citado tiempo de contacto entre la citada solución – extracción acuosa y la citada corriente de hidrocarburo durante la acción de mezclar del paso (a) está en el rango de cinco segundos a dos horas.
10. Una composición que comprende una solución de extracción acuosa de aditivo no precipitante y no contaminante **CARACTERIZADO PORQUE** comprende una combinación seleccionada del grupo conformado por:
 - i) Una combinación de mono ésteres de uno cualquiera de ácidos carboxílicos, seleccionados del grupo conformado por ácido maléico,

anhídrido maléico y ácido fumárico, en donde el mono-éster es sustituido por uno del grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo, y

- ii) Una combinación de diésteres de uno cualquiera de ácidos carboxílicos seleccionados del grupo conformado por ácido maléico, anhídrido maléico y ácido fumárico, en donde el diéster es sustituido por uno de los grupos metilo, etilo, propilo o isopropilo,
- iii) una combinación de cualquiera de los citados ésteres con cualquiera de los citados ácidos carboxílicos.

11. La composición de la reivindicación 10, en donde dicha combinación es seleccionada de un grupo que consiste de:

i) Combinación de maleato de monometilo, maleato de dimetilo;

ii) Combinación de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maléico;

iii) Combinación de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y anhídrido;

iv) Combinación de maleato de monoetilo, maleato de dietilo;

v) Combinación de maleato de monoetilo, maleato de dietilo, y ácido maléico;

vi) Combinación de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y anhídrido maléico;

vii) Combinación de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo;

viii) Combinación de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo, y ácido maléico;

ix) Combinación de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo y anhídrido maléico;

x) Combinación de fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo;

xi) Combinación de fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, y ácido fumárico;

xii) Combinación de fumarato de monoetilo, fumarato de dietilo;

xiii) Combinación de fumarato de monoetilo, fumarato de dietilo, y ácido fumárico;

xiv) Combinación de fumarato de monoisopropilo y fumarato de diisopropilo;

xv) Combinación de fumarato de monoisopropilo y fumarato de diisopropilo, y ácido fumárico.

12. La composición de la reivindicación 10, en donde dicha combinación es seleccionada de un grupo que comprende:

i) Combinación de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y ácido maléico;

ii) Combinación de maleato de monometilo, maleato de dimetilo y anhídrido;

iii) Combinación de maleato de monoetilo, maleato de dietilo, y ácido maléico;

iv) Combinación de maleato de monoetilo, maleato de dietilo y anhídrido maléico;

v) Combinación de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo, y ácido maléico;

vi) Combinación de maleato de monoisopropilo y maleato de diisopropilo y anhídrido maléico;

vii) Combinación de fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, y ácido fumárico;

viii) Combinación de fumarato de monoetilo, fumarato de dietilo, y ácido fumárico;

ix) Combinación de fumarato de monoisopropilo y fumarato de diisopropilo, y ácido fumárico.

13. Método para la eliminación de metales provenientes de una materia prima de hidrocarburo usando ésteres de ácidos carboxílicos o una combinación de los mismos, como se reclama en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9, en donde el valor ácido de la composición mezclada con la corriente de hidrocarburo en el paso a) de la reivindicación 1, es entre 0 mg KOH/gm a 400 mg KOH/gm.



63

Australian Government

IP Australia

Discovery House, Phillip ACT 2606
PO Box 200, Woden ACT 2606
Australia
Phone: 1300 651 010
International Callers: +61-2 6283 2999
Facsimile: +61-2 6283 7999
Email: assist@ipaustralia.gov.au
Website: www.ipaustralia.gov.au

26 November 2012

Griffith Hack
Level 10
161 Collins Street
Melbourne VIC 3000
Australia

RE: Patent Application number **2009222921**
in the name(s) of **Dorf Ketel Chemicals (I) Private Limited.**

Your Ref: **RS/LJW:SM:P84611.AU**

Dear Sir/Madam

Notice of Acceptance

I am pleased to advise that there are no objections to the application. The Examiner has incorporated into the complete specification amendments made under PCT Article 34 and/or Section 104 based on the following:

PCT: - Not Applicable
S104 amendments up to and including item number: - 14

The application and complete specification were accepted on 12 November 2012 and a notice of the acceptance will appear in the Supplement to the Australian Official Journal of Patents on 6 December 2012.

For applications filed after 31 August 2002 or that entered National Phase after 31 August 2002, a fee for acceptance of an application applies. This fee includes a component determined by the number of claims in excess of 20. If the acceptance fee applies and has not been paid, an Invitation to Pay (ITP) will issue. If the amount is paid by the due date, your patent will be sealed as soon as practicable after the 3 month period for opposition has expired. The total number of claims at acceptance has been reported as: 20

If you need any further information please contact 1300 65 1010. Alternatively, you may contact us by email at assist@ipaustralia.gov.au.

Yours faithfully

Electronic Records Administration

Bibliographic Details at Acceptance

PAMS Details for Patent Application No. 2009222921

Your Reference: RS/LJW:SM:P84611.AU

Acceptance Date: 12 November 2012

Acceptance to be Advertised: 6 December 2012

Complete Filing Date: 23 January 2009

OPI Date: 17 September 2009

National Phase Entry Date: 12 July 2010

Applicant Name: Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited

Address: Dorf Ketal Tower D'Monte Street Orlem, Malad (w)
Mumbai 400 064 Maharashtra
India

Inventor Name(s): Subramaniyam, Mahesh

Title: Method of removing metals from hydrocarbon feedstock
using esters of carboxylic acids

Agent Name: Griffith Hack

Address for Correspondence: Level 10
161 Collins Street
Melbourne VIC 3000
Australia

Address for Legal Service: Level 10
161 Collins Street
Melbourne VIC 3000
Australia

Prior Art Documents:
US 5 080 779 A
WO 2008/007847 A
US 5 961 941 A
US 4 853 109 A
WO 2007/086661 A
US 6 713 649 B1

Priority Details:	Application Number	Country
Date 24 January 2008	166/MUM/2008	India

Int. Cl.

C07C 69/60 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C10G 17/04 (2006.01)

C10G 21/16 (2006.01)

C10G 29/22 (2006.01)

Continuation Fee Due Date: 23 January 2013



Australian Government

IP Australia

LETTERS PATENT

STANDARD PATENT

2009222921

I, Celia Poole, the Commissioner of Patents, grant a Standard Patent with the following particulars:

Name and Address of Patentee(s):

Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited
Dorf Ketal Tower D'Monte Street Orlem, Malad (w), Mumbai 400 064, Maharashtra, India

Name of Actual Inventor(s):

Subramaniyam, Mahesh.

Title of Invention:

Method of removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids

Term of Letters Patent:

Twenty years from 23 January 2009

Priority Details :

Number

166/MUM/2008

Date

24 January 2008

Filed with

IN



Dated this 25th day of March 2013

Celia Poole
Commissioner of Patents

PATENTS ACT 1990

(12) STANDARD PATENT
(19) AUSTRALIAN PATENT OFFICE

(11) Application No. AU 2009222921 B2

(54) Title
Method of removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids

(51) International Patent Classification(s)
C07C 69/60 (2006.01) **C10G 21/16** (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) **C10G 29/22** (2006.01)
C10G 17/04 (2006.01)

(21) Application No: **2009222921** (22) Date of Filing: **2009.01.23**

(87) WIPO No: **WO09/113095**

(30) Priority Data

(31) Number	(32) Date	(33) Country
166/MUM/2008	2008.01.24	IN

(43) Publication Date: **2009.09.17**

(44) Accepted Journal Date: **2012.12.06**

(71) Applicant(s)
Dorf Ketel Chemicals (I) Private Limited

(72) Inventor(s)
Subramaniam, Mahesh

(74) Agent / Attorney
Griffith Hack, Level 10 161 Collins Street, Melbourne, VIC, 3000

(56) Related Art
US 5 080 779 A
WO 2008/007847 A
US 5 961 941 A
US 4 853 109 A
WO 2007/086661 A
US 6 713 649 B1

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 September 2009 (17.09.2009)

(10) International Publication Number
WO 2009/113095 A3

- (51) International Patent Classification:
C07C 69/60 (2006.01) C10G 29/22 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) C10G 17/04 (2006.01)
C10G 21/16 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/IN2009/000062
- (22) International Filing Date:
23 January 2009 (23.01.2009)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
166/MUM/2008 24 January 2008 (24.01.2008) IN
- (71) Applicant (for all designated States except US): **DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED**; Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (w), Mumbai 400 064 Maharashtra (IN).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): **MAHASH, Subramaniyam** [IN/IN]; Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited, Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (w), Mumbai 400 064 Maharashtra (IN).
- (74) Agent: **TASE, Vijay, Sharatchandra**; Peer Technical Services Pvt. Ltd., 107, Marol Co - op Industrial Estate, Sag Bag lane, Off Andheri Kurla Road, Andheri (E), Mumbai 400 059 Maharashtra (IN).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,

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

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

Declarations under Rule 4.17:

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

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(88) Date of publication of the international search report:
26 November 2009



WO 2009/113095 A3

(54) Title: METHOD OF REMOVING METALS FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK USING ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

(57) Abstract: Method of removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids, and additives for the same, are provided, wherein hydrocarbon stream such as crude oil containing metals and slats thereof, such as calcium and calcium naphthenate, is mixed with an effective metal - removing - amount of an aqueous extraction - solution of non - precipitating and non - fouling additive comprising a chemical compound selected from a group consisting of methyl or ethyl or propyl or isopropyl mono - and / or di-esters of any of three carboxylic acids, such as, maleic acid, maleic anhydride, or fumaric acid or an appropriate combination of said esters, or an appropriate combination of any of said esters with any of said three acids, enabling formation of a hydrocarbonous phase and an aqueous phase containing the metal ions; and separating aqueous phase.



US008440072B2

(12) **United States Patent**
Subramaniyam

(10) **Patent No.:** **US 8,440,072 B2**
(45) **Date of Patent:** **May 14, 2013**

(54) **METHOD OF REMOVING METALS FROM
HYDROCARBON FEEDSTOCK USING
ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS**

(75) **Inventor:** **Mahesh Subramaniyam, Maharashtra
(IN)**

(73) **Assignee:** **Dorf Ketal Chemicals (I) Private
Limited, Mumbai (IN)**

(*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 855 days.

(21) **Appl. No.:** **12/509,073**

(22) **Filed:** **Jul. 24, 2009**

(65) **Prior Publication Data**
US 2009/0283449 A1 Nov. 19, 2009

Related U.S. Application Data

(63) Continuation of application No. PCT/IN2009/000062,
filed on Jan. 23, 2009.

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jan. 24, 2008 (IN) 166/MUM/2008

(51) **Int. Cl.**
C10G 17/02 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.**
USPC 208/251 R; 208/45; 208/87; 208/90;
208/252; 208/311; 560/1; 560/8; 560/204

(58) **Field of Classification Search** 208/45,
208/87, 90, 252, 311, 251 R; 506/1, 8, 190-204
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,629,807 A * 12/1986 Knifton 560/204
4,853,109 A 8/1989 Reynolds
5,078,858 A 1/1992 Hart et al.
5,080,779 A 1/1992 Awbrey et al.

(Continued)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

WO 2005085392 A1 9/2005
WO 2007086661 A1 8/2007

(Continued)

OTHER PUBLICATIONS

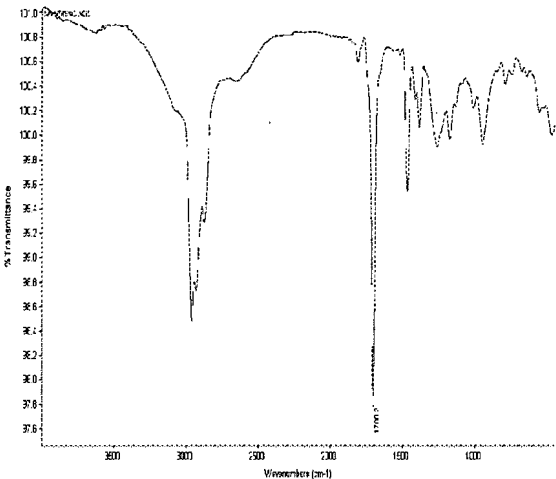
Foreign communication from a related counterpart application—
International Search Report, PCT/IN2009/000062, Oct. 5, 2009, 4
pages.

Primary Examiner — Brian McCaig
(74) *Attorney, Agent, or Firm* — Conley Rose, P.C.; Rodney
B. Carroll

(57) **ABSTRACT**

Method of removing metals from hydrocarbon feedstock
using esters of carboxylic acids, and additives for the same,
are provided, wherein hydrocarbon stream including crude
oil containing metals and salts thereof, wherein metal is cal-
cium and its salt is calcium naphthenate, is mixed with an
effective metal-removing-amount of an aqueous extraction-
solution of non-precipitating and non-fouling additive com-
prising a chemical compound selected from a group consist-
ing of methyl or ethyl or propyl or isopropyl mono- and/or
di-esters of any one of the carboxylic acids selected from the
groups consisting of maleic acid, maleic anhydride, and
fumaric acid, or an appropriate combination of said esters, or
an appropriate combination of any of said esters with any of
said carboxylic acids to form a hydrocarbonous phase and an
aqueous phase containing the metal ions; and separating
aqueous phase.

18 Claims, 10 Drawing Sheets



20

US 8,440,072 B2

Page 2

U.S. PATENT DOCUMENTS

6,274,542	B1 *	8/2001	Carr et al.	510/376
6,713,649	B1	3/2004	Hladiy et al.	
7,399,403	B2	7/2008	Garcia, III et al.	
2004/0199026	A1 *	10/2004	Sutton et al.	568/671
2005/0241997	A1	11/2005	Kremer et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

WO	2008007847	A1	1/2008
WO	2008062433	A2	5/2008
WO	2009113095	A2	9/2009
WO	2009113095	A3	9/2009

* cited by examiner



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
13/804,288	03/14/2013	Mahesh Subramaniam	2123-02001	4048

30652 7590 07/09/2013
CONLEY ROSE, P.C.
5601 GRANITE PARKWAY, SUITE 500
PLANO, TX 75024

DOCKETED

7/15/13

10/9/13 OA
Response One

EXAMINER

MCCAIG, BRIAN A

ART UNIT	PAPER NUMBER
----------	--------------

1774

MAIL DATE	DELIVERY MODE
-----------	---------------

07/09/2013

PAPER

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

72

Office Action Summary	Application No. 13/804,288	Applicant(s) SUBRAMANIYAM, MAHESH	
	Examiner BRIAN MCCAIG	Art Unit 1774	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTH(S) OR THIRTY (30) DAYS, WHICHEVER IS LONGER, FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1) ☒ Responsive to communication(s) filed on 14 March 2013.
☐ A declaration(s)/affidavit(s) under 37 CFR 1.130(b) was/were filed on _____.

2a) ☐ This action is FINAL. 2b) ☒ This action is non-final.

3) ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4) ☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

5) ☒ Claim(s) 1-7 is/are pending in the application.
5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☒ Claim(s) 1-7 is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the Patent Prosecution Highway program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.

Application Papers

10) ☒ The specification is objected to by the Examiner.

11) ☒ The drawing(s) filed on 14 March 2013 is/are: a) ☒ accepted or b) ☐ objected to by the Examiner.
Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).
Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12) ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a) ☒ All b) ☐ Some * c) ☐ None of the:

1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2. ☒ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. 12/509073.

3. ☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☒ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☒ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08)
Paper No(s)/Mail Date _____

3) ☐ Interview Summary (PTO-413)
Paper No(s)/Mail Date _____

4) ☐ Other: _____

23

Application/Control Number: 13/804,288

Page 2

Art Unit: 1774

DETAILED ACTION

1. This Office action is based on the 13/804288 application filed March 14, 2013, which is a continuation of U.S. Patent Application Serial No. 12/509073, now U.S. Patent No. 8440072, filed July 24, 2009.
2. Claims 1-7 are pending and have been fully considered.

Specification

3. The disclosure is objected to because of the following informalities: The first paragraph of the specification should update the status of the parent application.

Appropriate correction is required.

Claim Rejections - 35 USC § 112

4. The following is a quotation of the fourth paragraph of 35 U.S.C. 112:

Subject to the fifth paragraph of 35 U.S.C. 112, a claim in dependent form shall contain a reference to a claim previously set forth and then specify a further limitation of the subject matter claimed. A claim in dependent form shall be construed to incorporate by reference all the limitations of the claim to which it refers.

5. Claims 2-5 and 7 are rejected under 35 U.S.C. 112, 4th paragraph, as being of improper dependent form for failing to further limit the subject matter of the claim upon which it depends, or for failing to include all the limitations of the claim upon which it depends. The limitations in the aforementioned claims merely recite functional limitations. The applicant is reminded that a claim term is functional when it recites a feature "by what it does rather than by what it is" (e.g., as evidenced by its specific structure or specific ingredients). However, while features of an apparatus may be recited either structurally or functionally, claims directed to an apparatus must be distinguished from the prior art in terms of structure rather than function [*In re Schreiber*, 128 F.3d 1473, 1477-78, 44 USPQ2d 1429, 1431-32]. The limitations recited in the aforementioned claims do not appear to include any additional structure to the composition recited in claim 1. Applicant may cancel the claim(s), amend the claim(s) to place the claim(s) in proper

Art Unit: 1774

dependent form, rewrite the claim(s) in independent form, or present a sufficient showing that the dependent claim(s) complies with the statutory requirements.

Claim Rejections - 35 USC § 102

6. The following is a quotation of the appropriate paragraphs of pre-AIA 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

A person shall be entitled to a patent unless –
(b) the invention was patented or described in a printed publication in this or a foreign country or in public use or on sale in this country, more than one year prior to the date of application for patent in the United States.

7. **Claims 1-5 and 7 are rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 102(b) as being anticipated by Kippax et al (US 4795824).**

8. Kippax et al discloses a dialkyl maleate composition and a process for its preparation by reaction of maleic anhydride with an alkyl alcohol such as methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, and iso-butanol. An especially preferred composition is diethyl maleate, which corresponds to a diester of maleic anhydride as recited in the instant application. With respect to claim 1, it appears the claim as recited consists of an additive comprising at least one of i), ii), or iii). The "wherein..." clause recites functional limitations, which the dialkyl maleate of Kippax et al is capable of meeting since it is the same or similar to the compounds of the instant application [see compositions 1-3 in Table bridging paragraphs 0058-0059 in the instant specification & compositions 1 & 2 in Table 9 which specifically recites diethyl maleate].

Claim Rejections - 35 USC § 102

9. The following is a quotation of pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

(a) A patent may not be obtained though the invention is not identically disclosed or described as set forth in section 102 of this title, if the differences between the subject matter sought to be patented and the prior art are such that the subject matter as a whole would have been obvious at the time the invention was made to a person having ordinary skill in the art to which said subject matter pertains. Patentability shall not be negated by the manner in which the invention was made.

25

Application/Control Number: 13/804,288

Page 4

Art Unit: 1774

10. **Claim 6 is rejected under pre-AIA 35 U.S.C. 102(b) as anticipated by or, in the alternative, under pre-AIA 35 U.S.C. 103(a) as obvious over Kippax et al (US 4795824).**

11. Kippax et al does not appear to explicitly disclose the acid values of the dialkyl maleates taught therein. However, since the products of the reference are the same as those of the instant application, the acid values of the products must be the same. Alternatively, it is well-known in the art that the acid values many dialkyl maleates is between 0 to 400 mg KOH/gm, such as diethyl maleate, which has an acid value of about 1 mg KOH/gm.

Conclusion

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to BRIAN MCCAIG whose telephone number is (571)270-5548. The examiner can normally be reached on M-F 8-430.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Walter Griffin can be reached on (571) 272-1447. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see <http://pair-direct.uspto.gov>. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/BRIAN MCCAIG/
Primary Examiner, Art Unit 1774
7/5/2013

Notice of References Cited	Application/Control No. 13/804,288	Applicant(s)/Patent Under Reexamination SUBRAMANIYAM, MAHESH	
	Examiner BRIAN MCCAIG	Art Unit 1774	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	Classification
*	A	US-4,795,824	01-1989	Kippax et al.	560/204
	B	US-			
	C	US-			
	D	US-			
	E	US-			
	F	US-			
	G	US-			
	H	US-			
	I	US-			
	J	US-			
	K	US-			
	L	US-			
	M	US-			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	Classification
	N					
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a)).
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Doc code: IDS

Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

PTO/SB/08a (01-10)

Approved for use through 07/31/2012, OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

**INFORMATION DISCLOSURE
STATEMENT BY APPLICANT**
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	13804288
Filing Date	2013-03-14
First Named Inventor	Mahesh Subramaniyam
Art Unit	1774
Examiner Name	Brian A. McCaig
Attorney Docket Number	2123-02001

U.S. PATENTS						Remove
Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code ¹	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
/B.M./	1	4853109		1989-08-01	Reynolds	
	2	5078858		1992-01-07	Hart, et al.	
	3	5080779		1992-01-14	Awbrey, et al.	
	4	6713649	B1	2004-03-30	Hladiy, et al.	
	5	7399403	B2	2008-07-15	Garcia, III, et al.	
	6	7799213	B2	2010-09-21	Kremer, et al.	
	7	4629807		1986-12-16	Knifton	
↓	8	6274542	B1	2001-08-14	Carr, et al.	

28

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number		13804288	
	Filing Date		2013-03-14	
	First Named Inventor	Mahesh Subramaniyam		
	Art Unit	1774		
	Examiner Name	Brian A. McCaig		
Attorney Docket Number		2123-02001		

/B.M./	9	6936727	B2	2005-08-30	Sutton, et al.			
If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add								
U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS						Remove		
Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code ¹	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear		
/B.M./	1	20090283449	A1	2009-11-19	Subramaniyam			
If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add								
FOREIGN PATENT DOCUMENTS						Remove		
Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number ³	Country Code ²	Kind Code ⁴	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages, Columns, Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T ⁵
/B.M./	1	2005085392	WO	A1	2005-09-15	Rhodia Consumer Specialties Limited		☐
↓	2	2007086661	WO	A1	2007-08-02	SK Corporation		☐
	3	2008007847	WO	A1	2008-01-17	SK Energy Co., Ltd.		☐
	4	2008062433	WO	A2	2008-05-29	Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited		☐
	5	2009113095	WO	A2	2009-09-17	Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited		☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number		13804288	
	Filing Date		2013-03-14	
	First Named Inventor	Mahesh Subramaniyam		
	Art Unit	1774		
	Examiner Name	Brian A. McCaig		
Attorney Docket Number		2123-02001		

/B.M./	6	2009113095	WO	A3	2009-09-17	Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited	☐
If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add							
NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS							Remove
Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.					T5
/B.M./	1	Foreign communication from a related counterpart application - International Search Report and Written Opinion, PCT/IN2009/000062 dated October 5, 2009, 12 pages.					☐
	2	Office Action dated June 8, 2012, 10 pages, Application Serial No. 12/509,073 filed July 24, 2009.					☐
	3	Office Action (Final) dated November 13, 2012, 9 pages, Application Serial No. 12/509,073 filed July 24, 2009.					☐
	4	Examiner-Initiated Interview Summary dated November 13, 2012, 2 pages, Application Serial No. 12/509,073 filed July 24, 2009.					☐
	5	Notice of Allowance dated March 19, 2013, 6 pages, Application Serial No. 12/509,073 filed July 24, 2009.					☐
	6	Foreign communication from a related counterpart application - International Preliminary Report on Patentability, PCT/IN2009/000062 dated July 27, 2010, 9 pages.					☐
If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add							
EXAMINER SIGNATURE							
Examiner Signature		/Brian Mccaig/			Date Considered	07/05/2013	
*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.							

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number		13804288
	Filing Date		2013-03-14
	First Named Inventor	Mahesh Subramaniyam	
	Art Unit	1774	
	Examiner Name	Brian A. McCaig	
	Attorney Docket Number	2123-02001	

¹ See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. ² Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). ³ For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. ⁴ Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. ⁵ Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

**INFORMATION DISCLOSURE
STATEMENT BY APPLICANT**
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	13804288
Filing Date	2013-03-14
First Named Inventor	Mahesh Subramaniam
Art Unit	1774
Examiner Name	Brian A. McCaig
Attorney Docket Number	2123-02001

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

- ☐ See attached certification statement.
- ☐ The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.
- ☒ A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Rodney B. Carroll/	Date (YYYY-MM-DD)	2013-04-29
Name/Print	Rodney B. Carroll	Registration Number	39624

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

AMENDMENTS TO THE CLAIMS

Listing of Claims:

1. A composition for removing metals from hydrocarbon feedstock comprising a combination selected from a group consisting of:
 - i) combination of methyl or ethyl or propyl or isopropyl mono-esters of any one of the carboxylic acids selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride, and fumaric acid;
 - ii) combination of methyl or ethyl or propyl or isopropyl di-esters of any one of the carboxylic acids selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride, and fumaric acid; and
 - iii) combination of any of said esters with any of said carboxylic acids,wherein said combination is non-precipitating and non-fouling additive, and said combination is taken in *an effective metal removing amount*, and wherein the additive forms a hydrocarbonous phase and an aqueous phase containing metal ions when reacted with a hydrocarbon stream containing metals and salts thereof, wherein said metal includes calcium and its salt includes calcium naphthenate.
2. The composition as claimed in claim 1, wherein said composition is taken in one of the concentrations selected from molar concentration, sub-molar concentration, and excess-molar concentration with respect to said metal or said salt thereof, in said hydrocarbon feedstock.
3. The composition as claimed in claim 2, wherein said composition is taken in neat form or an aqueous extraction-solution form or hydrocarbon solution form of said additive.
4. The composition as claimed in claim 1, wherein the acid value of said composition is between 0 mg KOH/ gm to 400 mg KOH/gm.
5. The composition as claimed in claim 1, wherein said hydrocarbon stream is crude oil.



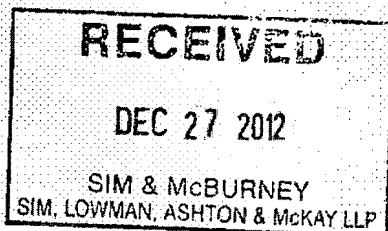
Office de la propriété
intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada
www.opic.gc.ca

Canadian
Intellectual Property
Office

An Agency of
Industry Canada
www.cipo.gc.ca

SIM & MCBURNEY
6th Floor
330 University Avenue
TORONTO Ontario
M5G 1R7



December 18, 2012

Application No. : **2,712,231**
Owner : DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED
Title : **METHOD OF REMOVING METALS FROM HYDROCARBON
FEEDSTOCK USING ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS**
Classification : C10G 21/16 (2006.01)
Your File No. : **12912-8 KAM**
Examiner : Mary Fawcett Pearce - G2

YOU ARE HEREBY NOTIFIED OF A REQUISITION BY THE EXAMINER IN ACCORDANCE WITH SUBSECTION 30(2) OF THE *PATENT RULES*. IN ORDER TO AVOID ABANDONMENT UNDER PARAGRAPH 73(1)(a) OF THE *PATENT ACT*, A WRITTEN REPLY MUST BE RECEIVED WITHIN THE 6 MONTH PERIOD AFTER THE ABOVE DATE.

This application has been examined taking into account the applicant's correspondence received in this office on September 6, 2012.

The number of claims in this application is 13.

The examiner has identified the following defects in the application:

Claims 1 and 3 are indefinite and do not comply with subsection 27(4) of the *Patent Act*. Claims 1 (page 44, lines 32-33) and 3 define that the chemical compound is mixed with the desalter wash water. This causes a lack of clarity because, from the previous wording of claim 1, it does not appear that the chemical compound is mixed with the desalter wash water. Claim 1 previously defines that the chemical compound is mixed directly with the hydrocarbon stream in step a), prior to desalting in step c).

In view of the foregoing defects, the applicant is requisitioned, under subsection 30(2) of the *Patent Rules*, to amend the application in order to comply with the *Patent Act* and the *Patent Rules* or to provide arguments as to why the application does comply.

Canada

OPIC  CIPO

2,712,231

- 2 -

Under section 34 of the *Patent Rules*, any amendment made in response to this requisition must be accompanied by a statement explaining the nature thereof, and how it corrects each of the above identified defects.

Mary Fawcett Pearce - G2
Patent Examiner
819-997-2484

As per CIPO Client Service Standards, a response to a telephone enquiry or voice mail should be provided by the end of the next business day. In the event that attempts to reach the examiner are unsuccessful, the examiner's Section Head, André Martin, can be reached at 819-953-6441.

2712231B.MEF

IN THE CANADIAN PATENT OFFICE

PCT National Phase

In re patent application

Serial No.: 2,712,231

Filed: January 23, 2009

Applicant: DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED

Title: **METHOD OF REMOVING METALS FROM
HYDROCARBON FEEDSTOCK USING ESTERS OF
CARBOXYLIC ACIDS**

Class.: C10G 21/16 (2006.01)

Examiner: Mary Fawcett Pearce

Our Ref.: 12912-8 ELL

June 17, 2013

RESPONSE TO OFFICE ACTION

The Commissioner of Patents
Canadian Intellectual Property Office
Place du Portage I
50 Victoria Street, Room C-114
Gatineau, Quebec
Canada K1A 0C9

Dear Commissioner:

In response to the Office Action dated December 18, 2012, please
amend this application as follows:

IN THE DESCRIPTION:

Please cancel page 8b presently on file and substitute therefor pages
8b and 8c submitted herewith.

IN THE CLAIMS:

Please cancel the claims presently on file and substitute therefor
claims 1 to 14 submitted herewith.

REMARKS:

The above-identified pages of the description have been amended to replace statements of invention with statements of invention corresponding to the independent claims submitted herewith.

Claims 1, 3, 8, 10, 11, and 13 have been amended as described below and in the interest of clarity. New claim 14 has been included to more fully claim the invention disclosed in the specification as filed.

The Examiner has objected to claims 1 and 3 for being indefinite, on the grounds that claims 1 (page 44, lines 32-33) and 3 define that the chemical compound is mixed with the desalter wash water. We disagree with the Examiner and submit that claim 1 on page 44, lines 32-33 does not recite that the chemical compound is mixed with the desalter wash water but, rather, defines the weight percentage of the dosage of the chemical compound with reference to desalter wash water. However, solely in the interest of expediting allowance of this application, claim 3 has been amended to recite "wherein mixing of said chemical compound in said hydrocarbon stream is continuous." Claim 10 has been amended in a similar manner for consistency with claim 3. Accordingly, we request that the objection be withdrawn.

Additionally, new claim 14 has been added and is directed to "The method as claimed in any one of claims 1 to 7, 12, and 13, wherein said additive is added to the desalter wash water prior to blending with said hydrocarbon stream." As is explained in the present description, the additive may be added to the aqueous extraction solution prior to mixing with the hydrocarbon stream (see, e.g. claim 7) and, prior to mixing or blending with the hydrocarbon stream, the additive may be added to the desalter wash water (see, for example, page 11, lines 21-23 of the present description).

The claims have also been amended in the interest of clarity, for example by deleting the expression "permitting formation of said aqueous phase and said hydrocarbonous phase" from step b) of claim 1 as this is repeat of the last two lines of step a) of claim 1; by replacing the expression

"aqueous extraction solution" with "additive" in part b) of claim 1; and by deleting the expression "conventional process of" from claim 13.

It is respectfully submitted that this application is in condition for allowance, and such allowance is respectfully requested.

Respectfully submitted,
SIM & McBURNEY

Agents of Record

Erica L. Lowthers, Ph.D.
ELL/ssm
Enclosures
Toronto, Ontario
Telephone (416) 849-8405

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of removing metals from a hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids, the method comprising steps of:
 - 5 a) mixing a hydrocarbon stream containing a metal and a salt thereof, wherein the metal is calcium and the salt is calcium naphthenate, with an effective metal-removing amount of a non-precipitating and non-fouling additive comprising a chemical compound selected from a group consisting of:
 - 10 i) a methyl, ethyl, propyl, or isopropyl mono-ester of a carboxylic acid selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride, and fumaric acid;
 - ii) a methyl, ethyl, propyl, or isopropyl di-ester of a carboxylic acid selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride and fumaric acid;
 - 15 iii) a combination of said esters; and
 - iv) a combination of any of said esters with any of said carboxylic acids, to form a hydrocarbonous phase and an aqueous phase containing metal ions;
 - 20 b) wherein said aqueous phase includes an ionic water-soluble metal-acid complex of a calcium salt of said additive;
 - c) separating or permitting to separate by themselves said two phases in a crude desalter;
 - d) removing the separated aqueous phase of step c), containing said metal-acid complex;
 - 25 e) processing the separated hydrocarbonous phase of step c) by a downstream hydrocarbon processing technique;

wherein a contact time between said additive and said hydrocarbon stream during the mixing action of step a) is in a range of from two seconds to six hours;

wherein a temperature in said desalter is in a range of from 93°C to 163°C; and

30 wherein a weight percentage of a dosage of said chemical compound ranges from 0.001 to 5 of weight of desalter wash water.
2. The method as claimed in claim 1, wherein the contact time is in the range of from

35 five seconds to two hours

3. The method as claimed in claim 1 or 2, wherein mixing of said chemical compound in said hydrocarbon stream is continuous.
4. The method as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein said mixing of step (a)
5 is carried out for enabling said chemical compound to chelate the calcium.
5. The method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein said chemical compound is used in one of the concentrations selected from molar, sub-molar and excess-molar concentration with respect to said metal or said salt thereof, in said
10 hydrocarbon feedstock.
6. The method as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein said additive is mixed with said hydrocarbon stream in neat form, aqueous solution form, or in solution form with a hydrocarbon.
15
7. The method as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein said additive is added to said aqueous extraction solution prior to mixing with said hydrocarbon stream.
8. A composition for removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of
20 carboxylic acids, comprising an effective metal-removing amount of a non-precipitating and non-fouling additive comprising a chemical compound selected from a group consisting of:
 - i) a methyl, ethyl, propyl, or isopropyl mono-ester of a carboxylic acids selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride, and
25 fumaric acid;
 - ii) a methyl, ethyl, propyl, or isopropyl di-ester of a carboxylic acid selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride and fumaric acid;
 - iii) a combination of said esters; and
 - iv) a combination of any of said esters with any of said carboxylic acids,
30 to form a hydrocarbonous phase and an aqueous phase containing metal ions, while reacting with a hydrocarbon stream containing a metal and a salt thereof, wherein said metal is calcium and said salt is calcium naphthenate.
9. The composition as claimed in claim 8, wherein said composition is used in one of
35 the concentrations selected from molar concentration, sub-molar concentration, and

excess-molar concentration with respect to said metal and salt thereof, in said hydrocarbon feedstock.

- 5 10. The composition as claimed in claim 8 or 9, wherein said composition is mixed with said hydrocarbon stream in neat form, aqueous solution form, or in solution form with a hydrocarbon and wherein mixing of said composition in said hydrocarbon stream is continuous.
- 10 11. The composition as claimed in any one of claims 8 to 10, wherein an acid value of the composition is between 0 mg KOH/gm and 400 mg KOH/gm.
12. The method as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein said hydrocarbon stream is crude oil.
- 15 13. The method as claimed in claim 1, wherein said separation is by countercurrent extraction.
- 20 14. The method as claimed in any one of claims 1 to 7, 12, and 13, wherein said additive is added to the desalter wash water prior to mixing with said hydrocarbon stream.