



CSA847990

RG

Industria y
SUPERINTE

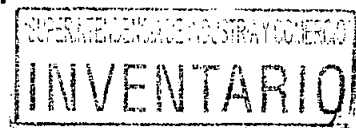
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-104130-00000-0000

Fecha: 2010-08-24 16:17:52 Dep. 2020 DIR: NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378-FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 134

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

10-104130

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

METODO PARA LA EXTRACCION DE METALES DE HIDROCARBURO

BASE HACIENDO USO DE ESTERES DE ACIDOS CARBOXILICOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

DORF KETAL CHEMICALS INDIA PRIVATE LIMITED

DOMICILIO

MUMBAI, MAHARASHTRA, INDIA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-104130- -00000-0000

Fecha: 2010-08-24 16:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 134

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: DORF KETAL CHEMICALS INDIA PRIVATE LIMITED Sociedad constituida y existente bajo las leyes de India. Dirección: Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (w), Mumbai 400 064, Maharashtra, India Domicilio: Mumbai Maharashtra, India		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 35.456.344 T.P 23.555
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Subramaniyam MAHASH Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (w), Mumbai 400 064, Maharashtra, India		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/IN2009/000062</u> Fecha: <u>23 de enero de 2009</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2009/113095 A3</u> Fecha: <u>17 de septiembre de 2009</u>			
6 Título (54) <u>MÉTODO PARA LA EXTRACCIÓN DE METALES DE HIDROCARBURO BASE HACIENDO USO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C07C 069/060</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>IN</u>	<u>24 de enero de 2008</u>	<u>166/MUM/2008</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>10-57,128</u> Comprobante de pago No.: <u>10-67,809</u>		Fecha: <u>12 de julio de 2010</u> Fecha: <u>18 de agosto de 2010</u>	

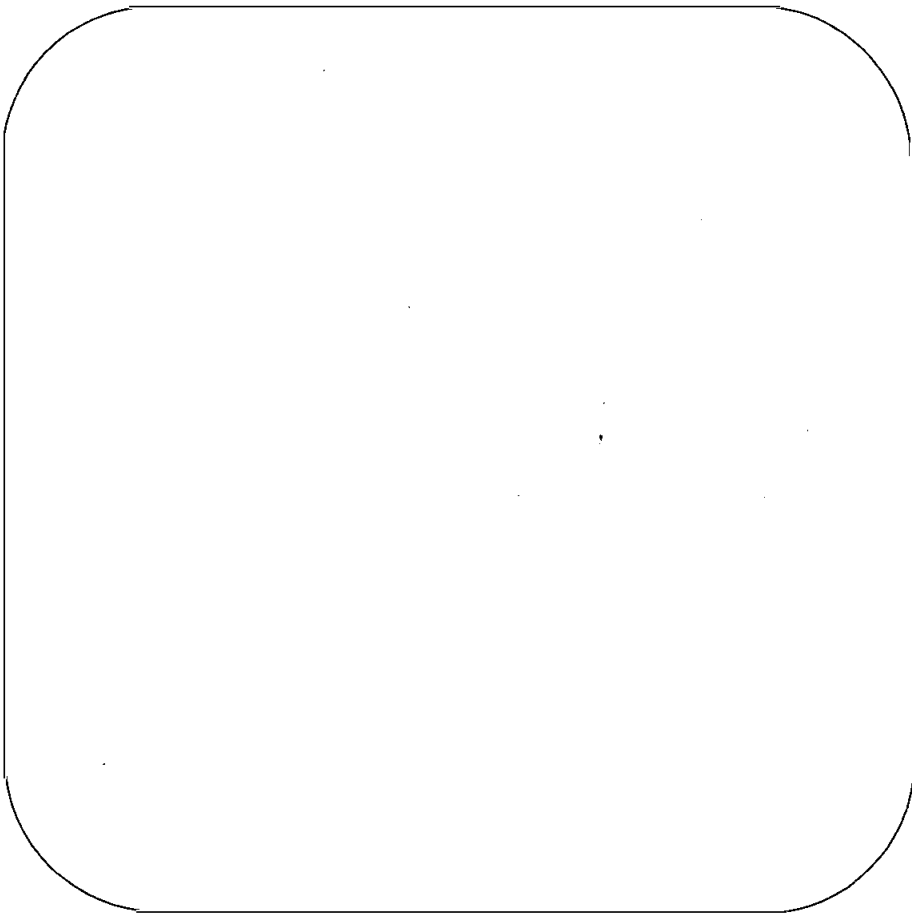
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 2 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$52.000.00.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Copia auténtica de la Sustitución de poder efectuada a mi favor por el Doctor EMILIO FERRERO.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
FIRMA : Luz Clemencia De Paez
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

ECT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2009/113095 A3

Descripción:

Páginas 43 en el idioma original

Páginas 46 en español

Reivindicaciones: Número (s) 12

Figuras: Número (s) 10

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

5

CONSULADO DE COLOMBIA
NUEVA DELHI

No33/2005

LA SUSCRITA CONSEJERA ENCARGADA DE LAS
FUNCIONES CONSULARES ANTE LA EMBAJADA DE COLOMBIA EN NUEVA
DELHI, INDIA,
VISTOS LOS DOCUMENTOS PRESENTADOS POR LOS INTERESADOS

CERTIFICA:

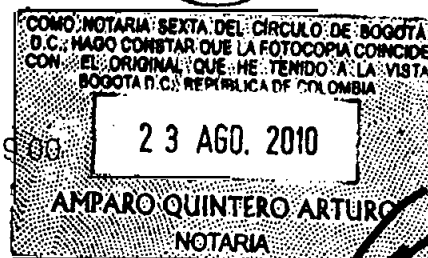
QUE EL SEÑOR SANKARA SUBBU, OFICIAL REGIONAL (OI) DEL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE INDIA, QUIEN AUTENTICO LA FIRMA DEL SEÑOR SUDHIR MENON DE LA EMPRESA DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT LTD., FIRMANTE DEL PRESENTE DOCUMENTO, EJERCE EN LA FECHA LAS FUNCIONES INDICADAS Y SU FIRMA CORRESPONDE A LA REGISTRADA EN ESTE CONSULADO; QUE LA EMPRESA "DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT LTD." ESTA CONSTITUIDA DE ACUERDO CON LAS LEYES DE INDIA Y CUMPLE SU OBJETO CONFORME A LAS MISMAS, SEGÚN DECLARACION NOTARIADA ADJUNTA AL DOCUMENTO, DOMICILIADA EN MUMBAI, INDIA; QUE EL SEÑOR SUDHIR MENON, EN SU CARÁCTER DE JEFE Y DIRECTOR GENERAL DE LA EMPRESA ARRIBA MENCIONADA, ESTA FACULTADO PARA FIRMAR EL PRESENTE DOCUMENTO.

DADO EN NUEVA DELHI EL DIA VEINTINUEVE (29) DEL MES DE ABRIL DE DOS MIL CINCO (2005).


OLGA BULA
CONSEJERA E.F.C.



PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y
DERECHOS CONSULARES: US \$109.00
(Ciento nueve Dólares Americanos)

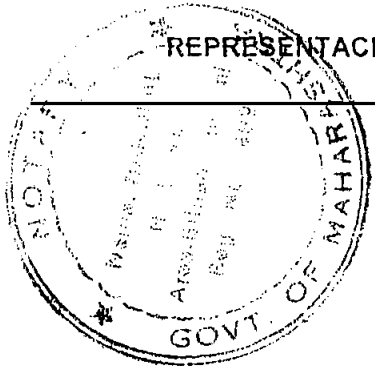


3, Palam Marg, First Floor, Vasant Vihar, New Delhi-110057 INDIA
Tel.: 91-11-51-66-21-03, 51-66-21-05 Fax: 91-11-51-66-21-04, 51-66-21-08
e-mail: emcolin@bol.net.in

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

Representación y Poder con autenticación notarial para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.



REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

14598
11623

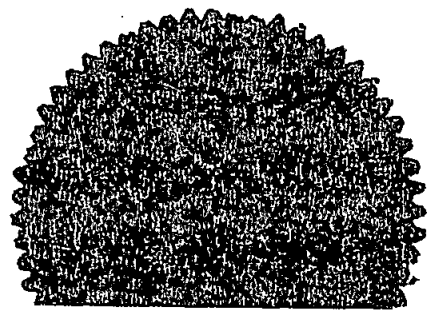
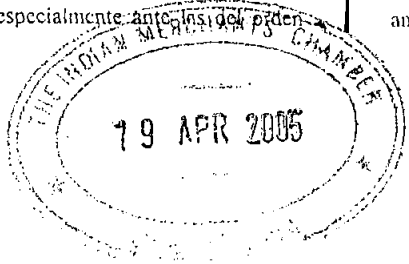
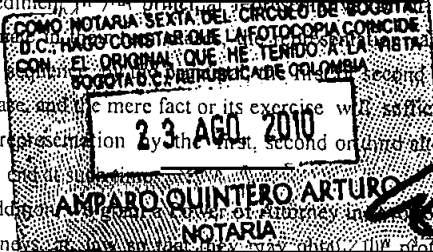
DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.

domiciliado (s) en/of Dorf Ketal Towers, D'Monte Lane,
Orlem, Malad West, Mumbai 400 064, India

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal or of the first or second alternate shall be taken again in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall cease when the principal or the first or second alternate shall be taken again in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. In addition, I (we) confer (confer) power of Attorney in the above named attorneys, to obtain and defend my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

23 AGO. 2010

AMPARO QUINTERO ARTERO
NOTARIA

विनायक

Exits

५/७५ सदिह

आमारे असेल असे अर्थाने किंवा जेणे करिता

1. Office of Asst. Secretary

Secretary of Education

(संकेत सूची)
(SAHIRARA SUBDIVISION)
पट्टापर बाँटवारी (जी. प्र. म. ब.)
Section Officer (G.O.)
जी. प्र. म. ब. विभाग
(C. P. M. B. Section)
विदेशी मन्त्रालय, नई दिल्ली
Ministry of External Affairs
नई दिल्ली

7

GOVT. OF MAHARASHTRA

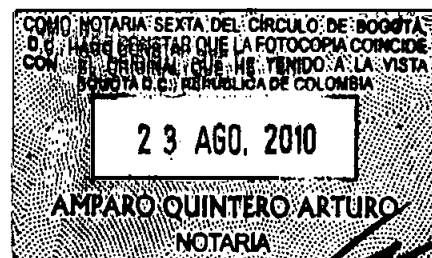
administrativo, contencioso- administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this
38th day of April 2005
en/in Mumbai, India

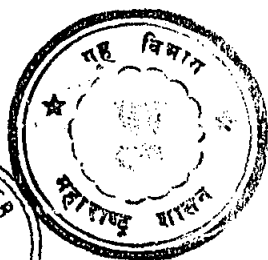
Firma/Signature

Shri. Nandlal N. Dore



BEFORE ME
Nandlal N. Dore 15-4-05
ADVOCATE (GOVT. OF INDIA)
Kandivali Shantikrishna Hsg. Scty. Ltd.
2nd Floor, Flat No. 11,
Next To Ward Colony, M. G. Road,
Kandivali (W), MUMBAI - 400 067.

6291



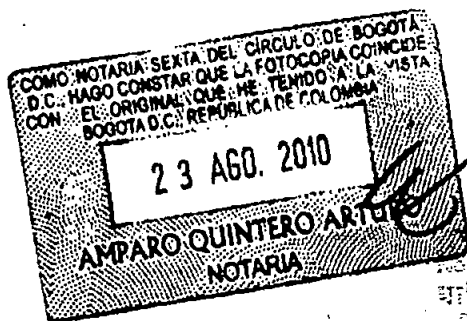
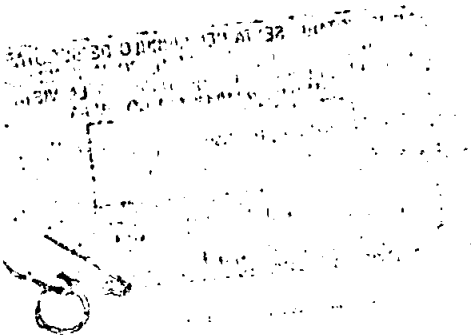
The Signature of Shri *Nandlal N. Dore*
is hereby Certified

6291

Section Officer
Government of Maharashtra
Home Department, Maharashtra

19 APR 2005

ATTESTED
AUTHORISED SIGNATORY
INDIAN MERCHANTS' CHAMBER
MUMBAI-INDIA



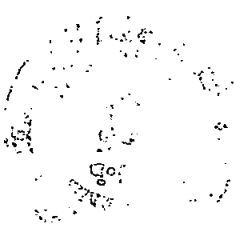
61271

दिनांक

26 APR 2015

प्रमाणित करने वाले के सहायक सचिव/उप सचिव
सचिव के द्वारा स्वीकृत किया जाते हैं।
Secretary of Asst. Secretary /
Secretary / Secretary of External Affairs

1831



प्रमाणित करने वाले के सहायक सचिव/उप सचिव
सचिव के द्वारा स्वीकृत किया जाते हैं।
Secretary of Asst. Secretary /
Secretary / Secretary of External Affairs
Ministry of External Affairs
New Delhi

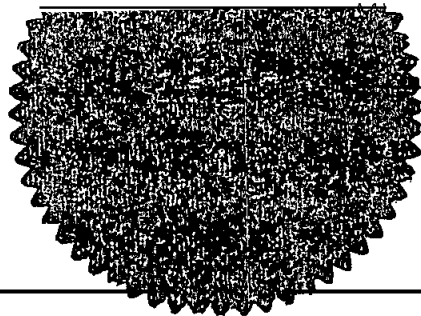


CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de
es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de
de la compañía **DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.**
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de

que la dirección de dicha compañía es
**Dorf Ketal Towers, D'Monte Lane,
Orlem, Malad West, Mumbai 400 064,
India**
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

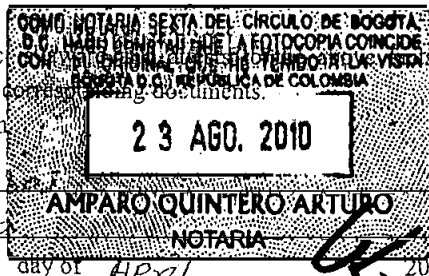
Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en
Ciudad
País
Hoy del mes de de 200



NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of
SUDHIR MENON
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
CHAIRMAN & MANAGING DIRECTOR
of the company **DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.**
a company currently existing and organized under the laws of
that the address is
**Dorf Ketal Towers, D'Monte Lane,
Orlem, Malad West, Mumbai 400 064,
India**
and that the signatory has the power to grant this document.

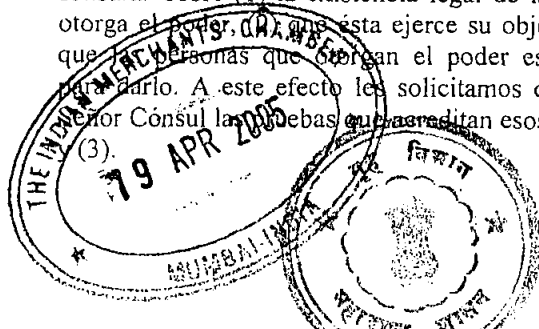
The Notary Public upon examination of the examination of the
Given and signed in
City **Mumbai**
Country **India**
This **15th** day of **April** 200 **5**



--- NOTARIO PÚBLICO O FUNCIONARIO AUTORIZADO --- NOTARY PUBLIC OR ATTESTING OFFICIAL ---

AUTENTICACION

No 06295
El Señor Cónsul de Colombia debe expedir un *certificado consular* sobre (1) la existencia legal de la compañía que otorga el *Power of Attorney*, (2) que esta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que ejercen el poder están autorizadas para hacerlo. A este efecto les solicitamos que muestren al Señor Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos (1), (2) and (3).



NOTA PARA EL SEÑOR CÓNsul DE COLOMBIA: Según los artículos 65 del C. de P.C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social y que quien confiere el poder es su representante.

19 APR 2005

AUTHENTICATION

8295
The Colombia Consul must issue a *consular certificate*, on (1) the legal existence of the company which grants the Power-of-Attorney, (2) that it is in actual exercise of its company purposes, and (3) that the persons who execute the Power of Attorney is authorized to do so. To this effect, please show the evidence to prove the above facts (1), (2) and (3) by Certificate

Section Officer

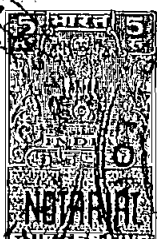
Government of Maharashtra

Home Department, Maharashtra

ATTESTED

ATTESTED SIGNATORY
THE INDIAN MERCHANTS' CHAMBER
MUMBAI, INDIA

© CAVE:
WPPODE98



ATTESTED

Nandlal N. DAVE
15-4-05
ADVOCATE, NOTARY (GR BOMBAY)
GOVT OF MAHARASHTRA,
Siddhanta Co-op Hous. Scty. Ltd.
2nd Floor, Flat No. 11,
To Vora Colony, M. G. Road,
Kandivali, Mumbai

181
264

Handwritten notes and a faint circular stamp.

COMO NOTARIA SEATA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
23 AGO. 2010
AMPARO QUINTERO
NOTARIA

8582

672
26 APR 2005
Secretary /
Ministry of Education
(S. P. V. Section)
Ministry of External Affairs
New Delhi

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

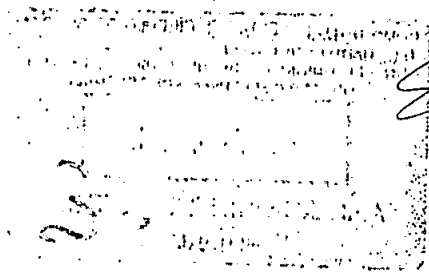
Poderdante : DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.

Poder conferido el : 08/04/2005

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.

Señora Jefe,



Emilio Ferrero

EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

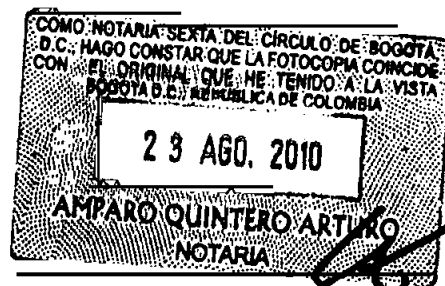
C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:

Luz Clemencia de Paez
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

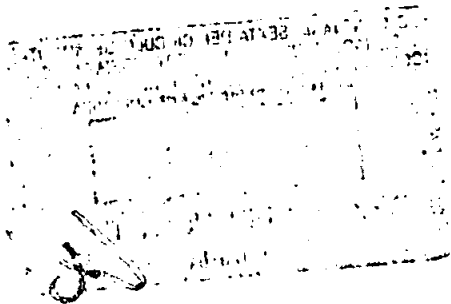
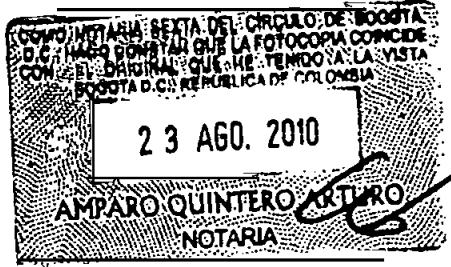
T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén



NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
Bogotá, D.C. **03 NOV 2009**
Ante mí AMPARO QUINTERO ARTURO,
NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE
BOGOTA, D.C.
Comparecedo(eron) *Emilio Feneiro*
Williamson - Luz Clementina
Suarez de Paez
Quien(ese) exhibió(eron) la(s) C.C.
438019 TP 31929
35456344 TR 28555
Y declaró(eron) que la(s) firma(s) que se hace(n)
en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
que el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta diligencia.

Emilio Feneiro
Luz Clementina Suarez de Paez



Box No. VIII (ii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO APPLY FOR AND BE GRANTED A PATENT

The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 212: see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (ii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate:

in relation to the international application,

Dorf Ketel Chemicals (I) Private limited is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:

an assignment from:

- (1) Dr. Mahesh Subramaniam
Dorf Ketel Chemicals (I) Pvt. Ltd.
Dorf Ketel Tower,
D'Monte Street, Oriem, Malad (w),
Mumbai 40 00 64.
Maharashtra,
India.

to DORFKETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED., dated 23 January, 2009
(23. 01. 2009)

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (ii)".

Box No. VIII (iii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO CLAIM PRIORITY

The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 213: see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (iii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii)):

in relation to the international application,

Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited is entitled to claim priority of earlier application

No. 166/MUM/2008 made in India on 24 January, 2008 by virtue of the following:

an assignment from:

- (1) Dr. Mahesh Subramaniyam
Dorf Ketal Chemicals (I) Pvt. Ltd.
Dorf Ketal Tower,
D'Monte Street, Orlem, Malad (w),
Mumbai 40 00 64.
Maharashtra,
India.

to DORFKETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED., dated 23 January, 2009
(23. 01. 2009).

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (iii)".

Form PCT/RO/101 (declaration sheet (iv)) (July 2008)

See Notes to the request form

13

(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

PCT

(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, Subramanyam** [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 salts 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.

14

METHOD OF REMOVING METALS FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK USING ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

FIELD OF INVENTION

5

The present invention is generally related to the field of hydrocarbon industry and particularly related to removal of metals from hydrocarbon feedstock and more particularly to removal of calcium from the same.

10 BACKGROUND OF INVENTION

Considering the rising prices of crude oil, the refiners are forced to process opportunity crude such as DOBA, to be competitive. However these opportunity crudes pose many problems such as fouling of heat exchangers, difficulties in
15 effluent treatment, poisoning of catalyst by certain metallic salts and such other problems.

Among the metals, calcium poses very serious problems which cannot be tackled using the current refinery processes. Calcium exists in crude oil as calcium
20 complex of naphthenic acid, which hereinafter is referred to as calcium naphthenate. The calcium naphthenate is not removed from the crude oil during the normal desalting process. The examples of the type of crude oil which contains large amounts of calcium naphthenate are crudes from China such as Shengli No. 2; DOBA from West Africa; Gryphon and Harding crude oil from the
25 North Sea; and SJV from the West Coast of USA.

In an oil refinery, the desalting of crude oil has been practiced for many years. The crude is usually contaminated from several sources, including, metals including calcium, zinc, silicon, nickel, sodium, potassium, and such other metals.

30

Desalting is necessary prior to further processing to remove these compounds and other inorganic materials that would otherwise cause fouling and deposits in downstream heat exchanger equipment and/or form corrosive salts detrimental to crude oil processing equipment. Further, these metals can act as poisons for the catalysts used in downstream refinery units. Effective crude oil desalting can help minimize the effects of these contaminants on the crude unit and downstream operations. Proper desalter operations provide the following benefits to the refiner:

- 10 (a) Reduced crude unit corrosion.
- (b) Reduced crude preheat system fouling.
- (c) Reduced potential for distillation column damage.
- (d) Reduced energy costs.
- (e) Reduced downstream process and product contamination.

15

Desalting is the resolution of the natural emulsion of water that accompanies the crude oil by creating another emulsion in which about 5 percent relative wash water is dispersed into the oil using a mix valve. The emulsion mix is directed into a desalter vessel containing a parallel series of electrically charged plates. Under this arrangement, the oil and water emulsion is exposed to the applied electrical field. An induced dipole is formed on each water droplet within the emulsion that causes electrostatic attraction and coalescence of the water droplets into larger and larger droplets. Eventually, the emulsion resolves into two separate phases--the oil phase (top layer) and the water phase (bottom layer). The streams of desalted crude oil and effluent water are separately discharged from the desalter.

20
25

The entire desalting process is a continuous flow procedure as opposed to a batch process. Normally, chemical additives are injected before the mix valve to help resolve the oil/water emulsion in addition to the use of electrostatic coalescence.

These additives effectively allow small water droplets to more easily coalesce by lowering the oil/water interfacial tension.

Crude oil that contains a high percent of particulate solids can complicate the desalting process. The particulate solids, by nature, would prefer to transfer to the water phase. However, much of the solids in a crude oil from a field exist in tight water-in-oil emulsions. That is, oil-wetted solids in high concentration in the crude may help form tight oil and water emulsions that are difficult to resolve. These tight emulsions are often referred to as "rag" and may exist as a layer between the separated oil and water phases. The rag layer inside the desalter vessel may grow to such an extent that some of it will be inadvertently discharged with the water phase. This is a problem for the waste water treatment plant since the rag layer still contains a high percentage of unresolved emulsified oil.

Much of the solids encountered during crude oil desalting consists commonly as particulates such as iron oxide, iron sulfide, sand, clay and even phosphorus-containing compounds, etc. Other metals that are desirably removed include, but are not necessarily limited to, calcium, zinc, silicon, nickel, sodium, potassium, and the like, and typically a number of these metals are present. Some of the materials may be present in a soluble form, and some may require modification through reaction such as reaction or neutralization to become soluble. The metals may be present in inorganic or organic forms. In addition to complicating the desalter operation, phosphorus and other contaminants are of particular concern to further downstream processing. This includes the coking operation since iron and other metals remaining in the processed hydrocarbon yields a lower grade of coke. Removing the metals from the crude oil early in the hydrocarbon processing stages is desired to eventually yield high quality coke as well as to limit corrosion and fouling processing problems.

Several treatment approaches have been made to reduce total contaminant levels

and these all center on the removal of contaminants at the desalter unit. Normally, the desalter only removes water soluble inorganic salts such as sodium or potassium chlorides.

- 5 Basic metals such as calcium, when present in crude oil can lead to fouling of heaters and heat exchangers and poison catalysts used in crude processing. When present as inorganic salts, such as, chlorides, usually in oil – encapsulated water phase, the salts can hydrolyze to release corrosive mineral acids. Refinery desalters customarily remove such salts. However, oil – soluble metal salts such
- 10 as naphthenates and phenolates are not removed by conventional desalting. Therefore, oil – soluble, basic metal – rich crudes are less valuable than crudes with low levels of such metals. A process for metal ion removal enables the increase of the value of such crudes.
- 15 A few, but increasingly important, petroleum crude feedstocks, residua, and deasphalted oil derived from them, contain levels of calcium or iron which render them difficult, if not impossible, to process using conventional refining techniques. The metals contaminants causing particular problems are in the form of nonporphyrin, organometallically bound compounds. These species have been
- 20 attributed to either naturally occurring calcium complexes or solubilized calcium from recovery waters that comes in contact with crude oils. One possible class of calcium compounds identified in particular is the respective naphthenates and their homologous series. These organometallic compounds are not separated from the feedstock by normal desalting processes, and in a conventional refining
- 25 technique they can cause the very rapid deactivation of hydroprocessing catalysts. Examples of feedstocks demonstrating objectionably high levels of calcium compounds are crudes from China such as Shengli No. 2; **DOBA** from West Africa; Gryphon and Harding crude oil from the North Sea; and SJV from the West Coast of USA.

30

US Patent Application 0050241996 describes the use of only poly (acrylic acid) derivatives, (that is, polymers) for removing metal ions from hydrocarbon feedstocks. Even though this patent has listed 16 representative non – ionic water soluble monomers, 27 representative anionic monomers and 30 cationic monomers, wherein list of anionic monomers include maleic acid and fumaric acid, there is absolutely no suggestion or teaching in this patent, that any of these monomers can be used independently or in combination for removing metal ions from the hydrocarbon feedstocks. There is insistence in this patent on use of aqueous solution of only one or more water – soluble poly (acrylic acid) derivatives, that is use of polymers for the purpose of this US Patent Application.

It is known to a person skilled in the art that, it is necessary that a catalyst is used to react with a monomer of an acid to form its derivatives in a polymeric form. This adds to the cost of the process due to time involved and equipments and chemicals used in the process and such other factors.

In addition, it is observed by the inventor of present invention that when poly (acrylic acid) derivative of US Patent Application 0050241996 is used, (that is, ACUMER-1000 is used), heavy precipitation takes place, which can lead to fouling of the processing equipments. This is clear from the data provided in Table 6, Experiment No. 1 of the present specification. Also to prevent this precipitation higher dosages of the additive are required. The higher dosage will lead to higher cost. Other disadvantage of using additives having a tendency to precipitate is that it will be difficult to control the dosage at the desired level in the equipments in the field, such as crude desalter, and hence additive will have to be used always in excess.

US Patent Application 2005/0241997 A1 describes different additives useful for enhancing phosphorous compound removal in refinery desalting process. Reactive phosphorus species can be removed or transferred from a hydrocarbon phase to a

water phase in an emulsion breaking process by using a composition that contains water-soluble hydroxy acids. Suitable water-soluble hydroxy acids include, but are not necessarily limited to glycolic acid, gluconic acid, C.sub.2-C.sub.4 alpha-hydroxy acids, poly hydroxy carboxylic acids, thioglycolic acid, chloro acetic acid, polymeric forms of the above hydroxyacids, poly-glycolic esters, glycolate ethers, and ammonium salt and alkali metal salts of these hydroxyacids, and mixtures thereof. The composition may optionally include a mineral acid to reduce the pH of the desalter wash water. A solvent may be optionally included in the composition. This US Patent Application permits transfer of reactive phosphorus species into the aqueous phase with little or no hydrocarbon phase undercarry into the aqueous phase. The composition is particularly useful in treating crude oil emulsions, and in removing calcium and other metals therefrom.

This US Patent Application 2005/0241997 A1, teaches the use of only hydroxyl mono - carboxylic acids such as, glycolic acid and polyhydroxy derivative thereof, like gluconic acid as an additive compound for removal of reactive phosphorous species, and calcium and other metals, from the hydrocarbon feedstock. However, the disadvantage of the use of these acids and derivatives as additives compound, as seen from the experiments conducted by the present inventor to remove calcium from calcium naphthenate from hydrocarbon feedstock, is that these acids require higher dosages as additive compound since they are to be used in 2:1 molar ration with respect to calcium. When gluconic acid was used as additive compound by the present inventor, in the same molar ratio, that is, 2:1, very high dosage of gluconic acid is required.

The inventor of the present invention, after extensive experimentation, has surprisingly found that the use of any of the esters of various dicarboxylic acids such as monomethyl maleate, monomethyl oxylate, dimethyl maleate and ester of tricarboxylic acids such as citric acid and also esters of polycarboxylic acids is very effective in removal of metals like calcium and iron from hydrocarbon

feedstock. The prior art has never mentioned use of above mentioned esters for this purpose. It is surprisingly found by the present inventor that among all the esters of carboxylic acids, only a few do not lead to precipitation of calcium salt. For example, ester of maleic acid does not lead to any precipitation.

5

Thus it will be seen that the prior art mentions that the use of carboxylic acids is effective in removal of calcium from the hydrocarbon feedstock. However, the inventor of the present invention has surprisingly found that the use of esters of carboxylic acids is very effective in removal of calcium from the hydrocarbon feed stock.

10

In view of above, there is a need for developing a new method for the effective removal of metal contaminants, particularly calcium, from hydrocarbon feedstocks, including crude oil.

15

OBJECTS AND ADVANTAGES OF INVENTION

Accordingly, different objects and advantages of the present invention are described below.

20

An object of the present invention is to provide an economical method with increased efficiency due to lesser dosage of the chemical compounds used, and to provide novel invention – additives to be used for calcium removal.

25 Another object of the present invention is to provide an efficient method to prevent precipitation of calcium salt in hydrocarbon phase or water phase, in use of some esters of carboxylic acids, and to provide novel invention – additives for calcium removal, and which are non – fouling and non – corrosive.

Still further objects and advantages of the present invention will become apparent from the ensuing detailed description of the invention.

SUMMARY OF INVENTION

5

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.

10

15

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

20

A brief description of the accompanying drawings is given below:

Figure 1 shows, typical FTIR spectrum of naphthenic acid.

Figure 2 shows, typical FTIR spectrum of organic layer (oven dried) after reaction.

Figure 3 shows, typical FTIR spectrum of organic layer [Ca-naphthenate in toluene (oven dried)] before reaction.

25

Figure 4 shows, typical FTIR spectrum of dried maleic anhydride in methanol and water

Figure 5 shows, typical FTIR spectrum of maleic acid

Figure 6 shows, typical FTIR spectrum of dried maleic anhydride in methanol

Figure 7 shows, typical FTIR spectrum of incomplete hydrolysis of calcium Naphthenate.

5 Figure 8 shows, typical FTIR spectrum of partial hydrolysis of Calcium Naphthenate

Figure 9 shows, typical FTIR spectrum of substantial hydrolysis of calcium Naphthenate

Figure 10 shows, typical FTIR spectrum of near – complete hydrolysis of calcium
10 Naphthenate

DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION

In the method of the present invention, for removal of calcium from the
15 hydrocarbon feedstock, the additives comprising 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 acids, such as, maleic acid, maleic anhydride, or fumaric acid or an
20 appropriate combination of said esters, 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, are used. According to the
present invention, these esters are used to effectively remove calcium from the
hydrocarbon phase, particularly from the calcium naphthenate present in the
25 hydrocarbon.

According to the most preferred embodiment of the present invention, the method
of removal of calcium from the hydrocarbon feedstock, comprises the steps of:

30 (a) mixing the additive of the present invention, which is any one of the
chemical compounds such as esters mentioned above and appropriate

mixtures thereof in neat form or aqueous form or in solution with hydrocarbon, with any hydrocarbon feedstock stream such as crude oil, containing metal and its salts, such as calcium naphthenate, in a crude desalter;

- 5 (b) permitting chemical reaction between the above mentioned additive and hydrocarbon feedstock;
- (c) permitting formation of two phases, that is, aqueous phase and the hydrocarbon phase;
- (d) separating the two phases of step (c) or permitting them separate.

10

Examples are included only to illustrate application of this embodiment of present invention and not to limit the scope of the invention.

According to another embodiment of the present invention, the method of removal
15 of calcium from hydrocarbon feedstock comprises the steps of:

- (a) mixing the additive of the present invention, which is any one of the chemical compounds such as esters mentioned above or appropriate mixtures thereof in neat form or aqueous form or in solution with
20 hydrocarbon, with any hydrocarbon feedstock stream such as crude oil, containing metal and its salts, such as calcium naphthenate, in a crude desalter;
- (b) permitting chemical reaction between the above mentioned additive and hydrocarbon feedstock;
- 25 (c) feeding the reacted mixture to the crude desalter;
- (d) permitting formation of two phases, that is, aqueous phase and the hydrocarbonous phase, in the crude desalter;
- (e) separating the two phases of step (d) or permitting them to separate.

These two, phases, that is, the aqueous phase and the crude or hydrocarboneous phase, are separated or permitted to separate. As a result, the aqueous solution containing the metal contaminant is removed, thereby resulting in a hydrocarbon feed with metals already removed from it, which then can be handled in the same
5 manner as any other carboneous feed and processed by conventional hydroprocessing techniques.

It is contemplated in the most preferred embodiment that the physical separation process is ordinarily to be done in a conventional crude desalter, which is usually
10 used for desalting petroleum crudes before they are hydroprocessed. This separation is to be done by any separation process, however, and also includes countercurrent extraction.

The contact time between the aqueous extraction solution and the
15 hydrocarboneous feed during mixing action is important and varies from between less than few seconds to about six hours. The preferred contact time is from about 5 seconds to about 2 hours.

The calcium extraction process can be carried out at any temperature between
20 room temperature that is about 27°C and 160°C, more preferably between 100°C to 140°C or at operating temperature of any desalter. Preferably, the chemical compounds mentioned in step (a) above, are injected into the desalter wash water prior to blending of this wash water with the incoming crude oil. This mixture is then passed through a high shear valve to obtain through contact of the water with
25 the crude oil. This process is called "desalting" and is literally removing water soluble chloride salts from the oil. The chloride salts are present due to the water found in the incoming crude oil. Essentially, the salt concentration is diluted by the addition of the wash water. The wash water is treated with dimulsifiers to help the oil/water separation. Any water remaining with oil effluent from the desalter

will have low salt values. Temperatures in the desalter typically range from about 93 °C to about 163 °C.

To remove metals such as calcium in the desalter, the chemical compounds mentioned in step (a) above are added continuously to the wash water. With the vigorous mixing of the oil and water, the acids formed after hydrolysis of the chemical compound, chelate the calcium. This complex formed with the calcium is water soluble; hence the calcium is removed via the water phase.

10 The dosage of each of the above mentioned chemical compounds and the combinations thereof, generally ranges from about 0.001 to 5 weight percent in the desalter wash water. The present invention can be used in molar, submolar or excess molar concentrations with respect to metals in the hydrocarbon stream such as calcium or its salts such as calcium naphthenate.

15 The advantages of the use of the additives of the present invention in calcium removal are explained below in details.

The additive of the present invention in its original form as ester is in liquid form, whereas the respective acids from which corresponding esters are made are in solid form. Generally, the acids do not have high solubility in water. Whenever a solution of an acid in water is made, it has high pour point as it freezes in cold conditions. In its frozen form, pumping is not feasible, which poses serious handling difficulties. Many times, heating facilities are not available in storage area. In addition, heating is not a preferable option for maleic acid, as it is known that when maleic acid aqueous solution is exposed to temperature above 45°C, it will get converted into fumaric acid, which has extremely low solubility in water. It is also difficult to maintain temperature at 45°C or below in storage area, because generally steam is used as a heating source, which will have temperature above 100°C. Due to its low solubility, the fumaric acid gets precipitated and clogs the pipe lines.

The ester additives of present invention do not freeze upto -27°C temperature. Hence it can then be used in cold conditions without resorting to heating.

5 The Calcium – removal – effects of the ester additives of present invention are comparable to results obtained by using corresponding acids for removal of calcium.

10 The ester additives of present invention are soluble in hydrocarbon feedstock stream, whereas corresponding acids are insoluble in hydrocarbon feedstock streams. Hence the additives of present invention can be used in solution with hydrocarbon instead of using them in aqueous solution. This solution with hydrocarbon can be fed to the hydrocarbon feedstock stream in the crude desalter.

15 As the ester additives of the present invention are soluble in hydrocarbon, the additives can be added to hydrocarbon feedstock in storage area, giving the advantage of more contact time of additive with the hydrocarbon.

20 If the ester additive of the present invention is added to hydrocarbon feedstock invention is added to hydrocarbon feedstock which is in stored condition, which is then supplied to crude desalter, the pH of the system in crude desalter will not dip, thereby preventing acidic condition and hence preventing corrosion of equipments.

25 The ester additive of the present invention, being in liquid form, can be used without any solvent, that is, it can be used neat, thereby effecting savings in cost of transportation.

30 The foregoing may be better understood by reference to the following examples, which are presented for the purposes of illustration only and are not intended to limit the scope of the invention.

GENERAL POINTS ABOUT THE EXAMPLES

1. The details of the quantities of Calcium-naphthenate in toluene having an amount of calcium of about 2247 ppm in the hydrocarbon layer and demineralised water, used in each of the experiments given below, are given in Table – 1.
2. The Calcium naphthenate was prepared by reaction of sodium salt of naphthenic acid (2 moles) and calcium chloride (1mole). The product was washed to remove sodium chloride. The naphthenic acid used had an acid value of approximately 226mg KOH/ gm. The resulting calcium naphthenate had approximately 7.5% of calcium. This was dissolved in toluene to get an approximately 2247 ppm of calcium. The FTIR spectra's of Naphthenic Acid and Calcium Naphthenate are shown in the figure 1 and 3 respectively.
3. FTIR spectrum figures are given only for Example 1. For other examples, only the observational results are specified in Table 2.
4. The mole ratio of calcium to additive compound is also given in Table 10 to 14. Actual weight of additive compound is also mentioned in Table 10 to 14..
5. Generally, results given in Tables 10 to 14 for each additive compound represents average of three experiments.
6. Results presented in Tables 10 to 14 are obtained for extraction times and temperatures, mentioned therein.
7. Generally the Calcium content in aqueous phase was measured using Ion Chromatographic technique (IC). And for the hydrocarbon phase acid values is determined by titrating against 0.1 N normal methanolic KOH solution.
8. Generally in all examples given below, the mole ration of Ca – naphthenate to additive is 1:1 and the **calcium content of Ca –**

naphthenate solution in toluene used for these examples is about 2247 ppm.

9. **Details of calcium naphthenate solution in toluene and aqueous solution with additive used in the experiments**

5 The details of calcium naphthenate solution in toluene and aqueous solution with additive used in the experiments carried out by the inventor are given in Table 1.

Table – 1

Sr. No	Name of the raw materials used	Wt. %	Weight
1.	Calcium-naphthenate in toluene having an amount of calcium of 2247 ppm in the hydrocarbon layer	50 %	67 gm
2.	Aqueous solution having additive of present inventions	50%	67 gm

10 10a **FTIR data - I**

(a) FTIR spectrum of naturally occurring free naphthenic acid shown in fig.1 shows a characteristic peak at about 1700 cm^{-1} due to the presence of carboxylic acid (COOH) group. The acid value of the free acid is about 226 mg / KOH.

15 The FTIR spectrum of calcium naphthenate (toluene – free) shows a characteristic peak in the region between 1560 cm^{-1} to 1541 cm^{-1} as shown in fig.3.

20 After completion of conversion – step by reaction of Ca-naphthenate solution in toluene with additives of present invention, it was observed, as shown in figure 2, that the toluene free hydrocarboneous layer showed the characteristic peak at about 1698 cm^{-1} indicating the presence of free carboxylic acid group (similar to fig 1) wherein fig. 1 shows FTIR for free naphthenic acid, indicating the presence of free carboxylic acid group such as free naphthenic acid in the

25

hydrocarboneous phase. The complete absence of around the above mentioned region i.e. between 1560 cm-1 and 1541 cm⁻¹ peak of calcium naphthenate in figure 2 which is FTIR for organic layer (over dried) after reaction, indicates that the additives are very effective in extracting into the water phase, the Calcium from calcium naphthenate which was present in the hydrocarbon feed. The acid value of the dried hydrocarbon layer was also estimated and shown in Tables 10 to 14 It should be noted that the additive which do not remove calcium from calcium naphthenate, does not show any peak at 1698 cm⁻¹ and also shows lower acid value.

10b. The FTIR data for all experiments conducted by inventor of present application are provided in Figure 1 to 10 and Table numbers 10 to 14, in terms of presence of peak of in the above region i.e. about 1545 cm⁻¹, indicating presence of calcium Naphthenate. Different intensities of this peak are used to demonstrate extent of conversion of calcium Naphthenate to free Naphthenic Acid. These different intensities and corresponding conversion – extent are given below:

Table 2

	Intensity of Peak	Conversion – extent
1.	Strong	Poor conversion
2.	Small	Reasonably good conversion
3.	Faint	Very good conversion
4.	Absent	Best conversion

Ca content data:

The effectiveness of the present invention is further proved by measuring the Calcium content in aqueous layer after reaction. The magnitude of calcium removed in the aqueous phase is shown in Table 10 to 14. It can be seen that the efficiency of calcium removal is greater than 80%. This is another evidence of high effectiveness of

additives of the present invention in causing complete removal of bound calcium in calcium naphthenate which was present in the hydrocarbon feed and extraction of this calcium into the water phase.

12 Calculation of efficiency with respect to calcium removal

$$5 \quad \% \text{ Efficiency} = \frac{(2247) - (\text{calcium content in aqueous phase in ppm})}{2247} \times 100$$

13 Calculation of efficiency with respect to acid value of top organic phase

$$10 \quad \% \text{ Efficiency} = \frac{(226) - (\text{Observed acid value of top organic phase in mg KOH / gm})}{226} \times 100$$

EXAMPLE - 1

TEST METHOD AND RESULTS FOR USE OF ADDITIVES

15 **Procedure:** The inventor of present invention has used the following invention additive for calcium - removal.

- | | |
|----------------------|---|
| 1. Diethyl Maleate | 13. Methyl Methacrylate |
| 2. Dimethyl Maleate | 14. Dimethyl Succinate |
| 3. Dibutyl Maleate | 15. Diethyl succinate |
| 4. Methyl Formate | 16. Maleic Anhydride +Methanol +Water |
| 5. Ethyl Formate | 17. Maleic Anhydride +Methanol |
| 6. Ethyl Acetate | 18. Maleic Anhydride +Isopropyl alcohol |
| 7. Dimethyl Fumerate | 19. Maleic Anhydride +Ethanol |
| 8. Diethyl Oxalate # | 20. Maleic Anhydride + Sodium hydroxide + Water |
| 9. Formic Acid 98% | |
| 10. Di Octyl Maleate | |
| 11. Acrylic Acid | |
| 12. Methyl Acrylate | |

Each additive of the present invention, demineralized water and Ca-naphthenate in toluene was charged into a stainless steel autoclave and was reacted at different reaction conditions given below.

Table 3

	Temperature	Time of reaction	Table Nos
1	130°C	20 minutes	10
2	130°C	10 minutes	11
3	130°C	1 minute	12
4	115°C	15 minutes	13
5	115°C	1 minute	14

5

It was cooled to room temperature and the contents of the round bottom flask were poured into a separating funnel. Two separated layers that are top hydrocarboneous layer and bottom aqueous were collected and analyzed as mentioned below. The aqueous layer was analysed for Calcium content using Ion Chromatography. The hydrocarboneous layer was dried to remove toluene and the dried sample was analysed by Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) as discussed above, and also analysed for acid value by titrating against standard KOH solution. The results are given in details below and in Tables 10 to 14.

10

The results of, showing details of effect of storage of methanolic solution of additive of present invention showing drop in acid value and absence of solidification due to storage at extremely low temperature are given in Table 15.

15

EXAMPLE 2

20 Preparation of Methanolic solution of additive of present invention

In the preparation of methanolic solution of the additive of the present invention, the following steps were used:

- (a) 30 gm of methanol was charged to a clean four – necked round bottom flask, equipped with thermometer, stirrer, and inlet for nitrogen,
- (b) Total of 33 gm of maleic anhydride was added into the above mentioned flask, in six lots;
- 5 (c) The mixture was stirred well till a clear solution was obtained, thereby indicating completion of formation of maleic ester;
- (d) 37 gms of water was added to the clear solution;
- (e) The exotherm of approximately 5°C to 10°C was noted;
- (f) The mixture was mixed well;
- 10 (g) The mixture was analyzed for acid value which was found to be 225 mg KOH / gm; it was observed that the acid value drops on storage of the mixture. For example, the acid value was 196 mg KOH / gm after storing for 17 days and was 145 mg KOH / gm after storing for one year.
- 15 (h) The final product obtained after drying, is found to be in liquid form.
- (i) The formation of ester is confirmed by FTIR given in Figure 4 which shows presence of a peak at 1725 cm^{-1} in Figure 4. It can be seen that Figure 5 which is FTIR spectrum of pure maleic acid is different from the Figure 4.

20

The advantage of the present invention can be seen from the fact that before drying action mentioned in step (b) above, the pour point of the solution was below -30°C and the material did not freeze at -27°C even after keeping the solution for 20 days at -27°C temperature. The sample was tested for Calcium

25 removal efficiency after storing for one year. The results are as shown in tables 10 to 14. The acid value of the reaction mass after one year storage was about 145 mg KOH/gm.

The invention – additive of this example was tested for efficiency of calcium removal at various acid values of additive. Typically, efficiencies of calcium removal at given acid values of the additive are in Table 10 to 14.

- 5 The typical composition before drying action mentioned in step (b) above, when analysed by Gas Chromatography, was seen to include free maleic acid 3.5%, dimethyl maleate 18.64%, mono methyl maleate 23%, and the rest were methanol and water.

10 **EXAMPLE 3**

Reaction of Maleic anhydride with Methanol

Table 4: Mole ratio of Maleic anhydride with Methanol is 1:1.25

Product Name	Molecular wt	Mole	Wt charged in gms	% wt
Maleic anhydride	98	1.0	98	71.014
Methanol	32	1.25	40	28.986
Total # size			138	100

15 **Procedure:**

- One mole of Maleic anhydride was charged to a clean 250ml 4 neck RBF equipped with stirrer rod with Teflon blade, Thermometer pocket, water condenser, a dropping funnel and a stopper. The charged compound was heated to 55 deg C and then 1.25 moles of methanol was added dropwise. During the addition of methanol exotherm was observed. After completion of methanol addition temperature was slowly raised to 80°C and maintained for 2 hours. At the end of this period, the reaction mass was cooled to room temperature that is about 27°C. The reaction mixture was analysed for Acid Value by titrating against potassium hydroxide. Also a small portion of the sample was dried and analysed by FTIR. The FTIR showed the presence of peak at 1735 cm⁻¹ indicating the formation of ester. The GC analysis indicated that reaction mass is a mixture of
- 20
- 25

dimethyl maleate, monomethyl maleate and free maleic anhydride. The acid value of resultant reaction mixtures are given below

- 1) TAN (initially after synthesis) about 360.8 mg KOH / gm
- 5 2) TAN (after 27 days) about 304.25 mg KOH / gm this sample was used for Ca removal experiments as shown in experiment no 21 in Table 10 to Experiment no 10 in table 11

EXAMPLE 4

- 10 Reaction of Maleic anhydride with Iso-propyl alcohol

Table 5: Mole ratio of Maleic anhydride with IPA is 1:2

Product Name	Molecular wt	Mole	Wt charged in gms	% wt
Maleic anhydride	98.06	1.0	98	44.913
IPA	60.1	2.0	120.2	55.087
Total # size			218.2	100

- 15 **Procedure:**
One mole of Maleic anhydride was charged to a clean 500ml 4 neck RBF equipped with stirrer rod with Teflon blade, Thermometer pocket, water condenser, a dropping funnel and a stopper. The charged compound was heated to 60°C and then 2 moles isopropyl alcohol (IPA) was added dropwise. During the
20 addition of IPA exotherm was observed. After completion of IPA addition temperature was slowly raised to 100 °C and maintained for 1 hour. At the end of this period the reaction mass was cooled to room temperature that is about 27°C. The reaction mixture was analysed for Acid Value by titrating against potassium hydroxide. Also a small portion of the sample was dried and analysed by FTIR.
25 The FTIR showed the presence of peak at 1735 cm⁻¹ indicating the formation of

ester. The GC analysis indicated that reaction mass is a mixture of mono esters and diesters of isopropyl alcohol and free maleic anhydride.

The Acid value of the reaction mixture was (initially after synthesis) 256.68 mg KOH /gm. The Acid value of the reaction mixture after 25 days it was 255.3 mg KOH / gm this sample was used for Ca removal experiments as shown in Experiment no 22 Table 10 to experiment 11 in table 11

EXAMPLE 5

10 Reaction of Maleic anhydride with Methanol

Table 6: Mole ratio of Maleic anhydride with Methanol is 1:6.219

Product Name	Molecular wt	Mole	Wt charged in gms	% wt
Maleic anhydride	98.06	1.01	99	33.00
Methanol	32	6.28	201	67.00
	Total # size		300	100

15

Procedure:

6.28 moles of Methanol was charged to a clean 500ml 4 neck RBF place in water bath equipped with stirrer rod with Teflon blade, Thermometer pocket, water condenser and a stopper, and chilled to 20°C. Then 1.01 mole of Maleic anhydride was added lotwise to RBF. The addition was carried out by maintaining temperature of reaction mass between 18 to 22°C. After the completion of Maleic anhydride addition, stirring was continued for 2 hours, at 20°C. After this, the reaction mass was analysed for TAN and IR Spectroscopy. Reaction mass was found to be clear and colourless. This reaction mass was also analysed by GC and was found to be a mixture of Monomethyl Maleate, dimethyl Maleate and free Maleic anhydride.

The acid value of the composition was 219.72 mg KOH/gm at the time of analysis. Please refer experiment No. 20 in Table 10 and Experiment No. 9 in table 11 and Experiment No. 3 in Table 13 and 14 for Ca removal experiments.

- 5 The acid value after 1 year of storage was 40 mg KOH / gm. Please refer Experiment No. 19 in Table 10, Experiment 8 in Table 11 and Experiment No. 5 in Table 12, Experiment 3 in Table 13, and Experiment 2 in Table 14 for Ca removal experiments.

EXAMPLE 6

10 Reaction of Maleic anhydride with Ethanol

Table 7: Mole ratio of Maleic anhydride with Ethanol is 1:2

Product Name	Molecular wt	Mole	Wt charged in gms	% wt
Maleic anhydride	98.06	1.00	98	51.579
Ethanol	46	2.00	92	48.421
	Total # size		190	100

15 Procedure:

- One mole of Maleic anhydride was charged to a clean 250ml 4 neck RBF equipped with stirrer rod with Teflon blade, Thermometer pocket, water condenser, a dropping funnel and a stopper, and then 2 moles of Ethanol was added dropwise wherein exotherm was observed. After completion of ethanol addition temperature was slowly raised to 40°C and maintained for 2 hours. At the end of this period the reaction mass was cooled to room temperature that is 27 degree C and analysed for TAN and IR Spectroscopy. Reaction mass was observed to be clear and colourless.
- 20

The acid value was found to be 314.2 mg KOH / gm after few days of storage.

The Acid value after 15 days it was 261.75 mg KOH / gm. This sample was used for Ca removal. Please refer Experiment No. 23 Table 10 and Experiment No.12 Table 11

5 **EXAMPLE 7 (not an invention additive)**

Reaction of Maleic anhydride with NaOH (aqueous)-

Table 8: Mole ratio of Maleic anhydride with NaOH (solid) is 1:2

Product Name	Molecular wt	Mole	Wt charged in gms	% wt
Maleic anhydride	98	0.3367	33.0	8.919
NaOH Flakes	40	0.6750	27.0	7.297
Water (ultrapure)	18	17.22	310	83.784
	Total # size		370	

10 **Procedure:**

In a clean 250ml 4 neck RBF placed in water bath equipped with stirrer rod with Teflon blade, Thermometer pocket, water condenser and a stopper. 0.675 mole of NaOH was dissolved in 3.72 moles of water and then maleic anhydride was added lotwise, while controlling exotherm below 50 degree C. After completion addition of maleic anhydride, reaction mass light yellow color with solid. Total reaction mass was transferred into 500ml beaker and 13.5 mole of water was added to make it clear solution. Please refer Experiment No. 24 Table 10 This proves that salts of Maleic Anhydride are not effective for the a removal.

20

Discussion of Fouling Tendency of Maleic anhydride.

50gms of 33% solution of maleic anhydride was charged to a clean stainless steel autoclave. The reaction mixture was then heated to 130 deg C under stirring. The reaction mixture was maintained at this temperature for 1 hour. On cooling to

25

room temperature it was observed that reaction mixture had solidified. Similar experiments were carried out by using invention – additives of present invention, which are: Dimethy Maleate alone and two compositions given in examples 3 and 4. After cooling it was found that there was no solid formation.

- 5 The above experiments clearly prove that maleic anhydride solution in water is extremely unstable. In actual application the ratio of the dosage of calcium to dosage of additive cannot be maintained 1:1 exactly all the time. Sometimes the additive concentration will increase. During such times the unreacted maleic anhydride will tend to foul the system.

10

- Also the maleic anhydride solution in water has very poor low temperature storage property. To maintain it in the liquid forms it will have to be heated generally using steam. The temperature of steam varies between 100°C to 160 °C. It is expected that under continuous exposure of this solution at this temperature will result in solidification of the material. Thus there is a need to improve the additives characteristics.
- 15

Discussion about results provided in Table No. 10 and 11

- 20 It is observed from the results presented in Table 10 and 11 that some of the derivatives of Maleic Anhydride, that is, the ester derivative such as dibutyl maleate and dioctyl maleates are not effective in extracting calcium from the calcium naphthenate contained in the hydrocarbon feedstock. It is also observed that, even with high molar ratios of these two esters, observed in Experiment no 3 and 4 of table 10 1:2 and such as 1:3 that is experiment no 4 and 5 of table 11 for dibutyl maleate and experiment no 11 with 1:1 and experiment no 12 with 1:2 moles or Dioctayl maleate, are ineffective in calcium removal. This shows that if anybody claims that each derivative of Maleic Anhydride is effective in calcium removal, then such claim is inappropriate. Please refer to the FTIR spectra shown in the figure 7, of the dried hydrocarbon layer which shows strong peak in the region of 1541 cm⁻¹ to 1560 cm⁻¹ indicating poor extraction of calcium from
- 25
- 30

calcium naphthenate. The FTIR also shows a peak at about 1733 cm⁻¹ due to ester group, of unreacted dibutyl maleate

- It is observed from the results presented in experiment no 24 of Table 10, that sodium salt of Maleic Anhydride, such as disodium maleate is not effective in extracting calcium from the calcium naphthenate contained in the hydrocarbon feedstock. This shows that if anybody claims that each salt of Maleic Anhydride is effective in calcium removal, then such claim is inappropriate.
- 10 Referring to Table 10, it is surprisingly found by the present inventor that use of invention – additives such as Dimethyl Maleate and Diethyl Maleate for calcium removal, give very high efficiencies of calcium removal, whereas, even if use of succinic acid as additive for calcium removal performs effectively, its methyl ester and ethyl ester is not effective for calcium removal, even with molar ratio of
- 15 1:1 (experiment no 16 and 17). Similarly even if use of oxalic acid or diethyl oxalate (experiment no 9) as additive for calcium removal performs effectively, diethyl oxalate leads to problem of precipitation.

- Maleic acid esters can be considered as α , β unsaturated esters, however it is surprisingly found by the present inventor that another α , β unsaturated ester, namely methyl acrylate (experiment 14, Table 10) and methyl – meth – acrylate (experiment 15, Table 10) is not effective in calcium removal.

Discussion of Experimental Results of Use of Composition – Compounds for Calcium Removal:

Additives of EXAMPLE 2

- (i) As per Experiment Nos.18 of Table 10 and Experiment 7 of Table 11, a reaction mixture of Maleic Anhydride, Methanol and water as prepared in Example 2 leading to composition mixture of Monomethyl maleate and Dimethyl maleate, and Maleic acid are used as an invention - additive for calcium removal. The additive was used after storing for one year and showed an acid value of

40

about 145.4 mg KOH/gm at the time of test. The Table 10 and 11 shows the efficiencies as estimated by acid value are 97.8 %, and 90.3% respectively, with extraction - timings of 20 and 10 minutes respectively, with mole ratio of additive to calcium as 1: 1 and temperature of 130°C for each of these 2 experiments.

- 5 Thus, it is seen that the composition mixture of Monomethyl maleate, Dimethyl maleate and Maleic acid is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock. This is further proved by the FTIR spectra of the organic layer which indicate the absence or presence of only a small peak of calcium naphenate indicating complete or substantial removal of calcium respectively. For mole ratio
- 10 estimation the amount of maleic anhydride used for synthesis is used. For the present case 1.118 gms of solution was used which was prepared by reaction maleic anhydride methanol and water and had used 33% by weight of maleic anhydride for synthesis, Thus the quantity of maleic anhydride used becomes 0.368 gms. This value is used for the mole ratio calcium with respect to calcium.
- 15 This applicable for all the composition of example 2 to example 8.

- (ii) As per Experiment Nos.23 of table 10 and 12, of table 11 a reaction mixture of Maleic Anhydride and Ethanol, leading to composition mixture of Monoethyl maleate, Diethyl maleate and maleic acid , as prepared in Example 6 is used as an
- 20 invention - additive for calcium removal. The Table 10 and 11 shows the efficiencies as determined by acid value as 95.9% and 91.6% respectively, with extraction - timings of 20 and 10 minutes respectively, with mole ratio of additive to calcium as 1: 1 and temperature of 130°C for each of these two experiments. Thus, it is seen that the composition mixture of Monoethyl maleate, Diethyl
- 25 maleate and maleic acid is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock. This is further proved by the FTIR spectra of the organic layer which indicate the absence or presence of only a small peak of calcium naphenate indicating complete and substantial removal of calcium respectively.

41

(iii) As per Experiment Nos.22 and 11 of table 10 and 11 respectively, a reaction mixture of Maleic Anhydride and Isopropyl Alcohol, leading to composition mixture of Monoisopropyl Maleate and Di – Isopropyl Maleate, and Maleic Anhydride as prepared in example 4 is used as an invention - additive for calcium removal. The Table 10 and 11 shows the efficiencies as estimated by acid value are 92.9%, and 87.9% respectively, with extraction - timings of 20 and 10 minutes respectively, with mole ratio of additive to calcium as 1: 1 and temperature of 130°C for each of these two experiments. Thus, it is seen that the composition mixture of Monoisopropyl Maleate and Di – isopropyl Maleate is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock. The Ca content aqueous phase indicates high efficiency in Ca removal which is 94. 8 and 93.7 respectively.

(iv) As per Experiment No 4 Table 13 a reaction mixture of Maleic Anhydride Methanol and Water leading to composition mixture of Monomethyl Maleate and Dimethyl Maleate and maleic acid i.e. example 2 is used as an invention - additive for calcium removal. The table 13 shows the efficiency as estimated by acid value are 96.1%, with extraction - timing of 15 minutes, with mole ratio of additive to calcium as 1: 1 and temperature of 115°C for this experiment. Thus, it is seen that the composition mixture of Monomethyl Maleate, Dimethyl Maleate, and Maleic acid is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock.

(v) As per Experiment No3, a reaction mixture of Maleic Anhydride, Methanol, leading to composition mixture of Monomethyl Maleate and Dimethyl Maleate is used as an invention - additive for calcium removal i.e. example 5. The table 13 shows the efficiency of 86.9%, with extraction - timing of 15 minutes, with mole ratio of additive to calcium as 1: 1 and temperature of 115°C for this experiment. Thus, it is seen that the composition mixture of Monomethyl Maleate and Dimethyl Maleate, is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock.

30

Discussion about pH of 1000 ppm solution

The details of experimental results of pH value of 1000 ppm (0.1 % solution) of invention – additives and prior – art – additives are given below.

Table 9

	Additives	pH
1	Dimethyl Maleate (Invention – additive)	5.6
2	Diethyl Maleate (Invention – additive)	5.8
3	Maleic Anhydride (prior – art – additive)	2.2
4	Citric acid (prior – art – additive)	2.9

5 Thus, it can be observed that, even for 1000 ppm concentration of invention additive, pH values are 5.6 and 5.8. Hence this invention – additives can be considered as almost non – corrosive. This will avoid use of any corrosion – inhibitor, thereby leading to huge economic advantages. The prior – art – additives mentioned above, give a pH value, which can less than 3, which can
10 considered being very acidic and hence very corrosive.

Discussion about Published Patent Application WO 2008/062433

Referring to the present inventor’s published international patent application
15 number WO 2008/062433, it is seen that, ‘when the inventor of the present invention – additives, performed experiments using the prior – art – additives used for calcium – removal, such as succinic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid and polymeric form of maleic acid, it was observed that each reaction leads to substantial amount of precipitate, which indicates that it can cause fouling in the
20 desalter unit and also in other units used in processing of hydrocarbon feedstock. It should be noted here that malic acid is a hydroxy derivative of Maleic Anhydride. The succinic acid also is considered as hydrogenated derivative of Maleic Anhydride.

43

As such there is a need for the hydrocarbon industry, to have a non – precipitating and hence non – fouling additive and also non – corrosive additive to be used for calcium – removal from calcium naphthenate contained in the hydrocarbon feedstock.

5

Discussion about PCT – International Application Publication No. WO 2008 / 007847

PCT – International Publication Number WO 2008/007847 A1 (International Application No PCT/ KR2007/000180, referred to as Document D1 hereinafter, states on page number 7, as following:

10

“The method of removing the calcium according to the present invention comprises;

- 1) adding MA or derivatives thereof, which are a hydrophilic compound, to a hydrocarbon source containing calcium, thus preparing a homogeneous mixture;
- 2) subjecting the MA or derivatives thereof and the calcium naphthenate present in the homogenous phase to metal substitution, thus producing calcium dicarboxylate; and
- 3) desalting the calcium dicarboxylate to thus remove it.”

15

20

The inventor of D1 has given three examples, illustrating his invention – method, wherein only Maleic acid (MA) is used as additive for calcium removal. The Document D1 does not illustrate any application of any derivatives of Maleic acid, not application of even a single derivative for calcium removal. However the scope, of the invention as claimed by inventor of D1 includes “derivatives of Maleic acid”.

25

As the inventor of D1 has not mentioned any limitation for the derivatives, that is, he has not mentioned that some derivatives are effective in calcium removal and

30

44

some derivatives are not effective, this clearly implies that, the inventor presumes that, as per the specification and claims of D1, every derivative of MA should be effective in calcium removal.

5 The inventor of the present application has carried out extensive experimentation in which different esters of Maleic acid (that is derivatives of MA), fumaric acid, and oxalic acid were attempted for calcium removal from hydrocarbon feedstock containing calcium naphthenate. However it was found by the present inventor and as shown in Table No 10, that Butyl ester of Maleic Acid and Octyl ester of
10 Maleic acid and dioctyl maleate (which can be said to be derivatives of Maleic Acid), are not effective in calcium removal. As such the scope of invention of D1 which includes use of derivatives of Maleic acid in general for effective calcium removal, that is, any derivative of MA of claims allowed to the inventor should not be admissible and the scope should be limited only to use of only Maleic Acid
15 for calcium removal (and not for the derivatives of MA).

However, the inventor of the present application has inventively and surprisingly found after extensive experimentation that two derivatives of Maleic Acid for example, Dimethy Maleate and Diethyl Maleate, when used in their pure forms
20 work efficiently for calcium removal, said efficiency being higher than 80%, and 53% as shown in Table No 10.

Similarly, the inventor of the present application has inventively and surprisingly found after extensive experimentation, that the derivatives of Fumaric Acid, for
25 example, Dimethy Fumerate (when used in its pure forms) work efficiently for calcium removal, said efficiency being higher that 82 % as shown in Table No 10.

The inventor of the present application has also inventively and surprisingly found that, in addition to high efficiency of the Dimethy maleate and Diethyl maleate in
30 calcium removal, these two compounds also demonstrate effective and desirable

45

properties like non – fouling of equipment due to non – precipitation of their calcium salts, low – temperature storage – ability due to their very low pour points and the non – corrosiveness, due to pH of the 0.1 % aqueous solution of invention – compounds being between 5.6 to 6 which is considered to be in the non –
5 corrosive range. This will help to eliminate use of corrosion – inhibitors during the application of invention – compound. Reference should be made to Table No 9. This has more significance, when one considers that pH of Maleic Anhydride is less than 3, imparting to it the property of extreme corrosiveness)

10 The inventor of the present application has also inventively and surprisingly found that each of the four compounds, such as , Monomethyl Maleate, Monoethyl Maleate, Monomethyl Fumarate and Monoethyl Fumarate also demonstrate effective calcium removal from hydrocarbon feedstock. In addition these four compounds also demonstrate the properties of non – fouling of equipments due to
15 non – precipitation of their calcium salts and low – temperature - storage – ability due to their very low pour points (Table 15).

The inventor of the present application has also inventively and surprisingly found after extensive experimentation that the following composition - compounds also
20 provide very high effectiveness in calcium removal, as shown in Table 10 to 14.

- 1) Composition – Compound A
Maleic Acid plus Methanol, in various ratios of these two compounds
- 2) Composition – compound B
25 Maleic Acid plus Methanol plus Water
- 3) Composition – Compound C
Maleic Acid plus various types of Alcohols plus Water

In addition each of these three composition compounds, that is, A, B, and C
30 demonstrates the properties of non – fouling of equipments due to non –

precipitation of their calcium – salts and low – temperature - storage – ability due to their very low pour points (Table 15).

5 Discussion of Experimental Results of Use of Diesters for Calcium Removal

(A) In Table No 10, details of results of experiments conducted for use of Dimethyl Maleate, Diethyl Maleate and Dibutyl Maleate, for calcium removal, are provided, and are discussed below:

- 10 (i) As per Experiment No 2 of table 10 and 2 of table 11 and experiment 1 of table 12, Dimethyl Maleate used as an invention – additive for calcium removal has shown efficiencies of 92%, 76 % and 55%, respectively, with timings of 20, 10 and 1 minutes respectively, with the mole ratio of additive to calcium as 1: 1 and temperature of 130°C for each of these three experiments.
- 15 Thus it is seen that Dimethyl maleate is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock.
- (ii) As per Experiment Nos 1 of table 10 and 1 of table 11 Diethyl Maleate, used an additive for calcium removal, has shown efficiencies of 57.5%, 44.1% respectively, with timings of 20, and 10 minutes respectively, with the mole
- 20 ratio of additive to calcium as 1:1 and temperature of 130°C for each of these three experiments. Thus it is seen that Diethyl Maleate is effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock. However please refer to the efficiencies of inventive compound example 6 in table 10 experiment no 23 and experiment 12 of table 11 the efficiencies are 95.9% and 91.6%. Thus it
- 25 can be seen that the combination of mono ethyl maleate, diethyl maleate and maleic acid or anhydride give excellent efficiencies.
- (iii) As per three Experiments Nos 3 to 4 of table 10, Dibutyl Maleate, obtained from commercial source with purity thereof being greater than 98% and used as an additive for calcium removal, has shown efficiencies of 30.0 %, 26.2 %
- 30 with mole ratios of additive to calcium being 1:1 and 1:2 respectively, with timings of 20, 1 minutes respectively, at temperature of 130°C for each of

these 2 experiments. This clearly demonstrates that even at higher mole ratios dibutyl maleate is ineffective.

In addition two Experiments Nos 4 and 5 of table 11, Dibutyl Maleate, used as an additive for calcium removal, has shown efficiencies of 22.7% and 23.9% respectively, with mole ratio of additive to calcium as 1:2 and 1:3 respectively, each of these two experiments conducted for 10 minutes at 130°C. Thus, it is seen that Dibutyl Maleate (a derivative of Maleic acid) is not effective in removing calcium from hydrocarbon feedstock.

10

The calcium removal efficiency is confirmed by estimating the acid value of dried organic layer. For high efficiency of calcium removal, this acid value should be as close as possible to the acid value of free acid. The calcium removal efficiency is further confirmed by FTIR spectroscopy of top organic layer, and shown in the figures 1 to 10.

15

In view of the details given in foregoing description of the present invention, it will be apparent to a person skilled in the art that the present invention basically comprises the following items:

20

ITEM 1

Method of removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids, comprising the steps of:

25

30

- a) mixing hydrocarbon stream such as crude oil containing metals and slats thereof, such as calcium and calcium naphthenate, 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

48

said three acids, enabling formation of a hydrocarbonous phase and an aqueous phase containing the metal ions;

b) permitting formation of two phases, such as said aqueous phase and said 5 hydrocarbonous phase, wherein said aqueous phase includes ionic water - soluble metal - acid complex, of the calcium salt of said additives;

c) separating or permitting to separate by themselves said two phases in a crude desalter, or by using any of conventional processes of separation, such as countercurrent extraction;

d) removing the separated aqueous phase of step (c), containing said metal 10 - acid complex;

e) processing the separated hydrocarbonous phase of step (c) by downstream hydrocarbon — processing techniques;

wherein, the contact time between said aqueous - extraction - solution and said hydrocarbon stream during the mixing action of step (a) is in the 15 range from two seconds to six hours, preferably from five seconds to two hours;

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

wherein, the weight — percentage of the dosage of said chemical 20 compound ranges from 0.001 to 5 of weight of said desalter - wash- water.

ITEM 2

Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as described in item 1, wherein the injection of said chemical compound to said desalter - wash 25 — water, is continuous.

ITEM 3

Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as described in item 1, wherein said mixing of step (a) of item 1, is carried out vigorously for enabling 30 said chemical compound to chelate the calcium.

49

ITEM 4

Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as described in item 1, wherein said chemical compound is used in molar, sub molar or excess — molar concentration with respect to the metals, in said hydrocarbon feedstock, such as said calcium or salt of calcium such as calcium naphthenate.

ITEM 5

Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as described in item 1, wherein said additives is used neat or in solution.

ITEM 6

Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as described in item 1, wherein said additive is added to said aqueous - extraction - solution of item 1, prior to mixing thereof with said hydrocarbon stream.

ITEM 7

A composition for removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids, comprising 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 acids, such as, maleic acid, maleic anhydride, or fumaric acid or an appropriate combination of said esters, 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, while reacting with hydrocarbon stream such as crude oil containing metals and salts thereof, such as calcium and calcium naphthenate.

ITEM 8

A composition as described in item 7, wherein said composition is used in molar, sub-molar or excess – molar concentration with respect to said metals and salts thereof, in said hydrocarbon feedstock.

5

ITEM 9

A composition as described in item 7 where in the acid value of the composition is between 0 mg KOH/ gm to 400 mg KOH/gm.

10 **ITEM 10**

A composition as described in item 7, wherein said composition is used neat or in solution and wherein injection of said composition to desalter – wash – water is continuous.

- 15 Although the invention has been described with reference to certain preferred embodiments, the invention is not meant to be limited to those preferred embodiments. Alterations to the preferred embodiments described are possible without departing from the spirit of the invention. However, the process and composition described above is intended to be illustrative only, and the novel
- 20 characteristics of the invention may be incorporated in other forms without departing from the scope of the invention.

5

The mole ratio of the additives is generally 1:1, mentioned in brackets if more than 1 with respect to Calcium and for composition mixtures of Example 2 to 7 the weight of maleic Anhydride used in the synthesis, is used calculation of mole ratio with respect to calcium.

Table No 10
Reaction Conditions: About 67 – 68 gm Calcium Naphthenate in toluene having an amount of calcium of 2247 ppm in the hydrocarbon layer + about 67 – 68 gm DM water + Various Water Soluble Organic Acids (additive compounds) were reacted at 130°C for 20 minutes.

Expt. No	Product	Details of source and composition	Wt. of product, gm	Presence of 1541 cm ⁻¹ in FTIR	Acid Value MgKOH/gm	% Efficiency by AV	Ca in water phase, ppm	% Efficiency By Ca
1	Diethyl Maleate	Merck	0.648	Strong peak	130.01	57.5	1303	42.4
2	Dimethyl Maleate	Merck	0.542	Faint peak	214.29	94.8	2150	95.6
3	Dibutyl Maleate	SD Fine	0.859	Strong peak	67.75	30.0	820	36.4
4	Dibutyl Maleate	SD Fine	1.718 (1:2)	Strong Peak	59.14	26.2	330	14.7
5	Methyl Formate	Merck	0.226	Strong peak	138.5	61.3	700	31.1
6	Ethyl Formate	Merck	0.278	Strong Peak	125.26	55.4	640	28.5
7	Ethyl Acetate	Merck	0.332	Strong Peak	76.11	33.6	216	9.6
8	Dimethyl Fumarate	Merck	0.542	Small Peak	186.3	82.4	1790	79.7
9	Diethyl Oxalate #	SD Fine	0.550	Faint Peak	204.2	90.35	223	---
10	Formic Acid 98%	SD Fine	0.173	Strong Peak	131.1	58.0	605	26.9
11	Di Octyl Maleate	Rachana	1.279	Strong Peak	41	18.1	340	15.1
12	Di Octyl	Rachana	2.558 (1:2)	Strong peak	33.8	15.0	325	14.5

	Maleate								
13	Acrylic Acid	Commercial	0.27		Strong Peak	157.3	69.6	1516	67.5
14	Methyl Acrylate	Spectochrome	0.33		Strong Peak	103.59	45.8	1091	48.6
15	Methyl Methacrylate	Commercial	0.34		Strong Peak	61.3	24.1	521	23.2
16	Dimethyl Succinate	Lancester	0.550		Strong Peak	156.9	69.4	1573	70.0
17	Diethyl Succinate	Lancester	0.655		Strong Peak	87.04	38.5	786	34.9
18	Example 2 *	MA+MeOH+Water (33/30/37)	1.118		absent	221.0	97.8	2205	98.1
19	Example 5 *	MA+MeOH (33/67)	1.118		absent	217.11	96.1	2218	98.7
20	Example 5	MA+MeOH (33/67)	1.118		absent	221.0	97.7	2202	98.0
21	Example 3	MA+MeOH (1: 1.25 mole)	0.519		Faint peak	214.42	94.9	2158	96.0
22	Example 4	MA+IPA (1:2 mole)	0.821		Small peak	210.0	92.9	2130	94.8
23	Example 6	MA+Ethanol (1:2 mole)	0.715		absent	216.66	95.9	2237	99.6
24	Example 7	MA+NaOH+water 8.919/7.297/83.784	4.22		Strong	63.28	28.0	475	21.1

Diethyl Oxalate #: Heavy ppt at the time of Test. Due to the pptation of Calcium salt efficiency not calculated.

Example 2 * (Used after 1 year storage)) MA = Maleic Anhydride, MeOH = methanol, IPA = Isopropyl Alcohol,

Example 5 ** (used after 1 year storage)

SL

53

Table 11
Reaction Conditions: About 67 – 68 gm Calcium Naphthenate in toluene having an amount of calcium of 2247 ppm in the hydrocarbon layer + about 67 – 68 gm DM water + Various Water Soluble Organic Acids (additive compounds) were reacted at 130°C for 10 minutes.

Expt. No	Product	Details of source and composition	Wt. of product, gm	Presence of 1557 cm ⁻¹ in FTIR	Acid Value MgKOH/gm	% Efficiency by AV	Ca in water phase, ppm	% Efficiency
1	Diethyl Maleate	Merck	0.648	Strong peak	99.58	44.1	1470	65.4
2	Dimethyl Maleate	Merck	0.542	Small peak	195.0	86.2	2103	93.6
3	Dibutyl Maleate	SD Fine	0.859	Strong peak	68.37	30.3	650	28.9
4	Dibutyl Maleate	SD Fine	1.718 (1:2)	Strong Peak	51.4	22.7	400	17.8
5	Dibutyl Maleate	SD Fine	2.577 (1:3)	Strong peak	54.0	23.9	405	18.0
6	Dimethyl Fumerate	Merck	0.542	Small Peak	175.68	77.7	1710	76.1
7	Example 2 *	MA+MeOH+Water (33/30/37)	1.118	Small Peak	204.0	90.3	2130	94.8
8	Example 5 **	MA+MeOH (33/67)	1.118	Small peak	202.48	89.6	2148	95.6
9	Example 5	MA+MeOH (33/67)	1.118	Faint peak	210.17	93.0	2185	97.2
10	Example 3	MA+MeOH (1: 1.25 mole)	0.519	Faint peak	209.89	92.9	2210	98.4
11	Example 4	MA+IPA (1:2 mole)	0.821	Small peak	198.76	87.9	2105	93.7
12	Example 6	MA+Ethanol (1:2 mole)	0.715	Small peak	207.0	91.6	2130	94.8

Example 2 * (Used after 1 year storage) MA = Maleic Anhydride, MeOH = methanol, IPA = Isopropyl Alcohol,

54

Example 5 ** (used after 1 year storage)

Table 12

Reaction Conditions: About 67 – 68 gm Calcium Naphthenate in toluene having an amount of calcium of 2247 ppm in the hydrocarbon layer + about 67 – 68 gm DM water + Various Water Soluble Organic Acids (additive compounds) were reacted at 130°C for 1 minute.

Expt No	Product	Details of source and composition	Wt. of product, gm	Presence of 1557 cm ⁻¹ in FTIR	Acid Value MgKOH/gm	% Efficiency by AV	Ca in water phase, ppm	% Efficiency
1	Dimethyl Maleate	Merck	0.542	Strong peak	127.8	56.5	1350	60.0
2	Dibutyl Maleate	SD Fine	0.859	Strong peak	49.1	21.7	335	14.9
3	Example 2 *	MA+MeOH+Water (33/30/37)	1.118	Small Peak	195.01	86.3	1900	84.5
4	Dimethyl Fumarate	Merck	0.542	Strong Peak	128.9	57	725	32.3
5	Example 5 **	MA+MeOH (33/67)	1.118	Strong peak	145.6	64.4	1585	70.5

Example 2 * (Used after 1 year storage) MA = Maleic Anhydride, MeOH = methanol, IPA = Isopropyl Alcohol

Table 13
Reaction Conditions: About 67 – 68 gm Calcium Naphthenate in toluene having an amount of calcium of 2247 ppm in the hydrocarbon layer + about 67 – 68 gm DM water + Various Water Soluble Organic Acids (additive compounds) were reacted at 115°C for 15 minutes.

Expt. No	Product	Details of source and composition	Wt. of product, gm	Presence of 1557 cm ⁻¹ in FTIR	Acid Value MgKOH/gm	% Efficiency by AV	Ca in water phase, ppm	% Efficiency
1	Example 2 *	MA+MeOH+Water (33/30/37)	1.118	Small Peak	188.7	83.5	1990	88.6
2	Example 5 **	MA+MeOH (33/67)	1.118	Small Peak	173.0	76.5	1730	77.0
3	Example 5	MA+MeOH (33/67)	1.118	Small Peak	196.46	86.9	1980	88.1
4	Example 2	MA + MEOH + Water (33/30/37)	1.118	absent	222	96	2147	95.5

5

Table 14
Reaction Conditions: About 67 – 68 gm Calcium Naphthenate in toluene having an amount of calcium of 2247 ppm in the hydrocarbon layer + about 67 – 68 gm DM water + Various Water Soluble Organic Acids (additive compounds) were reacted at 115°C for 1 minute.

Expt No	Product	Details of source and composition	Wt. of product, gm	Presence of 1557 cm ⁻¹ in FTIR	Acid Value MgKOH/gm	% Efficiency by AV	Ca in water phase, ppm	% Efficiency
1	Example 2 *	MA+MeOH+Water (33/30/37)	1.118	Strong Peak	150.68	66.7	1550	69.0
2	Example 5 **	MA+MeOH (33/67)	1.118	Strong Peak	106.2	47.0	1379	61.4
3	Example 5	MA+MeOH (33/67)	1.118	Strong Peak	148.0	65.5	1572	70.0

10

Example 2 * (Used after 1 year storage) MA = Maleic Anhydride, MeOH = methanol, IPA = Isopropyl Alcohol,
Example 5 ** (used after 1 year storage)

55

Table- 15: Effect of storage of the methanolic solution of additive -27°C

Expt No.	Product	Product Details	Pour point (°C)	Stability at -27°C After 6 months
1	Example 2	33% maleic anhydride+ 30% MeOH+ 37%water	<-35	Clear solution
2	Example 3	33% maleic anhydride+ 67% MeOH	<-35	Clear solution
3	Prior art additive	33% maleic anhydride+ 67% water	-6	Complete solidification within 5hrs
4	Prior art additive	33% oxalic acid+ 67% MeOH	--	1-2% solidification 2 days

5.7

CLAIMS:

1. Method of removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids, comprising the steps of:
 - 5 a) mixing hydrocarbon stream such as crude oil containing metals and salts thereof, such as calcium and calcium naphthenate, 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
10 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;
15 b) permitting formation of two phases, such as said aqueous phase and said hydrocarbonous phase, wherein said aqueous phase includes ionic water - soluble metal - acid complex, of the calcium salt of said additives;
c) separating or permitting to separate by themselves said two phases in a crude desalter, or by using any of conventional processes of separation,
20 such as countercurrent extraction;
d) removing the separated aqueous phase of step (c), containing said metal - acid complex;
e) processing the separated hydrocarbonous phase of step (c) by
25 downstream hydrocarbon — processing techniques;
wherein, the contact time between said aqueous - extraction - solution and said hydrocarbon stream during the mixing action of step (a) is in the range from two seconds to six hours, preferably from five seconds to two hours;
30 wherein the temperature in said desalter is in the range from 93°C to 163°C; and

58

wherein, the weight — percentage of the dosage of said chemical compound ranges from 0.001 to 5 of weight of said desalter - wash- water.

2. Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as claimed in claim 1, wherein the injection of said chemical compound to said desalter - wash — water, is continuous.
3. Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as claimed in claim 1, wherein said mixing of step (a) of claim 1, is carried out vigorously for enabling said chemical compound to chelate the calcium.
4. Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as claimed in claim 1, wherein said chemical compound is used in molar, sub molar or excess — molar concentration with respect to the metals, in said hydrocarbon feedstock, such as said calcium or salt of calcium such as calcium naphthenate.
5. Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as claimed in claim 1, wherein said additives is used neat or in solution.
6. Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock, as claimed in claim 1, wherein said additive is added to said aqueous - extraction - solution of claim 1, prior to mixing thereof with said hydrocarbon stream.
7. A composition for removing metals from hydrocarbon feedstock using esters of carboxylic acids, comprising 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 acids, such as, maleic acid, maleic anhydride, or fumaric acid or an appropriate combination of said esters, 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, while reacting with hydrocarbon stream such as crude oil containing metals and salts thereof, such as calcium and calcium naphthenate.

- 5 8. A composition as claimed in claim 7, wherein said composition is used in molar, sub-molar or excess – molar concentration with respect to said metals and salts thereof, in said hydrocarbon feedstock.
9. A composition as claimed in claim 7, wherein said composition is used neat or
10 in solution and wherein injection of said composition to desalter – wash – water is continuous.
10. Method of removal of calcium from hydrocarbon feedstock substantially as
15 herein described and illustrated with examples and accompanying drawings.
11. A composition as claimed in claim 7, wherein the acid value of the composition is between 0 mg KOH/ gm to 400 mg KOH/gm.
12. A composition for removing metals from hydrocarbon feedstock using ester of
20 carboxylic acids, substantially as herein described and illustrated with examples and accompanying drawings.

60

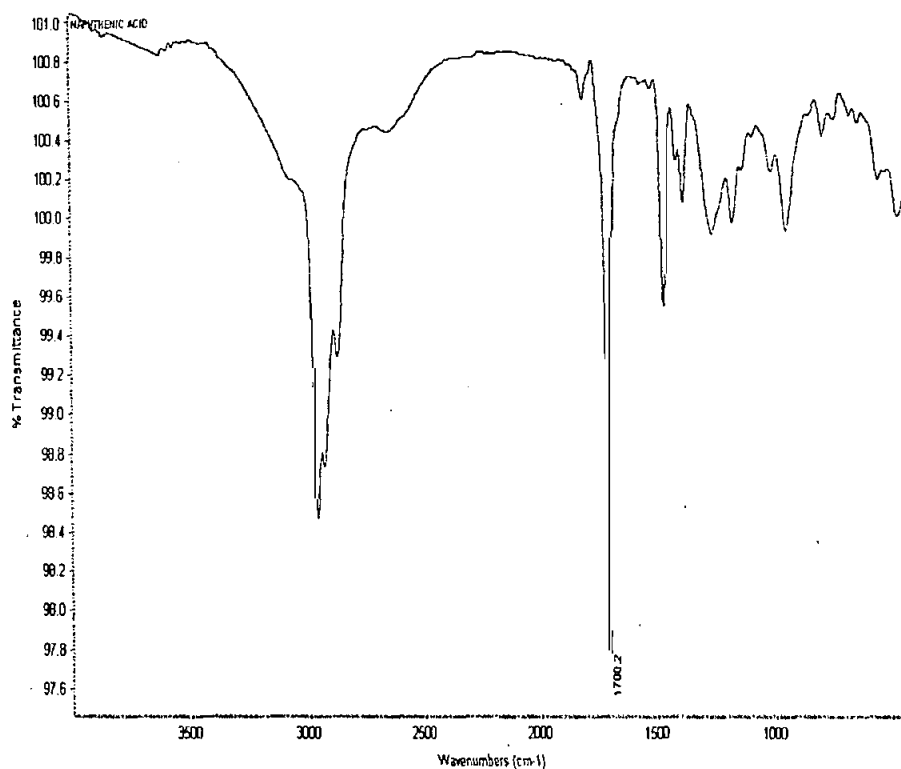
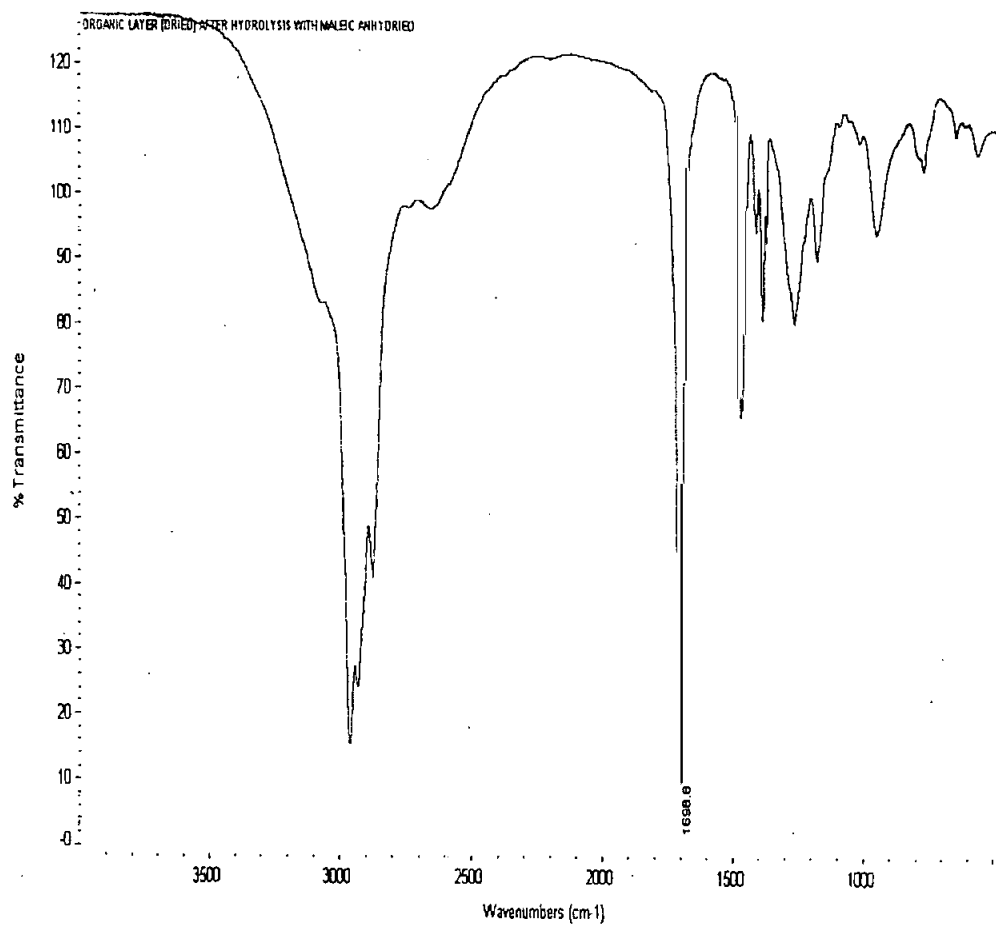


Figure 1

**Figure 2**

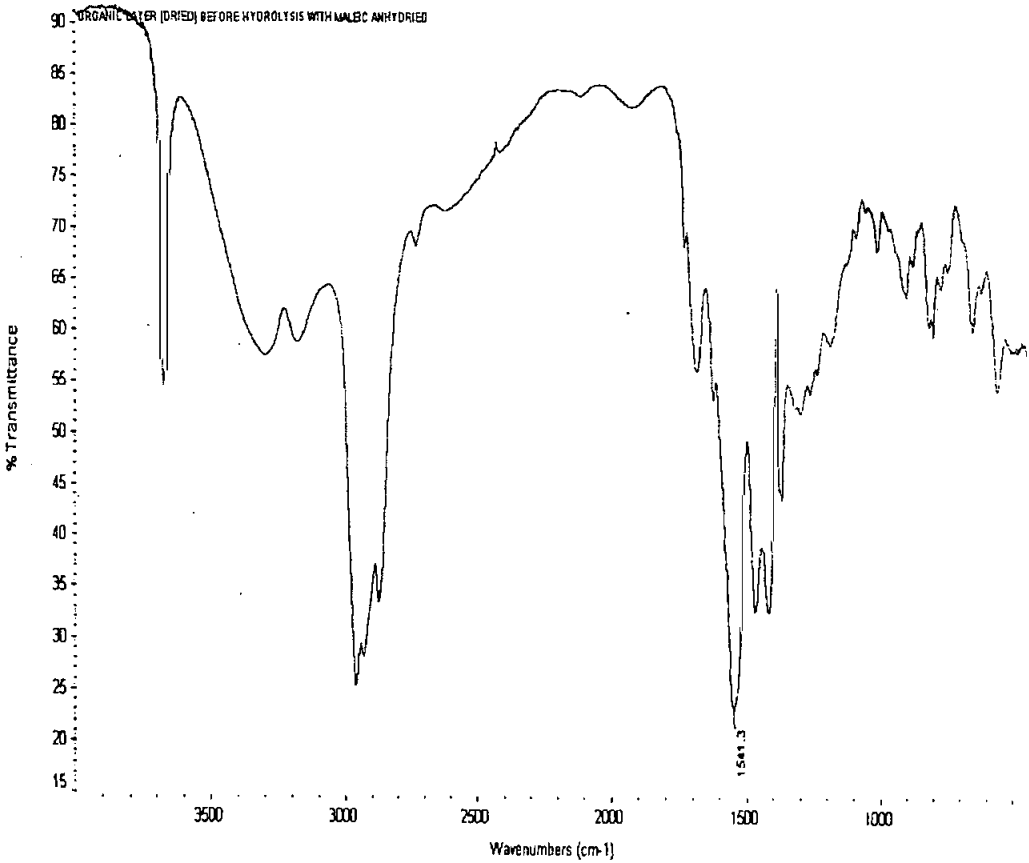


Figure 3

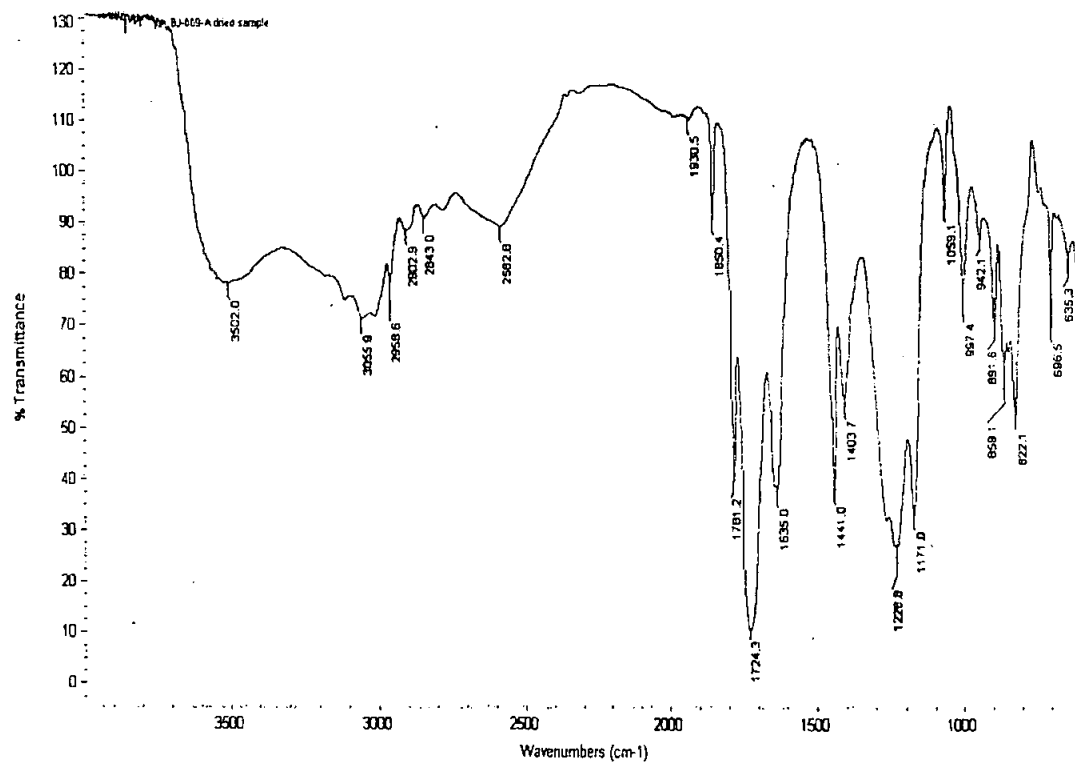


Figure 4

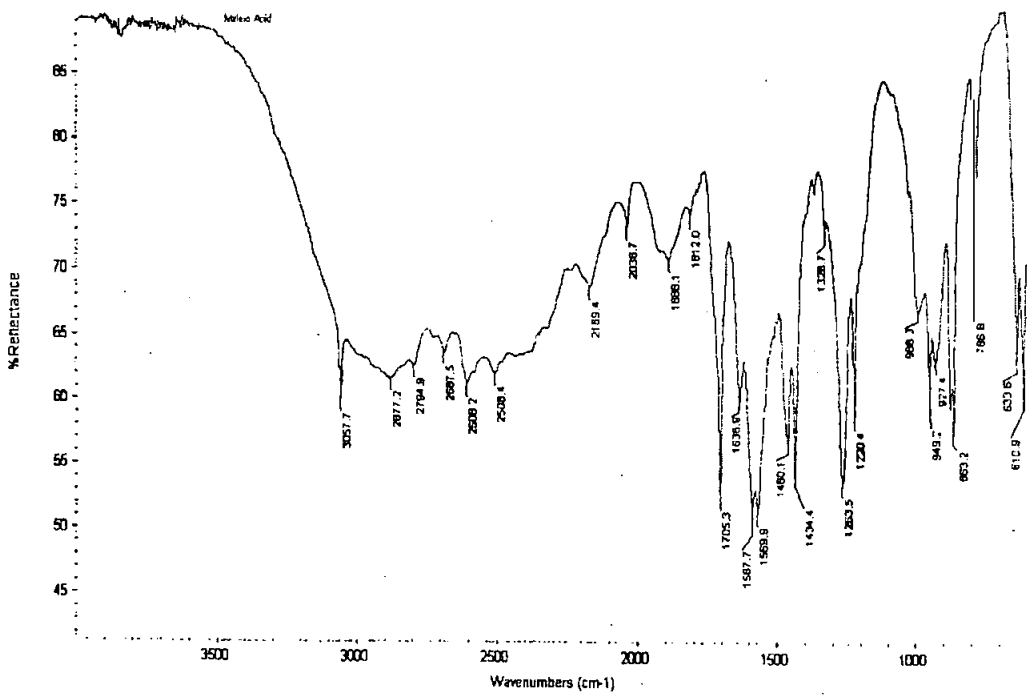


Figure 5

65

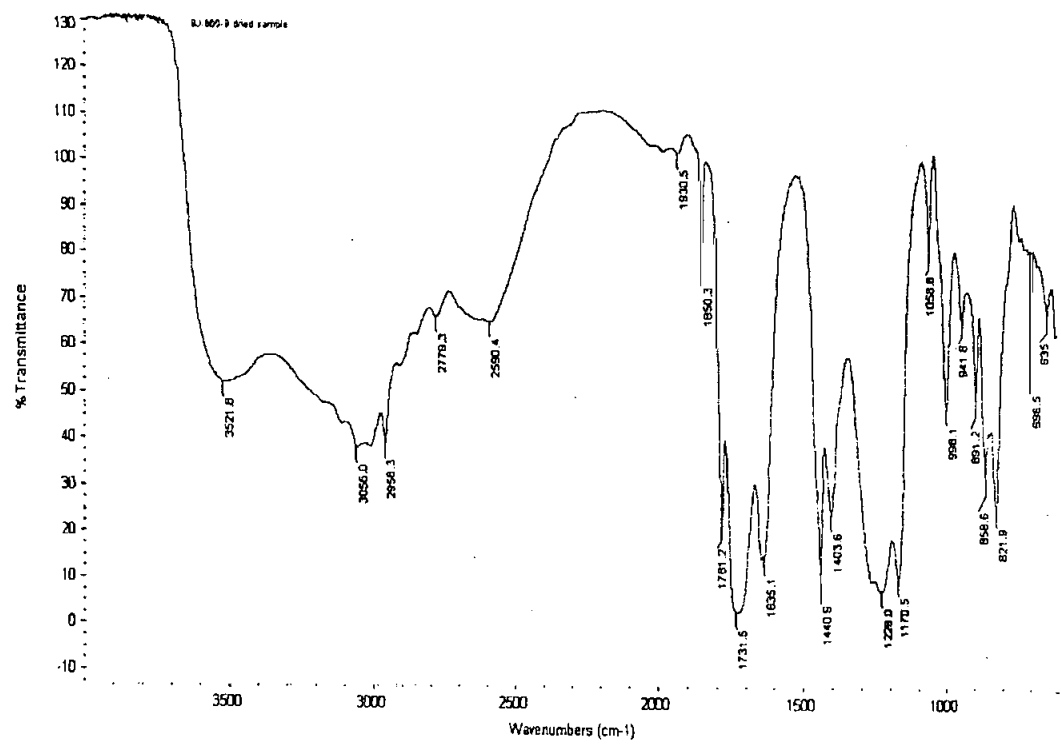


Figure 6

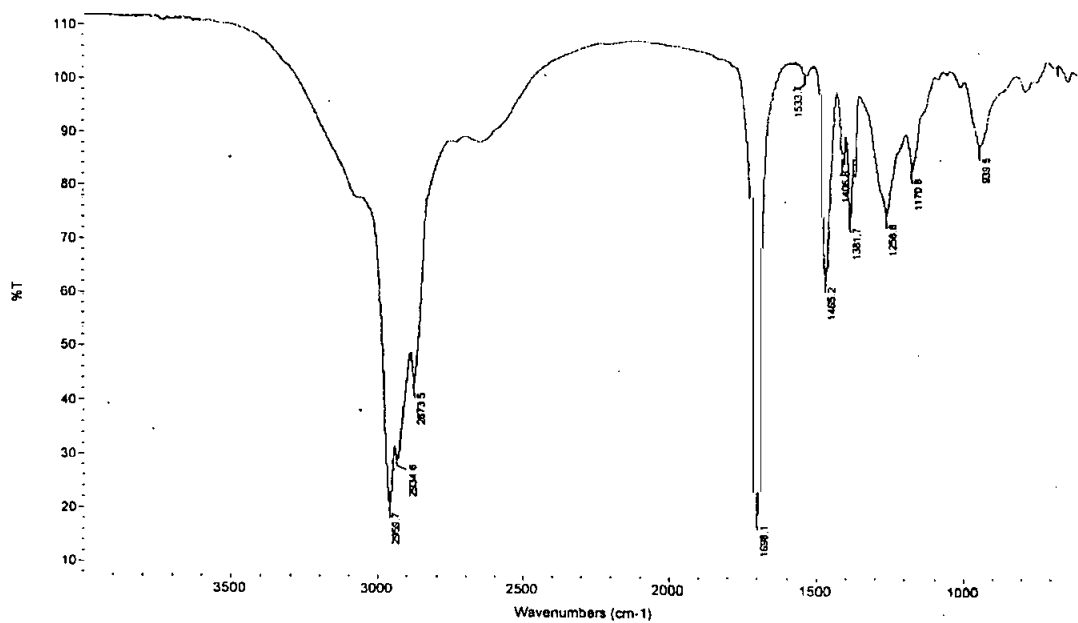


Figure 9

69

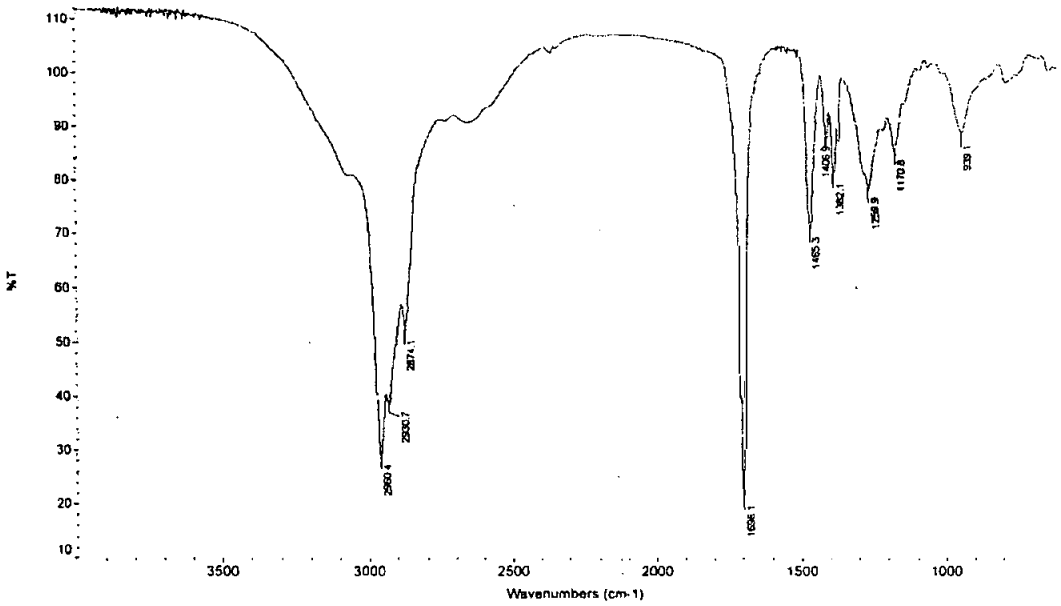


Figure 10

70

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.

71

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 Africa 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

73

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.

74

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

75

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

76

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.

77

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 tiras 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,

78

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

79

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

81

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

82

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 pico de naftenato de calcio al rededor de la región mencionada anteriormente i.e. Entre 1560 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} , indica que los aditivos son muy efectivos en la extracción a la fase de agua del calcio del naftenato de calcio 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.

87

- 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.

89

- (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

90

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

91

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 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 analizadà 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.

93

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

94

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

95

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 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 o 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

96

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 14, tabla 10) y acrilato de metilo (experimento 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 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

97

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 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

98

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

99

Tabla 9

	Aditivos	pH
1	Maleato de dimetilo (Aditivo de invento)	5.6
2	Maleato de dietilo (Aditivo de invento)	5.8
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 de el 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 de arte) dan un valor de pH 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

100

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 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. Eficiencia en tanto ésta es superior al 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 dibutilo, 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 – invento 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, 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

104

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

105

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

106

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.

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

la 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.

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
	Maleato de dietilo	Merck	0.648	Pico fuerte	130.01	57.5	1303	42.4
	Maleato de dimetilo	Merck	0.542	Pico leve	214.29	94.8	2150	95.6
	Maleato de dibutilo	SD Fine	0.859	Pico fuerte	67.75	30.0	820	36.4
	Maleato de dibutilo	SD Fine	1.718 (1:2)	Pico fuerte	59.14	26.2	330	14.7
	Formiato de metilo	Merck	0.226	Pico fuerte	138.5	61.3	700	31.1
	Formiato de etilo	Merck	0.278	Pico fuerte	125.26	55.4	640	28.5
	Acetato de etilo	Merck	0.332	Pico fuerte	76.11	33.6	216	9.6
	Dimetilfumarato	Merck	0.542	Pico pequeño	186.3	82.4	1790	79.7
	Oxalato de dietilo #	SD Fine	0.550	Pico leve	204.2	90.35	223	--

107

10	Ácido fórmico 98%	SD Fine	0.173		Pico fuerte	131.1	58.0	605	26.9
11	Maleato de dioctilo	Rachana	1.279		Pico fuerte	41	18.1	340	15.1
12	Maleato de dioctilo	Rachana	2.558 (1:2)		Pico fuerte	33.8	15.0	325	14.5
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	Lancester	0.550		Pico fuerte	156.9	69.4	1573	70.0
17	Succinato de dietilo	Lancester	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 MgKOH/gm	ácido por AV	% de eficiencia Ca. en fase de agua, ppm	% de eficiencia por Ca
1	Maleato dietilo	Merck	0.648	Pico fuerte	99.58		1470	65.4
2	Maleato dimetilo	Merck	0.542	Pico pequeño	195.0		2103	93.6
3	Maleato dibutilo	SD Fine	0.859	Pico fuerte	68.37		650	28.9
4	Maleato dibutilo	SD Fine	1.718 (1:2)	Pico fuerte	51.4		400	17.8
5	Maleato dibutilo	SD Fine	2.577 (1:3)	Pico fuerte	54.0		405	18.0
6	Formiato etilo	Merck	0.542	Pico pequeño	175.68		1710	76.1
7	Ejemplo 2*	MA+MeOH Agua (33/30/37)	1.118	Pico pequeño	204.0		2130	94.8
8	Ejemplo 5**	MA+MeOH (33/67)	1.118	Pico pequeño	202.48		2148	95.6
9	Ejemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1.118	Pico leve	210.17		2185	97.2

10	Ejemplo 3	MA+MeOH (1: 1.25 moles)	0.519	Pico leve	209.89	92.9	2210	98.4
11	Ejemplo 4	MA+IPA (1:2 mol)	0.821	Pico pequeño	198.76	87.9	2105	93.7
12	Ejemplo 6	MA+ Etanol (1:2 mol)	0.715	Pico pequeño	207.0	91.6	2130	94.8

Ejemplo 2 * (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 MgKOH/gm	ácido pol ^o AV	% de eficiencia 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

Tabla 13

Condiciones de reacción: 67 – 68 gm aproximadamente de Nafenate 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 MgKOH/gm	ácido	% 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)

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 MgKOH/gm	ácido	% de eficiencia pot ³ 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)

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. 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 comprendiendo un compuesto químico elegido de un grupo consistente de metil, o etil o propilo o isopropilo, 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 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 dos segundos a seis horas, preferiblemente 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 la dosis de los compuestos químicos mencionados se encuentra en el rango de entre 0.001 a 5 del peso del agua de lavado del desalador.

2. El método para extraer calcio del hidrocarburo base, como se afirmó en la reivindicación 1, en donde la inyección de dicho compuesto químico en el agua de lavado del desalador de crudo, es continua.
3. El método para extraer calcio del hidrocarburo base, como se describió en la reivindicación 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.
4. El método para extraer calcio del hidrocarburo base, como se afirmó en la reivindicación 1, en donde el dicho compuesto químico es usado en una concentración molar molar, submolar o molar excedente con respecto a los metales, en el mencionado hidrocarburo base, tales como calcio o sal de calcio como naftenato de calcio.
5. El método para extraer calcio del hidrocarburo base como se afirmó en la reivindicación 1, en donde dichos aditivos son utilizados puros o en solución.
6. El método para extraer calcio del hidrocarburo base como se afirmó en la reivindicación 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.
7. Una composición para extraer metales del 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, comprendiendo un compuesto químico elegido de un grupo que consiste de metil, o etil o propilo o isopropilo, 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.

8. Una composición como se afirmó en la reivindicación 7, en donde dicha composición es utilizada en una concentración molar molar, submolar o molar excedente con respecto a los dichos metles y sales de éste, en el mencionado flujo de hidrocarburo.
9. Una composición como se afirmó en la reivindicación 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.
10. El método para extraer calcio del hidrocarburo base de manra sustancial como se describe e ilustra aquí con ejemplos e imágenes que los acompañan.
11. 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.
12. Una composición para extraer metales del hidrocarburo base haciendo uso de ésteres de ácidos carboxílicos de manera sustancial, como se describe e ilustra aquí con ejemplos e imágenes que los acompañan.

179

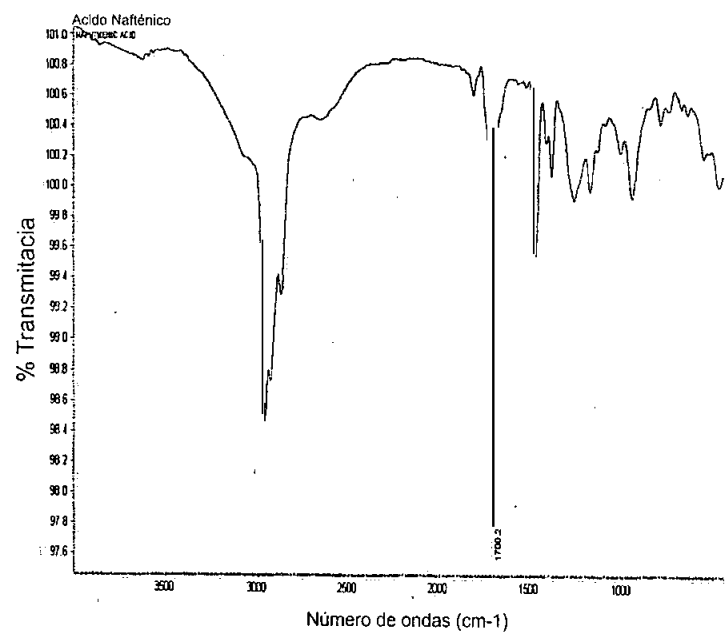


Figura 1

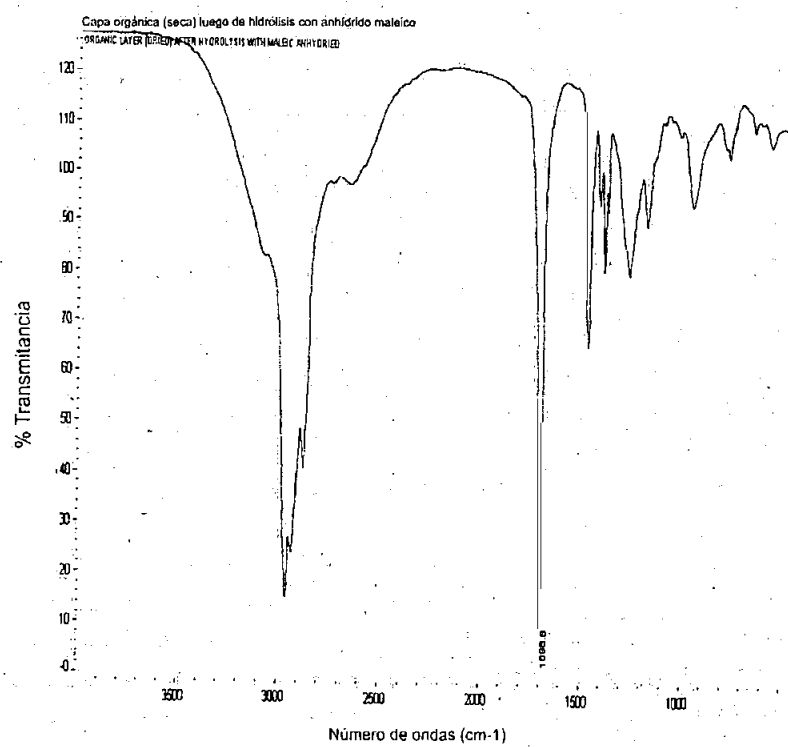


Figura 2

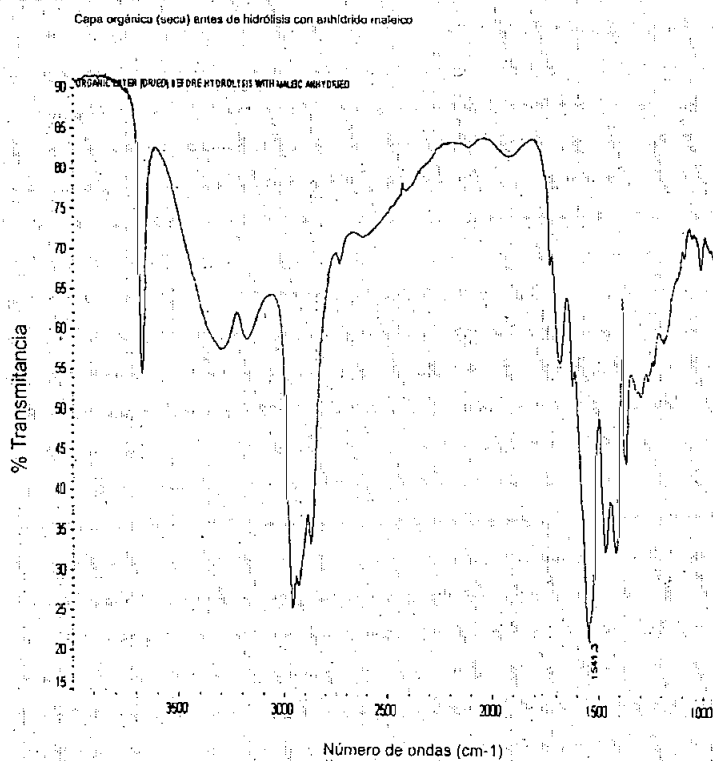


Figura 3

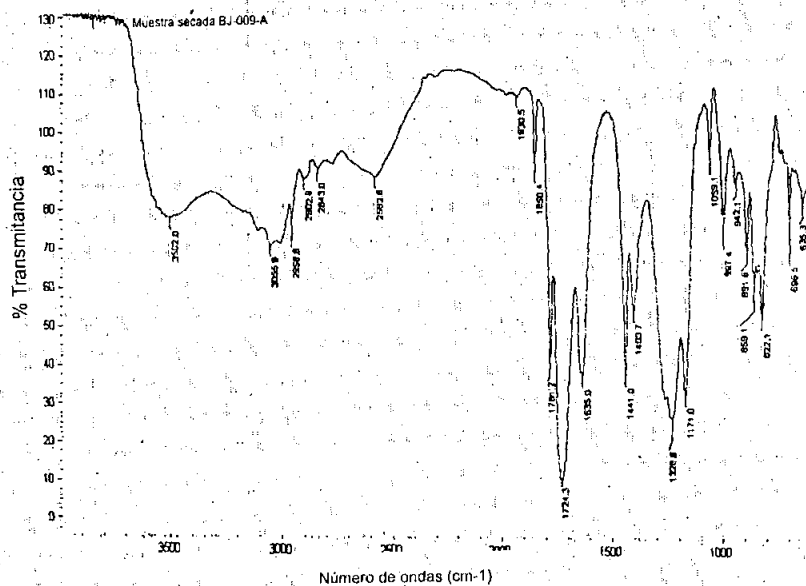


Figura 4

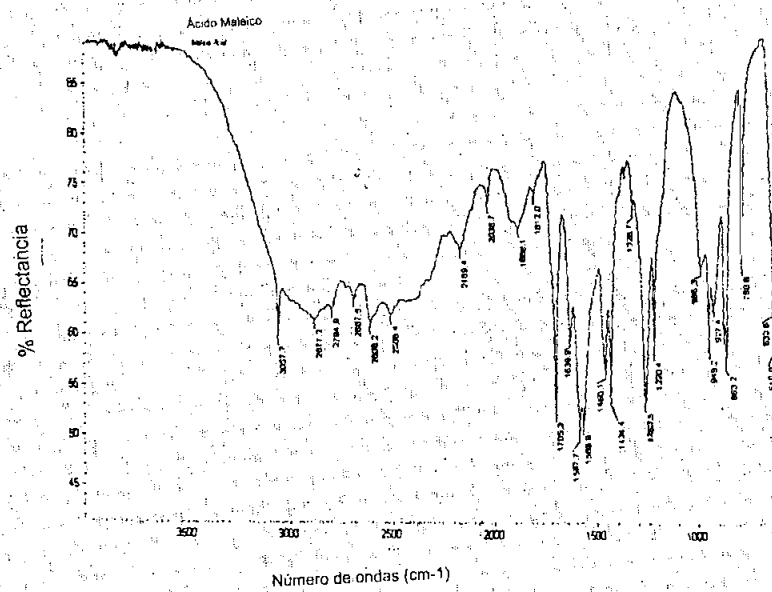


Figura 5

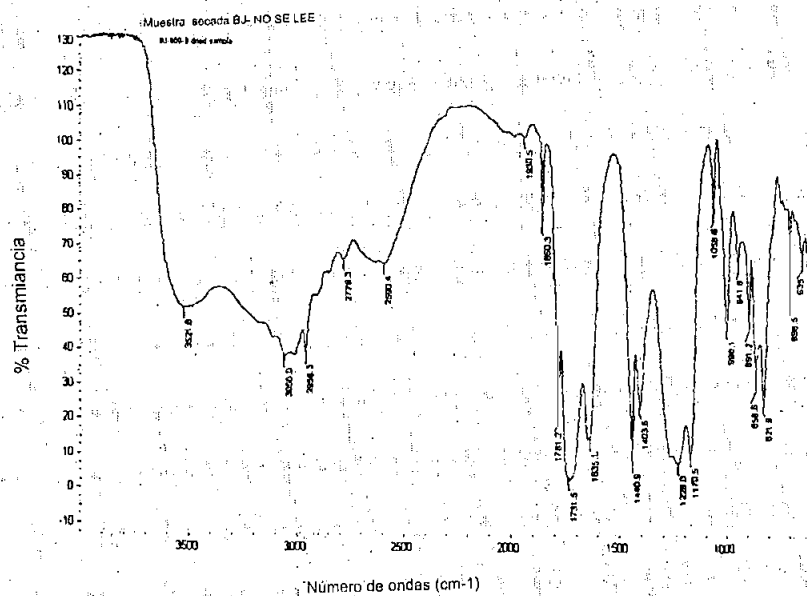


Figura 6

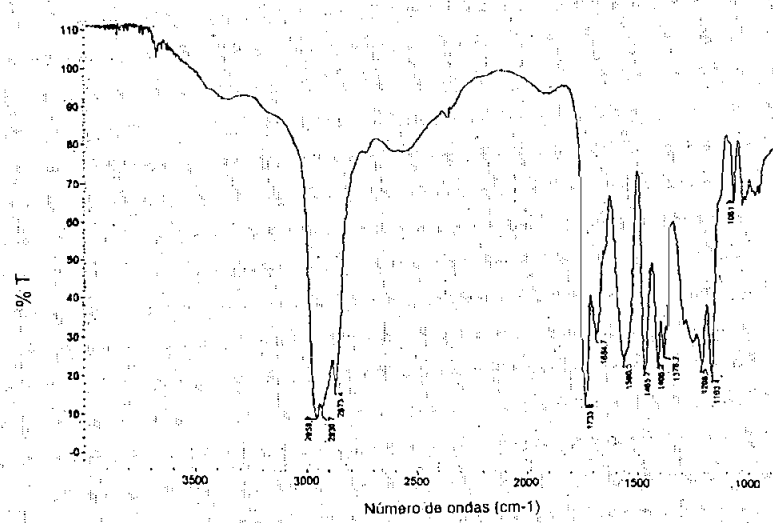


Figura 7

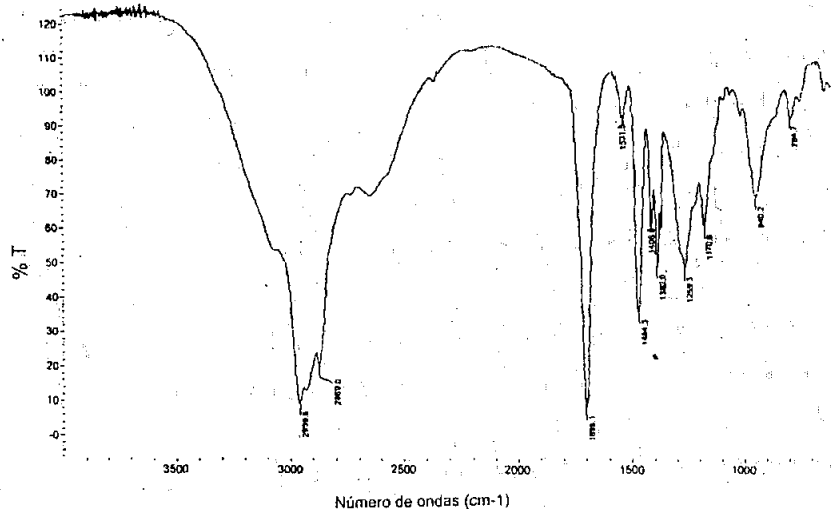


Figura 8

129

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IN2009/000062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C69/60 C07C67/08 C10G21/16 C10G31/08 C10G29/22
C10G17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C10G

Documentation searched other than minimum documentation, to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 853 109 A (REYNOLDS JOHN G [US]) 1 August 1989 (1989-08-01) claims 1,2,4,5,7,8,13 column 2, lines 50-68	1-12
X	WO 2007/086661 A (SK CORP [KR]; KWAK BYONG SUNG [KR]; YOO IK SANG [KR]; SHEEN DONG HYON) 2 August 2007 (2007-08-02) claims 1-3,7,8,12,13 page 7, lines 15-22 page 10, line 19 page 11, lines 4-10,20-22 page 11, line 23 - page 12, line 5 ----- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2009

Date of mailing of the international search report

05/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf, Julien

131

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IN2009/000062

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4853109	A	01-08-1989	CN	1036981 A	08-11-1989
			JP	1315488 A	20-12-1989
			JP	2686309 B2	08-12-1997
WO 2007086661	A	02-08-2007	NONE		
WO 2008007847	A	17-01-2008	KR	20080005799 A	15-01-2008
US 6713649	B1	30-03-2004	AT	260235 T	15-03-2004
			AU	1999001 A	06-06-2001
			BR	0015385 A	09-07-2002
			CN	1402701 A	12-03-2003
			DE	19953832 A1	10-05-2001
			WO	0134545 A2	17-05-2001
			EP	1230206 A2	14-08-2002
			JP	2003513945 T	15-04-2003
			NO	20022205 A	08-05-2002
US 5078858	A	07-01-1992	CA	2045376 A1	02-02-1992
WO 2005085392	A	15-09-2005	AT	402243 T	15-08-2008
			BR	PI0506810 A	05-06-2007
			EP	1718718 A1	08-11-2006
			US	2008029438 A1	07-02-2008
US 5080779	A	14-01-1992	NONE		
WO 2008062433	A	29-05-2008	EP	2074196 A2	01-07-2009

MIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 67,809
FECHA : AGOSTO 18 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-104130-00000-0000

Fecha: 2010-08-24 16:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 134

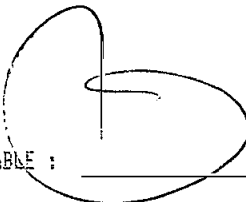
**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	354662860	17/08/2010	60,633,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	26,000.00
		TOTAL :	\$ 26,000.00

SON: VEINTISEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

C/O: 14598-841-003-4

135



No. 10-104130-00000-0000

Fecha: 2010-08-24 16:17:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 134



PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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