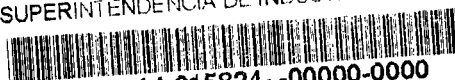




SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-015824-00000-0000

Fecha: 2014-01-27 16:00:02

Dep: 2020 DIR.NUEVASCR

Tra: 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act: 411 PRESENTACION

Folios: 63

64

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO ADITIVO Y METODO PARA LA RETIRADA DEL CALCIO DE PETROLEOS
CRUDOS QUE CONTIENEN NAF TENATO DE CLACIO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED

DOMICILIO MUMBAI, INDIA

74. APODERADO LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C., _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 14-015824- -00000-0000 Fecha: 2014-01-27 16:00:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 63 64
---	---

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/IN2012/000453	Fecha 2012/06/26
Publicación Internacional No.		WO 2013/024489 A4	Fecha 2013/02/21
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
ADITIVO Y MÉTODO PARA LA RETIRADA DEL CALCIO DE PETRÓLEOS CRUDOS QUE CONTIENEN NAFTENATO DE CALCIO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C07C 047/127, C10G 021/016			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Dorf Ketal Towers, D'Monte Lane, Orlem, Malad West, Mumbai 400064, India	No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD		Mumbai	CORREO ELECTRÓNICO clientes@cavelier.com
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
PAÍS DE RESIDENCIA		India	India
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. SUBRAMANIYAM		Mahesh	Hindú
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. India		Mumbai	Dorf Ketal Towers, D'Monte Lane, Orlem, Malad West, Mumbai 400064, India
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
De Páez		Luz Clemencia	C.C . 35.456.344 T.P . 23.555
DIRECCIÓN		Carrera 4ª No. 72-35	No. TELÉFONO 3 47 36 11
CIUDAD		BOGOTA	CORREO ELECTRÓNICO cavelier@cavelier.com
PAÍS		COLOMBIA	No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
INDIA		IN	1885/MUM/2011
			(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
			2011/06/29

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. <u>14-005682</u> No. <u>14-006648</u>	Fecha: <u>2014/01/20</u> Fecha: <u>2014/01/22</u>
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>		
Nombre del Firmante LUZ CLEMENCIA DE PAEZ		Firma <u>LUZ CLEMENCIA DE PAEZ</u> <u>TP 23555</u>	
C.C 35.456.344 de Usaquén		Tarjeta Profesional 23.555	

17	ANEXOS
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: <u>21</u> 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: <u>14</u> 3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios: 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital. ☒ Modificaciones del Artículo 19.	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD. 10. ☒ Un (1) documento que legalmente prueba la cesión del inventor al solicitante o a su causante y Declaraciones de acuerdo con la Regla 4.17 del PCT 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$515.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por 4 reivindicaciones adicionales a 10 por \$124.000.

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

(19) World Intellectual Property

Organization

International Bureau

(43) International Publication Date

21 February 2013 (21.02.2013)



WIPO | PCT



(10) International Publication Number

WO 2013/024489 A4

(51) International Patent Classification:

C10G 21/16 (2006.01) C07C 47/127 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/IN2012/000453

(22) International Filing Date:

26 June 2012 (26.06.2012)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

1885/MUM/2011 29 June 2011 (29.06.2011) IN

(71) Applicant (for all designated States except US): **DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED** [IN/IN]; An Indian Company, Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), Mumbai 400064, Maharashtra (IN).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **SUBRAMANIYAM, Mahesh** [IN/IN]; Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), Mumbai 400064, Maharashtra (IN).

(74) Agent: **MEHTA, Ramesh Kumar**; Mehta & Mehta Associates, Mehta House, B-474, Sushant Lok-I, Sector - 27, Gurgaon 122002, NCR (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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))
- with amended claims and statement (Art. 19(1))

Date of publication of the amended claims and statement: 16 May 2013

(54) Title: ADDITIVE AND METHOD FOR REMOVAL OF CALCIUM FROM OILS CONTAINING CALCIUM NAPHTHENATE

(57) Abstract: There is provided an additive and method for removal of calcium from crude oil or its blends containing calcium naphthenate at low pH as well as at high pH varying from 5 to 11, preferably from 6 to 11, more preferably from 7 to 11, wherein the additive is glyoxal and said pH is of the wash water for crude oil processing systems. There is also provided an additive and method for removal of calcium from crude oil or its blends containing calcium naphthenate, wherein crude oil is treated with wash water containing alkaline medium selected from the group comprising sodium hydroxide (NaOH or caustic), ammonia or amine compound, or mixture thereof, and wherein pH of the wash water or of the processing mixture in the desalter varies from 5 to 11, preferably from 6 to 11, preferably from 7 to 11, characterized in that the additive is glyoxal and the crude oil or its blend is treated with glyoxal.

WO 2013/024489 A4

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



WIPO | PCT



(10) International Publication Number

WO 2013/024489 A1

- (51) International Patent Classification:
C10G 21/16 (2006.01) C07C 47/127 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/IN2012/000453
- (22) International Filing Date:
26 June 2012 (26.06.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
1885/MUM/2011 29 June 2011 (29.06.2011) IN
- (71) Applicant (for all designated States except US): **DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED** [IN/IN]; An Indian Company, Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), Mumbai 400064, Maharashtra (IN).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): **SUBRAMANIYAM, Mahesh** [IN/IN]; Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), Mumbai 400064, Maharashtra (IN).
- (74) Agent: **MEHTA, Ramesh Kumar**; Mehta & Mehta Associates, Mehta House, B-474, Sushant Lok-I, Sector - 27, Gurgaon 122002, NCR (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: ADDITIVE AND METHOD FOR REMOVAL OF CALCIUM FROM OILS CONTAINING CALCIUM NAPHTHENATE

(57) Abstract: There is provided an additive and method for removal of calcium from crude oil or its blends containing calcium naphthenate at low pH as well as at high pH varying from 5 to 11, preferably from 6 to 11, more preferably from 7 to 11, wherein the additive is glyoxal and said pH is of the wash water for crude oil processing systems. There is also provided an additive and method for removal of calcium from crude oil or its blends containing calcium naphthenate, wherein crude oil is treated with wash water containing alkaline medium selected from the group comprising sodium hydroxide (NaOH or caustic), ammonia or amine compound, or mixture thereof, and wherein pH of the wash water or of the processing mixture in the desalter varies from 5 to 11, preferably from 6 to 11, preferably from 7 to 11, characterized in that the additive is glyoxal and the crude oil or its blend is treated with glyoxal.

WO 2013/024489 A1

ADITIVO Y MÉTODO PARA LA RETIRADA DEL CALCIO DE PETRÓLEOS CRUDOS QUE CONTIENEN NAFATENATO DE CALCIO

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un aditivo y a un método para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio, en donde el aditivo es eficaz para retirar el calcio no sólo a un pH bajo sino también al pH alto del agua de lavado o del agua de lavado para la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos.

En particular, la presente invención se refiere a un aditivo y a un método para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio, en donde el aditivo es eficaz para retirar el calcio a pH bajo así como a pH alto que varía entre pH 5 y 11 aproximadamente, en particular que varía entre pH 5 aproximadamente y 9 aproximadamente, más en particular que varía entre pH 7 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado o del agua de lavado de la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos.

Estado de la técnica

El DOBA es un petróleo crudo muy ácido originario de la región de Chad del África occidental. Es sabido que el DOBA contiene naftenato de calcio y la cantidad de naftenato de calcio varía en un intervalo entre 150 aproximadamente y 700 ppm aproximadamente. En un petróleo crudo DOBA suministrado normalmente, la cantidad de naftenato de calcio puede variar entre 250 aproximadamente y 300 ppm aproximadamente.

El DOBA es un petróleo crudo pesado muy ácido con un Número Total de Ácido [TAN] que alcanza los 4,0 mg de KOH/g de muestra y la gravedad API es de 19 aproximadamente. El contenido de azufre en el DOBA es de muy bajo a nulo.

El DOBA normalmente es un petróleo crudo con gran cantidad de residuo en él y para su mezcla adecuada, normalmente a nivel internacional las refinerías lo mezclan con petróleo crudo o condensados muy ligeros para incrementar la API de la mezcla resultante a más de 30. Dicha mezcla con petróleo crudo o condensados ligeros ayuda a crear extremos ligeros

suficientes para ayudar a conseguir rendimientos de producción para la unidad de destilación de crudo. La mayoría del petróleo crudo o condensados ligeros seleccionados de esta forma en general tienen muy poco contenido de azufre o nulo, lo que significa que el contenido de azufre total aún sigue siendo muy bajo. Además, el sulfuro de hidrógeno (H_2S), al ser soluble en petróleo, no está presente en cantidades relativamente altas en este tipo de mezcla.

El pH del agua de lavado para la desaladora por lo general se ajusta mediante la adición o debido a la presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico ($NaOH$ o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas. El pH del agua de lavado (antes de la mezcla con el petróleo crudo) o del agua de lavado en la desaladora por lo general varía entre pH 5 y 11, preferentemente entre pH 5 y 9, más preferentemente entre pH 6 y 9, incluso más preferentemente entre pH 7 y 9.

El inventor de la presente invención ha observado que si una solución de naftenato de calcio en un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno que tiene una concentración de Ca de 2297 ppm aproximadamente se trata con un peso igual de agua calentando a $130\text{ }^{\circ}C$ aproximadamente en un autoclave Parr bajo presión autógena, y se separa en capas orgánicas y acuosas en un embudo de decantación, no se forma una capa negra en la interfase en presencia de agua. Cuando la capa orgánica, según se ha separado, se seca evaporando el tolueno, se encuentra que su Valor Ácido es muy bajo, de 48,36 mg de KOH por g aproximadamente. Su bajo Valor Ácido indica que el naftenato de calcio no se hidroliza de forma apreciable meramente en presencia de agua.

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

De forma experimental, el inventor ha descubierto que la eficacia del ácido glicólico para retirar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, el 79,3% a un pH de 2,52 aproximadamente del agua de lavado que contiene el ácido glicólico, que de

forma sorprendente e inesperada, se reduce sustancialmente aún más del 23,7% al 21% aproximadamente, del 52,3% al 36,5% aproximadamente, del 56,30% al 51,9% aproximadamente si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora se incrementa hasta 5 o por encima de 5 hasta 9 respectivamente debido a la presencia de hidróxido sódico, amoniaco y monoetanolamina (MEA) en el agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora.

De forma experimental, el inventor también ha encontrado que la eficacia del ácido málico para retirar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, el 83,6% a un pH de 2,3 aproximadamente del agua de lavado que contiene el ácido málico, que de forma sorprendente e inesperada, se reduce sustancialmente aún más del 24,3% al 15% aproximadamente, del 54,2% al 45,7% aproximadamente, del 73,4% al 61,9% aproximadamente si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora se incrementa hasta 5 o por encima de 5 hasta 9 respectivamente debido a la presencia de hidróxido sódico, amoniaco y monoetanolamina en el agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora.

De forma experimental, el inventor también ha encontrado que la eficacia del ácido cítrico para retirar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, el 78,2% a un pH de 2 a 3 aproximadamente del agua de lavado que contiene el ácido cítrico, que de forma sorprendente e inesperada, se reduce sustancialmente aún más del 42,3% al 17% aproximadamente, del 60,4% al 56,3% aproximadamente si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora se incrementa hasta 5 o por encima de 5 hasta 9 respectivamente debido a la presencia de hidróxido sódico y amoniaco en el agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora.

Por otra parte, el inventor ha observado que cuando se emplea ácido málico o ácido cítrico, forman precipitados y por tanto, su utilización también adolece de problemas de fallo de los equipos.

De forma experimental, el inventor también ha encontrado que la eficacia del anhídrido maleico para retirar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, el 83,5% a un pH de 2 a 3 aproximadamente del agua de lavado que contiene el anhídrido maleico, que de forma sorprendente e inesperada, se reduce sustancialmente aún más del

43,9% al 15% aproximadamente, del 53,0% al 41,3% aproximadamente, del 73,3% al 51,4% aproximadamente si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora se incrementa hasta 5 o por encima de 5 hasta 9 respectivamente debido a la presencia de hidróxido sódico, amoníaco y monoetanolamina en el agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora.

De forma experimental, el inventor también ha encontrado que la eficacia del benzaldehído para retirar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es baja, es decir, el 20,3% a un pH de 3,4 aproximadamente del agua de lavado que contiene el benzaldehído, que al ser ya baja de por sí, no se realizaron experimentos adicionales para ver los efectos del medio alcalino presente en general en el agua de lavado.

Por consiguiente, la industria del procesamiento de DOBA y sus mezclas que contiene naftenato de calcio se enfrenta a serios problemas en la retirada del calcio de dichos petróleos o sus mezclas, en particular cuando el pH del agua de lavado para la desaladora o del agua de lavado en la desaladora varía entre 5 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente.

Problema a resolver por la invención

De la descripción anterior se entiende que los aditivos de la técnica anterior, que pueden ser eficaces para retirar el calcio del petróleo crudo DOBA que contiene naftenato de calcio a pH bajo, es decir, al pH después de la adición de dicho aditivo en el agua de lavado, pero sin la adición de medio alcalino, pero su eficacia para retirar el calcio, de forma sorprendente e inesperada, se reduce sustancialmente aún más si el pH del agua de lavado o el agua de lavado en la desaladora se incrementa hasta pH 5 o por encima de 5 debido a la presencia de medio alcalino, se seleccionan del grupo que comprende hidróxido sódico (en NaOH o sosa cáustica), compuesto de amoníaco o amina, o sus mezclas.

Por tanto, el problema a resolver por la presente invención es proporcionar un aditivo y un método para la retirada de calcio de petróleos crudos o sus mezclas que contienen naftenato de calcio, que debe ser eficaz para retirar el calcio del petróleo crudo o sus mezclas no sólo a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición de dicho aditivo en el agua de lavado sin la

adición de medio alcalino, sino también al pH alto del agua de lavado para la desaladora utilizado en el sistema de procesamiento de petróleos crudos, en particular cuando el pH del agua de lavado para la desaladora o del agua de lavado en la desaladora varía entre 5 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente.

Necesidades de la invención

El mecanismo de la eficacia adicionalmente reducida de los aditivos de la técnica anterior –ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído– para retirar el calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio a pH de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH de 5 a 11 aproximadamente, más en particular a un pH de 6 a 11 aproximadamente, incluso más en particular a un pH de 7 a 9 aproximadamente no se puede visualizar en esta invención.

No obstante, el problema para retirar el calcio del petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino así como a un pH alto de 5 aproximadamente o superior aún está por resolver, en particular para una situación en la que el pH del agua de lavado para la desaladora varía entre 6 y 11, más en particular entre 7 y 9.

Por tanto, existe la necesidad de tener un aditivo y un método para la retirada de calcio de petróleos crudos o sus mezclas que contienen naftenato de calcio que sea eficaz en la retirada del calcio no sólo a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino, sino también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos, en particular en una situación en la que el pH del agua de lavado para la desaladora varía entre 6 y 11, más en particular varía entre 7 y 9.

Objetos y ventajas de la invención

Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es proporcionar un aditivo y un método para su utilización que sea eficaz para la

retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio no sólo a un pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino sino también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos en particular en una situación en la que el pH del agua de lavado para la desaladora varía entre 6 y 11, más en particular que varía entre 7 y 9.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un aditivo y un método para su utilización que sea eficaz para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino pero también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos, en particular en una situación en la que el pH del agua de lavado para la desaladora varía entre 6 y 11, más en particular varía entre 7 y 9, en el que dicho pH alto de 5 o superior del agua de lavado de la desaladora se debe a la presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas.

Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino pero también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos, en particular en una situación en la que el pH del agua de lavado para la desaladora varía entre 6 y 11, más en particular que varía entre 7 y 9, en el que dicho pH alto de 5 o superior del agua de lavado de la desaladora se debe a la presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas.

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

Descripción y realizaciones preferidas de la invención

Con el objetivo de resolver los problemas industriales de la técnica anterior descritos anteriormente, el inventor de la presente invención ha descubierto que cuando se emplea glioxal como aditivo en el procesamiento de petróleos crudos o sus mezclas que contienen naftenato de calcio en presencia de agua, no sólo se retira el calcio del petróleo crudo o sus mezclas a pH bajo, es decir, al pH después de la adición del aditivo glioxal en el agua de lavado sin la adición de medio alcalino sino que, de forma sorprendente e inesperada, también retira eficazmente el calcio del petróleo crudo o sus mezclas a un pH alto de 5 aproximadamente o superior del agua de lavado para la desaladora o a un pH alto de 5 aproximadamente o superior de la desaladora, y ello también sin provocar ningún problema que incluye precipitaciones, y por tanto sin provocar el fallo del sistema de procesamiento.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un aditivo capaz de retirar el calcio del petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de $3,5 \pm 0,5$ aproximadamente así como a un pH alto de 5 aproximadamente o superior del agua de lavado o del agua de lavado para la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, caracterizado porque el aditivo es glioxal.

Cabe señalar que el "pH bajo" como se denomina en el presente documento es el pH después de la adición del aditivo glioxal en el agua de lavado y sin la adición de medio alcalino (es decir, en ausencia de medio alcalino). Se ha observado que cuando se disuelve 0,488 g de glioxal aproximadamente en 75 g de agua desmineralizada (DM) aproximadamente su pH es de 3,5 aproximadamente. Por consiguiente, dependiendo de la concentración de glioxal en el agua (o agua de lavado), su pH puede variar entre 3 aproximadamente y 4 aproximadamente.

Por tanto, en lo que respecta a la presente invención, el "pH bajo" se refiere a pH de $3,5 \pm 0,5$ aproximadamente, ya que está previsto que incluya el pH de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, que es el pH de la solución de glioxal en el agua de lavado a diversas concentraciones de glioxal.

También cabe señalar que el "pH alto" como se denomina en el presente documento está previsto que incluya el pH que se puede alcanzar después de la adición o debido a la presencia de medio alcalino (o solución básica), seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa

cáustica), amoniaco o compuestos de amina, o sus mezclas. Se ha observado que después de la adición o debido a la presencia del medio alcalino (o solución básica) en el agua de lavado, el pH del agua de lavado se incrementa hasta 5 aproximadamente o superior, y en general varía entre 5 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente dependiendo de la cantidad del medio alcalino (o concentración de la solución básica) añadido o presente en el agua de lavado.

Por tanto, en lo que respecta a la presente invención, el "pH alto" del agua de lavado o del agua de lavado para la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos está previsto que incluya agua de lavado que tiene un pH de 5 aproximadamente o superior, en particular agua de lavado que tiene un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular agua de lavado que tiene un pH que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente, en el que dicho "pH alto" del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino (o solución básica), seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuestos de amina, o una de sus mezclas en el agua de lavado.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un aditivo capaz de retirar el calcio del petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, y también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, caracterizado porque el aditivo es glioxal.

En otra realización, la presente invención se refiere a un método para retirar el calcio de petróleos crudos o sus mezclas que contienen naftenato de calcio no sólo a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, sino también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, caracterizado

porque el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con un aditivo, y el aditivo es glioxal.

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

De acuerdo con la presente invención dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino, seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuestos de amina, o sus mezclas en el agua de lavado para la desaladora.

Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, el pH del agua de lavado para la desaladora varía entre pH 5 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular entre pH 6 y 11 aproximadamente, más en particular entre pH 7 aproximadamente y 11 aproximadamente.

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

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un aditivo capaz de retirar el calcio del petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio no sólo a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, sino también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular a un pH que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos, caracterizado porque el aditivo es glioxal, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino, en el que el medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoniaco o compuestos de amina, o sus mezclas en el agua de lavado para la desaladora.

En otra realización, la presente invención también se refiere a un método para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio no sólo a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, sino también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular a un pH que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos, caracterizado porque el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con glioxal, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino, en el que el medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas en el agua de lavado para la desaladora.

En otra realización más, la presente invención también se refiere al uso de glioxal para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio no sólo a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, sino también a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular a un pH que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, caracterizado porque el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con glioxal, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino, en el que el medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas en el agua de lavado para la desaladora.

De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente invención, en medio alcalino se utiliza preferentemente en forma de su solución acuosa.

De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente invención, el aditivo glioxal se añade al tanque del agua de lavado a una relación molar de aditivo a concentración de calcio que varía entre 1:0,9 y 1:4 aproximadamente, preferentemente a 1:2 aproximadamente.

De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente

invención, el petróleo crudo y el aditivo glioxal se hacen reaccionar preferentemente a una temperatura de 80 °C a 160 °C aproximadamente.

De acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la presente invención, el aditivo glioxal se puede densificar mediante N° CAS 107-22-2.

En una de las realizaciones preferidas, la presente invención se refiere a un aditivo para la retirada de calcio del petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio en presencia de medio alcalino o solución básica a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular a un pH que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente, en el que

el aditivo es glioxal;

la solución básica se selecciona preferentemente del grupo que comprende una solución acuosa de hidróxido sódico, amoniaco, monoetanolamina, o una de sus mezclas;

dicho pH de 5 aproximadamente o superior, preferentemente de 6 aproximadamente a 11 aproximadamente es el del agua de lavado para la desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos;

el aditivo se añade al tanque del agua de lavado en una relación molar de aditivo a concentración de calcio que varía entre 1:0,9 y 1:4 aproximadamente, preferentemente a 1:2 aproximadamente.

En una de las otras realizaciones preferidas, la presente invención se refiere a un método para la retirada del calcio de petróleos crudos y de sus mezclas que contienen naftenato de calcio en presencia de medio alcalino o solución básica a un pH alto de 5 aproximadamente o superior, en particular a un pH que varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más en particular a un pH que varía entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente, en el que

el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con un aditivo;

el aditivo es glioxal;

la solución básica se selecciona preferentemente del grupo que comprende una solución acuosa de hidróxido sódico, amoniaco, monoetanolamina, o una de sus mezclas;

dicho pH de 5 aproximadamente o superior, preferentemente de 6 aproximadamente a 11 aproximadamente es el del agua de lavado para la

desaladora utilizada en el sistema de procesamiento de petróleos crudos;

el aditivo se añade al tanque del agua de lavado en una relación molar de aditivo a concentración de calcio que varía entre 1:0,9 y 1:4 aproximadamente, preferentemente a 1:2 aproximadamente;

el petróleo crudo y el aditivo se hacen reaccionar preferentemente a una temperatura de 80 a 160 °C aproximadamente.

Se puede señalar que la concentración de calcio mencionada en este documento se basa en la concentración del naftenato de calcio presente en el petróleo crudo a tratar.

De acuerdo con la presente invención, el aditivo glioxal se utiliza solo y no con un ácido.

De acuerdo con la presente invención, el agua de lavado se utiliza en la desaladora de los sistemas de procesamiento de petróleos crudos.

De acuerdo con la presente invención, la retirada del calcio de los petróleos crudos o sus mezclas incluye la retirada del calcio de los petróleos o sus mezclas en unidades de producción de petróleo que comprenden separadores o precipitadores electrostáticos.

En general, en las plantas de procesamiento de petróleos crudos, el agua de lavado se acumula en un tanque, y su pH es del 5 aproximadamente o superior, preferentemente entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más preferentemente entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente, y dicho pH alto, en general, se debe a la presencia de una solución básica, que incluye hidróxido sódico, amoníaco, compuestos de nitrógeno, o aminas, o sus mezclas. De acuerdo con la presente invención, el presente aditivo se añade a este agua de lavado que tiene un pH de 5 aproximadamente o superior, preferentemente entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, más preferentemente entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente antes de que entre en la desaladora. Tras la adición del presente aditivo –glioxal–, el pH del agua de lavado se reduce preferentemente en 1 a 2 unidades de pH dependiendo de la cantidad de glioxal añadido. Cabe señalar que de acuerdo con la presente invención, el presente aditivo –glioxal–, se añade solo y no con un ácido para reducir el pH del agua de lavado. El agua de lavado después de la adición del presente aditivo se deja que entre en la desaladora de la planta donde el aditivo presente (ya añadido en el agua de lavado) reacciona con el naftenato de calcio y provoca la retirada del calcio. El pH en la desaladora por

lo general está entre 6 y 11 aproximadamente, preferentemente entre 6 aproximadamente y 9 aproximadamente. Se ha observado que incluso si el pH de la desaladora es de 7 aproximadamente o inferior, no es necesario ácido adicional para reducir el pH cuando se utiliza el aditivo presente para retirar el calcio del naftenato de calcio en los petróleos crudos o una de sus mezclas, debido a que de forma ventajosa se ha descubierto que el presente aditivo es sustancialmente eficaz incluso si el pH de la desaladora se incrementa hasta 7 o superior, incluido un pH de 9 a 11. Tampoco es necesario ácido adicional para reducir el pH del agua de lavado cuando se utiliza el presente aditivo para retirar el calcio del naftenato de calcio en petróleos crudos o una de sus mezclas, debido a que de forma ventajosa se ha descubierto que el presente aditivo es sustancialmente eficaz incluso si el pH de la mezcla en la desaladora después de la adición del agua de lavado se incrementa hasta 7 o superior, incluido un pH de 9 a 11. Por consiguiente, el presente aditivo y el método que lo utiliza no requerirá ni una cantidad excesiva del presente aditivo ni ácido adicional, y por tanto, el proceso para la retirada del calcio del petróleo crudo que emplea el presente aditivo no será caro, y por tanto, es comercialmente viable.

Se puede señalar que durante la reacción del presente aditivo con el naftenato de calcio en la desaladora, se tiene la precaución de que el pH de la desaladora no disminuya por debajo de 5 para evitar la corrosión por ácido.

También se puede señalar que la retirada del petróleo crudo como se denomina en este documento incluye la retirada del calcio del petróleo o de sus mezclas en las unidades de producción de petróleo que comprenden separadores o precipitadores electrostáticos.

Por consiguiente, se puede concluir que los aditivos de la técnica anterior –ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído– no tienen la eficacia necesaria para retirar el calcio del naftenato de calcio del petróleo crudo o de una de sus mezclas, en particular cuando el agua de lavado también contiene medio alcalino o solución básica, es decir, tiene un pH de 5 o superior, preferentemente un pH que varía entre 6 y 11, más preferentemente un pH que varía entre 7 y 9, y/o cuando el pH de la desaladora está por encima de 6, no obstante, de forma sorprendente e inesperada se ha descubierto que el presente aditivo –glioxal– tiene una eficacia sustancialmente elevada para retirar el calcio del naftenato de calcio en

el petróleo crudo o sus mezclas en comparación con los aditivos de la técnica anterior, en particular cuando el agua de lavado también contiene medio alcalino o solución básica, es decir, tiene un pH de 5 o superior, preferentemente un pH que varía entre 6 y 11, más preferentemente un pH que varía entre 7 y 9, y/o cuando el pH de la desaladora está por encima de 6 incluso para un período de tratamiento más corto en la desaladora sin provocar ninguna desventaja, incluida la precipitación o el fallo durante el procesamiento de los petróleos crudos.

Se puede señalar que el pH en la desaladora se puede incrementar hasta 7 o superior dependiendo de la concentración del medio alcalino o la solución básica en el agua de lavado. No obstante, se ha descubierto que el presente aditivo es eficaz incluso si el pH en la desaladora se encuentra entre 5 y 11.

Ahora se explicará la presente invención con ayuda de los siguientes estudios experimentales realizados por el inventor, que se han incorporado para explicar su mejor modo y no se pretende que limiten su alcance.

Ejemplos de la invención

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

De acuerdo con una de las realizaciones, la solución de Ca-naftenato se preparó en tolueno seguido por la adición de un aditivo seleccionado y agua ultra pura [agua desmineralizada (DM)] sin el ajuste del pH y con el ajuste del pH. Las soluciones individuales resultantes se calentaron a 130 °C durante 10 minutos seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. La solución de reacción individual resultante se vertió en un embudo de decantación y se agitó. Se formaron dos capas separadas con la capa superior que constituye la capa hidrocarbonada y la capa inferior que constituye la capa acuosa. La capa superior se analizó para el contenido de calcio (Ca) utilizando Plasma de Acoplamiento Inductivo [PAI], y la muestra seca procedente de la capa superior también se analizó para su Valor Ácido.

Según el método preferido de los estudios experimentales, 75 g

aproximadamente de Ca-naftenato en tolueno que tiene una cantidad de Ca de 2237 ppm en la capa hidrocarbonada, y 75 g aproximadamente de agua DM que tiene una cantidad de aditivo seleccionado según las Tablas, en las que la cantidad de aditivo seleccionado se expresa en su forma activa al 100%. Las mezclas se hicieron reaccionar durante 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos. El pH de las soluciones de aditivos y del agua de lavado se ajustaron a 5, 6, 7, 8 y/o 9 mediante la adición de medio alcalino seleccionado entre hidróxido sódico (NaOH), amoniaco y monoetanolamina (MEA).

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

Aditivo	pH de la solución en agua DM	% de Eficacia para la retirada de Ca
Glioxal	3,5	99,9
Ácido Glicólico	2,5	79,3
Ácido Málico	2,3	83,6
Ácido Cítrico	2,4	78,2
Anhídrido Maleico	2,5	83,5
Benzaldehído	3,4	20,3
Glutaraldehído	4,2	35,9

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

En los siguientes Experimentos nº 1 a 25, el pH de la solución de aditivo en agua DM se ajustó a pH 9, 8, 7, 6, y 5 mediante la utilización de hidróxido sódico, y en los Experimentos nº 26 a 50, el pH de la solución de aditivo en agua DM se ajustó a pH 9, 8, 7, 6, y 5 mediante la utilización de amoniaco, y en los Experimentos nº 51 a 66, el pH de la solución de aditivo en agua DM se ajustó a pH 9, 7, 6, y 5 mediante la utilización de monoetanolamina (MEA) para

simular las condiciones del agua de lavado en la planta de procesamiento de petróleos crudos, y el % de eficacia para la retirada del calcio se ha proporcionado para tratamientos de una duración de 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos.

Puesto que el % de la eficacia del presente aditivo glioxal en la retirada de Ca fue superior al 99%, no se realizaron experimentos adicionales sin el ajuste del pH para el tratamiento durante 20 y 30 minutos.

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

El Valor Ácido de la muestra seca obtenida de la capa superior después del tratamiento con el aditivo de la presente invención es superior al de las muestras secas obtenidas de las capas superiores después del tratamiento con los aditivos de la técnica anterior.

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

Se ha encontrado que el glioxal y otros aditivos de la técnica anterior, es decir, el ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído son eficaces para retirar el Ca del Ca-naftenato (Ca-Naft) en petróleos crudos a un pH bajo de aproximadamente $3 \pm 1,7$, sin embargo, la eficacia del glioxal es, de forma sorprendente e inesperada, muy elevada en comparación con los aditivos de la técnica anterior, es decir, es del 99,9% para el glioxal frente al 79,3% para el ácido glicólico, frente al 83,6% para el ácido málico, frente al 78,2% para el ácido cítrico, frente al 83,5% para el anhídrido maleico, frente al 20,3% para el benzaldehído y frente al 35,9%.

para el glutaraldehído.

El inventor además ha descubierto que la eficacia de todos los aditivos cae desde sus eficacias respectivas a un pH bajo de aproximadamente $3 \pm 1,7$ con el incremento del pH del agua de lavado hasta 11 aproximadamente, preferentemente hasta 9 aproximadamente, debido a la presencia de medio básico o medio alcalino que incluye NaOH, amoníaco o amina en el agua de lavado (Tablas 15, 16 y 17).

No obstante, la caída en la eficacia del glioxal es, de forma sorprendente e inesperada, sustancialmente muy baja en comparación con la caída en la eficacia de los aditivos de la técnica anterior, es decir, a pH 9 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada de calcio cae desde el 99,9% al 88,0%, no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 21,0%, y la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 15,7%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,2% al 17,0%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 15,0%.

De forma similar, a pH 8 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 86,4%, no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 21,5%, y la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 17,2%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 17,9%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 15,2%.

De forma similar, a pH 7 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 88,7%, no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 21,7%, la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 15,4%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 18,1%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 17,2%.

De forma similar, a pH 6 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 86,4%, no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 22,5%, la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 15,0%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 20,8%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 30,8%.

De forma similar, a pH 5 en presencia de NaOH después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 87,1%,

no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 23,7%, la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 24,3%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 42,3%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 43,9%.

De forma similar, a pH 9 en presencia de amoniaco después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 88,0%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 36,5%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 45,7%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 56,3%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 41,3%.

De forma similar, a pH 8 en presencia de amoniaco después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 91,7%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 37,7%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 48,8%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 58,9%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 42,2%.

De forma similar, a pH 7 en presencia de amoniaco después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 96,7%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 37,7%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 48,2%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 59,0%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 43,0%.

De forma similar, a pH 6 en presencia de amoniaco después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 98,8%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 46,8%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 47,9%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 59,2%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 47,9%.

De forma similar, a pH 5 en presencia de amoniaco después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 99,3%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 52,3%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 54,2%, y la eficacia del ácido cítrico cae desde el 78,20% al 60,4%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 53,0%.

De forma similar, a pH 9 en presencia de monoetanolamina (MEA)

después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 80,0%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 51,9%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 61,9%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 51,4%.

De forma similar, a pH 7 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 84,4%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 55,6%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 68,3%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 56,2%.

De forma similar, a pH 6 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 88,6%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 53,7%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 66,2%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 60,5%.

De forma similar, a pH 5 en presencia de monoetanolamina (MEA) después de 30 minutos, la eficacia del glioxal para la retirada del calcio cae desde el 99,9% al 90,0%; no obstante, la eficacia del ácido glicólico cae desde el 79,3% al 56,3%; la eficacia del ácido málico cae desde el 83,6% al 73,4%, y la eficacia del anhídrido maleico cae desde el 83,5% al 73,3%.

Por tanto, el glioxal tiene efectos técnicos sorprendentes e inesperados en la retirada del Ca del Ca-naftenato en petróleos crudos no sólo a un pH bajo de aproximadamente $3,0 \pm 1,7$, sino también a un pH alto que varía entre 5 y 11, preferentemente que varía entre 5 y 9, más preferentemente que varía entre 6 y 9, incluso más preferentemente que varía entre 7 y 9 en presencia de un medio básico que incluye NaOH, amina o amoníaco, y por tanto, supera los problemas de la técnica anterior al proporcionar una solución técnica para la retirada de Ca del Ca-naftenato en petróleos crudos incluso en presencia de medio básico o medio alcalino o a un pH que varía entre 5 y 11, preferentemente que varía entre 5 y 9, más preferentemente que varía entre 6 y 9, incluso más preferentemente que varía entre 7 y 9.

Se puede señalar que el % de caída en la eficacia del glioxal para la retirada del calcio es sólo del 11,9 al 13,5% aproximadamente, no obstante, el % de caída en la eficacia del ácido glicólico para la retirada del calcio es sustancialmente muy elevado en el intervalo del 70,11 al 73,52% aproximadamente, el % de caída en la eficacia del ácido málico para la retirada

del calcio es sustancialmente muy elevado en el intervalo del 70,93 al 81,58% aproximadamente, el % de caída en la eficacia del ácido cítrico para la retirada del calcio es sustancialmente muy elevado en el intervalo del 73,4 al 78,26% aproximadamente para un pH entre 6 y 9, y del 45,91% aproximadamente para pH 5, y el % de caída en la eficacia del anhídrido maleico para la retirada del calcio es sustancialmente muy elevado del intervalo del 63,11 al 82,04% aproximadamente para un pH entre 6 y 9, y del 47,43% aproximadamente para pH 5 en presencia de hidróxido sódico.

También se puede señalar que el % de caída en la eficacia del glioxal para la retirada del calcio es sólo del 0,6 al 11,9% aproximadamente, no obstante, el % de caída en la eficacia del ácido glicólico para la retirada del calcio es muy elevado en el intervalo del 34,05 al 53,97% aproximadamente, el % de caída en la eficacia del ácido málico para la retirada del calcio es muy elevado en el intervalo del 35,17 al 45,33% aproximadamente, el % de caída en la eficacia del ácido cítrico para la retirada del calcio es muy elevado en el intervalo del 22,76 al 28,01% aproximadamente, y el % de caída en la eficacia del anhídrido maleico para la retirada del calcio es muy elevado en el intervalo del 36,53 al 50,54% aproximadamente en presencia de amoníaco.

También se puede señalar que el % de caída en la eficacia del glioxal para la retirada del calcio es sólo del 9,91 al 19,92% aproximadamente, no obstante, el % de caída en la eficacia del ácido glicólico para la retirada del calcio es elevado en el intervalo del 29 al 34,55% aproximadamente, el % de caída en la eficacia del ácido málico para la retirada del calcio es elevado en el intervalo del 12,2 al 25,96% aproximadamente, y el % de caída en la eficacia del anhídrido maleico para la retirada del calcio es elevado en el intervalo del 12,22 al 38,44% aproximadamente en presencia de monoetanolamina.

Estos hallazgos inesperados también confirman que el glioxal tiene sustancialmente un comportamiento muy alto en comparación con los aditivos de la técnica anterior cuando el agua de lavado comprende hidróxido sódico, y sustancialmente un comportamiento elevado cuando el agua de lavado comprende amoníaco, y un mejor comportamiento cuando el agua de lavado comprende monoetanolamina.

Por tanto, de estos estudios experimentales, se puede concluir que el aditivo glioxal de la presente invención es mucho mejor aditivo que los aditivos de la técnica anterior, puesto que la eficacia del glioxal para la retirada del

calcio es, de forma sorprendente e inesperada, sustancialmente muy alta.

De los hallazgos anteriores, cabe señalar que a un pH alto de 5 o superior, la eficacia para retirar el Ca se reduce para todos los aditivos, no obstante, la reducción en la eficacia del presente aditivo –glioxal– es, de forma sorprendente e inesperada, muy inferior a la de los aditivos de la técnica anterior. Estos hallazgos confirman que el glioxal es capaz de superar los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente.

De todos los experimentos anteriores, se puede concluir que el presente aditivo –glioxal– tiene sustancialmente una eficacia mejorada en comparación con los aditivos de la técnica anterior –ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído– para retirar el Ca del naftenato de calcio (CaNaft) en los petróleos crudos y sus mezclas no sólo a un pH alto de 5 aproximadamente y 6 aproximadamente, sino también a pH más altos de 7 aproximadamente, 8 aproximadamente y 9 aproximadamente del agua de lavado, en el que dicho pH se debe a la presencia de NaOH, amoníaco, monoetanolamina o sus mezclas, en particular debido a la presencia de NaOH y amoníaco o sus mezclas, más en particular debido a la presencia de NaOH, que en los presentes experimentos se añade al agua de lavado hasta que se consiga dicho pH de 5, 6, 7, 8 o 9 aproximadamente.

Se puede señalar que la caída de la eficacia del presente aditivo –glioxal– es, de forma sorprendente e inesperada, sustancialmente muy baja a dicho pH de 5, 6, 7, 8 o 9 aproximadamente en comparación con los aditivos de la técnica anterior, es decir, ácido glicólico, ácido málico, ácido cítrico, anhídrido maleico, benzaldehído y glutaraldehído que confirma que el presente aditivo es mucho mejor que los aditivos de la técnica anterior incluso a un pH alto del agua de lavado utilizada en sistemas de procesamiento de petróleos crudos.

Tabla – 1 (pH 9,0 ajustado mediante NaOH)

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

Tabla – 2 (pH 8,0 ajustado mediante NaOH)

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

72
27

Tabla – 3 (pH 7,0 ajustado mediante NaOH)

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

Tabla – 4 (pH 6,0 ajustado mediante NaOH)

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

28

Tabla – 5 (pH 5,0 ajustado mediante NaOH)

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

Tabla – 6 (pH 9,0 ajustado mediante amoníaco)

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

29
H

Tabla – 7 (pH 8,0 ajustado mediante amoniaco)

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

Tabla – 8 (pH 7,0 ajustado mediante amoniaco)

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

Tabla – 9 (pH 6,0 ajustado mediante amoniac)

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

Tabla – 10 (pH 5,0 ajustado mediante amoniac)

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

Tabla – 11 (pH 9,0 ajustado mediante monoetanolamina - MEA)

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

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

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

52
73

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

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

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

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

Tabla 15

% de eficacia para la retirada del Ca en condiciones básicas debido a la presencia de NaOH, después de 30 min

Aditivo	a pH 3 ± 0,7	a pH 9	% de caída	a pH 8	% de caída	a pH 7	% de caída	a pH 6	% de caída	a pH 5	% de caída
Glioxal	99,90	88,0	11,91	86,4	13,51	88,7	11,21	86,4	13,51	87,1	12,81
Ácido glicólico	79,30	21,0	73,52	21,5	72,89	21,7	72,64	22,5	71,63	23,7	70,11
Ácido málico	83,60	15,7	81,22	17,2	79,43	15,4	81,58	15,0	82,06	24,3	70,93
Ácido cítrico	78,20	17,0	78,26	17,9	77,11	18,1	76,85	20,8	73,40	42,3	45,91
Anhídrido maleico	83,50	15,0	82,04	15,2	81,80	17,2	79,40	30,8	63,11	43,9	47,43

Tabla 16

5 **% de eficacia para la retirada del Ca en condiciones básicas debido a la presencia de amoniaco, después de 30 min**

Aditivo	a pH 3 ± 0,7	a pH 9	% de caída	a pH 8	% de caída	a pH 7	% de caída	a pH 6	% de caída	a pH 5	% de caída
Glioxal	99,90	88,0	11,91	91,7	8,21	96,7	3,20	98,8	1,10	99,3	0,60
Ácido glicólico	79,30	36,5	53,97	37,7	52,46	37,7	52,46	46,8	40,98	52,3	34,05
Ácido málico	83,60	45,7	45,33	48,8	41,63	48,2	42,34	47,9	42,70	54,2	35,17
Ácido cítrico	78,20	56,3	28,01	58,9	24,68	59,0	24,55	59,2	24,30	60,4	22,76
Anhídrido maleico	83,50	41,3	50,54	42,2	49,46	43,0	48,50	47,9	42,63	53,0	36,53

54
54

Tabla 17

% de eficacia para la retirada del Ca en condiciones básicas debido a la presencia de monoetanolamina (MEA), después de 30 min

Aditivo	a pH 3 ± 0,7	a pH 9	% de caída	a pH 7	% de caída	a pH 6	% de caída	a pH 5	% de caída
Gloxal	99,90	80,0	19,92	84,40	15,52	88,60	11,31	90,00	9,91
Ácido glicólico	79,30	51,9	34,55	55,60	29,89	53,70	32,28	56,30	29,00
Ácido málico	83,60	61,9	25,96	68,30	18,30	66,20	20,81	73,40	12,20
Anhídrido maleico	83,50	51,4	38,44	56,20	32,69	60,50	27,54	73,30	12,22

57

REIVINDICACIONES

1.- Un aditivo capaz de retirar el calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, y también a un pH alto de aproximadamente 5 o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, **caracterizado por que** el aditivo es glioxal.

2. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho pH alto varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente.

3. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino en el agua de lavado.

4. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas.

5. Un método para la retirada de calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, y también a un pH alto de aproximadamente 5 o superior del agua de lavado utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, **caracterizado por que** el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con un aditivo, y el aditivo es glioxal.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho pH alto varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino en el agua de lavado.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas.

9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que dicho aditivo glioxal se añade en una relación molar de aditivo a una concentración de calcio que varía entre 1:0,9 y 1:4 aproximadamente,

preferentemente a 1:2 aproximadamente.

10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que dicho petróleo crudo o sus mezclas, y el aditivo glioxal se hacen reaccionar a una temperatura de 80 °C a 160 °C aproximadamente.

11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en el que dicho glioxal se utiliza solo y no con un ácido.

12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el que dicho agua de lavado se utiliza en la desaladora de sistemas de procesamiento de petróleo crudo.

13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el que dicha retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas incluye la retirada del calcio del petróleo o de sus mezclas en unidades de producción de petróleo que comprenden separadores o precipitadores electrostáticos.

14. Uso de glioxal para la retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, y también a un pH alto de aproximadamente 5 o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, **caracterizado por que** el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con glioxal.

15. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho pH alto varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente.

16. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino en el agua de lavado.

17. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicho medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas.

18. Uso de glioxal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que dicho glioxal se utiliza solo y no con un ácido.

RESUMEN

Se proporciona un aditivo y un método para la retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo, así como a pH alto que varía entre 5 y 11, preferentemente entre 6 y 11, más preferentemente entre 7 y 11, en el que el aditivo es glioxal y dicho pH es el del agua de lavado para los sistemas de procesamiento del petróleo crudo.

También se proporciona un aditivo y un método para la retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio, en el que el petróleo crudo se trata con agua de lavado que contiene medio alcalino seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas, y en el que el pH del agua de lavado o de la mezcla de procesamiento en la desaladora varía entre 5 y 11, preferentemente entre 6 y 11, preferentemente entre 7 y 11, caracterizado porque el aditivo es glioxal y el petróleo crudo o sus mezclas se trata con glioxal.

Original Claims

1. A method for removing calcium from crude oil or its blends containing calcium naphthenate at low pH of about 3 to about 4, and also at high pH of about 5 or more
5 of the wash water used in the crude oil processing systems, **characterized in that** the crude oil or its blends containing calcium naphthenate is treated with an additive, and the additive is glyoxal.
2. A method as claimed in claim 1, wherein said high pH varies between about 6 to about 11, particularly between about 7 to about 9.
- 10 3. A method as claimed in claim 1 or 2, wherein said high pH of wash water is due to addition or presence of alkaline medium in the wash water.
4. A method as claimed in claim 3, wherein said alkaline medium is selected from the group comprising sodium hydroxide (NaOH or caustic), ammonia or amine compound, or mixture thereof.
- 15 5. A method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein said glyoxal additive is added in a mole ratio of additive to calcium concentration varying from about 1:0.9 to 1:4, preferably about 1:2.
6. A method as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein said crude oil or blends thereof and glyoxal additive are reacted at a temperature of about 80°C to 160°C.
- 20 7. A method as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein said glyoxal is used alone and not with an acid.
8. A method as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein said wash water is used in the desalter of crude oil processing systems.
9. A method as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein said calcium removal
25 from crude oil or blends thereof includes removal of calcium from oil or its blends in oil production units comprising electrostatic separators or precipitators.
10. A method for using glyoxal for removal of calcium from crude oil or its blends containing calcium naphthenate at low pH of about 3 to about 4, and also at high pH of about 5 or more of wash water for desalter used in crude oil processing systems,
30 **characterized in that** the crude oil or its blends containing the calcium naphthenate is treated with glyoxal.
11. The method for using glyoxal as claimed in claim 10, wherein said high pH varies between about 6 to about 11, particularly between about 7 to about 9.
12. The method for using glyoxal as claimed in claim 10 or 11, wherein said high pH
35 of wash water is due to addition or presence of alkaline medium in the wash water.

13. The method for using glyoxal as claimed in claim 12, wherein said alkaline medium is selected from the group comprising sodium hydroxide (NaOH or caustic), ammonia or amine compound, or mixture thereof.
14. The method for using glyoxal as claimed in any one of claims 10 to 13, wherein said glyoxal is used alone and not with an acid.

5

Amended Sheet

**REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD**

Reivindicaciones

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

10. Uso de glioxal para la retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a un pH bajo de 3 aproximadamente a 4 aproximadamente, y también a un pH alto de aproximadamente 5 o superior del agua de lavado para la desaladora utilizada en los sistemas de procesamiento de petróleos crudos, **caracterizado por que** el petróleo crudo o sus mezclas que contienen naftenato de calcio se trata con glioxal.
11. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicho pH alto varía entre 6 aproximadamente y 11 aproximadamente, en particular entre 7 aproximadamente y 9 aproximadamente.
12. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** dicho pH alto del agua de lavado se debe a la adición o presencia de medio alcalino en el agua de lavado.
13. Uso de glioxal de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** dicho medio alcalino se selecciona del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas.
14. Uso de glioxal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** dicho glioxal se utiliza solo y no con un ácido.

44

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, EJERCA 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.

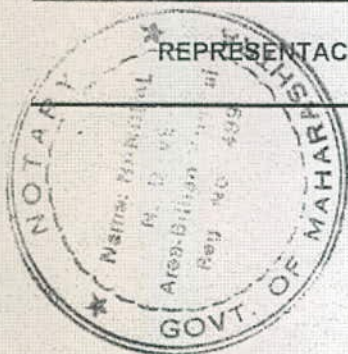
DADO EN NUEVA DELHI EL DIA VEINTINUEVE (29) DEL MES DE ABRIL DE DOS MIL CINCO (2005).


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



REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.

domiciliado (s) en/of Dorf Ketal Towers, D'Monte Lane.

Orlem, Malad West, Mumbai 400 064, India

14598

11623

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° 72-33, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 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 representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of 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



664
 180010-VL
 1970
 1970

प्रति श्री [Name] [Address]
 [City] [State] [Pin Code]

विषय: [Subject]

महोदय,

आपका पत्र दिनांक [Date] को प्राप्त हुआ है।

आपके पत्र में उल्लेखित विषय पर निम्नलिखित है।

[Main body of the letter containing details of the subject and any relevant information.]

[Main body of the letter containing details of the subject and any relevant information.]

No. 697 दिनांक 1970
 Date 1970
 भारतीय प्रजासत्ताक के सहायक सचिव/उप सचिव
 विदेश विभाग
 सचिव के निदेशानुसार सहायित किया जाता है।
 Secretary / Deputy Secretary of External Affairs
 Ministry of External Affairs



(सचिव विभाग)
 (SANKARA SOUDH)
 पदस्थ सचिव (सी. पी. वी.)
 Section Officer (C. P. V.)
 सी. पी. वी. विभाग
 (C. P. V. Section)
 विदेश विभाग, नई दिल्ली
 Ministry of External Affairs
 New Delhi.



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, enseñas, 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
08th day of April 2005
en/in Mumbai, India

Firma/Signature

[Handwritten Signature]



BEFORE ME

Nandlal N. Dave
15-4-05
NANDLAL N. DAVE,
ADVOCATE (GOVT. OF INDIA, MUMBAI)
Kandivali Shankar Co. op. Hsg. Scty. Ltd.
2nd Floor, Flat No. 11,
Next To Vora Colony, M. G. Road,
Kandivali (W). MUMBAI - 400 067.

No 06291



The Signature of Shri *[Handwritten Signature]* is hereby Certified

6291

Section Officer

Government of Maharashtra
Home Department, Maharashtra

ATTESTED

AUTHORIZED SIGNATORY
INDIAN MERCHANTS' CHAMBER
MUMBAI-INDIA.

19 APR 2005

1952

61271
No. 61271 दिनांक 26 APR 1952
Date
माहिती मन्त्रालय के सहायक सचिव/उप सचिव
सचिव के कार्यालय पर प्रेषित किये जाते हैं।
In Secretary of Asst. Secretary /
Secretary of Chamber
of Commerce



(संकेत सूची)
(SANKHATA SUCCHI)
सहायक सचिव (सी. पी. वी. सेक्शन)
Section Officer (C.P.V.)
सी. पी. वी. सेक्शन
(C. P. V. Section)
विदेश मन्त्रालय, नई दिल्ली
Ministry of External Affairs
New Delhi



Hoy del mes de de 200

NANDLAL N. DAVE.
CITY NOTARY (GR BOMBAY)
CITY OF MAHARASHTRA,
Shantivan, Co-op Hsg. Scty. Ltd.
2nd Floor, Flat No. 11,
To Vora Colony, M. G. Road

181
264

2532

6920

26 APR 2005

विदेश मंत्रालय, नई दिल्ली
Secretary / Ministry of External Affairs



(संयोजक)
(SAJIBU, Section)
Section Officer (OS)
(C. P. V. Section)
विदेश मंत्रालय, नई दिल्ली
Ministry of External Affairs
New Delhi.

CAVELIER

ABOGADOS

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

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

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

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

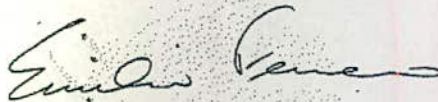
Poderdante : DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.

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

T.P.A. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:



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.
Compareció(eron) Emilia Tenorio
Williamson Luz Clemencia
Suarez de Paez
Quien(es) exhibió(eron) la(s) C.C.
438019 TP. 31929
35.456.344 TR. 23505
Y declaró(aron) 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.

Emilia Tenorio
Luz Clemencia Suarez de Paez



A Postille



महाराष्ट्र MAHARASHTRA



अिह्हा कोवागार कारवाहाय,
ठाणे.

20 NOV 2012

मुद्रांक प्रमुख विभागात/विशेष

मुद्रांक विक्री परवाना क्र. ८/८७ GL 373314

विक्रीचे ठिकाण - श्री होरोव्कस
गाळा नं. ४३, भवानी मार्केट, स्टेशन रोड, ठाणे.

अनुक्रमांक ३५४८६ दिनांक १०/८

बांद डॉन डेल्टा केमिकल्स इंडिया प्रा. लि.
हस्ते सुदेश देसाय दिनांक १६/११/१५

30 NOV 2012

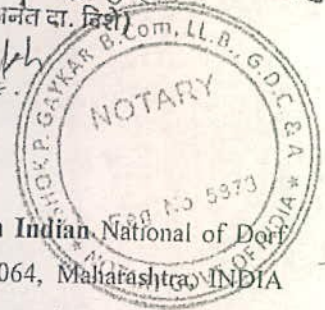
30 NOV 2012

मुद्रांक विक्री (अनंत वा. विशेष)

ASSIGNMENT DEED

WHEREAS, I the undersigned Mahesh SUBRAMANIYAM, An Indian National of Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (West), MUMBAI - 400064, Maharashtra, INDIA (hereinafter referred to as "Assignor"), hereby declare that I am the true and first inventor of an invention entitled "Additive and method for removal of calcium from crude oils containing calcium naphthenate", which is a subject matter of the International [PCT] patent application No. : PCT/IN2012/000453 having International filing date of 26 June 2012 claiming priority from the Indian Patent Appn. no. 1885/MUM/2011, having Priority Date / Filing Date of 29 June 2011 [hereinafter referred to as the "Invention"].

AND WHEREAS, Dorf Ketel Chemicals (India) Private Limited, An Indian Company organized and existing under the laws of INDIA of Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (West), MUMBAI - 400064, Maharashtra, INDIA, (hereinafter referred to as "Assignee") is desirous of acquiring the right, title and interest of the Assignor in and to the aforesaid Invention.



NOW THEREFORE, TO ALL WHOM IT MAY CONCERN, be it known that for and in consideration of employment with said Assignee and a sum of one Rupee, the receipt of which are hereby acknowledged by the Assignor, the Assignor hereby agrees to sell, assign and transfer unto the Assignee and their successors, and assigns right, title and interest in and to the aforesaid Invention, and all patent application(s) and all patent(s)

thereon including all divisional applications and divisional patents thereon, all Continuation in Parts and Patent of Additions thereon in any country including all PCT Member Countries including but not limited to India, all European Member Countries and all European Extension States, U.S.A., Australia, South Korea, South Africa, China, Singapore, Brazil, Malaysia, Canada, Japan, Mexico, Indonesia, Colombia, Vietnam, Chile, Peru, Thailand, Philippines, UAE, Oman, Nigeria, Chad and conventional country including Taiwan, and by these presents does sell, assign and transfer unto the said Assignee and their successors, and assign right, title and interest held by it in and to the Invention, and all patent application(s) and all patent(s) thereon including all divisional applications and divisional patents thereon, all Continuation in Parts and all Patent of Additions thereon in any country including all PCT Member Countries including but not limited to India, all European Member Countries and all European Extension States, U.S.A., Australia, South Korea, South Africa, China, Singapore, Brazil, Malaysia, Canada, Japan, Mexico, Indonesia, Colombia, Vietnam, Chile, Peru, Thailand, Philippines, UAE, Oman, Nigeria, Chad and conventional country including Taiwan, to be granted pursuant to the said patent application(s) and the Invention, and all the singular, the liberties, powers, privileges and advantages whatsoever appertaining or belonging thereto, the same to be held and enjoyed by the Assignee as fully and entirely as the same would have been held by the Assignor had this Assignment not been made.

The Assignor consents to the Assignee's recording this Assignment Deed in their favour with and before any Statutory Authority including the Intellectual Property Offices of any country and the said Assignor agrees to do all that may be necessary or required to put the foregoing into effect.

This Assignment has been signed in multiple numbers and all assignments have same and equal validity.

IN WITNESS WHEREOF the said Assignor has executed this document on 22nd day of December, 2012

Signature
Name : Mahesh SUBRAMANIYAM
Capacity : Inventor / Assignor

Witnesses

Signature
Name : Dr. Suhas Chavan
Capacity : Sr. Manager

Address: Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited, Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI - 400 064, Maharashtra, INDIA

IN WITNESS WHEREOF the said Assignee have executed this document on 22nd day of December, 2012.

Signature
Name : Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM
Capacity : Director
Affix Office Seal

Witnesses

Signature
Name : Dr. Suhas Chavan
Capacity : Sr. Manager
Address: Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited, Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI - 400 064, Maharashtra, INDIA

Signature
Name : Mr. Naresh Pal
Capacity : Manager

For Raigad Chamber of Commerce & Industry

Ashok B. Nanaware
Secretary

Dorf/1885M11/PCT/AD

ATTESTED BY ME



The Signature of
.....
.....
Home Department
Government of Maharashtra
Mumbai, India

ASHOK B. NANAWARE
ADVOCATE HIGH COURT
NOTARY GOVT OF INDIA
22 DEC 2012

9 DEC 2013

The Ministry of External Affairs
accepts no responsibility for the
contents of the above document
GOVERNMENT OF INDIA
APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Country **INDIA**

This public document of the type
MISCELLANEOUS

is issued to **DORF KETAL CHEMICALS (INDIA)**
PVT. LTD.

has been signed by **SECRETARY**

with the seal / stamp of **RAIGAD CHAMBER OF COMMERCE AND**
INDUSTRY, NAVI MUMBAI

Certified by

Section Officer(OI) MINISTRY OF EXTERNAL AFFAIRS
on 12-Dec-2013 at NEW DELHI, INDIA

with reference no. **MHMC0004168913**



(Signature: **कुमार**)
(**PAWAN KUMAR**)
अनुभाग अधिकारी (सी.आई.)
Section Officer (OI)
सी.आई.ओ. एम. - P.V. Division
विदेश मंत्रालय, नई दिल्ली
Ministry of External Affairs
New Delhi

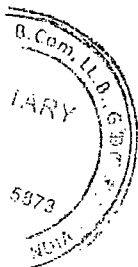


ASSIGNOR's NOTARIAL CERTIFICATION

I, the below named Notary Public, hereby certify that on this date, **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** personally appeared before me and signed the attached Instrument in my presence and in the presence of two witnesses mentioned in the attached Instrument.

I also certify that **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** signed said Instrument as an Employee of the **Dorf Ketel Chemicals (India) Private Limited**, a **Company** duly organized and existing under the Laws of India and having its principal place of business at Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI – 400 064, Maharashtra, INDIA in the designation of **Director** of said Company in accordance with his appointment, which was issued in the city of **Mumbai, INDIA** on 31 March 2003 by the owners of said Company, which I have seen and in which he has been appointed as Director of said Company.

I certify and attest the above.



Signatures of Notary Public

Signed in Mumbai
on this 22nd **December, 2012**

Seal of the Notary Public



ATTESTED BY ME

ASHOKA R. CHAVAN
B. Com, LL.D., G. B. & A.
ADVOCATE & NOTARY
NOTARY COURT
NOTARY COURT OF INDIA

Dorf/1885M11/PCT/AD



ASSIGNEE's NOTARIAL CERTIFICATION

I, the below named Notary Public, hereby certify that on this date, **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** personally appeared before me and signed the attached Instrument in my presence and in the presence of two witnesses mentioned in the attached Instrument.

I also certify that **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** signed said Instrument on behalf of **Dorf Ketal Chemicals (India) Private Limited**, a Company duly organized and existing under the Laws of India and having its principal place of business at Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI – 400 064, Maharashtra, INDIA, and acting in the capacity of **Director** of said Company in accordance with his appointment, which was issued in the city of **Mumbai, INDIA** on 31 March 2003 by the owners of said Company, which I have seen and in which he has the competence of representing the said Company including the faculties to grant powers.

I also certify that **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** is duly authorized to sign the foregoing Instrument in the name of said Company, in accordance with the above mentioned position and/or with a resolution of the Board of Directors of said Company, taken on 18 June 2010 in the city of **Mumbai, INDIA**, which resolution I have seen.

I also certify that the purposes for which said Instrument is granted/signed are within the scope of the objects of activities of said Company, in accordance with the Certificate of Incorporation of said Company issued in the city of **Mumbai, INDIA** on 12 May 1992 and/or the by-Laws filed in the city of **Mumbai, INDIA** on 12 May 1992 both of which I have seen.

I certify and attest the above.



Dorf/1885M11/PCT/AD




Signatures of Notary Public
Signed in Mumbai
on this 22nd December, 2012
Seal of the Notary Public

ATTESTED BY ME

DIRECTOR, CHAMBER
OF COMMERCE & INDUSTRY
MUMBAI
NOTARY PUBLIC OF INDIA



[SELLOS y TIMBRES NOTARIALES DEL NOTARIO DE LA INDIA
ASHOK P. GAYKAR DE LA CIUDAD DE MUMBAY CON NÚMERO DE
COLEGIADO 5873]

□□□□□□□□□□ **MAHARASHTRA**

[SELLO DE LA OFICINA DEL TESORO]

[SELLO ILEGIBLE ESCRITO EN CARACTERES INDOS INDICANDO LA
FECHA 20 DE NOVIEMBRE DEL 2012]

[SELLO ILEGIBLE ESCRITO EN CARACTERES INDIOS INDICANDO LA
FECHA 30 DE NOVIEMBRE DEL 2012]

[SELLO DE LA CÁMARA DE COMERCIO E INDUSTRIA DEL DISTRITO
DE RAIGAD]

ESCRITURA DE CESIÓN

CONSIDERANDO QUE, yo el abajo firmante **Maches SUBRAMANIYAM**, con nacionalidad **india**, y residencia en Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (West), MUMBAI - 400064, Maharashtra, la INDIA (en lo sucesivo denominado "**Cedente**"), por la presente declaro que soy el verdadero y primer inventor de una invención titulada "**Aditivo y método para la retirada del calcio de petróleos crudos que contienen naftenato de calcio**", que constituye la materia objeto de la solicitud de patente internacional [PCT] N°: **PCT/IN2012/000453** que consta con la fecha de presentación internacional del 26 de junio 2012 y que reivindica prioridad en base a la solicitud de patente india N° **1885/MUM/2011**, con fecha de Prioridad / Fecha de presentación del 29 de junio de 2011 (en lo sucesivo denominada "**la invención**").

Y CONSIDERANDO QUE, **Dorf Ketel Chemicals (India) Private Limited**, una empresa **India** debidamente constituida de conformidad con las leyes de la INDIA, y con sede en Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (West), MUMBAI - 400064, Maharashtra, INDIA, (en lo sucesivo denominada "**Cesionario**") desea adquirir los derechos, títulos e intereses del cedente de y sobre la anteriormente mencionada Invención.

55

AHORA POR LO TANTO, A TODO EL QUE LE PUEDA INTERESAR, se hace saber que por y en contraprestación por el empleo de dicho Cesionario y por la suma de una Rupia, cuya recepción reconoce el Cedente en este documento, por la presente el Cedente acepta vender, ceder y traspasar al Cesionario y sus herederos y causahabientes, los derechos, títulos e intereses en y sobre la susodicha Invención, y todas las solicitudes de patente o patentes

sobre la misma, incluyendo todas las solicitudes divisionales y patentes divisionales de la misma, todas las Continuaciones Parciales y todas las Patentes de Adición de la misma, en cualquier país incluyendo todos los Países miembros del PCT, incluyendo pero sin limitarse a la India, todos los países miembros de la Unión Europea y demás países europeos, EEUU, Australia, Corea del Sur, Sudáfrica, China, Singapur, Brasil, Malasia, Canadá, Japón, México, Indonesia, Colombia, Vietnam, Chile, Perú, Tailandia, Filipinas, Emiratos Árabes Unidos, Omán, Nigeria, Chad países convencionales incluyendo Taiwán, y por la presente vende, cede y traspasa al susodicho Cesionario y sus herederos, y causahabientes, los derechos, títulos e intereses que obran en su poder en y sobre la Invención, y todas las solicitudes de patente y todas las patentes de la misma, incluyendo todas las solicitudes divisionales y patentes divisionales de la misma, todas las Continuaciones Parciales y todas las Patentes de Adición de la misma en cualquier país incluyendo todos los Países miembros del PCT, incluyendo pero sin limitarse a la India, todos los países miembros de la Unión Europea y demás países europeos, EEUU, Australia, Corea del Sur, Sudáfrica, China, Singapur, Brasil, Malasia, Canadá, Japón, México, Indonesia, Colombia, Vietnam, Chile, Perú, Tailandia, Filipinas, Emiratos Árabes Unidos, Omán, Nigeria, Chad y países convencionales incluyendo Taiwán, para que les sean concedidos de conformidad con la susodicha solicitud o solicitudes de patente y con la Invención, así como todas las particulares, libertades, poderes, privilegios y ventajas, fueran cuales fueran, que deriven o correspondan a la misma, para que obren en poder del Cesionario y los disfrute tan íntegra y plenamente como si hubieran obrado en poder del Cedente de no haberse celebrado esta Cesión.

El Cedente consiente que el Cesionario registre la presente acta de Cesión a su favor con y ante cualquier Autoridad Legal incluyendo las Oficinas de Propiedad Intelectual de cualquier país y dicho Cedente acepta efectuar todo lo que fuera necesario o le sea requerido para que lo anterior entre en vigor.

Esta Cesión se ha firmado en múltiples ejemplares y todas las cesiones tienen una única y misma validez.

EN FE DE LO CUAL dicho Cedente formaliza este documento con fecha del **22 de diciembre del 2012**

[SELLO DEL NOTARIO]

Firma: (Ilegible)
Nombre: **Mahesh SUBRAMANIYAM**
Cargo: **Inventor / Cedente**

Testigos

Firma (ilegible)
Nombre: Dr. Suhas Chavan
Cargo: Gerente

Firma (ilegible)
Nombre: Sr. Naresh Pal
Cargo: Gerente

Dirección: Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited, Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI - 400 064, Maharashtra, INDIA

EN FE DE LO CUAL dicho Cesionario formaliza el presente documento el **22 de Diciembre del 2012**

Firma: (Ilegible)
Nombre: **Mahesh SUBRAMANIYAM**
Cargo: **Director**

Figura el sello de empresa [sello de DORF KETAL CHEMICAL PVT. LTD]
[SELLO DE LA CÁMARA DE COMERCIO E INDUSTRIA DEL DISTRITO DE RAIGAD]

Testigos

Firma (ilegible)
Nombre: Dr. Suhas Chavan
Cargo: Gerente

Firma (ilegible)
Nombre: Sr. Naresh Pal
Cargo: Gerente

56

Dirección: Dorf Ketal Chemicals (I) Private Limited, Dorf Ketal Tower, D'Monte
Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI - 400 064, Maharashtra, INDIA

Dorf/1885M11/PCT/AD

[SELLO DE LA CÁMARA DE COMERCIO E INDUSTRIA DEL DISTRITO DE RAIGAD, CON LA
FIRMA DEL SECRETARIO DE LA MISMA D. ASHOK B. NANAWARE]

SELLO CON FECHA DEL 10 DE DICIEMBRE DEL 2013

[ESTAMPILLA EN LA QUE EL NOTARIO ASHOK P. GAYKAR DE LA INDIA DA FE, CON FECHA
DEL 22 DE DICIEMBRE DEL 2012]

[SELLO Y ESTAMPILLA ILEGIBLES CON FECHA DEL 9 DE DICIEMBRE DEL 2013]

[ESTAMPILLA DEL MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES DE LA
INDIA SEGÚN LA CUAL NO ACEPTA RESPONSABILIDADES SOBRE EL
DOCUMENTO ANTERIOR]

[APOSTILLA DE LA CONVENCIÓN DE LA HAYA CERTIFICADA POR EL
MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES]]

[SELLO DEL MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES DE LA INDIA]

[SELLO DEL JEFE DE DEPARTAMENTO PAWAN KUMAR DEL
DEPARTAMENTO DE ASUNTOS EXTERIORES]

[SELLO DEL NOTARIO]

CERTIFICADO NOTARIAL DEL CEDENTE

Yo, el Notario público que se menciona más abajo, por la presente certifico que en el día de hoy el **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** ha comparecido en persona ante mí y ha firmado el Instrumento adjunto en mi presencia y en presencia de los dos testigos que se mencionan en el Instrumento adjunto.

También certifico que el **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** firmó dicho Instrumento como Empleado de **Dorf Ketel Chemicals (India) Private Limited**, una **Empresa** debidamente constituida de conformidad con las leyes de la India y cuya principal sede empresarial se encuentra sita en Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI - 400 064, Maharashtra, INDIA, en la que desempeña el cargo de **Director** de dicha Empresa, en virtud de su nombramiento, que se emitió en la ciudad de **Mumbai, INDIA** el 31 de marzo del 2003, por parte de los dueños de dicha Empresa, que he visto y en el que se le nombra Director de dicha Empresa.

Certifico y doy fe de lo anterior.

[FIRMA ILEGIBLE]

Firmas del Notario Público
Firmado en Mumbai a día de hoy
El 22 de diciembre del 2012
Sello del Notario Público

[SELLO DEL NOTARIO]

[ESTAMPILLA: EN LA QUE EL NOTARIO ASHOK P. GAYKAR DE LA
INDIA DA FE, Y QUE FIRMA]

Dorf/1885M11/PCT/AD

[SELLO DE LA CÁMARA DE COMERCIO E INDUSTRIA DEL DISTRITO DE REIGAD]

CERTIFICADO NOTARIAL DEL CESIONARIO

Yo, el Notario público que se menciona más abajo, por la presente certifica que en el día de hoy el **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** ha comparecido en persona ante mí y ha firmado el Instrumento adjunto en mi presencia y en presencia de los dos testigos que se mencionan en el Instrumento adjunto.

También certifico que el **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** firmó dicho Instrumento en nombre de **Dorf Ketel Chemicals (India) Private Limited**, una **Empresa** debidamente constituida de conformidad con las leyes de la India y cuya principal sede empresarial se encuentra sita en Dorf Ketel Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI - 400 064, Maharashtra, INDIA, actuando en su calidad de **Director** de dicha Empresa, en virtud de su nombramiento, que se emitió en la ciudad de **Mumbai, INDIA** el 31 de marzo del 2003, por parte de los dueños de dicha Empresa, que he visto y en el que consta que tiene capacidad para representar a dicha Empresa, incluyendo la facultad para otorgar poderes.

También certifico que el **Dr. Mahesh SUBRAMANIYAM** está debidamente autorizado para firmar el Instrumento anterior en nombre de dicha Empresa, en virtud del cargo anteriormente mencionado y/o por la resolución de la Junta de Administración de dicha Empresa, adoptada el 18 de junio del 2010, en la ciudad de **Mumbai, INDIA**, resolución que he visto.

También certifico que los fines para los que dicho Instrumento se concede/firma se encuentran comprendidas dentro del ámbito de los objetos sociales de dicha Empresa, de conformidad con la Escritura de Constitución de dicha Empresa, emitida en la ciudad de **Mumbai, INDIA**, el 12 de mayo de 1992 y/o los Estatutos que se presentaron en la ciudad de **Mumbai, INDIA**, el 12 de mayo de 1992, documentos, ambos, que he visto.

Certifico y doy fe de lo anterior.

[FIRMA ILEGIBLE]

Firmas del Notario Público
Firmado en Mumbai a día de hoy
El 22 de diciembre del 2012
Sello del Notario Público

[SELLO DEL NOTARIO]

[ESTAMPILLA: EN LA QUE EL NOTARIO ASHOK P. GAYKAR DE LA
INDIA DA FE Y QUE FIRMA]

Dorf/1885M11/PCT/AD

[SELLO DE LA CÁMARA DE COMERCIO E INDUSTRIA DE REIGAD]

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 [this] international application [No. PCT/IN2012/00.....],

We, DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) Private Limited, An Indian Company, of Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI – 400 064, Maharashtra, INDIA

are entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:-

An Assignment from:

SUBRAMANIYAM, Mahesh; An Indian National, of Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI – 400 064, Maharashtra, INDIA

To

DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) Private Limited, An Indian Company, of Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W), MUMBAI – 400 064, Maharashtra, INDIA

dated 09 May 2012 [Copy enclosed]

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 005682

Bogotá D.C., Enero 20 de 2014 - 12:27:06

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	651470805	20/01/2014	12.736.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-015824-00000-0000

Fecha: 2014-01-27 16:00:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEYII Eve 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios 63

COLO: 14598-841-015-8

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

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

Enero 20 de 2014 - 12:27:10

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 006648

Bogotá D.C., Enero 22 de 2014 - 08:13:36

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	6642	22/01/2014		903.000.00
RECIBO DE CA	999999999	6643	22/01/2014		589.000.00
RECIBO DE CA	999999999	6644	22/01/2014		589.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO

CONCEPTO

Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO

4 50005-01-01 SOLICITUDES

1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA
ADICIONAL A LAS 10 INIC

31.000.00

124.000.00

 \$124.000.00

SON: **CIENTO VEINTICUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-015824- -00000-0000

Fecha: 2014-01-27 16:00:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION Folios: 63

COLO: 14598-8211-015-8

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

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

, Enero 22 de 2014 - 08:13:36

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO				
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES				
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN				
SOLICITUD FASE NACIONAL PCT				
(21) N° de solicitud:			(51) Int Cl: C10G 021/016	
22) Fecha de solicitud:			(71) Solicitante(s) DORF KETAL CHEMICALS INDIA PVT. LTD.	
(30) Prioridad	(31) Prioridad	(32) Fecha	(33) País	(72) Inventor(es) MAHESH SUBRAMANIYAM
	1885/MUM/2011	2011/06/29	IN	(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 2014/01/29			(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT			Fecha: 2013/02/21
	Fecha de presentación de la solicitud: 2012/06/26			N° publicación: WO 2013/024489 A4
	No. de solicitud PCT/IN2012/00453			
(54) Titulo: ADITIVO Y MÉTODO PARA LA RETIRADA DEL CALCIO DE PETRÓLEOS CRUDOS QUE CONTIENEN NAFTENATO DE CALCIO				

Resumen:

Se proporciona un aditivo y un método para la retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio a pH bajo, así como a pH alto que varía entre 5 y 11, preferentemente entre 6 y 11, más preferentemente entre 7 y 11, en el que el aditivo es glioxal y dicho pH es el del agua de lavado para los sistemas de procesamiento del petróleo crudo.

También se proporciona un aditivo y un método para la retirada del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio, en el que el petróleo crudo se trata con agua de lavado que contiene medio alcalino seleccionado del grupo que comprende hidróxido sódico (NaOH o sosa cáustica), amoníaco o compuestos de amina, o sus mezclas, y en el que el pH del agua de lavado o de la mezcla de procesamiento en la desaladora varía entre 5 y 11, preferentemente entre 6 y 11, preferentemente entre 7 y 11, caracterizado porque el aditivo es glioxal y el petróleo crudo o sus mezclas se trata con glioxal.

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 ☐	

PI02-F08 (2009-11-18)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-015824- -00000-0000

Fecha: 2014-01-27 16:00:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 63