

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 131**

51 Int. Cl.:

C10G 17/02 (2006.01)

C10G 19/00 (2006.01)

C10G 31/08 (2006.01)

C10G 29/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2011 PCT/IN2011/000786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12066566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2011 E 11817538 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 2640809**

54 Título: **Eliminación del calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio**

30 Prioridad:

15.11.2010 IN 3111MU2010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2021

73 Titular/es:

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

Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W) Mumbai 400 064, Maharashtra, IN

72 Inventor/es:

SUBRAMANIYAM, MAHESH

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 882 131 T3

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

DESCRIPCIÓN

Eliminación del calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio

Campo de la invención:

5 La presente invención se refiere a un uso para eliminar el calcio, no sólo a bajo pH sino también a alto pH, del agua de lavado para el desalador utilizado en el sistema de procesamiento de petróleo crudo.

En particular, la presente invención se refiere al uso para eliminar el calcio en condiciones básicas o alcalinas y con un pH que varía de 7 a 11, incluso más preferentemente de aproximadamente 9 a 11, del agua de lavado para el desalador utilizado en el sistema de procesamiento de petróleo crudo.

Antecedentes de la invención:

10 El DOBA es petróleo crudo de alta acidez originario de la región del Chad en África Occidental. Se sabe que el DOBA contiene naftenato de calcio y que la cantidad de naftenato de calcio varía en un rango que va desde aproximadamente 150 a aproximadamente 700 ppm. En un petróleo crudo DOBA típicamente suministrado, la cantidad de naftenato de calcio puede variar entre aproximadamente 250 y aproximadamente 300 ppm.

15 El DOBA es un petróleo crudo pesado de alta acidez con un Número de Ácido Total [TAN] superior a 4,0 mg KOH/gm de muestra y un peso específico en grados API de aproximadamente 19. El contenido de azufre en la DOBA es muy bajo o nulo.

20 El DOBA es típicamente un petróleo crudo con mucho residuo y para una mezcla adecuada, típicamente a nivel internacional, las refinerías lo mezclan con petróleo crudo muy ligero o con condensados para aumentar el grado API de la mezcla resultante a más de 30. Esta mezcla con crudo ligero o condensados ayuda a crear suficientes extremos ligeros para ayudar a conseguir los rendimientos del producto para la unidad de destilación de crudo. La mayoría de los crudos ligeros o condensados así seleccionados suelen tener un contenido de azufre muy bajo o nulo, lo que significa que el contenido global de azufre sigue siendo muy bajo. Además, el H₂S, al ser soluble en petróleo, no está presente en cantidades relativamente altas en este tipo de mezclas.

25 El inventor presente ha observado que si la solución de naftenato de calcio en un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, que tiene una concentración de Ca de aproximadamente 2247 ppm, se trata con igual peso de agua calentando a aproximadamente 130 grados C, es decir, siendo igual a un petróleo crudo que tenga de muy poco a nulo contenido de azufre o, digamos, en ausencia de compuesto de azufre en un autoclave Parr bajo presión autógena, y separado a capas orgánicas y acuosas en un embudo decantador, ninguna capa negra esté formada en la interfaz en presencia de agua o decir en presencia de muy poco a nulo contenido de azufre, siendo menor de 0,2%. Cuando la capa orgánica, tal y como se separó, se secó por evaporación de tolueno, se encontró que su valor ácido era muy bajo, alrededor de 48,36 (mg KOH por gm). El bajo valor ácido indica que el naftenato de calcio no se hidroliza de forma apreciable sólo en presencia de agua o, digamos, en presencia de contenidos de azufre muy bajos o nulos, siendo inferiores al 0,2%.

35 El inventor presente ha observado que cuando el DOBA o su mezcla que contiene naftenato de calcio sin azufre o con un contenido de azufre muy bajo (menos del 0,2%) se trata con aditivos conocidos en la técnica, por ejemplo con ácido glicólico, no se dificulta la eliminación de metales, incluido el calcio, de dicho petróleo crudo DOBA o su mezcla.

40 Sin embargo, el inventor ha comprobado experimentalmente que, incluso con un contenido de azufre muy bajo o nulo, la eficacia del ácido glicólico para eliminar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es muy baja, lo que sorprendentemente se reduce aún más si el pH del petróleo crudo aumenta a aproximadamente 6 o a aproximadamente 11, debido a la presencia de hidróxido de amonio o amoníaco u otros compuestos de nitrógeno en el agua de lavado para el desalador.

45 El inventor presente también ha observado que cuando el DOBA o su mezcla que contiene naftenato de calcio sin azufre o con un contenido de azufre muy bajo, menor del 0,2%, se trata con aditivos conocidos en la técnica, por ejemplo con ácido málico, no se dificulta la eliminación de metales, incluido el calcio, de dicho petróleo crudo DOBA o su mezcla.

50 Sin embargo, el inventor también ha encontrado experimentalmente que incluso con contenidos de azufre muy bajos o nulos, la eficiencia del ácido málico para eliminar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es muy baja, lo que sorprendentemente se reduce aún más si el pH del petróleo crudo aumenta a aproximadamente 6 o a aproximadamente 9 o a aproximadamente 11 debido a la presencia de hidróxido de amonio o amoníaco u otros compuestos de nitrógeno en el agua de lavado para el desalador.

Los hallazgos anteriores del inventor confirman que los aditivos de la técnica anterior, ácido glicólico y ácido málico, son eficaces para eliminar el calcio del petróleo crudo DOBA, pero con una eficiencia muy baja, y esta eficiencia,

sorprendentemente, se reduce aún más si el pH del petróleo crudo o del agua de lavado aumenta a aproximadamente 6 o a aproximadamente 9 o a aproximadamente 11.

El inventor también ha encontrado que la eficiencia de los aditivos de la técnica anterior, anhídrido maleico, ácido cítrico, ácido D-glucónico para eliminar el calcio del petróleo crudo DOBA es muy baja, particularmente cuando el pH del petróleo crudo o del agua de lavado aumenta a aproximadamente 6 o preferiblemente a aproximadamente 9 o a aproximadamente 11.

En consecuencia, la industria que procesa el DOBA, o sus mezclas, que contienen naftenato de calcio, incluso con un contenido de azufre muy bajo o nulo, se enfrenta a serios problemas para eliminar el calcio de dicho petróleo, o sus mezclas, a un pH que varía de aproximadamente 6 a aproximadamente 11 del agua de lavado para el desalador.

Los documentos US 6 068 056 y US 4 476 930 se refieren ambos al uso del ácido glioxílico.

Problema a resolver por la invención:

Por lo tanto, el problema a resolver por la presente invención es proporcionar un aditivo y un procedimiento para la eliminación del calcio de los petróleos crudos, o de sus mezclas, que contengan naftenato de calcio, que debe ser eficaz para eliminar el calcio del petróleo crudo, o de sus mezclas, no sólo a un pH bajo, sino también a un pH alto, en particular en condiciones básicas o alcalinas del agua de lavado para el desalador utilizado en el sistema de procesamiento del petróleo crudo.

Con el objetivo anterior, el inventor ha intentado resolver el problema industrial descrito anteriormente con aditivos conocidos- ácido glicólico (ácido hidroxilo monobásico) y ácido málico (ácido hidroxilo dibásico), y anhídrido maleico, ácido D-glucónico, y encontró que cuando la solución de naftenato de calcio en tolueno se trataba con igual peso de agua que contenía el aditivo ácido glicólico o ácido málico o anhídrido maleico o ácido D-glucónico, la eficacia de estos ácidos para eliminar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es muy baja, lo que sorprendentemente se reduce aún más si el pH del petróleo crudo (del agua de lavado para el desalador) aumenta a aproximadamente 6 o a aproximadamente 9 o a aproximadamente 11.

Se deberá entender a partir de la descripción anterior que los aditivos de la técnica anterior, que pueden ser eficaces para eliminar el calcio del petróleo crudo DOBA, pero con una eficiencia muy baja, y esta eficiencia para eliminar el calcio se reduce aún más si el pH del petróleo crudo o del agua de lavado aumenta a aproximadamente 6 o a aproximadamente 9 o a aproximadamente 11.

Necesidad de la invención:

El mecanismo de la eficacia reducida del ácido glicólico, el ácido málico, el anhídrido maleico y el ácido D-glucónico para eliminar el calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio, en particular de la eficacia aún más reducida del ácido glicólico, el ácido málico, el anhídrido maleico y el ácido D-glucónico para eliminar el calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio en condiciones básicas o alcalinas del agua de lavado para el desalador y a un pH que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 11, preferiblemente de aproximadamente 6 a 11, más preferiblemente de aproximadamente 7 a 11, incluso más preferiblemente de aproximadamente 9 a 11, no se ha podido visualizar en la actualidad. Sin embargo, el problema de eliminar el calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio en condiciones básicas o alcalinas del agua de lavado del desalador sigue sin resolverse.

Por lo tanto, existe la necesidad de disponer de un aditivo y un procedimiento para la eliminación del calcio de los petróleos crudos, o de sus mezclas, que contengan naftenato de calcio que sea eficaz para eliminar el calcio en condiciones básicas o alcalinas del agua de lavado para el desalador y a un pH que varíe de 7 a 11, incluso más preferiblemente de aproximadamente 9 a 11 del agua de lavado para el desalador utilizada en el sistema de procesamiento de petróleo crudo.

Objetos y ventajas de la invención:

En consecuencia, el uso de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Otros objetos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes cuando la siguiente descripción se lea junto con los siguientes ejemplos y las figuras que los acompañan, que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Descripción y realizaciones preferentes de la invención:

Con el objetivo de resolver el problema industrial descrito anteriormente, el inventor presente ha encontrado que cuando el ácido glioxílico se emplea como aditivo en el procesamiento de petróleos crudos, o sus mezclas, que contienen naftenato de calcio en presencia de agua, no sólo elimina el calcio del petróleo crudo, o sus mezclas, a un pH bajo, sino que, sorprendente y eficazmente, también elimina el calcio del petróleo crudo, o de sus mezclas, a un

pH elevado de entre 7 y 11 aproximadamente, más concretamente de entre 9 y 11 aproximadamente, del agua de lavado del desalador utilizado en el sistema de procesamiento del petróleo crudo, y todo ello sin causar ningún problema.

5 La presente invención se refiere al uso del ácido glioxílico para la eliminación del calcio del petróleo crudo, o de sus mezclas, que contengan naftenato de calcio tanto a pH bajo como a pH alto.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el ácido glioxílico puede añadirse o mezclarse con el petróleo crudo, o su mezcla, o con el agua de lavado del desalador.

10 Puede hacerse notar que el inventor ha encontrado particularmente que incluso con contenidos de azufre muy bajos o nulos, la eficacia de los aditivos conocidos en la técnica anterior para eliminar el calcio de los petróleos crudos que contienen naftenato de calcio es muy baja, que sorprendentemente se reduce aún más si el pH del petróleo crudo aumenta hasta aproximadamente 7 o hasta aproximadamente 9 o hasta aproximadamente 11 debido a condiciones básicas o alcalinas, lo que puede deberse a la presencia de un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxido de amonio, amoníaco, compuestos de nitrógeno, compuestos básicos y compuestos alcalinos en el agua de lavado para el desalador.

15 Con el objetivo de resolver el problema industrial anterior, el inventor presente ha encontrado que cuando el ácido glioxílico se emplea como aditivo en el procesamiento de petróleo crudo, o sus mezclas, que contienen naftenato de calcio en presencia de agua y en condiciones básicas o alcalinas, lo que puede ser debido a la presencia de un compuesto seleccionado del grupo que comprende hidróxido de amonio, amoníaco, compuestos de nitrógeno, compuestos básicos y compuestos alcalinos en el agua de lavado para el desalador, de forma sorprendente e inesperada, elimina el calcio del petróleo crudo o de sus mezclas incluso si el pH de la mezcla de procesamiento de petróleo crudo ha aumentado hasta aproximadamente 7 o hasta aproximadamente 9 o hasta aproximadamente 11 en condiciones básicas o alcalinas, lo que puede deberse a la presencia de hidróxido de amonio, amoníaco, compuestos de nitrógeno, compuestos básicos y compuestos alcalinos en el agua de lavado para el desalador, y ello también sin causar ningún problema.

25 De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, las condiciones básicas o alcalinas del sistema de procesamiento de crudo (petróleo crudo o sus mezclas o agua de lavado) se deben a la presencia de uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende hidróxido de amonio, amoníaco, compuestos de nitrógeno, compuestos básicos y compuestos alcalinos.

30 De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el pH varía aún más particularmente de aproximadamente 9 a aproximadamente 11.

De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el pH preferente es el del agua de lavado del desalador utilizado en el sistema de procesamiento de petróleo crudo.

De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el ácido glioxílico es identificable por el cas no. 298-12-4.

35 De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el ácido glioxílico se toma en una cantidad que varía de aproximadamente 1:1 a 1:3 relación molar de calcio a ácido glioxílico.

De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el ácido glioxílico se toma en una cantidad que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 2000 ppm en el petróleo crudo, o sus mezclas, o el agua de lavado para el desalador.

40 El inventor ha encontrado que incluso una pequeña cantidad de uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende el hidróxido de amonio, amoníaco, compuestos de nitrógeno, compuestos básicos y compuestos alcalinos que varían hasta aproximadamente 500 ppm inactivan otros ácidos, pero, sorprendente e inesperadamente, no inactivan (desactivan) los efectos del ácido glioxílico (presente aditivo).

45 Puede hacerse notar que las condiciones básicas o alcalinas pueden lograrse mediante uno o más de los compuestos seleccionados de un grupo que comprende amoníaco, hidróxido de amonio, compuestos de nitrógeno, compuestos de amina, compuestos básicos y compuestos alcalinos.

También puede hacerse notar que el tratamiento del petróleo crudo o del agua de lavado para eliminar el calcio puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido.

50 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el tratamiento se lleva a cabo como se describe en los siguientes ejemplos, a los que se hace referencia aquí con el fin de describir y reivindicar el procedimiento para la eliminación del calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio en condiciones básicas o alcalinas.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el tratamiento a efectos de la descripción y reivindicación del procedimiento para la eliminación del calcio del petróleo crudo que contiene naftenato de calcio se lleva a cabo calentando la mezcla reaccionante a aproximadamente 130°C.

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

Ejemplos de la invención:

En los siguientes estudios experimentales, cada aditivo ácido glioxílico (aditivo de la presente invención), ácido glicólico, ácido málico, anhídrido maleico y ácido D-glucónico (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 de la adición del aditivo seleccionado y agua ultra pura (agua desmineralizada (DM)) sin ajuste de pH (para el presente aditivo, y los aditivos de la técnica anterior ácido glicólico, ácido málico) y con ajuste de pH (para el presente aditivo, y los aditivos de la técnica anterior ácido glicólico, ácido málico, anhídrido maleico, y ácido D-glucónico). Las soluciones individuales resultantes se calentaron a 130°C durante 10, 20 y 30 minutos y luego se enfriaron a temperatura ambiente. La solución individual reaccionada resultante se vertió en un embudo de separación y se agitó. Se formaron dos capas separadas, siendo la superior la capa hidrocarbonada y la inferior la acuosa. En la capa superior se analizó el contenido de Ca mediante plasma acoplado inductivamente (ICP), y en la muestra seca de la capa superior también se analizó su valor de acidez.

Según el procedimiento preferido de los estudios experimentales, se hicieron reaccionar durante 10, 20 y 30 minutos aproximadamente 75 gramos de Ca-naftenato en tolueno con una cantidad de Ca de 2247 ppm en la capa de hidrocarburos, y aproximadamente 75 gramos de agua DM con una cantidad de aditivo seleccionado según la Tabla - I, II, III y IV, en la que la cantidad de aditivo seleccionado se expresa en su forma activa al 100%.

En el caso de los experimentos 4-8 (Tabla II), 9-11 (Tabla III) y 12-14 (Tabla IV), el pH de la solución de aditivo en agua DM se ajustó a pH 9 utilizando hidróxido de amonio.

Los resultados de los experimentos sin ajuste de pH se indican en la Tabla - I para un tratamiento de 10 minutos, y los de los experimentos después del ajuste de pH a pH 9 se indican en la Tabla - II para un tratamiento de 10 minutos, en la Tabla - III para un tratamiento de 20 minutos, y en la Tabla - IV para un tratamiento de 30 minutos.

Como la eficacia del presente aditivo en la eliminación de Ca fue superior al 99%, no se realizaron más experimentos de tratamiento durante 20 y 30 minutos sin ajuste de pH.

Experimento nº 1, 2 y 3 sin ajuste de pH [Tabla -I]:

Se comprobó que el pH del agua utilizada para la extracción tras añadir el aditivo seleccionado sin ajustar el pH era el siguiente

el pH del ácido glioxílico resultó ser de 2,17;
el pH del ácido glicólico fue de 2,52; y
el pH del ácido málico resultó ser de 2,3.

Tabla - I

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
1	Ácido glioxílico[<i>Invención presente</i>]	0,62	213,40	9	99,6
2	Ácido glicólico [<i>estado de la técnica</i>]	0,64	165	465	79,3
3	Ácido málico[<i>estado de la técnica</i>]	0,5645	174	368	83,6

Experimento nº 4, 5, 6, 7 y 8 después de 10 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 9 [Tabla - II]:

Tabla - II

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
4	Ácido glioxílico[Invencción presente]	0,62	121,06	867	61,4
5	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,64	94,36	1481	34
6	Ácido málico[estado de la técnica]	0,5645	101,93	1291	42,5
7	Anhídrido maleico[estado de la técnica]	0,413	66,8	1691	24,7
8	Ácido D-Glucónico[estado de la técnica]	1,65	111,5	1315	41,5

Experimento nº 9, 10 y 11 después de 20 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 9 [Tabla - III]:

Tabla - III

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
9	Ácido glioxílico[Invencción presente]	0,62	137,42	644	71,3
10	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,64	96,43	1467	34,7
11	Ácido málico[estado de la técnica]	0,5645	105,19	1261	46,86

5

Experimento nº 12, 13 y 14 después de 30 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 9 [Tabla - IV]:

Tabla - IV

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
12	Ácido glioxílico [Invencción presente]	0,62	151,92	562	75
13	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,64	101,34	1429	36,5
14	Ácido málico[estado de la técnica]	0,5645	108,76	1219	45,7

10 A partir de las tablas anteriores, puede observarse y concluirse que el contenido de Ca en la capa superior es, sorprendente e inesperadamente, mucho menor para la capa obtenida tras el tratamiento con el aditivo de la presente invención en comparación con las capas superiores obtenidas tras el tratamiento con aditivos de la técnica anterior.

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

Los experimentos anteriores confirman que el aditivo de la presente invención tiene una eficiencia mucho mayor para eliminar el Ca del petróleo crudo (o sus mezclas) que contiene Ca-naftenato no sólo a un pH bajo de aproximadamente 2,17 justo después del tratamiento de 10 minutos, sino que también tiene una eficiencia mucho mayor para eliminar el Ca del petróleo crudo (o sus mezclas) que contiene Ca-naftenato incluso a un pH alto, de aproximadamente 9 después del tratamiento de aproximadamente 10, 20 y 30 minutos.

Por lo tanto, a partir de los estudios experimentales anteriores, se puede concluir que el ácido glioxílico de la presente invención es mejor aditivo que los aditivos de la técnica anterior, ya que la eficiencia de eliminación de calcio del ácido glioxílico, sorprendente e inesperadamente, incluso a un pH bajo, justo después de 10 minutos de tratamiento, es más del 99% en comparación con el 79,3% y el 83,6% para el ácido glicólico y el ácido málico, respectivamente (véase la Tabla - I); incluso a un pH alto de aproximadamente 9 y en condiciones alcalinas, después de 10 minutos de tratamiento, es más del 60% en comparación con el 34%, el 42,5%, 24,7% y 41,5% para el ácido glicólico, el ácido málico, el anhídrido maleico y el ácido D-glucónico respectivamente (véase la Tabla - II); incluso a un pH alto de aproximadamente 9 y en condiciones alcalinas, después de 20 minutos de tratamiento, es más del 70% en comparación con el 34,7% y el 46,86% para el ácido glicólico y málico respectivamente (véase la Tabla - III); e incluso a un pH alto de alrededor de 9 y en condiciones alcalinas, después de 30 minutos de tratamiento, es de alrededor del 75% en comparación con el 36,5% y el 45,7% para el ácido glicólico y málico respectivamente (véase la Tabla - IV).

Experimento nº 15, 16 y 17 tras 10 minutos de tratamiento y ajuste del pH a 10,4 [Tabla - V]:

En otra serie de experimentos, Ejemplos 15, 16 y 17 - (véase la Tabla V), se probaron 650ml de petróleo crudo que contenía naftanato de calcio (con un contenido de calcio de aproximadamente 400 ppm) después de mezclarlo en 73ml de agua de lavado que tenía 100 ppm de amoníaco y un pH de 10,4. La proporción entre el petróleo crudo y el agua se mantuvo en torno a 90 a 10. La mezcla se realizó en una batidora de alta velocidad durante 30 segundos. A continuación, la mezcla se vertió en los tubos EDDA (Electro Static Desalting Dehydration Apparatus, suministrado por Inter AV, US) hasta la marca de aproximadamente 100 ml, y se añadieron individualmente en un tubo un agente eliminador de calcio - ácido glicólico y ácido dl málico (aditivos de la técnica anterior), ácido glioxílico (aditivo de la presente invención), demulsificador (aproximadamente 30 ppm). Con cada prueba, se realizó una prueba en blanco sin el agente eliminador de calcio para fines de comparación. Los tubos con el respectivo agente eliminador de calcio se colocaron en el bloque de calentamiento de EDDA a la temperatura de prueba deseada de 130° C. A continuación, los tubos se taparon con tapas de electrodos y se colocaron en el bloque de calentamiento durante aproximadamente diez minutos. Los tubos se agitaron durante 2 minutos y se volvieron a colocar en el bloque térmico para recalentarse durante diez minutos. A continuación, se colocó la cubierta de los electrodos sobre los tubos y se fijó en su lugar. Una tensión de 3000 voltios se aplicó durante ocho minutos. Al cabo de ocho minutos, se sacaron los tubos para medir la cantidad de agua, que es el porcentaje de caída de agua. El contenido de calcio de la fase cruda se midió después de 10 minutos usando ICP (plasma acoplado inductivamente) en cada tubo, y los resultados se dan en la Tabla V.

Tabla V

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Ca en la capa superior (ppm)
15	Ácido glioxílico[Invención presente]	0,115	5
16	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,119	51
17	Ácido málico[estado de la técnica]	0,105	45

El contenido de calcio de la fase cruda del ensayo en blanco fue de 274 ppm.

Por lo tanto, a partir de la Tabla V, se puede concluir que el ácido glioxílico de la presente invención es mucho mejor aditivo que los aditivos de la técnica anterior para la eliminación de calcio, incluso a un pH alto de aproximadamente 10,4 y en condiciones alcalinas, como se puede apreciar en el contenido de calcio de la capa superior, que es sorprendente e inesperadamente, tan bajo como 5 ppm en comparación con 51 ppm y 45 ppm para el ácido glicólico y málico, respectivamente. Por lo tanto, también se puede concluir de la Tabla V que el ácido glioxílico elimina el calcio de la fase cruda a un ritmo mucho más rápido y con mayor eficacia que los aditivos de la técnica anterior a un pH alto y en condiciones alcalinas.

Como el rendimiento del presente aditivo para el intervalo de 10 minutos fue mucho mejor/superior que el de los aditivos de la técnica anterior, no se requirieron más experimentos para intervalos de tiempo superiores, y por lo tanto, no se llevaron a cabo.

- 5 En otra serie de experimentos 18-20, 21-23 y 24-26, el pH de la solución de aditivo en agua DM se ajustó a pH 6 mediante el uso de hidróxido de amonio, lo que también puede compararse con los resultados obtenidos sin ajuste de pH.

Los resultados de los experimentos después del ajuste del pH a pH 6 se indican en la Tabla VI para un tratamiento de 10 minutos, en la Tabla VII para un tratamiento de 20 minutos y en la Tabla VIII para un tratamiento de 30 minutos.

- 10 **Experimento nº 18 a 20 después de 10 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 6 [Tabla - VI]:**

Tabla - VI

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
18	Ácido glioxílico[Invención presente]	0,62	137,2	720	67,9
19	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,64	96,5	1213	46
20	Ácido málico[estado de la técnica]	0,5645	109,0	1255	44,1

Experimento nº 21 a 23 tras 20 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 6 [Tabla - VII]:

Tabla - VII

Número de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
21	Ácido glioxílico[Invención presente]	0,62	158,1	490	78,2
22	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,64	98,0	1202	46,5
23	Ácido málico[estado de la técnica]	0,5645	111,0	1205	46,4

15

Experimento nº 24 a 26 después de 30 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 6 [Tabla - VIII]:

Tabla - VIII

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
24	Ácido glioxílico[Invención presente]	0,62	174	427	81,0
25	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,64	105,5	1195	46,8

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Valor ácido (mgKOH/gm)	Ca en la capa superior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
26	Ácido málico[estado de la técnica]	0,5645	113,2	1170	47,9

Por lo tanto, a partir de los estudios experimentales anteriores también, se puede concluir que el ácido glioxílico de la presente invención es mucho mejor aditivo que los aditivos de la técnica anterior, ya que la eficiencia de eliminación de calcio del ácido glioxílico, sorprendente e inesperadamente, incluso a un pH de 6 y en condiciones alcalinas, después de 10 minutos de tratamiento, es de aproximadamente 67,9% en comparación con el 46% y el 44. Incluso a un pH de 6 y en condiciones alcalinas, después de 20 minutos de tratamiento, es de aproximadamente el 78,2%, en comparación con el 46,5% y el 46,4% de los ácidos glicólico y málico, respectivamente (véase la Tabla - VII); e incluso a un pH de 6 y en condiciones alcalinas, después de 30 minutos de tratamiento, es de aproximadamente el 81%, en comparación con el 46,8% y el 47,9% de los ácidos glicólico y málico, respectivamente (véase la Tabla - VIII).

Experimento nº 27 a 29 después de 10 minutos de tratamiento y ajuste del pH a pH 6 con crudo [Tabla - IX]:

En otra serie de experimentos, el crudo que contenía naftenato de calcio disuelto en un peso igual de tolueno para tener una concentración de Ca de aproximadamente 24 ppm se trató con una solución acuosa de aditivos (1:1) calentando a aproximadamente 130 grados C en un autoclave Parr bajo presión autógena durante 10 minutos y se separó en capas orgánicas y acuosas en un embudo de separación. La capa acuosa inferior se analizó para determinar el contenido de calcio mediante cromatografía iónica, y los resultados se indican en la Tabla IX.

Tabla - IX:

Nº de exp.	Aditivo	Peso del aditivo (gm)	Ca en la capa inferior (ppm)	% Eficiencia para la eliminación de Ca
27	Ácido glioxílico[Invención presente]	0,00665	16,05	66,9
28	Ácido glicólico[estado de la técnica]	0,00684	12,4	51,6
29	Ácido málico[estado de la técnica]	0,00600	11,2	46,7

A partir de la Tabla IX, se puede concluir que el ácido glioxílico de la presente invención es mejor aditivo que los aditivos de la técnica anterior, porque su eficiencia de eliminación de calcio del crudo, sorprendente e inesperadamente, es mejor que los aditivos de la técnica anterior. Puede hacerse notar que, justo después de 10 minutos de tratamiento, la eficacia del ácido glioxílico para eliminar el calcio es de aproximadamente el 66,9%, en comparación con el 51,6% y el 46,7% de los ácidos glicólico y málico, respectivamente (véase la Tabla - IX).

Cuando los resultados experimentales de las Tablas I, II, III y IV se compilan en una Tabla, se puede observar que en condiciones básicas o alcalinas y a un pH alto de aproximadamente 9, la eficiencia para eliminar el Ca se reduce para todos los aditivos, sin embargo, la reducción de la eficiencia del ácido glioxílico es mucho menor que la de los aditivos de la técnica anterior. Además, con el aumento del tiempo de tratamiento, la eficacia sólo del ácido glioxílico aumenta hasta aproximadamente el 75% en 30 minutos de tratamiento, lo que confirma que el ácido glioxílico es capaz de superar los problemas descritos anteriormente en la técnica anterior. El mecanismo de este comportamiento sorprendente e inesperado no se conoce en la actualidad, sin embargo, se puede concluir que el ácido glioxílico es mucho mejor que los aditivos de la técnica anterior (véase la **Tabla X**).

Tabla X

Resultados experimentales a pH 9				
Aditivo	% Eficiencia para la eliminación de Ca <i>sin</i> ajustar el pH	Eficacia de la eliminación de Ca <i>tras</i> ajustar el pH a 9 mediante hidróxido de amonio		
		Después de 10 minutos	Después de 20 minutos	Después de 30 minutos
Ácido glioxílico [<i>Invencción presente</i>]	99,6	61,4	71,3	75
Ácido glicólico [<i>estado de la técnica</i>]	79,3	34	34,2	36,5
Ácido málico [<i>estado de la técnica</i>]	83,6	42,5	46,86	45,7

Cuando los resultados experimentales de las Tablas I, VI, VII y VIII se compilan en una Tabla, se puede observar que en condiciones básicas o alcalinas y a un pH bajo de aproximadamente 6, la eficiencia para eliminar el Ca se reduce para todos los aditivos, sin embargo, la reducción de la eficiencia del ácido glioxílico es mucho menor que la de los aditivos de la técnica anterior. Además, con el aumento del tiempo de tratamiento, la eficacia sólo del ácido glioxílico aumenta hasta aproximadamente el 81% en 30 minutos de tratamiento, lo que confirma que el ácido glioxílico es capaz de superar los problemas descritos anteriormente en la técnica. El mecanismo de este comportamiento sorprendente e inesperado no se conoce en la actualidad, sin embargo, se puede concluir que el ácido glioxílico es mucho mejor que los aditivos de la técnica anterior (véase la **Tabla XI**).

Tabla XI

Resultados experimentales a pH 6				
Aditivo	% Eficiencia para la eliminación de Ca <i>sin</i> ajustar el pH	Eficacia de la eliminación de Ca <i>tras</i> ajustar el pH a 6 mediante hidróxido de amonio		
		Después de 10 minutos	Después de 20 minutos	Después de 30 minutos
Ácido glioxílico [<i>Invencción presente</i>]	99,6	67,9	78,2	81,0
Ácido glicólico [<i>estado de la técnica</i>]	79,3	46	46,5	46,8
Ácido málico [<i>estado de la técnica</i>]	83,6	44,1	46,4	47,9

Los estudios experimentales anteriores indican claramente que, en condiciones básicas o alcalinas, la eficiencia de eliminación de calcio del ácido glioxílico es muy superior a la de los aditivos de la técnica anterior.

En consecuencia, puede concluirse que el ácido glioxílico es, sorprendente e inesperadamente, útil para eliminar el calcio del petróleo crudo o de sus mezclas que contienen naftenato de calcio, incluso en presencia de amoníaco u otros compuestos alcalinos o básicos, a un pH que varía de 7 a 11, incluso más preferentemente de aproximadamente 9 a 11, con facilidad y de forma económica, y por lo tanto, la presente invención proporciona una solución a problemas industriales largamente esperados en el procesamiento de mezclas de petróleos crudos, o sus mezclas, que contienen naftenato de calcio en condiciones alcalinas o básicas.

Cabe señalar que el término "aproximadamente" que aparece antes del valor o rango de valor no pretende ampliar el alcance del valor o rango de valor correspondiente, sino que pretende incluir, dentro del alcance de la presente invención, el nivel permisible de error experimental en el campo de la invención.

- 5 Cabe señalar que la presente invención se ha descrito con la ayuda de los experimentos anteriores que se han realizado a escala de laboratorio. Es obvio para los expertos en la materia modificar la presente invención para aplicarla a escala industrial sin desviarse de su ámbito de aplicación, y dicha aplicación de la presente invención está incluida en su ámbito de aplicación.

REIVINDICACIONES

1. Uso del ácido glioxílico para la eliminación del calcio del petróleo crudo o de sus mezclas, con contenido en naftenato de calcio en condiciones básicas o alcalinas y con un pH que varía de 7 a 11.
- 5 2. Uso del ácido glioxílico según la reivindicación 1, en el que las condiciones básicas o alcalinas del petróleo crudo o de sus mezclas o del agua de lavado se deben a la presencia de uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende hidróxido de amonio, amoníaco, compuestos nitrogenados, compuestos básicos y compuestos alcalinos.
3. Uso del ácido glioxílico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el pH varía de aproximadamente 9 a aproximadamente 11.
- 10 4. Uso del ácido glioxílico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el pH es del agua de lavado para el desalador utilizado en el sistema de procesamiento de petróleo crudo.