



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0905734-0 B1

(22) Data do Depósito: 23/01/2009

(45) Data de Concessão: 14/11/2017



(54) Título: MÉTODO PARA REMOÇÃO DE METAIS DE MATÉRIAS-PRIMAS DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

(51) Int.Cl.: C07C 69/60; C07C 67/08; C10G 21/16; C10G 29/22; C10G 17/04

(30) Prioridade Unionista: 24/01/2008 IN 166/MUM/2008

(73) Titular(es): DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED

(72) Inventor(es): MAHESH SUBRAMANIYAM

"MÉTODO PARA REMOÇÃO DE METAIS DE MATÉRIAS-PRIMAS DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS"

Campo Técnico

[001] A presente invenção está relacionada de modo geral ao campo da indústria de hidrocarbonetos, e especificamente relacionada com a remoção de metais de matérias-primas de hidrocarbonetos e, mais especificamente, com a remoção de cálcio dos mesmos.

Fundamentos da Invenção

[002] Considerando o aumento dos preços do óleo cru, os refinadores estão sendo forçados a processar óleos crus de oportunidade, tais como o DOBA, para serem competitivos. No entanto, estes óleos crus de oportunidade apresentam muitos problemas tais como incrustações em trocadores de calor, dificuldades no tratamento de efluentes, envenenamento de catalisadores por certos sais metálicos e outros problemas relacionados.

[003] Entre os metais, o cálcio gera problemas muito graves que não podem ser solucionados utilizando os processos de refinação tradicionais. O cálcio existe no óleo cru como complexo de cálcio de ácido naftênico, que a seguir é referenciado como naftenato de cálcio. O naftenato de cálcio não é retirado do óleo cru durante um processo normal de dessalinização. Os exemplos dos tipos de óleos crus que contém grandes quantidades de naftenato de cálcio são óleos crus procedentes da China, tais como Shengli No. 2; DOBA da África Ocidental; óleos crus Gryphon e Harding do Mar do Norte, e SJV da Costa Oeste do E.U.A.

[004] Em uma refinaria de óleo, a dessalinização de óleos crus tem sido praticada por muitos anos. O óleo cru é geralmente contaminado a partir de diferentes fontes, incluindo metais contendo cálcio, zinco, silício, níquel, sódio, potássio, e outros metais deste tipo.

[005] A dessalinização é necessária antes do processamento adicional, para remover estes compostos e outros materiais inorgânicos que poderiam, de outro modo, causar incrustações e deposições em equipamentos de troca de calor de fluxo descendente e/ou formar sais corrosivos prejudiciais aos equipamentos de processamento de óleos crus. Além disso, estes metais podem agir como venenos para os catalisadores utilizados nas unidades de refinação de fluxo descendente. A dessalinização eficiente do óleo cru pode

ajudar a minimizar os efeitos destes contaminantes na unidade de óleo cru, e nas operações de fluxo descendente. As operações de dessalinização apropriadas proporcionam os seguintes benefícios para a refinaria:

- (a) Redução da corrosão na unidade de óleo cru.
- (b) Redução de incrustações no sistema de preaquecimento de óleo cru.
- (c) Redução do potencial de danos à coluna de destilação.
- (d) Redução dos custos de energia.
- (e) Redução do processo de fluxo descendente e da contaminação do produto.

[006] A dessalinização é a decomposição da emulsão natural de água que acompanha o óleo cru, através da criação de outra emulsão na qual aproximadamente 5 por cento de água de lavagem relativa são dispersos no óleo cru com a utilização de uma válvula de mistura. A mistura da emulsão é direcionada a um vaso dessalinizador contendo uma série de placas paralelas eletricamente carregadas. Neste arranjo, o óleo e a emulsão de água são expostos ao campo elétrico aplicado. Um dipolo induzido é formado em cada gota de água no interior da emulsão, que provoca atração eletrostática e a coalescência das gotículas de água em gotículas cada vez maiores. Eventualmente, a emulsão se decompõe em duas fases distintas - a fase do óleo (camada superior) e a fase da água (camada inferior). Os fluxos dessalinizados do óleo cru e da água efluente são descarregados separadamente do dessalinizador.

[007] O processo inteiro de dessalinização consiste de um procedimento de fluxo contínuo, oposto a um processamento em lotes. Normalmente, aditivos químicos são injetados antes da válvula de mistura para ajudar a decompor a emulsão óleo/água, adicionalmente à utilização da coalescência eletrostática. Estes aditivos permitem, efetivamente, que as gotículas menores de água possam coalescer mais facilmente com o rebaixamento da tensão interfacial óleo/água.

[008] O óleo cru que contém uma elevada porcentagem de sólidos particulados pode complicar um processo de dessalinização. Os sólidos particulados, por natureza, tendem a se transferir para a fase da água. No

entanto, grande parte dos sólidos em um óleo cru de campo existe em emulsões firmes de água-em-óleo. Isto é, os sólidos embebidos com óleo em alta concentração no óleo cru podem ajudar a formar emulsões firmes de óleo e água que são difíceis de decompor. Estas emulsões firmes são frequentemente referenciadas como "farrapos", e podem existir como uma camada entre as fases separadas de óleo e água. A camada farrapo no interior do vaso dessalinizador pode crescer a uma extensão tal, que uma parte dela poderá ser inadvertidamente descarregada com a fase de água. Isto representa um problema para uma estação de tratamento de águas residuais, pois a camada farrapo ainda contém uma elevada porcentagem de óleo emulsificado não decomposto.

[009] A maioria dos sólidos encontrados durante a dessalinização de óleos crus consiste geralmente de particulados, tais como óxido de ferro, sulfeto de ferro, areia, argila, e mesmo componentes contendo fósforo, etc. Outros metais desejáveis de serem removidos incluem, mas não são necessariamente limitados a cálcio, zinco, silício, níquel, sódio, potássio e semelhantes, e tipicamente um determinado número destes metais encontra-se presente. Alguns dos materiais podem estar presentes em uma forma solúvel, e alguns podem requerer uma modificação através de reação, tal como uma reação ou neutralização para se tornarem solúveis. Os metais podem estar presentes com formas inorgânicas ou orgânicas. Além de complicar a operação de dessalinização, o fósforo e outros contaminantes são particularmente preocupantes para o processamento adicional de fluxo descendente. Isto inclui a operação de coqueificação, uma vez que o ferro e outros metais remanescentes no hidrocarboneto processado produzem um coque de menor grau. A remoção dos metais do óleo cru nos estágios anteriores de processamento de hidrocarbonetos é desejada, pois eventualmente leva à produção de um coque de alta qualidade e também limita os problemas de corrosão e incrustação durante o processamento.

[010] Diversas abordagens para tratamentos foram realizadas visando a redução dos níveis totais de contaminantes, e todas elas se concentraram na remoção de contaminantes na unidade de dessalinização. Normalmente, o dessalinizador apenas remove sais inorgânicos solúveis em água, tais como cloretos de sódio ou potássio.

[011] Metais básicos tais como cálcio, quando presentes em óleos crus, podem provocar incrustações em aquecedores e trocadores de calor e

envenenar catalisadores utilizados no processamento de óleos crus. Quando presentes como sais inorgânicos, tais como cloretos, geralmente em uma fase de água encapsulada por óleo, os sais podem hidrolisar e consequentemente liberar ácidos minerais corrosivos. Os dessalinizadores de refinarias geralmente removem estes sais. Entretanto, sais metálicos solúveis em óleo, tais como naftenatos e fenolatos, não são removidos nos processos convencionais de dessalinização. Consequentemente, óleos crus ricos em metais básicos solúveis em óleo têm menor valor do que óleos crus com baixos teores destes metais. Um processo para a remoção dos íons metálicos possibilita um aumento no valor de óleos crus deste tipo.

[012] Algumas poucas, porém cada vez mais importantes matérias-primas de óleos crus, resíduos e óleos desasfaltados delas derivados, contêm níveis de cálcio ou ferro que tornam difícil, senão impossível, a utilização de técnicas de refinação convencionais. Estes metais contaminantes causam problemas específicos na forma de compostos de não porfirinas organometalicamente ligadas. Estas espécies têm sido atribuídas, ou ao aparecimento natural de complexos de cálcio, ou ao cálcio dissolvido em águas de recuperação que entram em contato com os óleos crus. Uma possível categoria de compostos de cálcio identificados particularmente consiste de naftenatos e da respectiva série homóloga. Estes compostos organometálicos não são separados das matérias-primas através dos processos tradicionais de dessalinização e, em um processo convencional de refinação, podem provocar a desativação muito rápida dos catalisadores de hidroprocessamento. Exemplos de matérias-primas apresentando altos e questionáveis níveis de compostos de cálcio são os óleos crus procedentes da China, tais como Shengli No. 2; *DOBA* da África Ocidental; óleos crus Gryphon e Harding do Mar do Norte, e SJV da Costa Oeste do E.U.A.

[013] A Aplicação de Patente US 0050241996 descreve a utilização de apenas polímeros (ácido acrílico), (isto é, polímeros) para a remoção de íons metálicos de matérias-primas de hidrocarbonetos. Mesmo que esta patente tenha enumerado 16 monômeros representativos não-iônicos solúveis em água, 27 monômeros aniônicos representativos e 30 monômeros catiônicos, cuja lista de monômeros aniônicos inclui ácido maleico e ácido fumárico, não existe absolutamente nenhuma sugestão ou ensinamento nesta

patente, de que qualquer um destes monômetros pode ser utilizado independentemente ou em combinação para a remoção de íons metálicos de matérias-primas de hidrocarbonetos. Existe uma insistência nesta patente quanto à utilização de uma solução aquosa de apenas um ou mais polímeros (ácido acrílico) solúveis em água, isto é, a utilização de polímeros para o propósito desta Aplicação de Patente US.

[014] É conhecido por uma pessoa treinada na arte, que um catalisador deve ser utilizado para reagir com um monômetro de um ácido, para deste modo formar seus derivados de uma forma polimérica. Este procedimento adiciona custos ao processo em função do tempo de processamento, dos equipamentos envolvidos, dos produtos químicos utilizados no processo, e em função de outros fatores.

[015] Adicionalmente, foi observado pelo inventor da presente invenção, que quando o polímero (ácido acrílico) da Aplicação de Patente US 0050241996 é utilizado (isto é, quando o ACUMER-1000 é utilizado), acontece uma forte precipitação que pode levar a incrustações nos equipamentos de processamento. Esta característica se torna evidente a partir dos dados fornecidos na Tabela 6, Experimento No. 1 da presente especificação. Também, para impedir esta precipitação, altas dosagens de aditivos são requeridas. As mencionadas altas dosagens levam a custos maiores. Outra desvantagem na utilização de aditivos que apresentam a tendência de se precipitar reside no fato de que é difícil controlar a dosagem correta em um nível desejado nos equipamentos de campo, tal como no dessalinizador de óleos crus, e por esta razão os aditivos terão sempre que ser utilizados em excesso.

[016] A Aplicação de Patente US 2005/0241997 A1 descreve diferentes aditivos adequados para melhorar a remoção de componentes fosforosos em processos de dessalinização utilizados em refinarias. Espécies reativas de fósforos podem ser removidas ou transferidas de uma fase de hidrocarboneto a uma fase de água, em um processo de quebra de emulsão com a utilização de uma composição que contém ácidos hidróxidos solúveis em água. Ácidos hidróxidos adequados e solúveis em água incluem, mas não são necessariamente limitados ao ácido glicólico, ácido glucônico, ácidos alfa-hidróxidos C.sub.2-C.sub.4, ácidos carboxílicos polihidróxidos, ácido tioglicólico, ácido cloro acético, formas poliméricas dos hidroácidos acima mencionados,

ésteres poli-glicólicos, éteres de glicolato, sal de amônia, sais alcalinos metálicos destes hidroácidos e misturas dos mesmos. A composição pode incluir opcionalmente um ácido mineral para reduzir o pH da água de lavagem do mencionado dessalinizador. Um solvente pode ser opcionalmente incluído na composição. A mencionada Aplicação de Patente US permite a transferência de espécies reativas de fósforos na fase aquosa com pequena ou nenhuma fase de suporte de hidrocarbonetos na fase aquosa. A composição é particularmente útil no tratamento de emulsões de óleo cru, e na remoção de cálcio das mesmas.

[017] A Aplicação de Patente US 2005/0241997 A1 descreve a utilização de apenas ácidos monocarboxílicos hidroxílicos tais como o ácido glicólico e derivados polihidróxidos dos mesmos, tal como ácido glucônico como um composto aditivo para a remoção de espécies reativas fosforosas, e cálcio e outros metais, das matérias-primas de hidrocarbonetos. No entanto, a desvantagem da utilização destes mencionados ácidos e derivados como aditivos compostos, como observado nos experimentos conduzidos pelo presente inventor para remover o cálcio do naftenato de cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos, reside no fato de que estes ácidos requerem maiores dosagens como aditivos compostos, pois eles necessitam ser utilizados em uma razão molar de 2:1 com relação ao cálcio. Quando o ácido glucônico foi utilizado como aditivo composto pelo presente inventor, na mesma razão molar, isto é, de 2:1, uma alta dosagem de ácido glucônico foi necessária.

[018] O inventor da presente invenção, após extensivas experimentações, surpreendentemente descobriu que a utilização de qualquer um dos ésteres dos vários ácidos dicarboxílicos, tais como maleato de monometilo, oxalato de monometilo, maleato de dimetilo, e ésteres de ácidos tricarboxílicos tais como ácido cítrico e também ésteres de ácidos policarboxílicos, é muito eficaz na remoção de metais tais como cálcio e ferro de matérias-primas de hidrocarbonetos. A arte anterior nunca mencionou a utilização dos ésteres acima mencionados para este propósito. O inventor surpreendentemente descobriu, que entre todos os ésteres de ácidos carboxílicos apenas uma pequena quantidade não provocou a precipitação do sal de cálcio. Por exemplo, o éster do ácido maleico não provocou qualquer precipitação.

[019] Portanto, deverá ser observado que a arte anterior informa que a utilização de ácidos carboxílicos é eficaz na remoção do cálcio de

matérias-primas de hidrocarbonetos. No entanto, o inventor da presente invenção descobriu que a utilização de ésteres de ácidos carboxílicos é muito eficaz na remoção do cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos.

[020] A partir das observações acima descritas, existe a necessidade do desenvolvimento de um novo método para a remoção eficiente de contaminantes metálicos, particularmente de cálcio, de matérias-primas de hidrocarbonetos, incluindo óleos crus.

Objetivos e Vantagens da Invenção

[021] Correspondentemente, diferentes objetivos e vantagens da presente invenção serão descritas abaixo.

[022] Um objetivo da presente invenção é o de providenciar um método econômico e de eficiência melhorada, em função de uma menor dosagem dos componentes químicos utilizados, e de providenciar novos aditivos da invenção a serem utilizados para a remoção do cálcio.

[023] Outro objetivo da presente invenção é o de providenciar um método eficiente para impedir a precipitação do sal de cálcio na fase de hidrocarboneto ou na fase de água, com a utilização de alguns ésteres de ácidos carboxílicos, e de providenciar novos aditivos da invenção para a remoção do cálcio, que não provoquem incrustações e corrosões.

[024] Ainda outros objetivos e vantagens da presente invenção se tornarão aparentes a partir da descrição detalhada da invenção.

Descrição da Invenção

[025] Um método para a remoção de metais de matérias-primas de hidrocarbonetos é providenciado, utilizando ésteres de ácidos carboxílicos e aditivos para o mesmo, no qual um fluxo de hidrocarbonetos tal como óleo cru contendo sais como cálcio e naftenato de cálcio, é misturado com uma quantidade efetiva de uma solução removedora de metais consistindo de uma extração aquosa de um aditivo não precipitante e não incrustante compreendendo um composto químico selecionado de um grupo consistindo de metilo ou etilo ou propilo ou monoisopropilo – e/ou de di-ésteres de qualquer um dos três ácidos carboxílicos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico ou uma combinação apropriada dos mencionados ésteres, ou uma combinação apropriada de qualquer um dos mencionados ésteres com qualquer um dos mencionados três ácidos, permitindo a formação de uma fase

hidrocarbonosa e uma fase aquosa contendo os íons metálicos; e a separação da fase aquosa.

Breve Descrição dos Desenhos

[026] Uma breve descrição dos desenhos anexos é fornecida abaixo:

- a Figura 1 mostra um espectro FTIR típico do ácido naftênico.
- a Figura 2 mostra um espectro FTIR típico de uma camada orgânica (secada em forno) após a reação.
- a Figura 3 mostra um espectro FTIR típico de uma camada orgânica [Ca-naftenato em tolueno (secada em forno)] antes da reação.
- a Figura 4 mostra um espectro FTIR típico do anidrido maleico secado, em metanol e água.
- a Figura 5 mostra um espectro FTIR típico do ácido maleico.
- a Figura 6 mostra um espectro FTIR típico do anidrido maleico secado, em metanol.
- a Figura 7 mostra um espectro FTIR típico de uma hidrólise incompleta de Naftenato de Cálcio.
- a Figura 8 mostra um espectro FTIR típico de uma hidrólise parcial de Naftenato de Cálcio.
- a Figura 9 mostra um espectro FTIR típico de uma hidrólise substancial de Naftenato de Cálcio.
- a Figura 10 mostra um espectro FTIR típico de uma hidrólise praticamente completada de Naftenato de Cálcio.

Descrição Detalhada da Invenção

[027] No método da presente invenção, para a remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos, os aditivos compreendendo uma quantidade efetiva de uma solução removedora de metais consistindo de uma extração aquosa de um aditivo não precipitante e não incrustante compreendendo um composto químico selecionado de um grupo consistindo de metilo ou etilo ou propilo ou monoisopropilo – e/ou de di-ésteres de qualquer um dos três ácidos carboxílicos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico ou uma combinação apropriada dos mencionados ésteres, uma combinação apropriada

de qualquer um dos mencionados ésteres com qualquer um dos mencionados três ácidos, permitindo a formação de uma fase hidrocarbonosa e uma fase aquosa contendo os íons metálicos, são utilizados. De acordo com a presente invenção, estes ésteres são utilizados para remover efetivamente o cálcio da fase hidrocarbonosa, e particularmente do naftenato de cálcio presente no hidrocarboneto.

[028] De acordo com a modalidade mais preferida de execução da presente invenção, o método de remoção de cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos compreende as seguintes etapas:

(a) misturar o aditivo da presente invenção, que consiste de qualquer um dos compostos químicos tais como os ésteres acima mencionados e de misturas apropriadas dos mesmos em forma pura ou forma aquosa ou em solução com hidrocarbonetos, com qualquer fluxo de matérias-primas de hidrocarbonetos tais como óleo cru, contendo metais e seus sais, tais como naftenato de cálcio, em um dessalinizador de óleo cru;

(b) permitir a reação química entre o aditivo acima mencionado e as matérias-primas de hidrocarbonetos;

(c) permitir a formação de duas fases, isto é, a fase aquosa e a fase de hidrocarboneto;

(d) separar as duas fases da etapa (c) ou permitir que elas se separem.

[029] Exemplos estão incluídos apenas para ilustrar a aplicação desta modalidade preferida de execução da presente invenção, e não para limitar o escopo da invenção.

[030] De acordo com outra modalidade preferida de execução da presente invenção, o método de remoção de cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos compreende as seguintes etapas:

(a) misturar o aditivo da presente invenção, que consiste de qualquer um dos compostos químicos tais como os ésteres acima mencionados e de misturas apropriadas dos mesmos em forma pura ou forma aquosa ou em solução com hidrocarbonetos, com qualquer fluxo de matérias-primas de hidrocarbonetos tais como óleo cru, contendo metais e seus sais, tais como naftenato de cálcio, em um dessalinizador de óleo cru;

(b) permitir a reação química entre o aditivo acima

mentionado e as matérias-primas de hidrocarbonetos;

(c) encaminhar a mistura reagida ao dessalinizador de óleo cru;

(d) permitir a formação de duas fases, isto é, a fase aquosa e a fase de hidrocarboneto, no dessalinizador de óleo cru;

(e) separar as duas fases da etapa (d) ou permitir que elas se separem.

[031] Estas duas fases, isto é, a fase aquosa e a fase do óleo cru ou hidrocarbonosa, são separadas ou têm permissão para se separar. Como resultado, a solução aquosa contendo o contaminante metálico é removida, com isto resultando um fluxo de hidrocarboneto com metais já removidos do mesmo, que pode então ser manipulado da mesma maneira como qualquer outro fluxo carbonoso e processado através de técnicas convencionais de hidroprocessamento.

[032] Encontra-se contemplada na modalidade mais preferida de execução da presente invenção, a constatação de que o processo de separação física é normalmente executado em um dessalinizador convencional de óleo cru, que é normalmente utilizado para a dessalinização de óleos crus de petróleo antes dos mesmos serem hidroprocessados. Esta separação é realizada através de qualquer processo de separação, no entanto, também inclui o processo de extração em contracorrente.

[033] O tempo de contato entre a solução de extração aquosa e o fluxo hidrocarbonoso durante a ação de mixagem é importante e varia entre alguns poucos segundos e aproximadamente seis horas. O tempo preferido de contato se situa entre aproximadamente cinco segundos e aproximadamente duas horas.

[034] O processo de extração de cálcio pode ser executado em qualquer temperatura, entre uma temperatura ambiente situada entre 27°C e 160°C, e mais preferencialmente entre 100°C e 140°C, ou na temperatura normal de operação de qualquer dessalinizador. Preferencialmente, os compostos químicos mencionados na etapa (a) acima são injetados na água de lavagem do dessalinizador antes da mistura desta água de lavagem com o óleo cru entrante. Esta mistura é então passada através de uma válvula de alto cisalhamento para a obtenção de um contato efetivo da água com o óleo cru. Este processo é

denominado "dessalinização" e consiste literalmente da remoção de sais de cloreto solúveis em água do óleo. Os sais de cloreto encontram-se presentes em função da água encontrada no óleo cru entrante. Essencialmente, a concentração de sal no óleo cru é diluída com a adição da água de lavagem. A água de lavagem é tratada com demulsificadores para auxiliar no processo de separação óleo/água. Qualquer água remanescente com efluentes de óleo do dessalinizador apresentará baixos valores de sal. As temperaturas no dessalinizador se encontram geralmente na faixa aproximada de 93°C a 163°C.

[035] Para remover os metais tais como o cálcio no dessalinizador, os compostos químicos mencionados na etapa (a) acima são adicionados continuamente à água de lavagem. Com a mixagem vigorosa do óleo e da água, os ácidos formados após a hidrólise do composto químico provocam a quelação do cálcio. Este complexo formado com o cálcio é solúvel em água; consequentemente o cálcio é removido através da fase da água.

[036] A dosagem de cada um dos compostos químicos acima mencionados e a combinação dos mesmos, geralmente se situa na faixa aproximada de 0,001 a 5 por cento do peso da água de lavagem do dessalinizador. A presente invenção pode ser utilizada com concentrações molares, submolares ou de excesso molar com relação aos metais no fluxo de hidrocarboneto, tal como o cálcio ou seus sais tal como o naftenato de cálcio.

[037] As vantagens na utilização dos aditivos da presente invenção para a remoção do cálcio são explicadas abaixo com detalhes.

[038] O aditivo da presente invenção em sua forma original como éster apresenta a forma líquida, enquanto que os respectivos ácidos a partir dos quais os ésteres correspondentes são fabricados apresentam a forma sólida. Geralmente, os ácidos não têm alta solubilidade em água. Sempre que uma solução de ácido em água é produzida, ela apresenta um alto ponto de fluidez, pois ela congela em condições frias. Em sua forma congelada, um bombeamento não se torna possível, fato este que representa sérias dificuldades de manuseio. Muitas vezes, facilidades de aquecimento não se encontram disponíveis na área de armazenamento. Adicionalmente, o aquecimento não é uma opção preferencial para o ácido maleico, pois sabe-se que quando uma solução aquosa de ácido maleico é exposta a uma temperatura superior a 45°C, ela é convertida em ácido fumárico que apresenta uma solubilidade extremamente baixa em água.

Também é difícil manter uma temperatura de 45°C ou menor em uma área de armazenamento, pois geralmente é utilizado vapor como fonte de aquecimento, que apresenta uma temperatura superior a 100°C. Em função de sua baixa solubilidade o ácido fumárico acaba sendo precipitado, consequentemente obstruindo as tubulações.

[039] Os aditivos ésteres da presente invenção não congelam até uma temperatura de -27°C. Portanto, eles podem ser utilizados em condições frias sem recorrer ao aquecimento.

[040] Os efeitos da remoção do Cálcio dos aditivos ésteres da presente invenção são comparáveis aos resultados obtidos com a utilização de ácidos correspondentes para a remoção do cálcio.

[041] Os aditivos ésteres da presente invenção são solúveis em fluxos de matérias-primas de hidrocarbonetos, enquanto que os ácidos correspondentes são insolúveis em fluxos de matérias-primas de hidrocarbonetos. Consequentemente, os aditivos da presente invenção podem ser utilizados em solução com um hidrocarboneto ao invés da utilização dos mesmos em uma solução aquosa. Esta solução com um hidrocarboneto pode ser encaminhada ao fluxo de matérias-primas de hidrocarbonetos no dessalinizador de óleo cru.

[042] Como os aditivos ésteres da presente invenção são solúveis em hidrocarbonetos, os aditivos podem ser adicionados às matérias-primas de hidrocarbonetos na área de armazenamento, proporcionando a vantagem do maior tempo de contato dos aditivos com os hidrocarbonetos.

[043] Se o aditivo éster da presente invenção for adicionado às matérias-primas de hidrocarbonetos que se encontram em condição de armazenamento, que são então encaminhadas ao dessalinizador de óleo cru, o pH do sistema no dessalinizador de óleo cru não irá decrescer, com isto prevenindo uma condição acídica e consequentemente prevenindo a corrosão dos equipamentos.

[044] O aditivo éster da presente invenção, estando na condição líquida, pode ser utilizado sem qualquer solvente, isto é, ele pode ser usado puro, com isto proporcionando economia nos custos de transporte.

[045] A descrição precedente poderá ser mais bem entendida com referência aos exemplos seguintes, que serão apresentados apenas com o propósito de ilustração e que não têm o propósito de limitar o

escopo desta invenção.

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS EXEMPLOS:

1. Os detalhes sobre as quantidades de naftenato de Cálcio em tolueno, tendo uma quantidade de cálcio de aproximadamente 2247 ppm na camada de hidrocarboneto e na água desmineralizada, utilizadas em cada um dos experimentos citados abaixo, são fornecidos na Tabela 1.

2. O naftenato de Cálcio foi preparado com a reação de um sal de sódio de ácido naftênico (2 mols) e cloreto de cálcio (1 mol). O produto em questão foi lavado para a remoção do cloreto de sódio. O ácido naftênico utilizado apresenta um valor ácido de aproximadamente 226 mg KOH/gm. O naftenato de cálcio resultante tem aproximadamente 7,5% de cálcio. Este foi diluído em tolueno para obter aproximadamente 2247 ppm de cálcio. Os espectros FTIR do Ácido Naftênico e do Naftenato de Cálcio são mostrados nas Figuras 1 e 3, respectivamente.

3. As figuras dos espectros FTIR são fornecidas apenas para o Exemplo 1. Para outros exemplos, apenas os resultados observacionais encontram-se especificados na Tabela 2.

4. A razão molar do cálcio para o aditivo composto é também mostrada nas Tabelas 10 a 14. O peso atual do aditivo composto é também mencionado nas Tabelas 10 a 14.

5. De modo geral, os resultados mostrados nas Tabelas 10 a 14, para cada aditivo composto, representam a média de três experimentos.

6. Os resultados apresentados nas Tabelas 10 a 14 são obtidos para os tempos de extração e temperaturas nelas mencionadas.

7. De modo geral, o conteúdo de Cálcio na fase aquosa foi medido utilizando a técnica da Cromatografia Iônica (IC). E, para a fase de hidrocarboneto, os valores ácidos são determinados através da titulação contra 0,1 N de uma solução KOH normal metanólica.

8. De modo geral, em todos os exemplos mostrados abaixo, a razão molar do Ca-naftenato para o aditivo é de 1:1 e o conteúdo de cálcio da solução de Ca-naftenato em tolueno utilizado para estes exemplos é de aproximadamente 2247 ppm.

9. Detalhes da solução de naftenato de cálcio em tolueno e da solução aquosa com aditivo usada nos experimentos:

[046] Os detalhes da solução de naftenato de cálcio em tolueno e da solução aquosa com aditivo usada nos experimentos executados pelo inventor são fornecidos na Tabela 1.

Tabela – 1

Sr. No	Nome dos materiais brutos utilizados	Peso %	Peso
1.	Naftenato de Cálcio em tolueno contendo uma quantidade de cálcio de 2247 ppm na camada do hidrocarboneto	50 %	67 gm
2.	Solução aquosa contendo o aditivo da presente invenção	50%	67 gm

10a. FTIR dados – I

(a) o espectro FTIR do ácido naftênico livre e de ocorrência natural mostrado na Figura 1 mostra um pico característico em aproximadamente 1700 cm^{-1} em função da presença do grupo de ácido carboxílico (COOH). O valor ácido do ácido livre é de aproximadamente 226 mg/KOH.

[047] O espectro FTIR do naftenato de cálcio (livre de tolueno) mostra um pico característico na região entre 1560 cm^{-1} a 1541 cm^{-1} como ilustrado na Figura 3.

[048] Depois de completada a etapa de conversão através da reação da solução de Ca-naftenato em tolueno com os aditivos da presente invenção, foi observado, como mostrado na Figura 2, que a camada hidrocarbonosa isenta de tolueno apresentou o pico característico em aproximadamente 1698 cm^{-1} indicando a presença do grupo livre de ácido carboxílico (similar à Figura 1), sendo que a Figura 1 mostra um FTIR para ácido naftênico livre, indicando a presença do grupo livre de ácido carboxílico tal como um ácido naftênico livre na fase hidrocarbonosa. A ausência completa em torno da região acima mencionada, isto é, entre 1560 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} do pico do naftenato de cálcio da Figura 2, que é o FTIR da camada orgânica (sobre secada) após a reação, indica que os aditivos são muito eficazes para extrair para a fase de água o Cálcio do naftenato de cálcio que se encontrava presente no fluxo de hidrocarbonetos. O valor ácido da camada seca de hidrocarboneto também foi

estimado e ilustrado nas Tabelas 10 a 14. Deve ser observado, que o aditivo que não remove o cálcio do naftenato de cálcio, não mostra qualquer pico em 1698 cm^{-1} e também mostra um menor valor ácido.

10b. Os dados FTIR de todos os experimentos conduzidos pelo inventor da presente aplicação são fornecidos nas Figuras 1 a 10 e nas Tabelas números 10 a 14, em termos da presença de um pico na região acima, isto é, em torno de 1545 cm^{-1} , indicando a presença do Naftenato de cálcio. Diferentes intensidades deste pico são utilizadas para demonstrar a extensão da conversão do Naftenato de cálcio em Ácido Naftênico. Estas diferentes intensidades e correspondentes extensões de conversão são informadas abaixo:

Tabela 2

	Intensidade do Pico	Extensão da Conversão
1.	Forte	Conversão pobre
2.	Pequena	Conversão razoavelmente boa
3.	Fraca	Conversão muito boa
4.	Ausente	Melhor conversão

11. Dados do conteúdo Ca:

[049] A eficiência da presente invenção é também provada pela medição do conteúdo de Cálcio na camada aquosa após a reação. A magnitude do cálcio removido na camada aquosa é mostrada nas Tabelas 10 a 14. Pode ser observado, que a eficiência na remoção do cálcio é superior a 80%. Isto é outra evidência da alta eficiência dos aditivos da presente invenção, provocando a remoção completa do cálcio presente no naftenato de cálcio, que se encontrava presente no fluxo de hidrocarbonetos, e a extração deste cálcio na fase de água.

12. Cálculo da eficiência com relação à remoção do cálcio

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{(2247) - (\text{conteúdo de cálcio na fase aquosa em ppm})}{2247} \times 100$$

13. Cálculo da eficiência com relação ao valor ácido do topo da fase orgânica

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{(226) - (\text{Valor ácido observado no topo da fase orgânica em mg KOH/gm})}{226} \times 100$$

EXEMPLO – 1**Método de Teste e Resultados do Uso dos Aditivos**

[050] Procedimento: O inventor da presente invenção usou os seguintes aditivos da invenção para a remoção do cálcio:

- | | |
|-------------------------|--|
| 1. Maleato de Dietilo | 11. Ácido Acrílico |
| 2. Maleato de Dimetilo | 12. Acrilato de Metilo |
| 3. Maleato de Dibutilo | 13. Metaacrilato de Metilo |
| 4. Formato de Metilo | 14. Succinato de Dimetilo |
| 5. Formato de Etilo | 15. Succinato de Dietilo |
| 6. Acetato de Etilo | 16. Anidrido Maleico + Metanol + Água |
| 7. Fumarato de Dimetilo | 17. Anidrido Maleico + Metanol |
| 8. Oxalato de Dietilo | 18. Anidrido Maleico + Álcool Isopropílico |
| 9. Ácido Fórmico 98% | 19. Anidrido Maleico + Etanol |
| 10. Maleato de Dioctilo | 20. Anidrido Maleico + Hidróxido de Sódio + Água |

[051] Cada um dos aditivos da presente invenção, a água desmineralizada e o Ca-naftenato em tolueno foram carregados em uma autoclave de aço inoxidável e foram reagidos nas diferentes condições de reação informadas abaixo.

Tabela 3

	Temperatura	Tempo de reação	Tabela No.
1	130°C	20 minutos	10
2	130°C	10 minutos	11
3	130°C	1 minuto	12
4	115°C	15 minutos	13
5	115°C	1 minuto	14

[052] A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e os conteúdos do frasco de fundo redondo foram despejados em um funil de separação. Duas camadas separadas, que consistem da camada hidrocarbonosa de topo e da camada aquosa de fundo foram coletadas e analisadas como mencionado abaixo. A camada aquosa foi analisada quanto ao seu conteúdo de Cálcio utilizando o processo de Cromatografia Iônica. A mencionada camada

hidrocarbonosa foi secada para remover o tolueno e a amostra secada foi analisada através do Espectrômetro Infravermelho de Transformação Fourier (FTIR) como exposto acima, e também analisada quanto ao seu valor ácido através da titulação contra uma solução padronizada KOH. Os resultados são fornecidos com detalhes abaixo e nas Tabelas 10 a 14.

[053] Os resultados mostrando detalhes do efeito do armazenamento da solução metanólica do aditivo da presente invenção, e também mostrando a queda do valor ácido e a ausência da solidificação em função do armazenamento em temperaturas extremamente baixas são ilustrados na Tabela 15.

EXEMPLO 2

Preparação da Solução Metanólica do Aditivo da Presente Invenção

[054] Na preparação da solução metanólica do aditivo da presente invenção, as seguintes etapas foram realizadas:

(a) 30 gm de metanol foram carregadas em um frasco limpo de fundo redondo e quatro gargalos equipado com termômetro, agitador e entrada para nitrogênio;

(b) Um total de 33 gm de anidrido maleico foi adicionado ao frasco acima mencionado, em seis lotes;

(c) A mistura foi bem agitada até que uma solução clara foi obtida, com isto indicando a conclusão da formação do éster maleico;

(d) 37 gm de água foram adicionadas à solução clara;

(e) Uma exotermia de aproximadamente 5°C a 10°C foi observada;

(f) A mistura foi bem mixada;

(g) A mistura foi analisada quanto ao seu valor ácido, que foi determinado ser de 225 mg KOH/gm; foi observado que o valor ácido diminui com o armazenamento da mistura. Por exemplo, o valor ácido foi de 196 mg KOH/gm após o armazenamento por 17 dias e de 145 mg KOH/gm após o armazenamento por um ano.

(h) O produto final obtido após a secagem, foi encontrado na forma líquida.

(i) A formação do éster é confirmada pelo FTIR apresentado na Figura 4, que mostra a presença de um pico em 1725 cm^{-1} na

Figura 4. Pode ser observado que a Figura 5, que representa o espectro FTIR do ácido maleico puro, é diferente da Figura 4.

[055] A vantagem da presente invenção pode ser observada a partir do fato de que antes da ação de secagem mencionada na etapa (b) acima, o ponto de fluidez da solução foi inferior a -30°C e o material não congelou a -27°C mesmo depois que a solução foi mantida por 20 dias em uma temperatura de -27°C . A amostra foi testada quanto à eficiência na remoção do Cálcio depois de armazenada por um ano. Os resultados são mostrados nas Tabelas 10 a 14. O valor ácido da massa de reação após o armazenamento por um ano foi de aproximadamente 145 mg KOH/gm.

[056] O aditivo da invenção deste exemplo foi testado quanto à sua eficiência na remoção de cálcio, com vários valores ácidos do aditivo. Tipicamente, as eficiências na remoção do cálcio com determinados valores ácidos do aditivo encontram-se relacionadas nas Tabelas 10 a 14.

[057] Foi observado que a composição típica antes da ação de secagem mencionada na etapa (b) acima, quando analisada através de processo de Cromatografia de Gás, inclui 3,5% de ácido maleico livre, 18,64% de maleato de dimetilo, 23% de maleato de monometilo, e o restante consiste de metanol e água.

EXEMPLO 3

Reação do anidrido Maleico com Metanol

Tabela 4: A razão molar do anidrido Maleico com Metanol é de 1:1,25

Nome do Produto	Peso Molecular	Mol	Peso carregado em gms	% peso
Anidrido maleico	98	1,0	98	71,014
Metanol	32	1,25	40	28,986
	Tamanho # total		138	100

[058] Procedimento:

[059] Um mol de anidrido Maleico foi carregado em um RBF limpo de 4 gargalos com capacidade de 250 ml e equipado com uma haste agitadora com lâmina de Teflon, Termômetro de bainha, condensador de água, um funil de enchimento e uma vedação. O composto carregado foi aquecido a 55°C e então 1,25 mols de metanol foram adicionados gota a gota. Durante a

adição do metanol foi observado um efeito de exotermia. Depois de completada a adição do etanol a temperatura foi lentamente elevada para 80°C e mantida nesta temperatura por 2 horas. No fim deste período, a massa de reação foi resfriada a uma temperatura ambiente de aproximadamente 27°C. A mistura de reação foi analisada quanto ao seu Valor Ácido através da titulação contra o hidróxido de potássio. Também uma pequena porção da amostra foi secada e analisada por FTIR. O FTIR mostrou a presença de um pico em 1735 cm⁻¹ indicando a formação de éster. A análise GC indicou que a massa de reação consiste de uma mistura de maleato de dimetilo, maleato de monometilo e anidrido maleico livre. O valor ácido das misturas de reação resultantes é informado abaixo.

1) TAN (inicialmente após a síntese) aproximadamente 360,8 mg KOH/gm

2) TAN (após 27 dias) aproximadamente 304,25 mg KOH/gm, esta amostra foi utilizada para experimentos de remoção de Ca como mostrado do experimento 21 da Tabela 10 ao Experimento no. 10 da Tabela 11.

EXEMPLO 4

Reação do anidrido Maleico com álcool Isopropílico

Tabela 5: A razão molar do anidrido Maleico com IPA é de 1:2

Nome do Produto	Peso Molecular	Mol	Peso carregado em gms	% peso
Anidrido maleico	98,06	1,0	98	44,913
IPA	60,1	2,0	120,2	55,087
	Tamanho # total		218,2	100

[060] Procedimento:

[061] Um mol de anidrido Maleico foi carregado em um RBF limpo de 4 gargalos com capacidade de 500 ml e equipado com uma haste agitadora com lâmina de Teflon, Termômetro de bainha, condensador de água, um funil de enchimento e uma vedação. O composto carregado foi aquecido a 60°C e então 2 mols de álcool isopropílico (IPA) foram adicionados gota a gota. Durante a adição do IPA foi observada uma exotermia. Depois de completada a

adição do IPA a temperatura foi lentamente elevada para 100°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. No fim deste período, a massa de reação foi resfriada a uma temperatura ambiente de aproximadamente 27°C. A mistura de reação foi analisada quanto ao seu Valor Ácido através da titulação contra o hidróxido de potássio. Também uma pequena porção da amostra foi secada e analisada por FTIR. O FTIR mostrou a presença de um pico em 1735 cm⁻¹ indicando a formação de éster. A análise GC indicou que a massa de reação consiste de uma mistura de mono ésteres e diésteres de álcool isopropílico e anidrido maleico livre.

[062] O valor Ácido da mistura de reação (inicialmente após a síntese) foi de 256,68 mg KOH/gm. O valor Ácido da mistura de reação após 25 dias foi de 255,3 mg KOH/gm, e esta amostra foi utilizada para experimentos de remoção de Ca como mostrado do experimento 22 da Tabela 10 ao experimento no. 11 da Tabela 11.

EXEMPLO 5

Reação do anidrido Maleico com Metanol

Tabela 6: A razão molar do anidrido Maleico com metanol é de 1:6,219

Nome do Produto	Peso Molecular	Mol	Peso carregado em gms	% peso
Anidrido maleico	98,06	1,01	99	33,00
Metanol	32	6,28	201	67,00
	Tamanho # total		300	100

[063] Procedimento:

[064] 6,28 mols de Metanol foram carregados em um RBF limpo de 4 gargalos com capacidade de 500 ml e equipado com uma haste agitadora com lâmina de Teflon, Termômetro de bainha, condensador de água, um funil de enchimento e uma vedação, e resfriados a 20°C. Então, 1,01 mols de anidrido Maleico foram adicionados em modo de lote ao RBF. A adição foi executada mantendo a temperatura da massa de reação entre 18°C e 22°C. Depois de completada a adição do anidrido Maleico, a mixagem continuou por 2 horas a uma temperatura de 20°C. Depois disso, a massa de reação foi analisada com TAN e Espectroscopia IR. Foi observado que a massa de reação era clara e sem cor. Esta massa de reação também foi analisada através do processo GC e

foi observado que ela consiste de uma mistura de Maleato de Monometilo, Maleato de dimetilo e anidrido Maleico livre.

[065] O valor ácido da composição foi de 219,72 mg KOH/gm durante a análise. Por favor, refira-se ao experimento No. 20 da Tabela 10 e ao Experimento No. 9 da Tabela 11 e ao Experimento No. 3 das Tabelas 13 e 14 para os experimentos de remoção de Ca.

[066] O valor ácido após 1 ano de armazenamento foi de 40 mg KOH/gm. Por favor, refira-se ao experimento No. 19 da Tabela 10, ao Experimento No. 8 da Tabela 11 e ao Experimento No. 5 da Tabela 12, ao Experimento No. 3 da Tabela 13 e ao Experimento No. 2 da Tabela 14 para os experimentos de remoção de Ca.

EXEMPLO 6

Reação do anidrido Maleico com Etanol

Tabela 7: A razão molar do anidrido Maleico com Etanol é de 1:2

Nome do Produto	Peso Molecular	Mol	Peso carregado em gms	% peso
Anidrido maleico	98,06	1,00	98	51,579
Etanol	46	2,00	92	48,421
	Tamanho # total		190	100

[067] Procedimento:

[068] Um mol de anidrido Maleico foi carregado em um RBF limpo de 4 gargalos com capacidade de 250 ml e equipado com uma haste agitadora com lâmina de Teflon, Termômetro de bainha, condensador de água, um funil de enchimento e uma vedação, e então 2 mols de Etanol foram adicionados gota a gota e um processo exotérmico foi observado. Depois de completada a adição do Etanol a temperatura foi lentamente elevada para 40°C e mantida nesta temperatura por 2 horas. No fim deste período, a massa de reação foi resfriada a uma temperatura ambiente de 27°C e analisada com TAN e Espectroscopia IR. Foi observado que a massa de reação era clara e sem cor.

[069] Também foi observado que o valor ácido foi de 314,2 mg KOH/gm após alguns dias de armazenamento.

[070] O valor Ácido após 15 dias foi de 261,75 mg KOH/gm.

Esta amostra foi utilizada para a remoção de Ca. Por favor, refira-se ao Experimento No. 23 da Tabela 10 e ao Experimento No. 12 da Tabela 11.

EXEMPLO 7 (não um aditivo da invenção)

Reação do anidrido Maleico com NaOH (aquoso)-

Tabela 8: A razão molar do anidrido Maleico com NaOH é de 1:2

Nome do Produto	Peso Molecular	Mol	Peso carregado em gms	% peso
Anidrido maleico	98	0,3367	33,0	8,919
Flocos de NaOH	40	0,6750	27,0	7,297
Água (ultrapura)	18	17,22	310	83,784
	Tamanho # total		370	

[071] Procedimento:

[072] Em um RBF limpo de 4 gargalos com capacidade de 250 ml colocado em banho de água e equipado com uma haste agitadora com lâmina de Teflon, Termômetro de bainha, condensador de água, um funil de enchimento e uma vedação, 0,675 mols de NaOH foram dissolvidos em 3,72 mols de água e então anidrido maleico foi adicionado em lotes, ao mesmo tempo controlando a exotermia abaixo de 50°C. Depois de completada a adição do anidrido maleico, a massa de reação apresentou uma cor amarela clara com sólidos. O total da massa de reação foi transferido a um copo béquer de 500 ml e 13,5 mols de água foram adicionados para torná-la uma solução clara. Por favor, refira-se ao Experimento No. 24 da Tabela 10. Isto prova que os sais do Anidrido Maleico não são eficazes para a remoção.

Discussão sobre a Tendência de Incrustação do anidrido Maleico.

[073] 50 gms de uma solução de 33% de anidrido maleico foram carregadas em uma autoclave limpa de aço inoxidável. A mistura de reação foi então aquecida a 130°C sob agitação. A mistura de reação foi mantida nesta temperatura por 1 hora. Durante o resfriamento até a temperatura ambiente foi observado que a mistura de reação solidificou. Experimentos similares foram realizados com a utilização dos aditivos da presente invenção, que são: Maleato

de Dimetilo sozinho e duas composições informadas nos exemplos 3 e 4. Após o resfriamento foi observado que não houve a formação de sólidos.

[074] Os experimentos mencionados acima provam claramente que a solução de anidrido maleico em água é extremamente instável. Na atual aplicação, a razão de dosagem do cálcio para a razão de dosagem do aditivo não pode ser mantida exatamente em 1:1 o tempo todo. Às vezes a concentração do aditivo irá aumentar. Durante estes períodos o anidrido maleico não reagido tende a incrustar no sistema.

[075] A solução de anidrido maleico em água também apresenta características muito pobres de armazenamento em baixas temperaturas. Para mantê-lo na forma líquida ele deverá ser aquecido geralmente com a utilização de vapor. A temperatura do vapor varia entre 100°C e 160°C. É esperado que a exposição contínua desta solução a esta temperatura resulta na solidificação do material. Portanto, existe uma necessidade de melhorar as características dos aditivos.

Discussão sobre os resultados fornecidos nas Tabelas 10 e 11

[076] Foi observado, a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, que alguns dos derivados do Anidrido Maleico, isto é, os ésteres derivados tais como maleato de dibutilo e os maleatos de dioctilo não são eficazes na extração do cálcio do naftenato de cálcio contido nas matérias-primas de hidrocarbonetos. Também foi observado, que mesmo com as altas razões molares destes dois ésteres, observadas nos Experimentos nos. 3 e 4 da Tabela 10, tal como 1:2 e 1:3 dos experimentos nos. 4 e 5 da tabela 11 para o maleato de dibutila e o experimento no. 11 com 1:2 mols de maleato de Dioctilo, são ineficazes na remoção do cálcio. Isto demonstra que, se alguém reivindicar que todos os derivados do Anidrido Maleico são eficazes na remoção de cálcio, então esta reivindicação é inadequada. Por favor, refira-se ao espectro FTIR mostrado na Figura 7, da camada secada de hidrocarboneto que mostra um forte pico na região de 1541 cm^{-1} a 1560 cm^{-1} , indicando a extração pobre de cálcio do naftenato de cálcio. O FTIR também mostra um pico em aproximadamente 1733 cm^{-1} em função do grupo éster, do maleato de dibutilo não reagido.

[077] Foi observado, a partir dos resultados apresentados no experimento no. 24 da Tabela 10, que o sal de sódio do Anidrido Maleico, tal como o maleato dissódico, não é eficaz na extração do cálcio do naftenato de

cálcio contido nas matérias-primas de hidrocarbonetos. Isto demonstra que, se alguém reivindicar que todos os sais do Anidrido Maleico são eficazes na remoção de cálcio, então esta reivindicação é inadequada.

[078] Com referência à Tabela 10, foi surpreendentemente observado pelo presente inventor, que a utilização dos aditivos da invenção tais como Maleato de Dimetilo e Maleato de Dietilo para a remoção do cálcio proporcionaram alta eficiência na remoção do cálcio, enquanto que, mesmo que a utilização do ácido succínico para a remoção do cálcio se mostrou eficiente, seu éster de metilo e éster de etilo não são eficazes para a remoção do cálcio, mesmo com uma razão molar de 1:1 (experimentos no. 16 e 17). Similarmente, mesmo que o ácido oxálico ou o oxalato de dietilo (experimento no. 9) utilizados como aditivos sejam eficientes para a remoção do cálcio, o oxalato de dietilo provoca problemas de precipitação.

[079] Os ésteres do ácido maleico podem ser considerados como ésteres não saturados α , β , no entanto foi surpreendentemente observado pelo presente inventor que outros ésteres não saturados α , β , respectivamente acrilato de metilo (experimento 14, Tabela 10) e metaacrilato de metilo (experimento 15, Tabela 10), não são eficazes para a remoção do cálcio.

Discussão sobre os Resultados Experimentais da Utilização da Composição de Compostos para a Remoção de Cálcio:

[080] Aditivos do EXEMPLO 2

(i) De acordo com o Experimento No. 18 da Tabela 10 e o Experimento No. 7 da Tabela 11, uma mistura de reação de Anidrido Maleico, Metanol e água como preparada no Exemplo 2, levando a uma mistura composta de maleato de Monometilo, maleato de Dimetilo e ácido Maleico, é utilizada como um aditivo da invenção para a remoção de cálcio. Este aditivo foi utilizado após ser armazenado por um ano e mostrou ter um valor ácido de aproximadamente 145,4 mg KOH/gm na data do teste. As Tabelas 10 e 11 mostram as eficiências estimadas por valor ácido de 97,8% e 90,3%, respectivamente, com tempos de extração de 20 e 10 minutos, respectivamente, com razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 130°C para cada um destes dois experimentos. Consequentemente pode ser observado, que a mistura composta de maleato de Monometilo, maleato de Dimetilo e ácido Maleico é efetiva na remoção do cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos. Este fato é

adicionalmente provado pelo espectro FTIR da camada orgânica que indica a ausência ou a presença de apenas um pequeno pico de naftenato de cálcio, indicando a remoção completa ou substancial do cálcio, respectivamente. A quantidade de anidrido maleico usado para a síntese é utilizada para a estimativa da razão molar. No presente caso, uma solução de 1.118 gms foi utilizada e preparada com a reação de anidrido maleico, metanol e água, e utilizou 33% por peso do anidrido maleico para a síntese. Portanto, a quantidade do anidrido maleico utilizado foi de 0,368 gms. Este valor é utilizado para a razão molar do cálcio em relação ao cálcio. Isto é aplicável a toda a composição do exemplo 2 ao exemplo 8.

(ii) De acordo com os Experimentos No. 23 da Tabela 10 e 12 da Tabela 11, uma mistura de reação de Anidrido Maleico e Metanol, levando a uma mistura composta de maleato de Monometilo, maleato de Dimetilo e ácido Maleico, como preparada no Exemplo 6, é utilizada como um aditivo da invenção para a remoção de cálcio. As Tabelas 10 e 11 mostram as eficiências determinadas por valor ácido de 95,9% e 91,6%, respectivamente, com tempos de extração de 20 e 10 minutos, respectivamente, com razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 130°C para cada um destes dois experimentos. Consequentemente pode ser observado, que a mistura composta de maleato de Monometilo, maleato de Dimetilo e ácido maleico é efetiva na remoção do cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos. Este fato é adicionalmente comprovado pelo espectro FTIR da camada orgânica que indica a ausência ou a presença de apenas um pequeno pico de naftenato de cálcio, indicando a remoção completa ou substancial do cálcio, respectivamente.

(iii) De acordo com os Experimentos No. 22 e 11 das Tabelas 10 e 11, respectivamente, uma mistura de reação de Anidrido Maleico e Álcool Isopropílico, levando a uma mistura composta de Maleato Monoisopropílico, Maleato Di-Isopropílico e Anidrido Maleico, como preparada no exemplo 4, é utilizada como um aditivo da invenção para a remoção de cálcio. As Tabelas 10 e 11 mostram as eficiências estimadas por valor ácido de 92,9% e 87,9%, respectivamente, com tempos de extração de 20 e 10 minutos, respectivamente, com razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 130°C para cada um destes dois experimentos. Consequentemente pode ser observado, que a mistura composta de Maleato

Monoisopropílico e Maleato Di-Isopropílico é efetiva na remoção do cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos. A fase aquosa com conteúdo Ca indica a alta eficiência na remoção do Ca, que é de 94,8 e 93,7, respectivamente.

(iv) De acordo com o Experimento No. 4 da Tabela 13, uma mistura de reação de Anidrido Maleico, Metanol e Água, levando a uma mistura composta de Maleato de Monometilo, Maleato de Dimetilo e ácido maleico, isto é o exemplo 2, é utilizada como um aditivo da invenção para a remoção do cálcio. A Tabela 13 mostra a eficiência estimada por valor ácido de 96,1%, com tempo de extração de 15 minutos, com razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 115°C para este experimento. Consequentemente pode ser observado, que a mistura composta de Maleato de Monometilo, Maleato de Dimetilo e ácido Maleico é efetiva na remoção do cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos.

(v) De acordo com o Experimento No. 3, uma mistura de reação de Anidrido Maleico e Metanol, levando a uma mistura composta de Maleato de Monometilo e Maleato de Dimetilo, é utilizada como um aditivo da invenção para a remoção de cálcio, isto é, o exemplo 5. A tabela 13 mostra uma eficiência de 86,9%, com tempo de extração de 15 minutos, com razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 115°C para este experimento. Consequentemente pode ser observado, que a mistura composta de Maleato de Monometilo e Maleato de Dimetilo é efetiva na remoção do cálcio das matérias-primas de hidrocarbonetos.

Discussão sobre o pH da solução de 1000 ppm

[081] Os detalhes dos resultados experimentais do valor do pH de 1000 ppm (solução de 0,1%) dos aditivos da invenção e dos aditivos das artes anteriores são fornecidos abaixo.

Tabela 9

	Aditivos	pH
1	Maleato de Dimetilo (Aditivo da invenção)	5,6
2	Maleato de Dietilo (Aditivo da invenção)	5,8
3	Anidrido Maleico	2,2

	(Aditivo da arte anterior)	
4	Ácido Cítrico (Aditivo da arte anterior)	2,9

[082] Portanto, pode ser observado que, mesmo para uma concentração de 1000 ppm nos aditivos da invenção, os valores de pH são de 5,6 e 5,8. Consequentemente, os aditivos desta invenção podem ser considerados como praticamente não corrosivos. Este fato dispensa o uso de qualquer inibidor de corrosão, com isto proporcionando substanciais vantagens econômicas. Os aditivos das artes anteriores, mencionados acima, apresentam um valor de pH que pode ser menor que 3, o que pode ser considerado muito ácido e consequentemente muito corrosivo.

Discussão sobre a Aplicação de Patente Publicada WO 2008/062433

[083] Com referência à aplicação internacional de patente publicada número WO 2008/062433 do presente inventor, pode ser observado que, quando o inventor dos aditivos da presente invenção executou experimentos utilizando os aditivos das artes anteriores para a remoção do cálcio, tais como ácido succínico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido cítrico e uma forma polimérica do ácido maleico, foi observado que cada reação provocou uma substancial quantidade de precipitados, o que indica que eles podem causar incrustações na unidade de dessalinização e também em outras unidades utilizadas no processamento das matérias-primas de hidrocarbonetos. Deve ser observado aqui, que o ácido málico consiste de um hidróxi derivado do Anidrido Maleico. O mencionado ácido succínico é também considerado um derivado hidrogenado do Anidrido Maleico.

[084] Desta forma, existe uma necessidade para a indústria de hidrocarbonetos, da existência de um aditivo não precipitante e consequentemente não incrustante e também de um aditivo não corrosivo a ser utilizado para a remoção do cálcio do naftenato de cálcio contido nas matérias-primas de hidrocarbonetos.

Discussão sobre a PCT – Aplicação de Publicação Internacional No. WO 2008 / 007847

[085] A PCT – Publicação Internacional Número WO 2008/007847 A1 (Aplicação Internacional No. PCT/ KR2007/000180, referenciada

aqui e a seguir como D1, define em sua página 7) o seguinte:

"O método para a remoção do cálcio de acordo com a presente invenção compreende;

1) adicionar MA ou derivados do mesmo, que consistem de um composto hidrofílico, a uma fonte de hidrocarbonetos contendo cálcio, preparando desta forma uma mistura homogênea;

2) sujeitar o MA ou os derivados do mesmo e o naftenato de cálcio presente na fase homogênea à substituição de metais, com isto produzindo dicarboxilato de cálcio; e

3) dessalinizar o dicarboxilato de cálcio para desta forma removê-lo".

[086] O inventor da D1 forneceu três exemplos, ilustrando o método da sua invenção, no qual apenas o ácido Maleico (MA) é usado como um aditivo para a remoção do cálcio. O Documento D1 não ilustra qualquer aplicação de quaisquer derivados do ácido Maleico, e nem mesmo a aplicação de um único derivado para a remoção do cálcio. No entanto, o escopo da invenção como reivindicado pelo inventor da D1 inclui "derivados do ácido Maleico".

[087] Como o inventor da D1 não mencionou qualquer limitação dos derivados, isto é, ele não mencionou que alguns derivados são eficazes na remoção do cálcio e alguns derivados não são eficazes, isto claramente implica que o inventor presume que, de acordo com a especificação e as reivindicações de D1, qualquer derivado do MA deve ser eficaz na remoção do cálcio.

[088] O inventor da presente aplicação realizou experimentações extensivas, nas quais diferentes ésteres do ácido Maleico (isto é, os derivados do MA), ácido fumárico e ácido oxálico foram testados para a remoção do cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos contendo naftenato de cálcio. No entanto, foi observado pelo presente inventor, como ilustrado na Tabela No. 10, que o Butil éster e o Octil éster do ácido Maleico e do maleato de dioctilo (que podem ser considerados derivados do Ácido Maleico), não são eficazes na remoção do cálcio. Desta forma, o escopo da invenção de D1, que inclui a utilização de derivados do ácido Maleico em geral para a efetiva remoção do cálcio, isto é, quaisquer derivados do MA nas reivindicações creditadas ao inventor, não devem ser admissíveis e o escopo deve ser limitado apenas à

utilização do Ácido Maleico para a remoção do cálcio (e não para os derivados do MA).

[089] No entanto, o inventor da presente invenção descobriu inventivamente e surpreendentemente após extensivas experimentações, que dois derivados do Ácido Maleico, por exemplo, o Maleato de Dimetilo e o Maleato de Dietilo, quando utilizados em suas formas puras, funcionam eficientemente para a remoção do cálcio, a mencionada eficiência sendo maior que 80% e 53% como mostrado na Tabela No. 10.

[090] Similarmente, o inventor da presente invenção descobriu inventivamente e surpreendentemente após extensivas experimentações, que os derivados do Ácido Fumárico, por exemplo, o Fumarato de Dimetilo (quando utilizado em sua forma pura) funciona eficientemente para a remoção do cálcio, a mencionada eficiência sendo maior 82%, como mostrado na Tabela No. 10.

[091] O inventor da presente invenção também descobriu inventivamente e surpreendentemente que, adicionalmente à alta eficiência do maleato de Dimetilo e do maleato de Dietilo na remoção do cálcio, estes dois componentes também demonstram propriedades efetivas e desejáveis, tais como a não incrustação de equipamentos em função da não precipitação de seus sais de cálcio, a capacidade de armazenamento em baixa temperatura em função de seus muito baixos pontos de fluidez, e a não corrosividade, em função do pH da solução aquosa de 0,1% dos compostos da invenção se situando entre 5,6 e 6, o que considera-se estar localizado na faixa não corrosiva. Esta constatação dispensa a utilização de inibidores de corrosão durante a aplicação dos mencionados aditivos compostos da invenção. Referência deve ser feita à Tabela No. 9. Este fato tem maior significância, quando for considerado que o pH do Anidrido Maleico é menor que 3, atribuindo a ele a propriedade de extrema corrosividade.

[092] O inventor da presente invenção também descobriu inventivamente e surpreendentemente, que cada um dos quatro compostos, tais como o Maleato de Monometilo, o Maleato de Monoetilo, o Fumarato de Monometilo e o Fumarato de Monoetilo também demonstram eficiente remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos. Adicionalmente, estes quatro compostos também demonstraram propriedades de não incrustação de

equipamentos em função da não precipitação de seus sais de cálcio, e a capacidade de armazenamento em baixas temperaturas em função de seus muito baixos pontos de fluidez (Tabela 15).

[093] O inventor da presente invenção também descobriu inventivamente e surpreendentemente após extensivas experimentações, que as seguintes composições de compostos também proporcionam eficiência muito alta na remoção do cálcio, como mostrado nas Tabelas 10 a 14.

1) Composição – Composto A

Ácido Maleico mais Metanol, em várias razões
destes dois compostos

2) Composição – Composto B

Ácido Maleico mais Metanol mais Água

3) Composição – Composto C

Ácido Maleico mais vários tipos de Alcoóis mais Água

[094] Adicionalmente, cada um destes três compostos, isto é, os compostos A, B e C, apresentam as propriedades da não incrustação de equipamentos em função da não precipitação de seus sais de cálcio, e a capacidade de armazenamento em baixas temperaturas em função de seus muito baixos pontos de fluidez (Tabela 15).

Discussão sobre Resultados Experimentais na Utilização de Diésteres para a Remoção de Cálcio

(A) Na Tabela No. 10, os detalhes dos resultados dos experimentos conduzidos com a utilização de Maleato de Dimetilo, Maleato de Dietilo e Maleato de Dibutilo, para a remoção do cálcio, são fornecidos e discutidos abaixo:

(i) De acordo com o Experimento No. 2 da tabela 10, o experimento 2 da tabela 11 e o experimento 1 da tabela 12, o Maleato de Dimetilo utilizado como um aditivo da invenção para a remoção do cálcio mostrou eficiências de 92%, 76% e 55%, respectivamente, com tempos de 20, 10 e 1 minuto, respectivamente, com uma razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 130°C para cada um destes três experimentos. Portanto, pode ser observado que o maleato de Dimetilo é eficaz na remoção do cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos.

(ii) De acordo com o Experimento No. 1 da tabela 10 e o

experimento 1 da tabela 11, o Maleato de Dietilo usado como um aditivo para a remoção do cálcio mostrou eficiências de 57,5% e 44,1%, respectivamente, com tempos de 20 e 10 minutos, respectivamente, com uma razão molar do aditivo para o cálcio de 1:1 e uma temperatura de 130°C para cada um destes dois experimentos. Portanto, pode ser observado que o Maleato de Dietilo é eficaz na remoção do cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos. Entretanto, por favor, refira-se às eficiências do composto inventivo do exemplo 6 da tabela 10, do experimento no. 23 e do experimento no. 12 da tabela 11, cujas eficiências são de 95,9% e 91,6%. Portanto, pode ser observado que o maleato de monoetilo, maleato de dietilo e ácido ou anidrido maleico apresentam excelentes eficiências.

(iii) De acordo com os três Experimentos Nos. 3 a 4 da tabela 10, o Maleato de Dibutilo, obtido de fonte comercial com pureza superior a 98% e utilizado como um aditivo para a remoção do cálcio mostrou eficiências de 30,0% e 26,2%, com razões molares do aditivo para o cálcio sendo de 1:1 e 1:2, respectivamente, com tempos de 20 minutos e 1 minuto, respectivamente, a uma temperatura de 130°C para cada um destes 2 experimentos. Isto demonstra claramente que mesmo com razões molares mais altas o maleato de dibutilo é ineficaz.

[095] Adicionalmente, nos dois Experimentos Nos. 4 e 5 da tabela 11, o Maleato de Dibutilo utilizado como um aditivo para a remoção de cálcio mostrou eficiências de 22,7% e 23,9%, respectivamente, com razões molares do aditivo para o cálcio de 1:2 e 1:3, respectivamente, sendo que cada um destes dois experimentos foi conduzido por 10 minutos a uma temperatura de 130°C. Portanto, pode ser observado que o Maleato de Dibutilo (um derivado do ácido Maleico) não é eficaz na remoção do cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos.

[096] A eficiência na remoção do cálcio é confirmada estimando o valor ácido de uma camada orgânica secada. Para uma alta eficiência na remoção de cálcio, este valor ácido deve estar o mais próximo possível do valor ácido do ácido livre. A eficiência na remoção do cálcio é também confirmada pelo processo de espectroscopia FTIR da camada orgânica de topo, e mostrada nas Figuras 1 a 10.

[097] Em função dos detalhes fornecidos na descrição anterior da presente invenção, será aparente para uma pessoa treinada na arte

que a presente invenção compreende basicamente os seguintes itens:

ITEM 1

[098] Método de remoção de metais de matérias-primas de hidrocarbonetos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos, compreendendo as etapas de:

a) misturar um fluxo de hidrocarbonetos tal como óleo cru contendo metais e sais como cálcio e naftenato de cálcio, com uma quantidade efetiva de uma solução removedora de metais consistindo de uma extração aquosa de um aditivo não precipitante e não incrustante compreendendo um composto químico selecionado de um grupo consistindo de metilo ou etilo ou propilo ou monoisopropilo – e/ou de di-ésteres de qualquer um dos três ácidos carboxílicos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico ou uma combinação apropriada dos mencionados ésteres, ou uma combinação apropriada de qualquer um dos mencionados ésteres com qualquer um dos mencionados três ácidos, permitindo a formação de uma fase hidrocarbonosa e uma fase aquosa contendo os íons metálicos;

b) permitir a formação de duas fases, tais como a mencionada fase aquosa e as mencionadas 5 fases hidrocarbonosas, nas quais a mencionada fase aquosa inclui um complexo metal-ácido solúvel em água iônica, do sal de cálcio dos mencionados aditivos;

c) separar ou permitir que as duas mencionadas fases se separem elas mesmas em um dessalinizador de óleo cru, ou com a utilização de um processo convencional de separação, tal como a extração contracorrente;

d) remover a fase aquosa separada da etapa (c), contendo o mencionado complexo metal-ácido;

e) processar a fase hidrocarbonosa separada da etapa (c) através de técnicas de processamento de fluxo descendente de hidrocarbonetos;

no qual o tempo de contato entre a mencionada solução de extração aquosa e o mencionado fluxo de hidrocarbonetos durante a ação de mixagem da etapa (a) se situa na faixa de dois segundos a seis horas, preferencialmente de cinco segundos a duas horas;

no qual a temperatura no mencionado dessalinizador se situa na faixa de 93°C a 163°C; e

no qual a porcentagem de peso da dosagem do mencionado composto químico se situa na faixa de 0,001 a 5 do peso da mencionada água de lavagem do dessalinizador.

ITEM 2

[099] Método de remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos, como descrito no item 1, no qual a injeção do mencionado composto químico na água de lavagem do dessalinizador é contínua.

ITEM 3

[0100] Método de remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos, como descrito no item 1, no qual a mencionada mixagem da etapa (a) do item 1 é executada vigorosamente para permitir que o mencionado composto químico provoque a quelação do cálcio.

ITEM 4

[0101] Método de remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos, como descrito no item 1, no qual o mencionado composto químico é utilizado em concentrações molares, submolares ou de excesso molar com relação aos metais no mencionado fluxo de hidrocarbonetos, tal como o mencionado cálcio ou o sal de cálcio tal como o naftenato de cálcio.

ITEM 5

[0102] Método de remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos, como descrito no item 1, no qual os mencionados aditivos são utilizados puros ou em solução.

ITEM 6

[0103] Método de remoção de cálcio de matérias-primas de hidrocarbonetos, como descrito no item 1, no qual o mencionado aditivo é adicionado à mencionada solução de extração aquosa do item 1, antes da mistura do mesmo com o mencionado fluxo de hidrocarbonetos.

ITEM 7

[0104] Uma composição para remover metais de matérias-primas de hidrocarbonetos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos, compreendendo uma quantidade efetiva de uma solução removedora de metais consistindo de uma extração aquosa de um aditivo não precipitante e não incrustante compreendendo um composto químico selecionado de um grupo consistindo de metilo ou etilo ou propilo ou isopropilo, mono – e/ou de di-ésteres

de qualquer um dos três ácidos, tal como ácido maleico, anidrido maleico ou ácido fumárico ou uma combinação apropriada dos mencionados ésteres, ou uma combinação apropriada de qualquer um dos mencionados ésteres com qualquer um dos mencionados três ácidos, permitindo a formação de uma fase hidrocarbonosa e uma fase aquosa contendo os íons metálicos, durante a sua reação com um fluxo de hidrocarbonetos tal como óleo cru, contendo metais e sais tais como cálcio e naftenato de cálcio.

ITEM 8

[0105] Uma composição como descrita no item 7, na qual a mencionada composição é utilizada em concentrações molares, submolares ou de excesso molar com relação aos mencionados metais e sais nas mencionadas matérias-primas de hidrocarbonetos.

ITEM 9

[0106] Uma composição como descrita no item 7, na qual o valor ácido da composição se encontra entre 0 mg KOH/gm e 400 mg KOH/gm.

ITEM 10

[0107] Uma composição como descrita no item 7, na qual a mencionada composição é utilizada pura ou em solução e na qual a injeção da mencionada composição na água de lavagem do dessalinizador é contínua.

[0108] Apesar de a invenção ter sido descrita com referência a determinadas modalidades preferidas de execução, a invenção não pretende ser limitada a estas modalidades preferidas de execução. Alterações nas modalidades preferidas de execução são possíveis de serem realizadas sem desviar do espírito da invenção. No entanto, o processo e a composição descrita acima têm o propósito de ser apenas ilustrativa, e as novas características da invenção podem ser incorporadas em outras formas sem desviar do escopo da invenção.

[0109] A razão molar dos aditivos é geralmente de 1:1, mencionada entre parênteses se for mais de 1 com relação ao Cálcio, e para as misturas da composição dos Exemplos 2 a 7, o peso do Anidrido maleico usado na síntese, é utilizado no cálculo da razão molar com relação ao cálcio.

Tabela No. 10

[0110] Condições de Reação: Aproximadamente 67 – 68 gm de Naftenato de Cálcio em tolueno tendo uma quantidade de cálcio de 2247 ppm

na camada hidrocarbonosa + aproximadamente 67 – 68 gm DM água + Vários Ácidos Orgânicos Solúveis em Água (compostos aditivos) foram reagidos a 130°C por 20 minutos.

No. Experimento	Produto	Detalhes da fonte e composição	Peso do produto, gm	Presença de 1541 cm ⁻¹ em FTIR	Valor Ácido MgKOH/gm	% Eficiência por AV	Ca em fase de água, ppm	% Eficiência por Ca
1	Maleato de Dietilo	Merck	0,648	Pico forte	130,01	57,5	1303	42,4
2	Maleato de Dimetilo	Merck	0,542	Pico fraco	214,29	94,8	2150	95,6
3	Maleato de Dibutilo	SD Fine	0,859	Pico forte	67,75	30,0	820	36,4
4	Maleato de Dibutilo	SD Fine	1,718 (1:2)	Pico forte	59,14	26,2	330	14,7
5	Formato de Metilo	Merck	0,226	Pico forte	138,5	61,3	700	31,1
6	Formato de Etilo	Merck	0,278	Pico forte	125,26	55,4	640	28,5
7	Acetato de Etilo	Merck	0,332	Pico forte	76,11	33,6	216	9,6
8	Fumarato de Dimetilo	Merck	0,542	Pico pequeno	186,3	82,4	1790	79,7
9	Oxalato de Dietilo	SD Fine	0,550	Pico fraco	204,2	90,35	223	---
10	Ácido Fórmico 98%	SD Fine	0,173	Pico forte	131,1	58,0	605	26,9
11	Maleato de Dioctilo	Rachana	1,279	Pico forte	41	18,1	340	15,1
12	Maleato de Dioctilo	Rachana	2,558 (1:2)	Pico forte	33,8	15,0	325	14,5
13	Ácido Acrílico	Comercial	0,27	Pico forte	157,3	69,6	1516	67,5
14	Metilo Acrilato	Spectochrome	0,33	Pico forte	103,59	45,8	1091	48,6
15	Metilo Metaacrilato	Comercial	0,34	Pico forte	61,3	24,1	521	23,2
16	Succinato de Dimetilo	Lancaster	0,550	Pico forte	156,9	69,4	1573	70,0
17	Succinato de Dietilo	Lancaster	0,655	Pico forte	87,04	38,5	786	34,9
18	Exemplo 2 *	MA+MeOH+Água (33/30/37)	1,118	ausente	221,0	97,8	2205	98,1
19	Exemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	ausente	217,11	96,1	2218	98,7
20	Exemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	ausente	221,0	97,7	2202	98,0
21	Exemplo 3	MA+MeOH (1: 1,25 mol)	0,519	Pico fraco	214,42	94,9	2158	96,0
22	Exemplo 4	MA+IPA (1:2 mol)	0,821	Pico pequeno	210,0	92,9	2130	94,8
23	Exemplo 6	MA+Etanol (1:2 mol)	0,715	ausente	216,66	95,9	2237	99,6
24	Exemplo 7	MA+NaOH+ água 8,919/7,297/83,784	4,22	Forte	63,28	28,0	475	21,1

Oxalato de Dietila: Forte precipitação durante o Teste. Em função da precipitação

do Cálcio, eficiência de sais não calculada.

Exemplo 2 * (Usado após 1 ano de armazenamento) MA = Anidrido Maleico, MeOH = metanol, IPA = Álcool Isopropílico,

Exemplo 5 ** (usado após 1 ano de armazenamento)

Tabela No. 11

[0111] Condições de Reação: Aproximadamente 67 – 68 gm de Naftenato de Cálcio em tolueno tendo uma quantidade de cálcio de 2247 ppm na camada hidrocarbonosa + aproximadamente 67 – 68 gm DM água + Vários Ácidos Orgânicos Solúveis em Água (compostos aditivos) foram reagidos a 130°C por 10 minutos.

No. Experimento	Produto	Detalhes da fonte e composição	Peso do produto, gm	Presença de 1557 cm ⁻¹ em FTIR	Valor Ácido MgKOH/gm	% Eficiência por AV	Ca em fase de água, ppm	% Eficiência
1	Maleato de Dietilo	Merck	0,648	Pico forte	99,58	44,1	1470	65,4
2	Maleato de Dimetilo	Merck	0,542	Pico pequeno	195,0	86,2	2103	93,6
3	Maleato de Dibutilo	SD Fine	0,859	Pico forte	68,37	30,3	650	28,9
4	Maleato de Dibutilo	SD Fine	1,718 (1:2)	Pico forte	51,4	22,7	400	17,8
5	Maleato de Dibutilo	SD Fine	2,577 (1:3)	Pico forte	54,0	23,9	405	18,0
6	Fumarato de Dimetilo	Merck	0,542	Pico pequeno	175,68	77,7	1710	76,1
7	Exemplo 2 *	MA+MeOH+ Água (33/30/37)	1,118	Pico pequeno	204,0	90,3	2130	94,8
8	Exemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeno	202,48	89,6	2148	95,6
9	Exemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico fraco	210,17	93,0	2185	97,2
10	Exemplo 3	MA+MeOH (1: 1,25 mol)	0,519	Pico fraco	209,89	92,9	2210	98,4
11	Exemplo 4	MA+IPA (1:2 mol)	0,821	Pico pequeno	198,76	87,9	2105	93,7
12	Exemplo 6	MA+Etanol (1:2 mol)	0,715	Pico pequeno	207,0	91,6	2130	94,8

Exemplo 2 * (Usado após 1 ano de armazenamento) MA = Anidrido Maleico, MeOH = metanol, IPA = Álcool Isopropílico,

Exemplo 5 ** (usado após 1 ano de armazenamento)

Tabela No. 12

[0112] Condições de Reação: Aproximadamente 67 – 68 gm de Naftenato de Cálcio em tolueno tendo uma quantidade de cálcio de 2247 ppm na camada hidrocarbonosa + aproximadamente 67 – 68 gm DM água + Vários Ácidos Orgânicos Solúveis em Água (compostos aditivos) foram reagidos a 130°C por 1 minuto.

No. Experimento	Produto	Detalhes da fonte e composição	Peso do produto, gm	Presença de 1557 cm ⁻¹ em FTIR	Valor Ácido MgKOH/gm	% Eficiência por AV	Ca em fase de água, ppm	% Eficiência
1	Maleato de Dimetilo	Merck	0,542	Pico forte	127,8	56,5	1350	60,0
2	Maleato de Dibutilo	SD Fine	0,859	Pico forte	49,1	21,7	335	14,9
3	Exemplo 2 *	MA+MeOH+Água (33/30/37)	1,118	Pico pequeno	195,01	86,3	1900	84,5
4	Fumarato de Dimetilo	Merck	0,542	Pico forte	128,9	57	725	32,3
5	Exemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico forte	145,6	64,4	1585	70,5

Exemplo 2 * (Usado após 1 ano de armazenamento) MA = Anidrido Maleico, MeOH = metanol, IPA = Álcool Isopropílico,

Exemplo 5 ** (usado após 1 ano de armazenamento)

Tabela No. 13

Condições de Reação: Aproximadamente 67 – 68 gm de Naftenato de Cálcio em tolueno tendo uma quantidade de cálcio de 2247 ppm na camada hidrocarbonosa + aproximadamente 67 – 68 gm DM água + Vários Ácidos Orgânicos Solúveis em Água (compostos aditivos) foram reagidos a 115°C por 15 minutos.

No. Experimento	Produto	Detalhes da fonte e composição	Peso do produto, gm	Presença de 1557 cm ⁻¹ em FTIR	Valor Ácido MgKOH/gm	% Eficiência por AV	Ca em fase de água, ppm	% Eficiência
1	Exemplo 2 *	MA+MeOH+Água (33/30/37)	1,118	Pico pequeno	188,7	83,5	1990	88,6
2	Exemplo 5 **	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeno	173,0	76,5	1730	77,0
3	Exemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico pequeno	196,46	86,9	1980	88,1
4	Exemplo 2	MA + MEOH + Água (33/30/37)	1,118	ausente	222	96	2147	95,5

Tabela No. 14

[0113] Condições de Reação: Aproximadamente 67 – 68 gm de Naftenato de Cálcio em tolueno tendo uma quantidade de cálcio de 2247 ppm na camada hidrocarbonosa + aproximadamente 67 – 68 gm DM água + Vários Ácidos Orgânicos Solúveis em Água (compostos aditivos) foram reagidos a 115°C por 1 minuto.

No. Experimento	Produto	Detalhes da fonte e composição	Peso do produto, gm	Presença de 1557 cm ⁻¹ em FTIR	Valor Ácido MgKOH/gm	% Eficiência por AV	Ca em fase de água, ppm	% Eficiência
1	Exemplo 2*	MA+MeOH+Água (33/30/37)	1,118	Pico forte	150,68	66,7	1550	69,0
2	Exemplo 5**	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico forte	106,2	47,0	1379	61,4
3	Exemplo 5	MA+MeOH (33/67)	1,118	Pico forte	148,0	65,5	1572	70,0

Exemplo 2 * (Usado após 1 ano de armazenamento) MA = Anidrido Maleico, MeOH = metanol, IPA = Álcool Isopropílico,

Exemplo 5 ** (usado após 1 ano de armazenamento)

Tabela 15: Efeito do armazenamento da solução metanólica do aditivo a -27°C

No. Experimento	Produto	Detalhes do Produto	Ponto Fluidez (°C)	Estabilidade a -27°C Após 6 meses
1	Exemplo 2	33% anidrido maleico+ 30% MeOH+ 37% água	<-35	Solução clara
2	Exemplo 3	33% anidrido maleico + 67% MeOH	<-35	Solução clara
3	Aditivo da arte anterior	33% anidrido maleico + 67% água	-6	Solidificação completa em 5 hrs
4	Aditivo da arte anterior	33% ácido oxálico + 67% MeOH	--	1-2% solidificação em 2 dias

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE REMOÇÃO DE METAIS DE MATÉRIAS-PRIMAS DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, *caracterizado pelo fato* de compreender as etapas de:

a) misturar um fluxo de hidrocarbonetos tal como óleo cru contendo metais e sais como cálcio e naftenato de cálcio, com uma quantidade efetiva de uma solução removedora de metais consistindo de uma extração aquosa de um aditivo não precipitante e não incrustante compreendendo um composto químico selecionado de um grupo consistindo de metilo ou etilo ou propilo ou monoisopropilo – e/ou de di-ésteres de qualquer um dos três ácidos carboxílicos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico ou uma combinação apropriada dos mencionados ésteres, ou uma combinação apropriada de qualquer um dos mencionados ésteres com qualquer um dos mencionados três ácidos, permitindo a formação de uma fase hidrocarbonosa e uma fase aquosa contendo os íons metálicos;

b) permitir a formação de duas fases, tais como a mencionada fase aquosa e as mencionadas 5 fases hidrocarbonosas, nas quais a mencionada fase aquosa inclui um complexo metal-ácido solúvel em água iônica, do sal de cálcio dos mencionados aditivos;

c) separar ou permitir que as duas mencionadas fases se separem elas mesmas em um dessalinizador de óleo cru, ou com a utilização de um processo convencional de separação, tal como a extração contracorrente;

d) remover a fase aquosa separada da etapa (c), contendo o mencionado complexo metal-ácido;

e) processar a fase hidrocarbonosa separada da etapa (c) através de técnicas de processamento de fluxo descendente de hidrocarbonetos;

no qual o tempo de contato entre a mencionada solução de extração aquosa e o mencionado fluxo de hidrocarbonetos durante a ação de mixagem da etapa (a) se situa na faixa de dois segundos a seis horas, preferencialmente de cinco segundos a duas horas;

no qual a temperatura no mencionado dessalinizador se situa na faixa de 93°C a 163°C; e

no qual a porcentagem de peso da dosagem do mencionado composto químico se situa na faixa de 0,001 a 5 do peso da

mencionada água de lavagem do dessalinizador.

2. MÉTODO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a injeção do mencionado composto químico na água de lavagem do dessalinizador é contínua.

3. MÉTODO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mencionada mixagem da etapa (a) da reivindicação 1 é executada vigorosamente para permitir que o mencionado composto químico provoque a quelação do cálcio.

4. MÉTODO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o mencionado composto químico é utilizado em concentrações molares, submolares ou de excesso molar com relação aos metais no mencionado fluxo de hidrocarbonetos, tal como o mencionado cálcio ou o sal de cálcio tal como o naftenato de cálcio.

5. MÉTODO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os mencionados aditivos são utilizados puros ou em solução.

6. MÉTODO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o mencionado aditivo é adicionado à mencionada solução de extração aquosa da reivindicação 1, antes da mistura do mesmo com o mencionado fluxo de hidrocarbonetos.

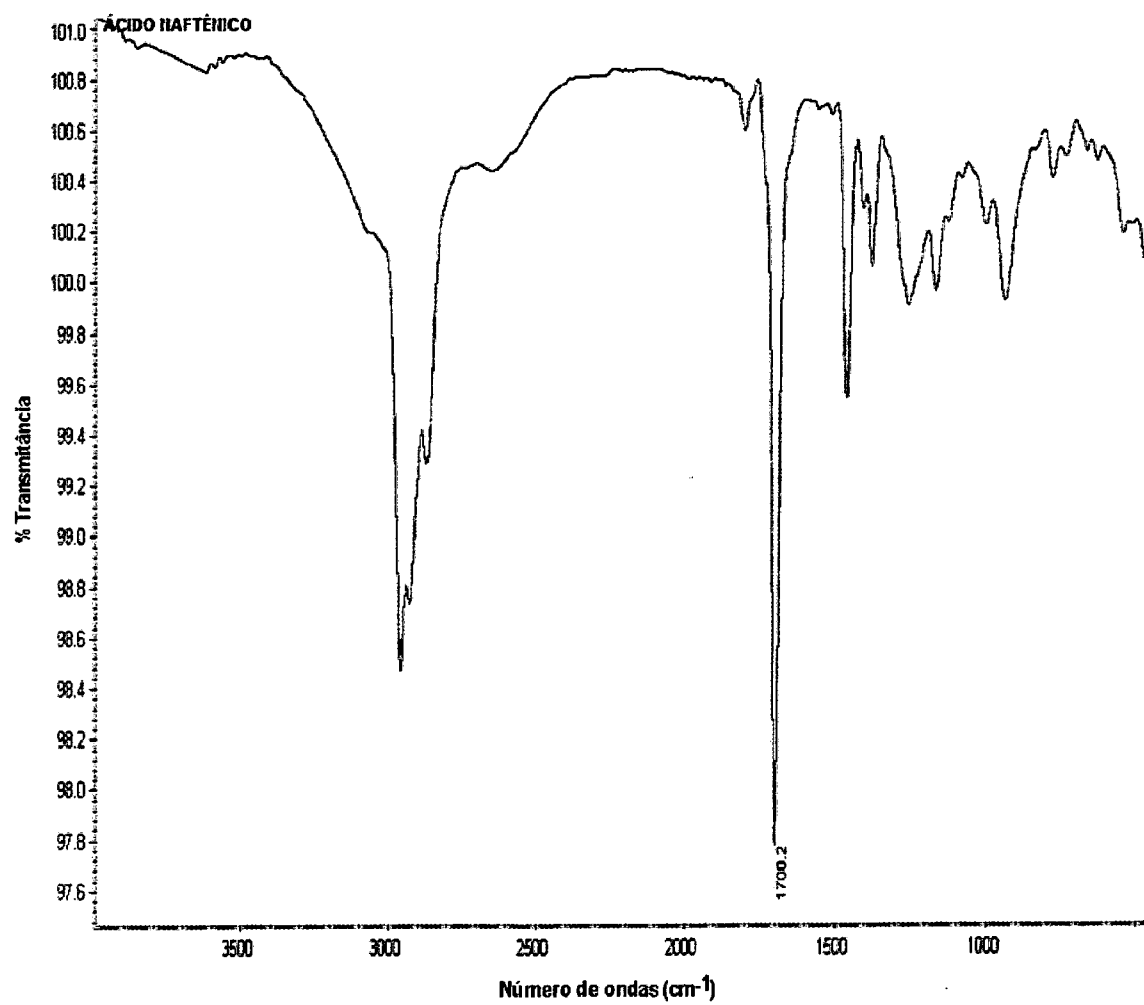
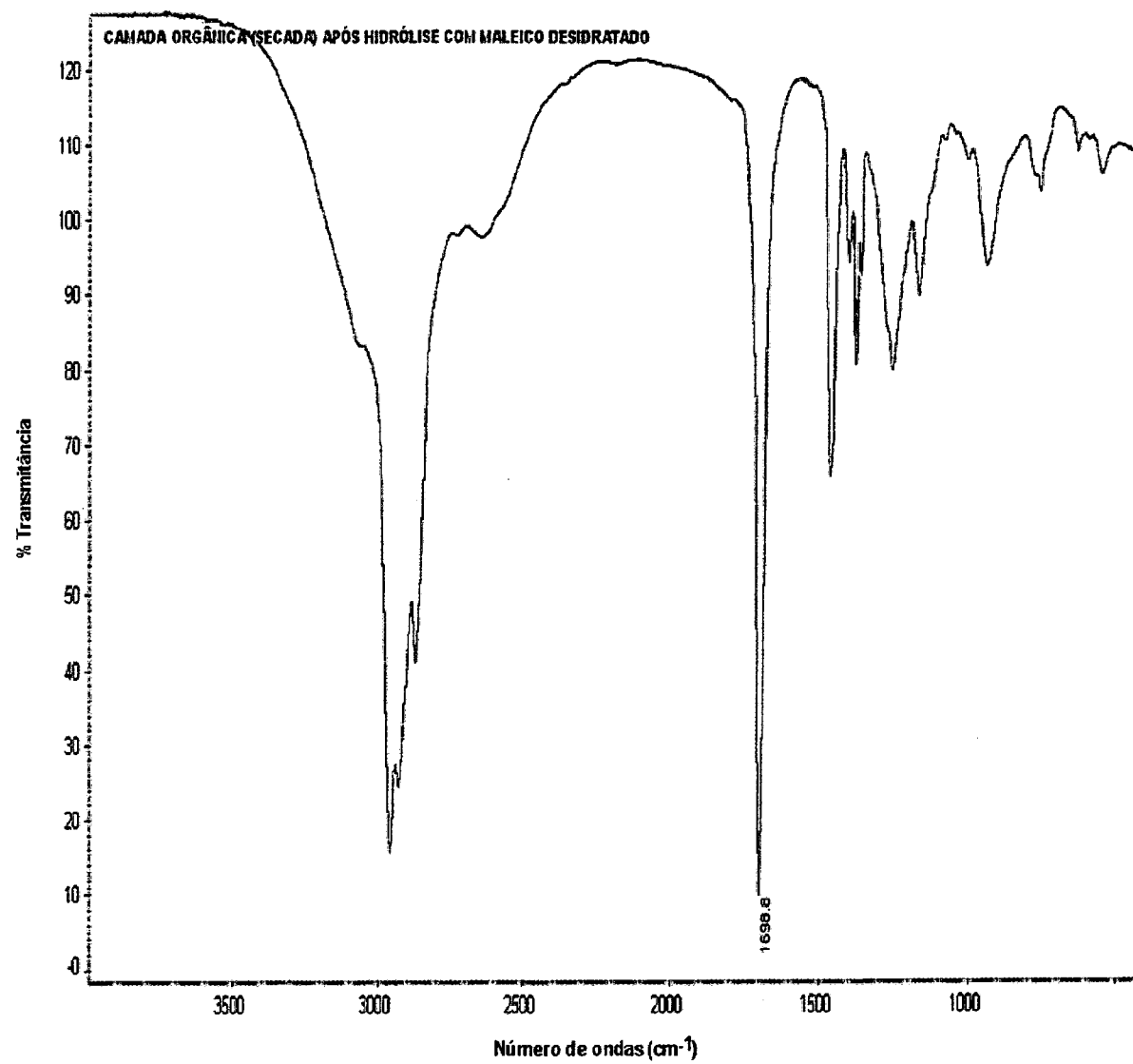
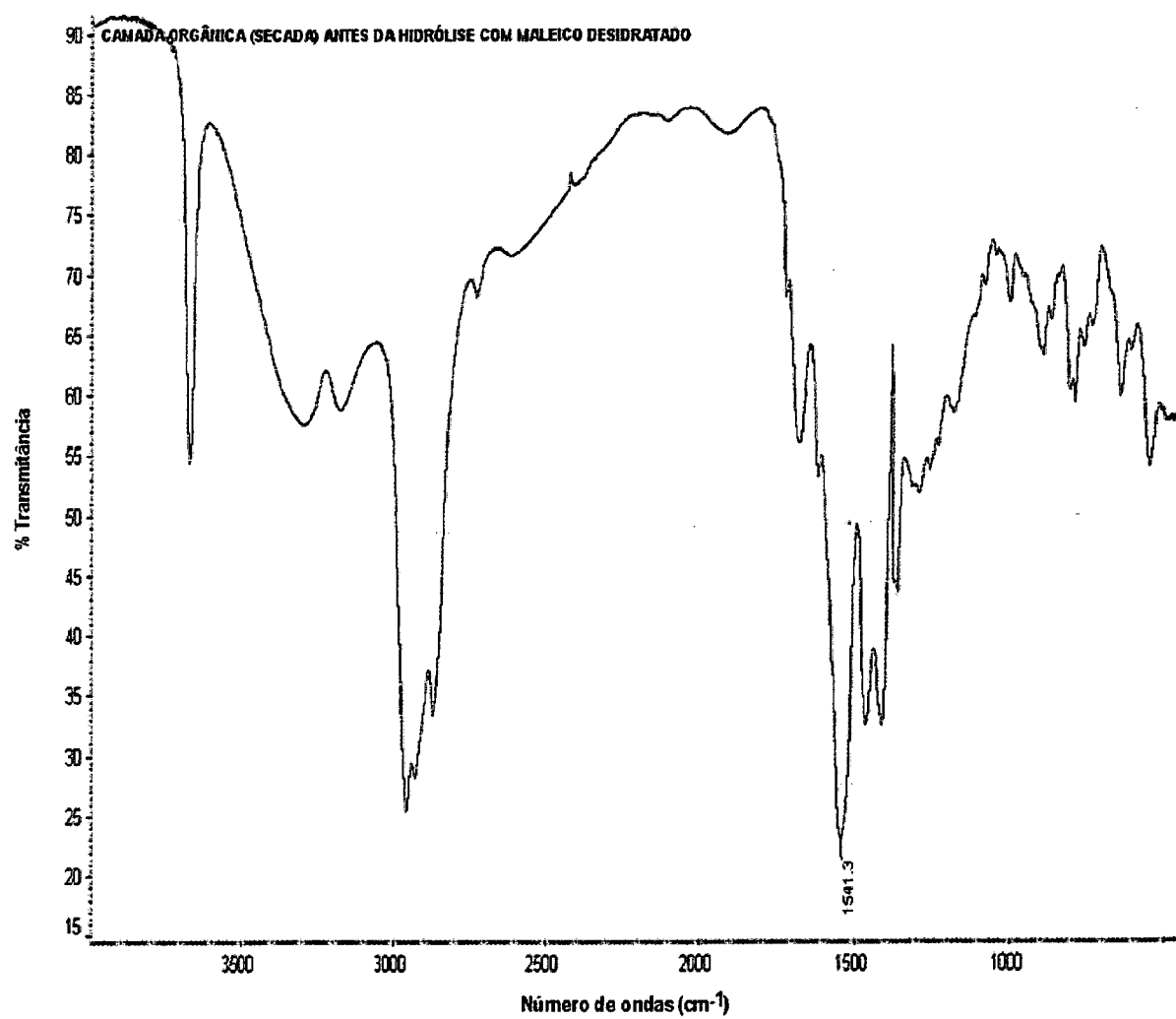


Figura 1

**Figura 2**

**Figura 3**

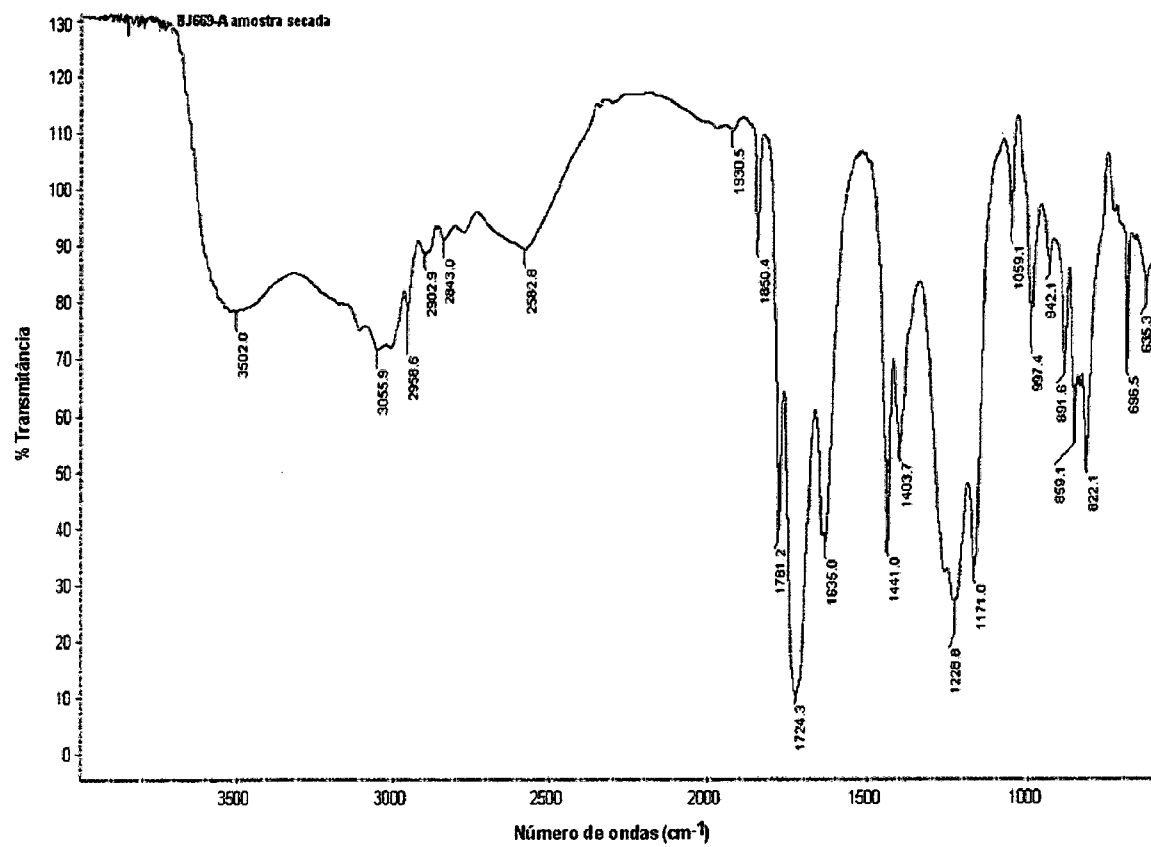


Figura 4

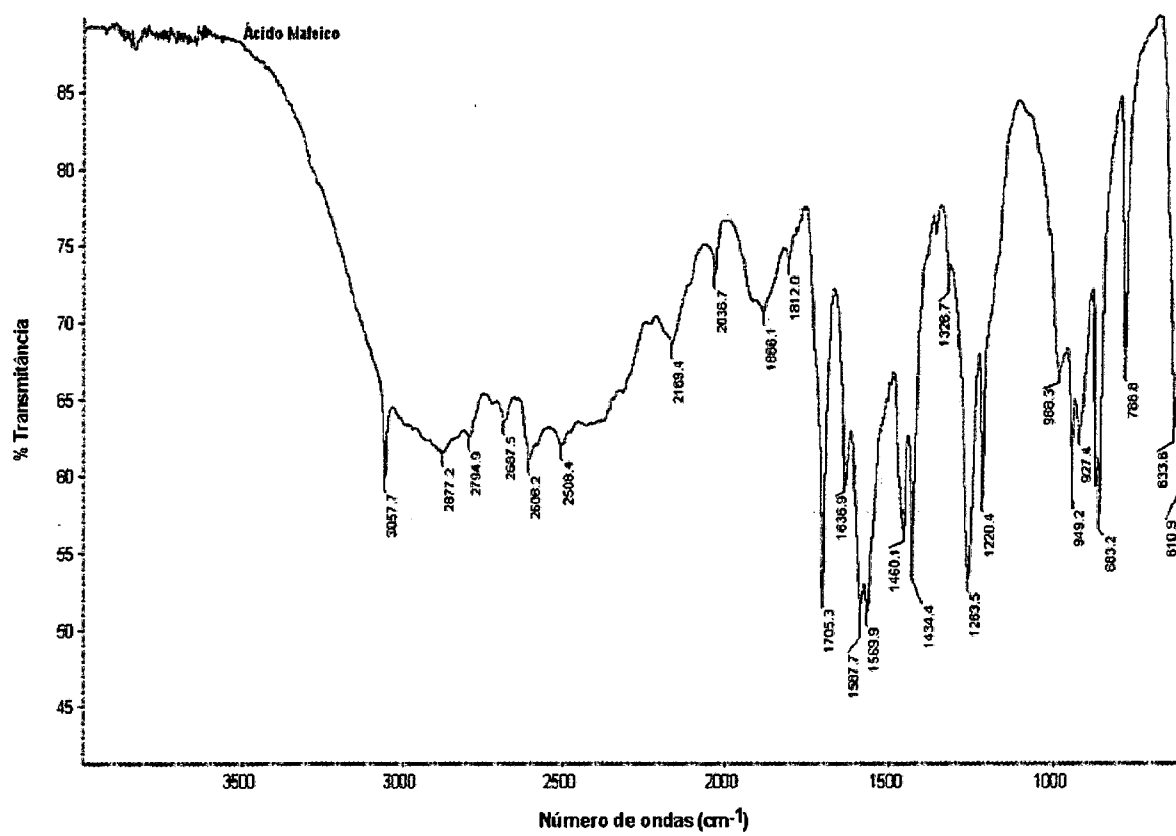
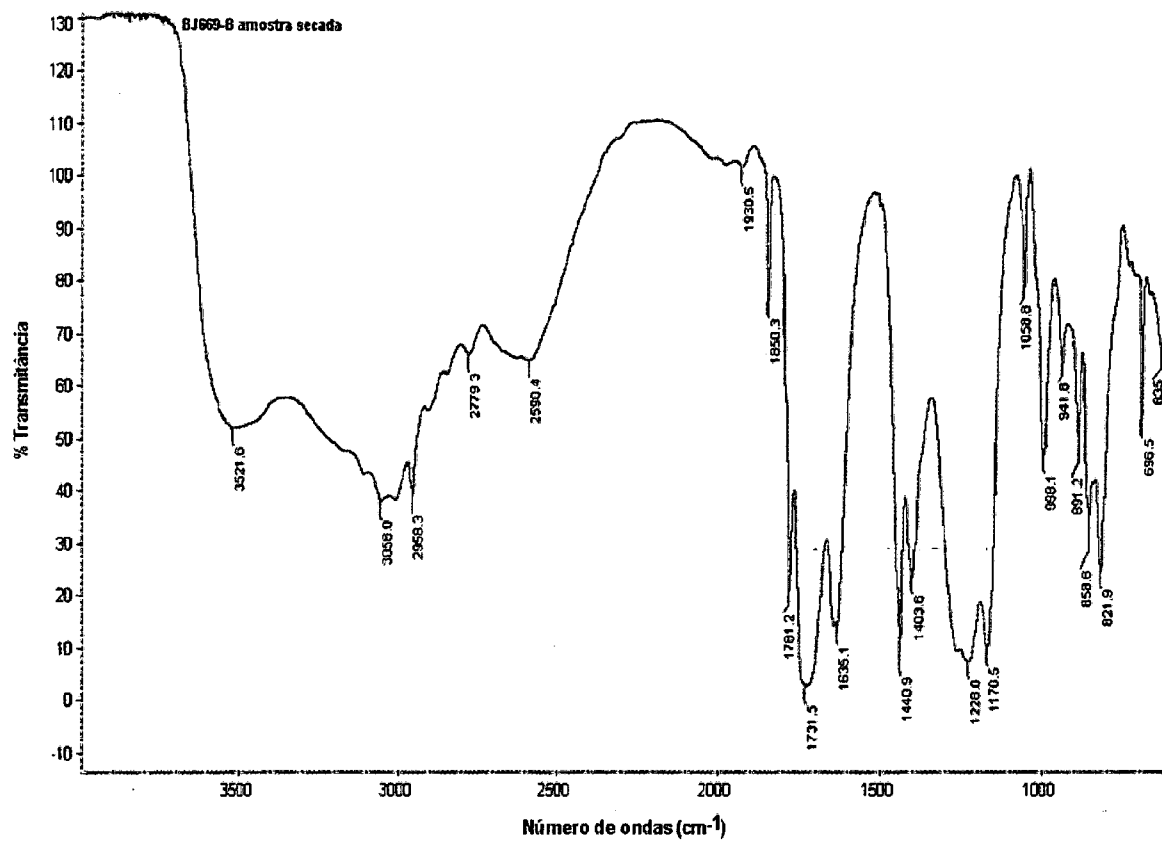
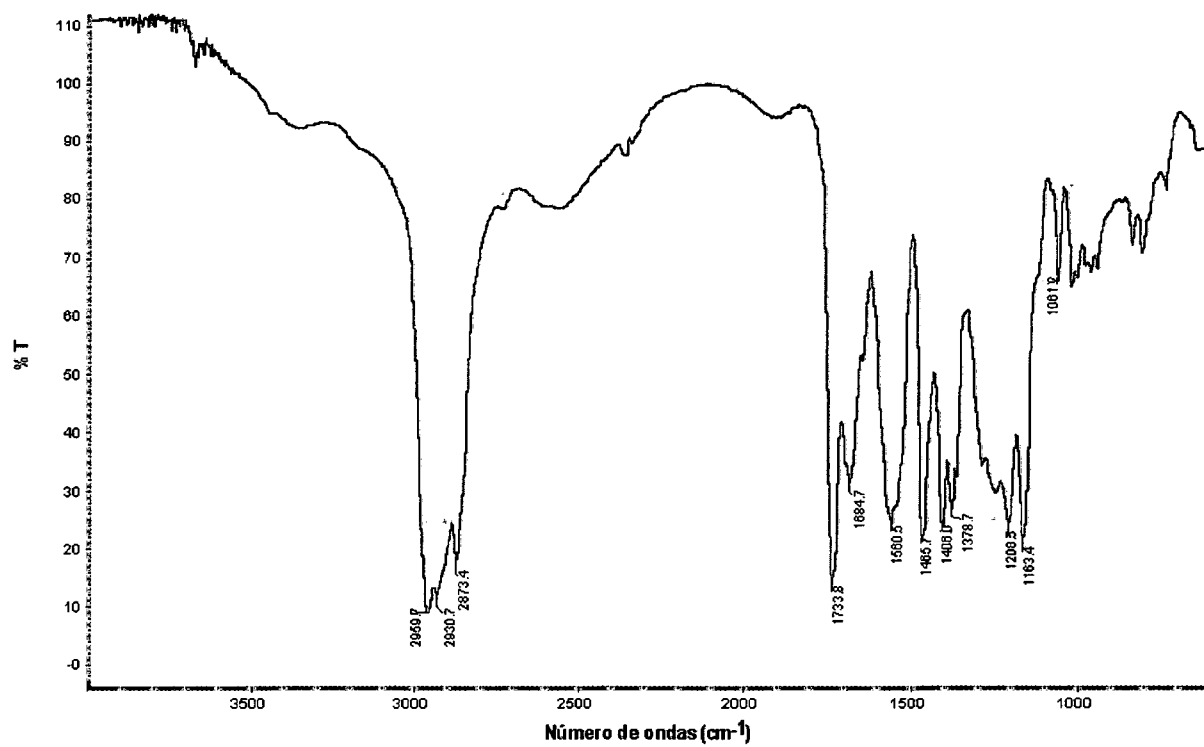
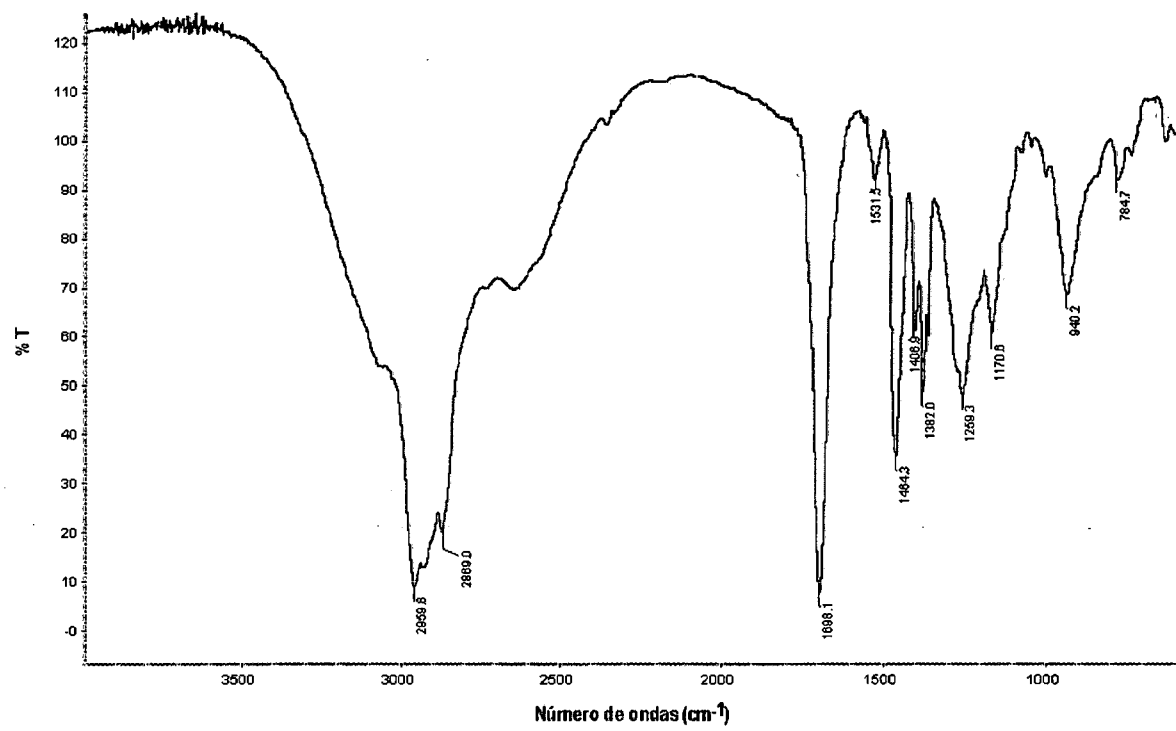
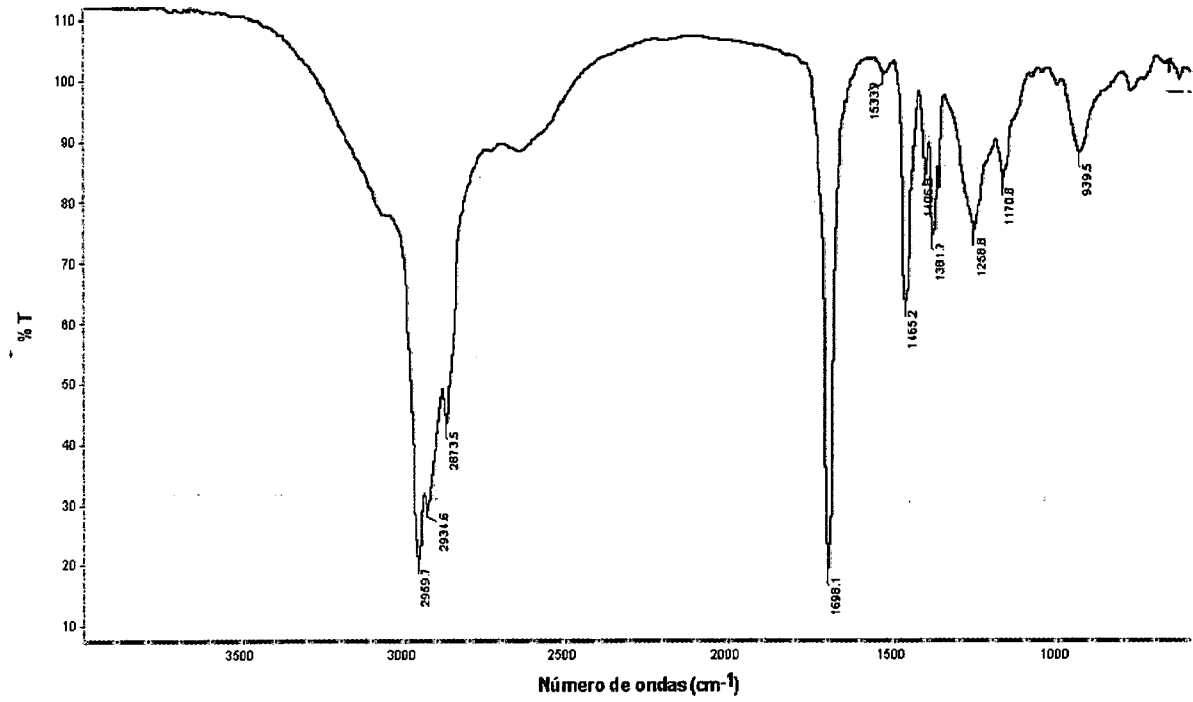


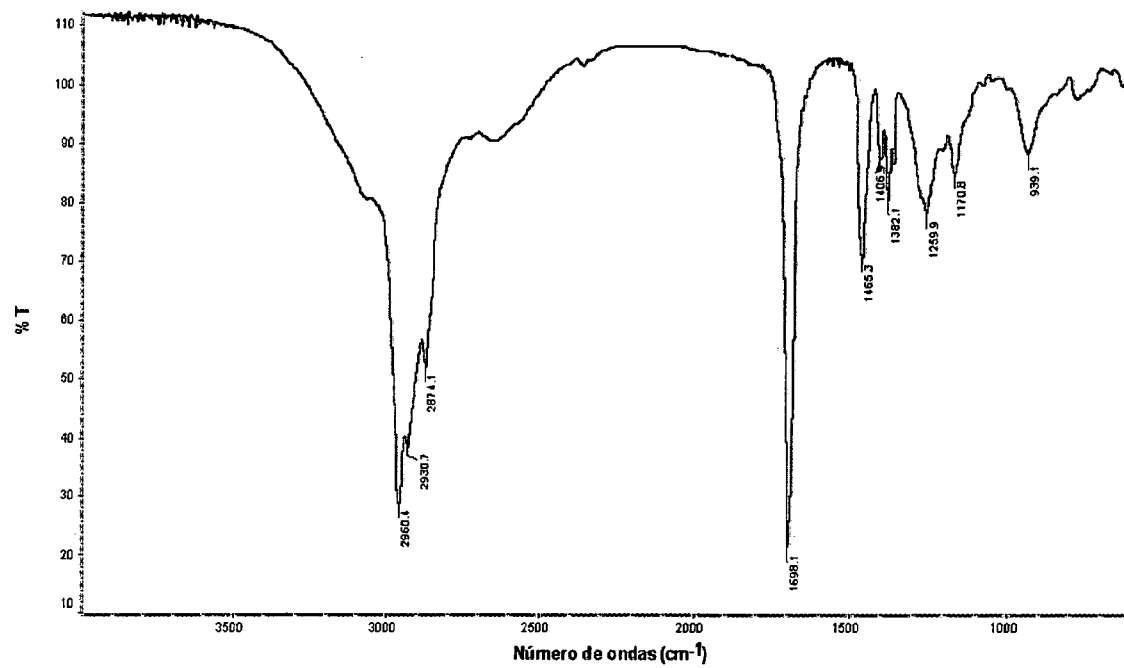
Figura 5

**Figura 6**

**Figura 7**

**Figura 8**

**Figura 9**

**Figura 10**

RESUMO

"MÉTODO PARA REMOÇÃO DE METAIS DE MATÉRIAS-PRIMAS DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS", por tratar a invenção de um método e composição para remoção de metais de matérias-primas de hidrocarbonetos utilizando ésteres de ácidos carboxílicos, e aditivos para o mesmo são providenciados, no qual um fluxo de hidrocarbonetos tal como óleo cru contendo metais e sais como cálcio e naftenato de cálcio, é misturado com uma quantidade efetiva de uma solução removedora de metais consistindo de uma extração aquosa de um aditivo não precipitante e não incrustante compreendendo um composto químico selecionado de um grupo consistindo de metilo ou etilo ou propilo ou monoisopropilo – e/ou de di-ésteres de qualquer um dos três ácidos carboxílicos, tais como ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico ou uma combinação apropriada dos mencionados ésteres, ou uma combinação apropriada de qualquer um dos mencionados ésteres com qualquer um dos mencionados três ácidos, permitindo a formação de uma fase hidrocarbonosa e uma fase aquosa contendo os íons metálicos; e a separação da fase aquosa.