



IPI INSTITUTO
NACIONAL DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 112013012007-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112013012007-0

(22) Data do Depósito: 14/11/2011

(43) Data da Publicação do Pedido: 24/05/2012

(51) Classificação Internacional: C10G 17/02; C10G 19/00; C10G 31/08.

(30) Prioridade Unionista: IN 3111/MUM/2010 de 15/11/2010.

(54) Título: MÉTODO PARA REMOÇÃO DE CÁLCIO FORMADO EM PETRÓLEOS BRUTOS CONTENDO NAFTENATO DE CÁLCIO

(73) Titular: DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED. Endereço: DORF KETAL TOWER,D'MONTE ST., ORLEM,MALAD(W),MAHARASHTRA,MUMBAI ÍNDIA 400 064, ÍNDIA(IN)

(72) Inventor: SUBRAMANIYAM, MAHESH.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 14/11/2011, observadas as condições legais

Expedida em: 26/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“MÉTODO PARA REMOÇÃO DE CÁLCIO FORMADO EM PETRÓLEOS BRUTOS CONTENDO NAFTENATO DE CÁLCIO”

Campo da Invenção

[001] A presente invenção se relaciona a um aditivo e método para remoção do cálcio formado a partir de petróleos brutos contendo naftenato de cálcio, em que o aditivo é eficaz para remover o cálcio não somente em pH baixo mas também em pH alto da água de lavagem da dessalinização utilizada no sistema de processamento do petróleo bruto.

[002] Particularmente, a presente invenção se relaciona a um aditivo e método para remoção do cálcio formado a partir de petróleos brutos contendo naftenato de cálcio, em que o aditivo é eficaz para remover o cálcio sob condições básicas e alcalinas e com um pH variando entre aproximadamente 5 à 11, preferivelmente entre 6 e 11, mais preferivelmente entre 7 e 11 e ainda melhor entre 9 e 11 da água de lavagem para a dessalinização utilizada no sistema de processamento de petróleo bruto.

Histórico da Invenção

[003] DOBA é um petróleo bruto altamente ácido originário da região de Chade na África Ocidental. DOBA é conhecido por conter naftenato de cálcio e a quantidade de naftenato de cálcio varia de aproximadamente 150 a 700 ppm. Em um fornecimento típico de petróleo bruto DOBA, a quantidade de naftenato de cálcio pode variar de aproximadamente 250 – 300 ppm.

[004] DOBA é um petróleo bruto altamente ácido com Número Ácido Total [NAT] variando de mais de 4,0 mg KOH/g da amostra e o grau de densidade pelo Instituto Americano de Petróleo (API) é de aproximadamente 19. O conteúdo sulfuroso no DOBA é muito baixo chegando à zero.

[005] DOBA é um típico petróleo bruto com muito resíduo e para a mistura apropriada tipicamente internacional, os refinadores o

misturam com um petróleo bruto bem leve ou o condensam para aumentar o grau API da mistura resultante em mais de 30. Tal mistura com o petróleo bruto leve ou a condensação auxilia na criação de leveza suficiente para ajudar a atingir os campos do produto para a unidade de destilação bruta. A maioria do petróleo bruto leve ou condensado assim selecionado, geralmente tem pouquíssimo a zero de conteúdo sulfuroso, o que significa que o conteúdo sulfuroso total ainda se mantém muito baixo. Ademais, o H₂S como óleo solúvel não está presente em quantidades relativamente mais altas nestes tipos de misturas.

[006] O inventor da presente invenção observou que, se a solução de naftenato de cálcio em um solvente orgânico, por exemplo, o tolueno contendo concentração de Ca de aproximadamente 2247 ppm for tratado com peso igual de água aquecida a aproximadamente 130°C, ou seja, igual ao petróleo bruto contendo pouco ou quase zero de conteúdos sulfurosos ou ainda na ausência do composto sulfuroso em autoclave Parr sob pressão autógena, e separado em camadas orgânica e aquosa em um funil de separação, sem formação de camada negra na interface na presença de água ou na presença de pouco ou quase nulo de conteúdos sulfurosos, sendo menor que 0,2%. Quando a camada orgânica, separada, foi seca pelo tolueno evaporado, seu valor ácido foi descoberto por ser muito baixo – por volta de 48.36 (mg KOH por g). O valor ácido baixo indica que o naftenato de cálcio não hidroliza apreciavelmente apenas na presença de água ou na presença bem pequena ou quase nula de conteúdos sulfurosos, sendo menor que 0,2%.

[007] O inventor da presente invenção observou que, quando DOBA ou sua mistura contendo naftenato de cálcio, sem enxofre ou conteúdos sulfurosos muito baixos (sendo menor que 0,2%.) é tratado com aditivos como os conhecidos na literatura, por exemplo, com o ácido glicólico, não dificulta a remoção dos metais incluindo cálcio do petróleo bruto DOBA e sua mistura.

[008] Contudo, o inventor descobriu experimentalmente

que mesmo com bem poucos conteúdos sulfurosos ou quase nulos, a eficácia do ácido glicólico em remover o cálcio dos petróleos brutos contendo naftenato de cálcio é bem baixa, o que surpreendentemente reduz mais se o pH do petróleo bruto aumentar para aproximadamente 6 ou aproximadamente 11 devido a presença de hidróxido de amônia ou amônia ou outros compostos de nitrogênio em água de lavagem para dessalinização.

[009] O inventor da presente invenção também observou que quando DOBA ou sua mistura contendo naftenato de cálcio sem enxofre ou conteúdos sulfurosos muito pequenos [menor que 0,2%.] é tratado com aditivos já conhecidos na literatura, por exemplo, com ácido málico, não dificulta a remoção dos metais incluindo cálcio do petróleo bruto DOBA e sua mistura.

[0010] Contudo, o inventor também descobriu experimentalmente que mesmo com conteúdos sulfurosos baixos ou nulos, a eficiência do ácido málico em remover o cálcio de petróleos brutos contendo naftenato de cálcio é bem baixa, o que surpreendentemente reduz mais se o pH do petróleo bruto aumentar em aproximadamente 6 , 9 ou 11 devido a presença de hidróxido de amônia ou amônia ou outros compostos de nitrogênio em água de lavagem para dessalinização.

[0011] As descobertas acima do inventor confirmam que os aditivos da literatura anterior – ácido glicólico e ácido málico são eficazes em remover o cálcio a partir do petróleo bruto DOBA, mas com pouquíssima eficácia, e esta eficácia, surpreendentemente, reduz mais se o pH do petróleo bruto ou água de lavagem aumentar de aproximadamente 6 para aproximadamente 9 ou aproximadamente 11.

[0012] O inventor também descobriu que a eficiência dos aditivos na literatura anterior – ácido anidrido e cítrico, ácido D- glucônico para remover cálcio do petróleo bruto DOBA é muito menor particularmente quando o pH do petróleo bruto ou da água de lavagem aumenta para aproximadamente 6 ou preferivelmente para próximo de 9 ou por volta de 11.

[0013] Em conformidade, a indústria de processamento de DOBA ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio mesmo com pouco ou quase nulo de conteúdos sulfurosos encara sérios problemas na remoção de cálcio a partir de tal petróleo ou de suas misturas em pH variando entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11 da água de lavagem para dessalinização.

Problema a ser solucionado pela invenção:

[0014] Portanto, o problema a ser solucionado pela presente invenção é fornecer um aditivo e método para remoção de cálcio a partir de petróleos brutos ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio, o qual deveria ser eficaz na remoção do cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas não apenas em pH baixo mas também em pH alto, particularmente sob condições básicas ou alcalinas da água de lavagem para dessalinização utilizada no sistema de processamento do petróleo bruto.

[0015] Com o objetivo acima, o inventor tentou solucionar o problema industrial acima com aditivos conhecidos – ácido glicólico (o ácido hidroxí mono básico) e ácido málico (o ácido hidroxí dibásico) e ácido maleico anidrido, ácido D-glucônico e descobriu que, quando a solução de naftenato de cálcio em tolueno foi tratado com igual peso de água contendo o aditivo – ácido glicólico, ácido málico, anidrido maleico ou ácido D-glucônico, a eficácia destes ácidos em remover o cálcio dos óleos brutos contendo naftenato de cálcio é muito baixa, o que surpreendentemente reduz mais se o pH do petróleo bruto (da água de lavagem para dessalinização) aumentar para aproximadamente 6 ou aproximadamente 9 ou cerca de 11.

[0016] Entende-se a partir da descrição anterior que os aditivos da literatura anterior, os quais podem ser eficazes em remover o cálcio do petróleo bruto DOBA, mas com pouquíssima eficiência, e esta eficiência em remover o cálcio reduz ainda mais se o pH do petróleo bruto ou da água de lavagem aumentar para cerca de 6 ou aproximadamente 9 ou por volta de 11.

Necessidade da invenção:

[0017] O mecanismo da eficiência reduzida do ácido glicólico, ácido málico, anidrido maleico e ácido D-glucônico para remover o cálcio do petróleo bruto contendo naftenato de cálcio, particularmente de eficiência mais reduzida de ácido glicólico, ácido málico, anidrido maleico e ácido D-glucônico para remover o cálcio do petróleo bruto contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas da água de lavagem para dessalinização e em pH variando entre aproximadamente 5 a aproximadamente 11, preferivelmente de aproximadamente 6 à 11, mais preferivelmente de aproximadamente 7 à 11 e ainda mais preferencialmente de aproximadamente 9 à 11 poderia não ser visualizado no presente. Contudo, o problema em remover o cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas da água de lavagem ou dessalinização ainda se mantém sem solução.

[0018] Contudo, há uma necessidade de ter um aditivo e método para remoção de cálcio dos petróleos brutos ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio que é eficaz em remover o cálcio sob condições básicas ou alcalinas da água de lavagem para a dessalinização e em pH variando entre aproximadamente 5 à aproximadamente 11, preferivelmente de aproximadamente 6 à 11, mais preferivelmente de aproximadamente 7 à 11 e ainda mais preferencialmente de aproximadamente 9 à 11 da água de lavagem para a dessalinização utilizada no sistema de processamento do óleo bruto.

Objetos e vantagens da invenção:

[0019] Portanto, o objeto principal da presente invenção é fornecer um aditivo e método de uso que seja eficaz na remoção do cálcio presente em petróleos brutos ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio não somente em pH baixo mas também em pH alto da água de lavagem para a dessalinização utilizada no sistema de processamento do óleo bruto.

[0020] Em particular, o principal objeto da presente

invenção é fornecer um aditivo e método de uso que seja eficaz na remoção do cálcio presente em petróleos brutos ou em suas misturas contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas da água de lavagem para a dessalinização e em pH variando entre cerca de 5 a aproximadamente 11.

[0021] Em outra configuração particular, o objeto da presente invenção é fornecer um aditivo ou método de seu uso que seja eficaz na remoção do cálcio dos petróleos brutos contendo naftenato de cálcio sob condições básicas e alcalinas da água de lavagem para dessalinização, podendo ser devido a presença de um composto selecionado a partir do grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos em um pH variando entre aproximadamente 5 à aproximadamente 11, preferivelmente de aproximadamente 6 à 11, mais preferivelmente de aproximadamente 7 à 11 e ainda mais preferencialmente de aproximadamente 9 à 11

[0022] Outros objetos e vantagens da presente invenção se tornarão mais aparentes quando a descrição a seguir for lida em conjunto com os exemplos a seguir e figuras anexas, não pretendendo limitar o escopo da presente invenção.

Descrição e Configurações Preferidas da Invenção:

[0023] Com o objetivo de resolver o problema industrial de acima descrito da literatura anterior, o inventor da presente invenção descobriu que, quando o ácido glioxílico é empregado como aditivo no processo da mistura dos petróleos brutos ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio na presença de água, não é somente remover o cálcio dos petróleos brutos ou de suas misturas em pH baixo, surpreendentemente e de maneira eficaz, também remove o cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas em pH alto de aproximadamente 6 à aproximadamente 11, particularmente de pH de aproximadamente 7 à aproximadamente 11 e mais particularmente de pH preferencialmente de aproximadamente 9 à 11 da água de dessalinização utilizada no sistema de processamento do petróleo bruto e que também não

causa nenhum problema.

[0024] Desta forma, a presente invenção relata um aditivo para remover o cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio em pH baixo assim como em pH alto, sendo o ácido glioxílico, o aditivo.

[0025] Em outra configuração, a presente invenção relata um método de remoção do cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio em pH baixo assim como em pH alto, sendo o ácido glioxílico o aditivo adicionado ao petróleo bruto ou às suas misturas ou água de lavagem para a dessalinização.

[0026] Em outra configuração, a presente invenção relata o uso de ácido glicoxílico para remoção do cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio em pH baixo assim como em pH alto.

[0027] De acordo com uma das configurações da presente invenção, o ácido glioxílico pode ser adicionado ou misturado ao petróleo bruto ou sua mistura ou água de lavagem para a dessalinização.

[0028] Pode-se notar que o inventor descobriu particularmente mesmo com pouquíssimos ou nulos conteúdos sulfurosos, petróleos brutos contendo naftenato de cálcio é muito baixa, a qual surpreendentemente reduz ainda mais se o pH do petróleo bruto aumentar para aproximadamente 7 ou até aproximadamente 9 ou 11 devido às condições básicas ou alcalinas, que pode ser devido a presença de um composto selecionado de um grupo compreendido por hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e compostos alcalinos em água de lavagem para dessalinização.

[0029] Com o propósito de solucionar o problema industrial acima da literatura anterior, o inventor da presente invenção descobriu que, quando o ácido glioxílico é empregado como um aditivo no processamento de petróleos brutos ou de suas misturas contendo naftenato de

cálcio na presença de água e sob condições básicas ou alcalinas que pode ser devido a presença de um composto selecionado de um grupo compreendido por hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e compostos alcalinos em água de lavagem para dessalinização, de forma surpreendente e inesperada, remove o cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas mesmo se o pH da mistura processada do petróleo bruto aumentasse para até aproximadamente 7 ou 9 ou cerca de 11 sob condições básicas ou alcalinas, que pode ser devido a presença de hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e compostos alcalinos em água de lavagem para dessalinização, e sem causar nenhum problema também.

[0030] Em conformidade, na configuração preferida, a presente invenção relata um aditivo para remoção do cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas e apresentando um pH variando de aproximadamente 5 à 11, sendo o ácido glioxílico o aditivo.

[0031] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, as condições básicas ou alcalinas do sistema de processamento do bruto (petróleo bruto ou suas misturas ou água de lavagem) são devidas à presença de um ou mais compostos selecionados a partir do grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos.

[0032] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH varia de aproximadamente 6 a aproximadamente 11.

[0033] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH mais particularmente varia de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.

[0034] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH varia ainda mais particularmente de

aproximadamente 9 a aproximadamente 11.

[0035] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH referido é da água de lavagem para a dessalinização utilizada no sistema de processamento do petróleo bruto.

[0036] Em outra configuração, a presente invenção também relata um método para remover cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas com um pH variando entre 5 e 11, onde o aditivo adicionado ao petróleo bruto ou à sua mistura ou à água de lavagem para a dessalinização é o ácido glioxílico.

[0037] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, as condições básicas ou alcalinas do sistema de processamento do bruto (petróleo bruto ou suas misturas ou água de lavagem) são devidas a presença de um ou mais compostos selecionados a partir do grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos.

[0038] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH varia de aproximadamente 6 a aproximadamente 11.

[0039] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH mais particularmente varia de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.

[0040] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH varia ainda mais particularmente de aproximadamente 9 a aproximadamente 11.

[0041] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH referido é da água de lavagem para a dessalinização utilizada no sistema de processamento do petróleo bruto.

[0042] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o aditivo é adicionado na fase do petróleo bruto ou água

de lavagem para a dessalinização.

[0043] Em outra configuração, a presente invenção também relata o uso de ácido glioxílico para remoção do cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas e apresentando um pH variando de aproximadamente 5 à 11.

[0044] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, as condições básicas ou alcalinas do sistema de processamento do bruto (petróleo bruto ou suas misturas ou água de lavagem) são devidas a presença de um ou mais compostos selecionados a partir do grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos.

[0045] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH varia de aproximadamente 6 a aproximadamente 11.

[0046] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH mais particularmente varia de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.

[0047] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH varia ainda mais particularmente de aproximadamente 9 a aproximadamente 11.

[0048] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o pH referido é da água de lavagem para a dessalinização utilizada no sistema de processamento do petróleo bruto.

[0049] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o aditivo é adicionado na fase do petróleo bruto ou água de lavagem para a dessalinização.

[0050] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o ácido glioxílico é identificável pelo cas nº 298-12-4.

[0051] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o ácido glioxílico é retirado em quantidade que varia na proporção de aproximadamente 1:1 à 1:3 do cálcio em relação ao ácido glioxílico.

[0052] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o ácido glioxílico é retirado em quantidade que varia de aproximadamente de 1 à 2000 ppm no petróleo bruto ou em suas misturas ou água de lavagem para a dessalinização.

[0053] O inventor descobriu que mesmo em quantidades pequenas de um ou mais compostos selecionados a partir do grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos variando entre 500 ppm ativando outros ácidos, mas, de maneira surpreendente e inesperada, não desativa os efeitos do ácido glioxílico (aditivo atual).

[0054] Em conformidade, de acordo com uma das configurações mais prediletas da presente invenção, a presente invenção é mais particularmente aplicável sob as seguintes condições:

[0055] Condições básicas ou alcalinas da água de lavagem;

[0056] Em pH de água de lavagem, que é preferivelmente 6 ou mais, mais preferivelmente 9 ou mais;

[0057] Em pH da mistura da dessalinização, que é 6 ou mais, preferivelmente entre aproximadamente 6 a aproximadamente 9;

[0058] Em pH da água da lavagem ou sistema de dessalinização, que pode variar entre aproximadamente 6 a aproximadamente 11 devido a condições básicas ou alcalinas.

[0059] Pode-se notar que as condições básicas ou alcalinas podem ser atingidas por um ou mais dos componentes selecionados a partir do grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos

de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos.

[0060] Também pode-se notar que o tratamento do petróleo bruto ou água de lavagem para remoção do cálcio pode ser conduzido por qualquer outro método conhecido.

[0061] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o tratamento é conduzido como descrito nos exemplos a seguir uma referência na qual é aqui delineada com o propósito de descrever e reivindicar o método para remoção do cálcio do óleo bruto contendo naftenato de cálcio sob condições básicas ou alcalinas.

[0062] De acordo com uma das configurações prediletas da presente invenção, o tratamento para o propósito de descrição e reivindicação do método para remoção do cálcio do óleo bruto contendo naftenato de cálcio é conduzido pelo aquecimento da mistura reativa em aproximadamente 130°C.

[0063] A presente invenção é agora explicada com a ajuda dos estudos experimentais a seguir conduzidos pelo inventor, tendo sido incorporados pela explicação em sua melhor forma e sem pretender limitar seu escopo.

Exemplos da invenção:

[0064] Nos estudos experimentais a seguir, cada aditivo – ácido glioxílico (aditivo da presente invenção), ácido glicólico, ácido málico, anidrido maleico e ácido D-glucônico (aditivos da literatura anterior) foi individualmente carregado com naftenato de cálcio (naftenato Ca) solução em tolueno em autoclave de aço inoxidável e reativa em 130°C.

[0065] De acordo com uma das configurações, a solução de naftenato de cálcio foi preparada em tolueno acompanhada da adição de aditivo selecionado e água ultra pura [água desmineralizada (DM)] sem ajuste de pH (para o aditivo atual, e aditivos da literatura anterior – ácido glicólico, ácido málico) e com ajuste de pH (para o aditivo atual, e aditivos da literatura

anterior – ácido glicólico, ácido málico, anidrido maleico e ácido D-glucônico). As soluções individuais resultantes foram aquecidas a 130°C por 10, 20 e 30 minutos seguidos por resfriamento em temperatura ambiente. A solução individual resultante da reação foi despejada em um funil de separação e agitada. As duas camadas separadas foram formadas por uma camada superior sendo a camada hidro carbonácea e a camada inferior, a camada aquosa. A camada superior foi analisada quanto ao conteúdo de Ca utilizando o Plasma de Acoplamento Indutivo [ICP] e o exemplo seco da camada superior foi também analisada quanto ao seu valor ácido.

[0066] Como pelo método predileto dos estudos experimentais, cerca de 75 gramas de naftenato de cálcio em tolueno contendo uma quantidade de Ca de 2247 ppm na camada de hidrocarbono, e aproximadamente 75 gramas de água desmineralizada (DM) contendo uma quantidade de aditivo selecionado como na Tabela I, II, III e IV, onde a quantidade de aditivo selecionado é expressa em 100% de sua forma ativa resultante de reação por 10, 20 e 30 minutos.

[0067] No caso dos Experimento n^{os} 4-8 [Tabela II], 9-11 [Tabela III] e 12-14 [Tabela IV] o pH da solução do aditivo em água DM foi ajustado para pH 9 através da utilização de hidróxido de amônia.

[0068] Os resultados do experimento sem ajuste de pH estão na Tabela – I para 10 minutos de tratamento e para experimentos após o ajuste de pH para 9 estão na Tabela – II para tratamento de 10 minutos, na Tabela – III para tratamento de 20 minutos e Tabela IV para tratamento de 30 minutos.

[0069] Como a eficácia do presente aditivo na remoção do cálcio foi maior que 99%, experimentos adicionais para tratamento de 20 e 30 minutos foram realizados sem ajuste de pH.

Experimentos n^{os} 1, 2 e 3 sem ajuste de pH [Tabela I]:-

[0070] O pH da água utilizada para extração após a

adição do aditivo selecionado sem ajuste de pH, foi descoberto o que segue:

pH do Ácido Glioxílico foi descoberto em 2,17;

pH do Ácido Glicólico foi descoberto em 2,52; e

pH do Ácido Málico foi descoberto em 2,3.

Tabela – I

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|-------------------|--|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,62 | 213,40 | 9 | 99,6 |
| 2 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 165 | 465 | 79,3 |
| 3 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,5645 | 174 | 368 | 83,6 |

**Experimentos nºs 4, 5, 6, 7 e 8 após 10 minutos de
tratamento e ajuste de pH para pH 9 [Tabela – II]:-**

Tabela – II

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|-------------------|--|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---|
| 4 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,62 | 121,06 | 867 | 61,4 |
| 5 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 94,36 | 1481 | 34 |

| | | | | | |
|---|--|------------|--------|------|------|
| 6 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,564 5 | 101,93 | 1291 | 42,5 |
| 7 | Anidrido Maleico [literatura anterior] | 0,413 | 66,8 | 1691 | 24,7 |
| 8 | Ácido D-glucônico [literatura anterior] | 1,65 | 111,5 | 1315 | 41,5 |

Experimentos nºs 9, 10 e 11 após 20 minutos de tratamento e ajuste de pH para pH 9 [Tabela – III]:-

Tabela – III

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|----------------|--|---------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 9 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,62 | 137,42 | 644 | 71,3 |
| 10 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 96,43 | 1467 | 34,7 |
| 11 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,5645 | 105,19 | 1261 | 46,86 |

Experimentos nºs 12, 13 e 14 após 30 minutos de tratamento e ajuste de pH para pH 9 [Tabela – IV]:-

Tabela – IV

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|-------------------|---|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--|
| 12 | Ácido Gloxílico [Invenção atual] | 0,62 | 151,92 | 562 | 75 |
| 13 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 101,34 | 1429 | 36,5 |
| 14 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,5645 | 108,76 | 1219 | 45,7 |

[0071] Nas tabelas acima, pode-se observar e concluir que o conteúdo de cálcio na camada superior é, de maneira surpreendente e inesperada, muito mais baixo para a camada obtida após o tratamento com aditivo da presente invenção quando comparado às camadas superiores obtidas após o tratamento com os aditivos da literatura anterior.

[0072] O Valor Ácido da amostra seca obtida a partir da camada superior após o tratamento com aditivo da presente invenção é maior do que o obtido das amostras secas das camadas superiores após tratamento com aditivos da literatura anterior.

[0073] Os experimentos acima confirmam que o aditivo da presente invenção apresenta uma eficácia muito melhor em remover o cálcio do petróleo bruto (ou de suas misturas) contendo naftenato de cálcio em pH baixo de aproximadamente 2,17 somente após o tratamento de 10 minutos, mas também tem uma eficácia muito melhor em remover o cálcio do petróleo bruto (ou de suas misturas) contendo naftenato de cálcio mesmo em

pH alto de aproximadamente 9 após tratamento de aproximadamente 10, 20 e 30 minutos.

[0074] Portanto, a partir dos estudos experimentais acima, pode se concluir que o ácido glioxílico da presente invenção é melhor aditivo do que os aditivos da literatura anterior, como a eficiência em remover o cálcio do ácido glioxílico, de maneira surpreendente e inesperada,

- mesmo em pH baixo, somente após 10 minutos de tratamento, é maior de 99% se comparado aos 79,3% e 83,6% para o ácido glicólico e málico respectivamente [veja Tabela – I];

- mesmo em pH alto de aproximadamente 9 e sob condições alcalinas, após 10 minutos de tratamento, é maior que 60% se comparados aos 34%, 42,5%, 24,7% e 41,5% para o ácido glicólico, ácido málico, anidrido maleico e ácido D-glucônico respectivamente [veja Tabela – II];

- mesmo em pH alto de aproximadamente 9 e sob condições alcalinas, após 20 minutos de tratamento, é maior que 70% se comparados aos 34,7% e 46,86% para ácido glicólico e málico respectivamente [veja tabela – III]; e

- mesmo em pH alto de aproximadamente 9 e sob condições alcalinas, após 30 minutos de tratamento, é de aproximadamente 75% se comparados aos 36,5% e 45,7% para ácido glicólico e málico respectivamente [veja Tabela – IV].

Experimentos nºs 15, 16 e 17 após 10 minutos de tratamento e ajuste de pH para 10,4 [Tabela – V]:-

[0075] Em outro grupo de experimentos [Exemplos 15, 16 e 17 – veja tabela V], 650 ml de petróleo bruto contendo naftenato de cálcio (com conteúdo de cálcio de aproximadamente 400 ppm) foi testado após mistura em 73 ml de água de lavagem contendo 100 ppm de amônia e pH de 10,4. A proporção do petróleo bruto em relação à água foi mantida em

aproximadamente 90 a 10. A mistura foi levada em um liquidificador em alta velocidade por 30 segundos. A mistura foi despejada em tubos EDDA (aparato para desidratação na dessalinização eletroestática, fornecida pela Inter AV, EUA) para a marca de aproximadamente 100 ml, e um agente de remoção de cálcio – ácido glicólico e ácido málico (aditivos da literatura anterior), ácido glioxílico (aditivo da presente invenção), demulsificador (aproximadamente 30 ppm) foram acrescentados individualmente em um tubo. Com cada teste, um teste simulado sem o agente de remoção do cálcio, foi conduzido para questões de comparação. Os tubos com respectivo agente de remoção de cálcio foram colocados no bloco de aquecimento do EDDA em temperatura de 130°C para o teste desejado. Os tubos foram então cobertos com eletrodos e colocados no bloco de aquecimento por aproximadamente dez minutos. Os tubos foram agitados por 2 minutos e foram colocados em baixo no bloco de aquecimento para reaquecer por dez minutos. A cobertura de eletrodo foi então colocada sobre os tubos e trancados em um local. A voltagem de 3000 volts foi aplicada por oito minutos. Ao final de oito minutos, os tubos foram retirados para a mensuração da quantidade de água, que é a porcentagem de água liberada. O conteúdo de cálcio da fase bruta foi mensurado após 10 minutos utilizando o plasma acoplado indutivo (ICP) em cada tubo e os resultados estão na Tabela V.

Tabela V

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Ca na camada superior (ppm) |
|----------------|---|---------------------|-----------------------------|
| 15 | Ácido glioxílico [Presente Invenção] | 0,115 | 5 |
| 16 | Ácido glicólico [literatura anterior] | 0,119 | 51 |
| 17 | Ácido málico [literatura anterior] | 0,105 | 45 |

[0076] O conteúdo da fase bruta do teste simulado foi de 274 ppm.

[0077] Deste modo, a partir da Tabela V, pode-se concluir que o ácido glicoxílico da presente invenção é um aditivo muito melhor do que os aditivos da literatura anterior para a remoção de cálcio mesmo em pH alto de aproximadamente 10,4 e sob condições alcalinas, como pode ser visto no conteúdo de cálcio da camada superior, que de forma surpreendente e inesperada, baixa em 5 ppm comparada aos 51 ppm e 45 ppm para ácido glicólico e ácido málico respectivamente. Portanto, isto também pode ser concluído na Tabela V que o ácido Glicoxílico remove o cálcio da fase bruta em uma proporção muito mais rápida e eficaz do que os aditivos na literatura anterior em pH alto e sob condições alcalinas.

[0078] Na realização do presente aditivo, o intervalo de 10 minutos foi muito melhor / superior aos aditivos da literatura anterior, não foram necessários experimentos adicionais para intervalos maiores, e então, não foram conduzidos.

[0079] Em outro grupo de experimentos n^{os} 18-20, 21-23 e 24-26, o pH da solução de aditivo em água DM foi ajustado para pH 6 utilizando hidróxido de amônia, que pode ser também comparada às descobertas sem ajuste de pH.

[0080] Os resultados para os experimentos após o ajuste de pH para 6 estão na Tabela – VI para o tratamento de 10 minutos, na Tabela – VII para o tratamento de 20 minutos e Tabela – VIII para o tratamento de 30 minutos.

Experimentos n^{os} 18 a 20 após tratamento de 10 minutos e ajuste de pH para pH 6 [Tabela – VI]:-

Tabela – VI

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|----------------|--|---------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 18 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,62 | 137,42 | 720 | 67,9 |
| 19 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 96,5 | 1213 | 46 |
| 20 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,5645 | 109,0 | 1255 | 44,1 |

Experimentos nºs 21 a 23 após tratamento de 20 minutos e ajuste de pH para pH 6 [Tabela – VII]:-

Tabela – VII

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|----------------|--|---------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 21 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,62 | 158,1 | 490 | 78,2 |
| 22 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 98,0 | 1202 | 46,5 |
| 23 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,5645 | 111,0 | 1205 | 46,4 |

Experimentos nºs 24 a 26 após tratamento de 30 minutos e ajuste de pH para pH 6 [Tabela – VIII]:-

Tabela – VIII

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Valor Ácido (mgKOH/g) | Ca na camada Superior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|----------------|--|---------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 24 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,62 | 174 | 427 | 81,0 |
| 25 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,64 | 105,5 | 1195 | 46,8 |
| 26 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,5645 | 113,2 | 1170 | 47,9 |

[0081] Portanto, a partir dos estudos experimentais acima também pode ser concluído que o ácido glioxílico da presente invenção é um aditivo muito melhor do que os aditivos da literatura anterior, como a eficácia na remoção de cálcio do ácido glioxílico, de maneira surpreendente e inesperada,

- mesmo em pH 6 e sob condições alcalinas, após tratamento de 10 minutos, é de aproximadamente 67,9% se comparado aos 46% e 44,1% para o ácido glicólico e ácido málico respectivamente [veja tabela – VI];

- mesmo em pH 6 e sob condições alcalinas, após tratamento de 20 minutos, é de aproximadamente 78,2% se comparado aos 46,5% e 46,4% para o ácido glicólico e ácido málico respectivamente [veja tabela – VII]; e

- mesmo em pH 6 e sob condições alcalinas, após tratamento de 30 minutos, é de aproximadamente 81% se comparado aos 46,8% e 47,9% para o ácido glicólico e ácido málico respectivamente [veja tabela – VIII].

Experimentos nºs 27 a 29 após 10 minutos de tratamento e ajuste de pH para 6 com óleo bruto [Tabela –IX]:-

[0082] Em outro grupo de experimentos, o petróleo bruto contendo naftenato de cálcio dissolvido em peso igual de tolueno para ter concentração de Ca de aproximadamente 24 ppm foi tratado com solução aquosa de aditivos (1:1) por aquecimento de aproximadamente 130°C em autoclave Parr sob pressão autógena por 10 minutos e separado em camadas orgânica e aquosa em funil de separação. A camada aquosa inferior foi analisada quanto ao conteúdo de cálcio por cromatografia por Íon e os resultados estão na Tabela IX.

Tabela – IX:

| Experimento nº | Aditivo | Peso do aditivo (g) | Ca na camada Inferior (ppm) | % de eficiência para remoção do Ca |
|----------------|---|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 27 | Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 0,00665 | 16,05 | 66,9 |
| 28 | Ácido Glicólico [literatura anterior] | 0,00684 | 12,4 | 51,6 |
| 29 | Ácido Málico [literatura anterior] | 0,00600 | 11,2 | 46,7 |

[0083] A partir da Tabela IX, pode ser concluído que o ácido glioxílico da presente invenção é um aditivo melhor do que os aditivos da literatura anterior, porque a eficiência na remoção do cálcio do petróleo bruto, de maneira surpreendente e inesperada, é melhor do que os aditivos da literatura anterior. Pode-se notar que em apenas 10 minutos de tratamento, a eficiência do ácido glioxílico em remover o cálcio é de aproximadamente 66,9% se comparados aos 51,6% e 46,7% para o ácido glicólico e ácido málico respectivamente [veja Tabela – IX].

[0084] Quando os resultados experimentais da tabela I, II,

III e IV são compilados em uma Tabela, pode-se observar que sob condições básicas ou alcalinas e em pH alto de aproximadamente 9, a eficácia em remover o Ca é reduzida para todos os aditivos, contudo, a redução na eficácia do ácido glioxílico é muito menor do que os aditivos da literatura anterior. Ademais, com o aumento do tempo de tratamento, a eficácia somente para o ácido glioxílico aumenta em aproximadamente 75% em 30 minutos de tratamento confirmando que o ácido glioxílico é capaz de superar os problemas da literatura anterior descritos acima. O mecanismo para tal comportamento surpreendente e inesperado não é sabido neste momento, contudo, pode-se concluir que o ácido glioxílico é muito melhor que os aditivos da literatura anterior [veja Tabela X].

Tabela X

Resultados Experimentais em pH 9

| | % de Eficiência na remoção de Ca sem ajuste de pH | % de Eficiência na remoção de Ca após ajuste de pH para 9 pelo hidróxido de amônia | | |
|--|---|--|-------------|-------------|
| Aditivo | | Após 10 min | Após 20 min | Após 30 min |
| Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 99,6 | 61,4 | 71,3 | 75 |
| Ácido Glicólico [literatura anterior] | 79,3 | 34 | 34,2 | 36,5 |
| Ácido Málico [literatura anterior] | 83,6 | 42,5 | 46,86 | 45,7 |

[0085] Quando os resultados experimentais das tabelas I, VI, VII e VII são compilados em uma Tabela, pode-se observar que sob condições básicas ou alcalinas e em pH baixo de aproximadamente 6, a eficácia em remover Ca é reduzida para todos os aditivos, contudo, a redução na eficiência do ácido glioxílico é muito menor do que os aditivos anteriores.

Ademais, com o aumento do tempo de tratamento, a eficiência somente do ácido glioxílico aumenta em aproximadamente em 81% em 30 minutos de tratamento confirmando que o ácido glioxílico é capaz de superar os problemas da literatura anterior mencionados acima. O mecanismo para tal comportamento surpreendente e inesperado não é sabido neste momento, contudo, pode-se concluir que o ácido glioxílico é muito melhor que os aditivos da literatura anterior [veja Tabela XI].

Tabela XI

Resultados experimentais em pH 6

| | % de Eficiência na remoção de Ca sem ajuste de pH | % de Eficiência na remoção de Ca após ajuste de pH para 6 pelo hidróxido de amônia | | |
|--|---|--|-------------|-------------|
| Aditivo | | Após 10 min | Após 20 min | Após 30 min |
| Ácido Glioxílico [Invenção atual] | 99,6 | 67,9 | 78,2 | 81 |
| Ácido Glicólico [literatura anterior] | 79,3 | 46 | 46,5 | 46,8 |
| Ácido Málico [literatura anterior] | 83,6 | 44,1 | 46,4 | 47,9 |

[0086] Os estudos experimentais acima indicam claramente que sob condições básicas ou alcalinas, a eficácia da remoção do cálcio pelo ácido glioxílico é muito superior do que os aditivos da literatura anterior.

[0087] Em conformidade, pode ser concluído que o ácido glioxílico é, de maneira surpreendente e inesperada, útil na remoção do cálcio existente no petróleo bruto ou em suas misturas contendo naftenato de cálcio

mesmo na presença de amônia ou outros compostos alcalinos ou básicos em um pH variando de aproximadamente 5 para aproximadamente 11, preferencialmente entre aproximadamente 6 à 11, mais preferencialmente de aproximadamente 7 a 11 e ainda mais preferencialmente de 9 à 11 com redução e economia, e contudo, a presente invenção fornece uma solução para problemas industriais esperados na mistura do processamento dos petróleos brutos ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio sob condições alcalinas ou básicas.

[0088] Pode-se notar que o termo “aproximadamente” aparece antes do valor ou variação do valor não com a intenção de estender o escopo do valor correspondente ou limite do valor, mas para incluir, sem o escopo da presente invenção, o nível permitido de erro experimental no campo da invenção.

[0089] Pode-se notar que a presente invenção foi descrita sem a ajuda de experimentos anteriores que têm sido realizados em escala laboratorial. É óbvio para pessoas habilitadas na arte de alterar a presente invenção aplicá-lo em escala industrial sem desviá-lo do seu escopo e tal aplicação da presente invenção está incluída em seu escopo.

REVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA REMOÇÃO DE CÁLCIO EM PETRÓLEOS BRUTOS CONTENDO NAFTENATO DE CÁLCIO, caracterizado pelo fato de remover o cálcio do petróleo bruto ou de suas misturas contendo naftenato de cálcio, e não contendo enxofre ou com conteúdos sulfurosos menor que 0,2% em peso do petróleo bruto ou de suas misturas, e

onde o aditivo acrescentado ao petróleo bruto ou sua mistura ou água de lavagem para dessalinização é o ácido glioxílico, e

onde o petróleo bruto ou sua mistura ou água de lavagem para dessalinização tem:

i. um pH variando de 5 a 11;

ii. condições básicas ou alcalinas; e

iii. onde as condições básicas ou alcalinas do petróleo bruto ou sua mistura ou água de lavagem são devidas a presença de um ou mais compostos selecionados a partir de um grupo compreendido entre hidróxido de amônia, amônia, compostos de nitrogênio, compostos básicos e alcalinos.

2. MÉTODO, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo fato de variar o pH de 6 a 11.

3. MÉTODO, conforme as reivindicações 1 ou 2 caracterizado pelo fato de variar o pH de 7 a 11.

4. MÉTODO, conforme as reivindicações 1 ou 2 caracterizado pelo fato de variar o pH de 9 a 11.

5. MÉTODO, conforme qualquer uma das reivindicações precedentes 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de ser o ácido glioxílico identificável pelo cas nº 298-12-4.

6. MÉTODO, conforme qualquer uma das reivindicações precedentes 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de ser o ácido glioxílico retirado de uma quantidade variando na proporção de 1:1 a 1:3 do cálcio para o ácido glioxílico.

7. MÉTODO, conforme qualquer uma das reivindicações

precedentes 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de ser o ácido glioxílico retirado de uma quantidade variando de 1 para 2000 ppm no petróleo bruto ou água de lavagem para dessalinização.