

25 MAY. 1961

265219



P.- 20.811

A 53967

Case U.S. 12.510 MB (AMS)

265219

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 25 de Febrero de 1.961, con el nº 265.219

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION PARA ELIMINAR DEL AGUA OXIGENO DISUELTO"

Este invento se refiere a la eliminación del oxígeno disuelto en el agua, en especial, del agua desionizada y hace especial referencia a dicha eliminación por medio de resinas permutadoras de iones.

5 El invento se refiere al empleo de la forma ditio-nito de la resina de amonio cuaternario permutadora de aniones, bien como tal o con la adición de una pequeña cantidad de cobalto que actua como catalizador para impedir la conta-



minación del lecho de permutación de iones.

Según el presente invento, se proporciona un procedimiento para eliminar el oxígeno disuelto en el agua, que comprende la puesta en contacto del agua con una resina de amonio cuaternario permutadora de aniones que tenga algunos grupos funcionales en forma ditionito.

Las propiedades corrosivas del oxígeno disuelto en el agua sobre las superficies metálicas son conocidas de antiguo en la industria. La amplia experiencia industrial ha reconocido que la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la concentración del oxígeno disuelto en el agua y que esta velocidad aumenta a medida que se eleva la temperatura. Las instalaciones de energía atómica que se han convertido en una realidad en estos últimos años se han encontrado también con este problema y comprobado su dependencia.

Hasta el presente, la industria se ha enfrentado con este problema, bien tratando el agua con un agente químico reductor o por desaireación térmica o por una combinación de ambos. Cuando los sólidos disueltos en el agua no son de importancia primordial, tal como en las calderas de baja presión, se ha utilizado en la práctica el agente químico reductor, pero cuando son importantes, como es el caso en las calderas de alta presión, el agua de alimentación de la caldera es sometida previamente a una desaireación térmica y tratada después con un agente reductor, ya que el agua calentada a 100° C. sigue conteniendo 0,4 partes por millón de oxígeno, aproximadamente.

Los métodos anteriores que quedan descritos, producen agua bastante aceptable para muchas aplicaciones, pero hay un cierto número de casos en los que no son aceptables, siendo los reactores atómicos un ejemplo notable. Estos reactores de-

265219



25 MAR

ben contar con agua de la mejor calidad posible y no pueden to-
lerar los iones que, obligatoriamente son introducidos por un
tratamiento químico. Hasta ahora, no se había encontrado solu-
ción hacedera para eliminar el oxígeno disuelto en el agua emplea-
5 da en los serpentines de refrigeración de los reactores atómicos.
Como el agua que circula por esos serpentines de refrigeración
está siendo desionizada continuamente por lechos de resinas per-
mutadoras de iones, resulta conveniente eliminar el oxígeno me-
diante una permutación de iones si se dispone de un medio hacede-
10 ro para tal eliminación.

En la práctica anterior, se ha conocido de hecho el uso
de la permutación de iones para eliminar el oxígeno del agua.
Calmon y Kressman, en su libro Ion Exchangers in Organic and
Biochemistry (Interscience Publishers Inc., New York, 1957)
15 en la página 31, exponen el empleo de iones de cobre o de plata
sobre una resina permutadora de aniones, débilmente básica, que
es reducida después a una forma metálica fácilmente oxidable
con hidrosulfito sódico alcalino. La solicitante ha encontrado
ahora que un agente eliminador de oxígeno mucho más eficaz, es
20 la forma ditionito de las resinas de amonio cuaternario fuerte-
mente básicas permutadoras de iones. En el ejemplo 1, se estable-
ce una comparación entre un lecho de resina ditionito y otro sul-
fitado en lo que se refiere a sus respectivas eficacias como eli-
minadores de oxígeno.

25 Aunque la superioridad del lecho de resina ditionito so-
bre el lecho de resina sulfitica para la eliminación del oxígeno
no ha quedado así demostrada, en algunos casos no es enteramente
práctico el empleo del lecho de ditionito como tal, debido a la
formación de un precipitado, de azufre al parecer, durante la
30 reacción, y que contamina el lecho. Esta contaminación ha sido



evitada empleando un catalizador de cobalto durante la reacción que permite que la oxidación del ditionito tenga lugar suavemente sin ninguna de esas interferencias.

5 Existen varias maneras para poder introducir el ion cobalto en el componente aniónico de la resina. Una de las maneras, es añadir directamente el cobalto a la resina de la columna, empleando cualquier solución adecuada de cobalto, o añadiendo un material sólido, tal como el cloruro cobalto -
10 so hexahidratado en la parte superior del lecho permutador de iones. Las adiciones de cobalto, que en realidad son lo mismo que la regeneración de las resinas con los compuestos de cobalto, podrían ser hechas en una operación en columna o en lotes.

15 El método recomendado para la introducción del cobalto en la resina permutadora de aniones fuertemente básica, exige el uso de permutadores de cationes como "portadores de cobalto", pudiendo ser empleadas resinas sulfónicas tales como la Amberlite IR-120 y resinas carboxílicas tales como la Amberlite IRC-50, cada una de las cuales ha sido regenerada
20 con una solución cobaltosa. En tales casos, el ditionito es empleado para regenerar el lecho de resina permutador de aniones, de preferencia en proporción de 0,5 meq. (miliequivalentes) de ditionito por meq. de concentración de anión. La resina fué lavada después para eliminar el exceso de agente reductor.
25 En el Ejemplo 2 y Cuadro I, se incluyen algunos datos experimentales reales que indican la eficacia de este método.

En lo que se refiere al cobalto empleado de acuerdo con el invento, la solicitante ha encontrado preferible emplear o bien hidrato de cobalto o bien cobalto-hexamina aunque pueden ser satisfactorios otros compuestos cobaltosos con
30



265219

tal de que sean adecuadamente introducidos en la forma ditionito de la resina de amonio cuaternario permutadora de aniones. En el Ejemplo 3 y Cuadro II, se hace una comparación de los dos sistemas recomendados del cobalto como catalizador.

Ejemplo 1.

Fueron montadas dos columnas, teniendo cada una de ellas 200 ml. de una resina de amonio cuaternario permutadora de aniones en la forma OH^- . La resina empleada fué del tipo estireno-divinilbenceno denominada Amberlite IRA-400, fabricada por la Rohm & Haas Company, de Filadelfia, Pennsylvania, (EE.UU.). (Todas las resinas Amberlite permutadoras de iones mencionadas en el resto de esta Memoria, son productos de la misma Compañía). La resina de una de las columnas fué regenerada con ditionito sódico y la de la otra con sulfito sódico. En ambos casos, el nivel de regeneración fué de 0,5 miliequivalentes (meq) de regenerante por 1,0 meq de capacidad de permutación de anión. Ambas columnas fueron privadas del agente reductor residual antes del agotamiento, por lavado con agua desionizada de un pH de 9,3 y con un contenido en oxígeno disuelto de 7,8 partes por millón. El derrame de la columna de ditionito solo contenía 0,1 partes por millón de oxígeno disuelto. En comparación, la columna regenerada con sulfito sódico dió un derrame que varió desde 1 parte por millón para 25 volúmenes de lecho hasta 2,5 partes por millón para 150 volúmenes de lecho, probando así claramente que el sulfito de sodio no era un regenerante eficaz para la eliminación del oxígeno.

Ejemplo 2

Dos columnas fueron llenadas con 200 ml. de Amberlite



265219

IRA-400 (OH⁻) cada una, conteniendo una de ellas una capa superior del 2 % en volúmen de Amberlite IR-120 (Co⁺⁺) y conteniendo la otra una capa superior del 5 % en volumen de Amberlite IR-120 (Co⁺⁺). Fué empleado el ditionito sódico para regenerar el lecho en proporción de 0,5 meq. de ditionito por meq. de nivel de capacidad de aniones. Ambas columnas fueron lavadas para eliminar el exceso de agente reductor y agotadas con agua de pH 9,0.

CUADRO I.

10 Resina: 200 ml. de Amberlite IRA-400 (OH⁻)
 Catalizador: varios porcentajes de Amberlite IR-120 (Co⁺⁺) y Amberlite IRC-50 (Co⁺⁺).
 Regenerante: ditionito sódico.
 Nivel de regenerante: 0,5 meq/meq capacidad aniónica de la resina.
 15 Velocidad de agotamiento: 324 litros/m³/minuto
 Líquido de entrada: pH 9,0, 7,8 partes por millón de oxígeno disuelto.

20	<u>Catalizador</u>	<u>Resistencia en ohmios Ω</u>	<u>Derrame (partes por millón)</u>	<u>Capacidad de eliminación (g.O₂/28 lts. de resina)</u>
	2% IR-120 (Co ⁺⁺)	> 1.000.000	0,06-0,08	99
	5% IR-120 (Co ⁺⁺)	> 1.000.000	0,08-0,18	99
	2% IRC-50 (Co ⁺⁺)	> 1.000.000	0,08	55
	5% IRC-50 (Co ⁺⁺)	> 1.000.000	0,08-0,10	110

25 La solicitante ha encontrado que el sistema ditionito-cobalto descrito anteriormente, sirve para casi cualquier nivel de regeneración aniónica si bien, un 5 %, aproximadamente, es normalmente un límite inferior deseable, dependiendo la cantidad total de la concentración efectiva del oxígeno en el
 30 agua. Sin embargo, para obtener la eficacia máxima, es decir,



265219 25

el funcionamiento más largo con un mínimo de pérdida, debe recomendarse un lecho que haya sido regenerado con ditionito en cuantía del 50-60%, estando los grupos restantes en la forma hidróxido. Los lechos de permutación de iones pueden ser utilizados un cierto número de veces, una vez regenerados adecuadamente con el ditionito. En algunos casos, puede ser conveniente emplear un tratamiento preliminar con hidróxido sódico y seguir después con la regeneración con el ditionito.

Ejemplo 3

Doscientos ml. de Amberlite IRA-400 (OH⁻) fueron colocados en cada una de las partes superiores de dos columnas. Cada columna fué regenerada con 0,8 meq de ditionito sódico por meq de capacidad aniónica y lavada después para eliminar el exceso de agente reductor. Después del lavado, el volumen de la resina era de 180 ml. A la parte alta de una de las columnas se añadieron 18 ml. de Amberlite IRC-50 [Co(NH₃)₆⁺⁺] y a la otra se adicionó la misma cantidad de Amberlite IR-120 (Co⁺⁺). Ambos lechos aniónicos fueron mezclados para distribuir uniformemente la resina catiónica añadida. Para agotar ambas columnas, se hizo uso de agua con un pH de 9,3 y una cantidad de oxígeno disuelto de 8,3 partes por millón. Los resultados de los análisis del líquido efluente de estas columnas están indicados en el Cuadro II.

CUADRO II

Resina: 200 ml. de Amberlite IRA-400 (OH ⁻)	200 ml. de Amberlite IRA-400 (OH ⁻)
Catalizador: 18 ml. de Amberlite IRC-50 [Co(NH ₃) ₆ ⁺⁺]	18 ml. de Amberlite IR-120 (Co ⁺⁺)
Regenerante: ditionito sódico	ditionito sódico.



CUADRO II (sigue)

265219

Nivel de regeneración: 0,8 meq/meq cap. aniónica. 0,8 meq/meq cap. aniónica

Velocidad de agotamiento: 324 litros/m³/min. 324 litros/m³/min.

Líquido de entrada: agua con pH 9,3 con 8,3 partes por millón de oxígeno disuelto. agua con pH 9,3 con 8,3 partes por millón de oxígeno disuelto

19 volúmenes de lecho

25 volúmenes de lecho

	Oxígeno, partes por millón	pH	Resistencia en ohm/cm	Oxígeno partes por millón	pH	Resistencia en ohm/cm
10	0,1	6,7	4.000.000	0,2	6,1	4.800.000
	<u>46 volúmenes de lecho</u>			<u>39 volúmenes de lecho</u>		
	0,06	5,7	5.200.000	0,1	5,9	1.000.000
	<u>315 volúmenes de lecho</u>			<u>315 volúmenes de lecho</u>		
15	0,06	5,0	7.400.000	0,08	5,1	6.100.000
	<u>530 volúmenes de lecho</u>			<u>595 volúmenes de lecho</u>		
	0,06	5,2	210.000	0,10	5,1	260.000

Si estuviera presente cualquiera de los acostumbrados electrólitos característicos en el agua de baja calidad (por ejemplo, sulfatos o cloruros), es asunto sencillo eliminarlos antes o después de los tratamientos descritos empleando un lecho mixto de resinas desionizantes permutadoras de iones, del modo usual como se expone en las Patentes de los Estados Unidos 2.578.937 y 2.692.244. De hecho, si así se desea, la resina de amonio cuaternario conteniendo ditionito, con o sin el catalizador de cobalto, hasta puede ser mezclada con las resinas permutadoras de aniones y cationes que constituyen normalmente, los lechos mixtos desionizadores convencionales de los permutadores de iones.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los

265219



Estados Unidos de América el 3 de Marzo de 1.960, bajo el número 12.510, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Un procedimiento para preparar una composición para eliminar del agua oxígeno disuelto, caracterizado por una resina de cambio aniónico de amonio cuaternario que tiene algunos grupos funcionales en la forma ditionito.

15 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la resina contiene cobalto además de sus grupos funcionales de ditionito.

3º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado por incluir también en la forma de cobalto de una resina de cambio catiónico.

20 4º.- Un procedimiento de eliminar oxígeno disuelto del agua, caracterizado por poner el agua en contacto con una composición según cualquiera de los puntos anteriores.

5º.- Un procedimiento para preparar una composición para eliminar del agua oxígeno disuelto.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

30



265219

25

Esta Memoria consta de nueve hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

25 MAY. 1961

P.A.
Alfonso de Elizalde
Por Poder

MM. 