

339199



MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
JOH. A. BENCKISER GmbH., Chemische Fabrik
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LUDWIGSHAFEN/RHEIN, Frankenthaler Str. 3
(Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA IM
PEDIR LAS SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES
EN SISTEMAS ACUOSOS".

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para impedir las sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosos.

- El agua más comercial contiene cationes de metal alcalino-térreo, tales como calcio, bario, magnesio, etc., y varios aniones tales como bicarbonato, carbonato, sulfato, oxalato, fosfato, silicato, fluoruro, etc., Cuando se hallan presentes combinaciones de estos aniones y cationes en concentraciones cuya solubilidad sobrepasa la de sus productos reaccionales, se forman precipitados hasta que las concentraciones de solubilidad de estos productos no son ya sobrepasadas. Por ejemplo, cuando las concentraciones de ión cálcico e ión carbónico sobrepasan la solubilidad del producto
- 5.
 - 10.



reaccional de carbonato cálcico, se forma una fase sólida de carbonato cálcico.

- Las concentraciones de solubilidad en los productos son sobrepasadas por diversas razones, tales como la evaporación de la fase acuosa, cambio en el valor pH, presión o temperatura y la introducción de iones adicionales que forman compuestos insolubles con los iones ya presentes en la solución.
- 5.

- Quando precipitan estos productos reaccionales en la superficie del sistema de conducción de agua, forman sedimento. El sedimento impide la transferencia efectiva de calor, interfiere la corriente de fluido, facilita los procesos corrosivos y alberga bacterias. Este sedimento constituye un problema costoso en muchos sistemas para agua industriales, dando lugar a demoras y ceses de trabajo para proceder a la limpieza y extracción.
- 10.

- Puede impedirse que precipiten los compuestos formadores de sedimento ~~inactivando~~ sus cationes con agentes queladores o separadores, de tal modo que la solubilidad de sus productos reaccionales no es sobrepasada. Por lo general, esto requiere muchas veces tanto agente quelador o separador como catión y estas cantidades no siempre son deseables o económicas.
- 15.
- 20.

- Hace más de veinticinco años se descubrió que ciertos polifosfatos inorgánicos impiden tal precipitación cuando se añaden en cantidades mucho menores que las concentraciones necesarias para separar o quelar. Véanse por ejemplo, Hatch and Rice, "Industrial Engineering Chemistry", Vol. 31 pág. 51 a 53; Reitemeier and Buehrer, "Journal of Physical Chemistry", vol 44, núm.5 pág. 535 a 536 (Mayo 1.940); Fink and Richardson (Patente U.S.A. 2.358.222; y Hatch, Patente U.S.A. 2.539.305. Cuando se halla presente un
- 25.



- inhibidor de precipitación en un sistema potencialmente formador de sedimento en una concentración marcadamente inferior que la requerida para separar el catión formador de sedimento, se dice que está presente en cantidades "umbral". Generalmente, la separación tiene lugar a una razón de peso de compuesto activo umbral a componente catión formador de sedimento aproximadamente superior de diez a uno, y la inhibición del umbral generalmente tiene lugar a una razón de peso de compuesto activo de umbral a componente catión formador de sedimento menor de 0,5 a 1,0 aproximadamente.
- 5.
10. En los casos en que el compuesto formador de sedimento es un producto de metal alcalino-térreo, he comprobado que las composiciones activas de umbral de mi invento impiden su precipitación a partir de la solución cuando se añaden a ésta en cantidades umbral de hasta 100 partes en peso aproximadamente por un millón de partes de agua (aunque yo prefiero hasta aproximadamente 25 ppm para fines más comerciales).
- 15.

- Los límites de concentración "umbral" pueden demostrarse de la siguiente manera. Cuando se añade una solución característica formadora de sedimento que contiene el catión de un compuesto relativamente insoluble a una solución que contiene el anión del compuesto relativamente insoluble y una cantidad muy pequeña de un inhibidor activo de umbral, el compuesto relativamente insoluble no precipita aun cuando haya sido sobrepasada su concentración normal de equilibrio. Si se añade más cantidad de la composición activa de umbral, se alcanza una concentración en la cual se produce una turbidez o un precipitado de composición incierta. A medida que se añade más cantidad de composición activa de umbral, la solución se hace de nuevo clara. Esto es debido al hecho de que las composiciones activas de umbral en altas concentraciones
- 20.
- 25.



actúan también como agentes separadores. Así, existe una zona intermedia entre las altas concentraciones en las cuales las composiciones activas de umbral separan los cationes de los compuestos relativamente insolubles y las bajas concentraciones en las cuales actúan como inhibidores de umbral. Por consiguiente, podrían también definirse las concentraciones "umbral" como todas las concentraciones de composiciones activas de umbral inferiores a la concentración en la cual se forma esta zona turbida o precipitado.

Los polifosfatos son por la general inhibidores de umbral efectivos para muchos compuestos formadores de sedimento a temperaturas inferiores a 100°F. Pero después de periodos prolongados a temperaturas más elevadas, pierden algo de su efectividad. Además en una solución de ácido, revierten a compuestos inefectivos o menos efectivos.

He descubierto que ciertas combinaciones de polifosfatos solubles en agua y fosfonatos de metileno actúan en los límites de umbral mucho mejor que cabría esperar de la actuación de cualquier clase de compuestos solo.

Por polifosfatos quiero dar a entender fosfatos vidriosos y cristalinos solubles en agua que poseen proporciones de óxido de metal alcalino y/o metal alcalino-térreo respecto a P_2O_5 de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1. Por fosfonatos de metileno pretendo incluir en general cualquier compuesto que contenga como grupo activo el grupo ácido fosfónico de metileno y/o una sal correspondiente. Incluidos en los fosfonatos de metileno se encuentran los fosfonatos de amino metileno, específicamente ácido fosfónico de amino tris metileno y sus sales solubles en agua, ácido fosfónico de etileno diamino tetra metileno y sus sales solubles en agua y ácido fosfónico de hexametileno diamino tetra metileno



y sus sales solubles en agua. Los fosfonatos de metileno preferidos son los de la serie $R'N(R)_2$ donde R es $CH_2-\overset{O}{\underset{||}{P}}-(OM)_2$ y R' es R o $(CH_2)_nN(R)_2$, n es un número entero de dos a seis y M es hidrógeno o un catión que forma una sal soluble de fosfonato de metilano.

5.

Las combinaciones preferidas de polifosfatos y fosfonatos de metileno se encuentran en los límites de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 en peso. La proporción preferida de polifosfato a metileno fosfonatos de amino es aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1.

10.

He llevado a cabo numerosos experimentos a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas para demostrar la efectividad de las diferentes concentraciones y tales combinaciones de polifosfatos y metileno fosfonatos y sales correspondientes en impedir la precipitación de diversas sales formadoras de sedimentos.

15.

En estos experimentos, he mezclado soluciones de dos sales solubles en presencia de la composición inhibidora hasta formar una solución que contenía una sal relativamente insoluble a varias veces su concentración de equilibrio. Como muestra de referencia, cada experimento fué también conducido en ausencia de un inhibidor de precipitación.

20.

Titrande una pequeña cantidad de la solución y determinando con ello la concentración de uno de sus componentes solubles, fué calculada la cantidad de precipitado formada en una solución de pruebas particular en un tiempo particular. Utilicé la titración bien conocida Schwarzenbach y determiné la concentración del catión de metal alcalino-térreo. Al final del experimento, la concentración de catión soluble en cada solución de referencia, determinada por titracion, se consideró que era de 0%

25.

339199



de inhibición. Si no se formaba precipitado en una solución de prueba inhibida y por consiguiente contenía todo su contenido original de cationes, se consideraba que era 100% inhibida. Los resultados de la titración intermedios a los valores de inhibición 0% y 100% fueron directamente relacionados con estos extremos y convertidos a inhibición por ciento.

5. Por ejemplo, en el caso de la sal formadora de sedimentos, carbonato cálcico (CaCO_3), añadí con agitación 5 ml de 0,1 M CaCl_2 a una solución que contenía 490 ml de agua destilada y 5 ml de 0,1M Na_2CO_3 . En el experimento de referencia, no se hallaba presente ningún inhibidor en la solución de prueba.

10. En otros experimentos, se hallaban presentes varias cantidades de un inhibidor de sedimentos antes de añadir el cloruro cálcico.

15. Al final del periodo de conservación, la solución de referencia contenía calcio soluble y calcio precipitado como carbonato cálcico. La titración del calcio soluble en la solución de referencia por el método familiar de Schwarzenbach indicó la concentración de carbonato cálcico en solución. Esta concentración de carbonato cálcico fué la concentración de equilibrio en las condiciones de la prueba (valor pH., temperatura, fuerza iónica, etc.).

20. Cuando se hallaban presentes unas cuantas partes por millón de mi inhibidor de sedimento en la prueba descrita anteriormente, más ión cálcico (y por consiguiente más ión de carbonato) permanecía en solución y menos carbonato cálcico precipitaba al final de la prueba de conservación. Esta mayor concentración fué confirmada por la titración de calcio en las soluciones y relacionada con la concentración de equilibrio de la solución de referencia no tratada. En las tablas, "No. Veces Concentración Equilibrio" representa la magnitud relativa de la concentración

25.

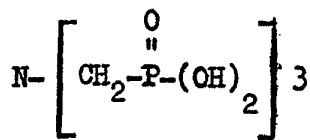


339 199

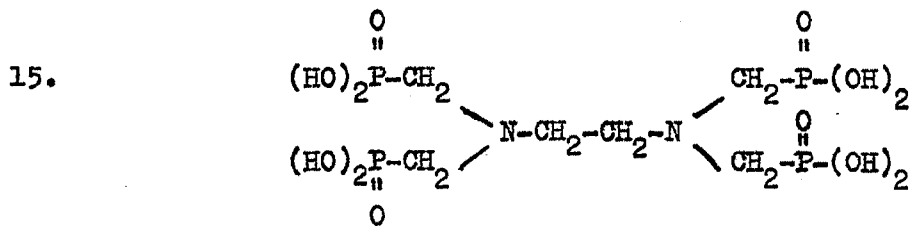
12 ABB

de sal soluble formadora de sedimento en presencia de un inhibidor a la concentración de sal formadora de sedimento en ausencia de un inhibidor a la temperatura de la prueba. Así pues, 3,6 veces la concentración de equilibrio de CaCO_3 a 150°F significa que la concentración de CaCO_3 en la solución inhibida era 3,6 veces la concentración de equilibrio de la solución de referencia a 150°F .

La tabla I ilustra los resultados de mi invento en la inhibición de formación de sedimento de sulfato cálcico. En la tabla, Fosfonato A es la sal pentasódica del amino tris (ácido metileno fosfónico)



Fosfonato B en la forma ácida del etileno diamino tetra (ácido metileno fosfónico):

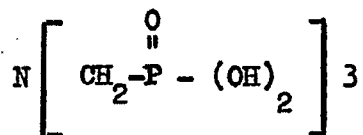


"Calgon" es un vidrio de polifosfato que posee una proporción de Na_2O a P_2O_5 de 1,1 a 1.

Fosfonato C es la forma ácida del hexametileno diamina tetra (ácido metileno-fosfónico): $\text{R}_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{R}_2$ donde R es el grupo del ácido metileno fosfónico.



Fosfonato D es la sal cálcica del amino tris (ácido metileno-fosfónico)



5. Las pruebas fueron llevadas a cabo a 130°F con 2,3 veces la concentración de equilibrio de sulfato cálcico con ningún inhibidor presente. Las mediciones fueron efectuadas después de 24 horas utilizando el procedimiento de prueba anteriormente descrito.

10.

TABLE I

	<u>Inhibidor</u>	<u>Conc. (ppm)</u>	<u>% Inhibición</u>
	"Calgón"	5	0%
	Fosfonato A	1,25	24,0
15.	{ "Calgon" (Fosfonato A	{ 5 1,25 }	93,0
	Tripolifosfato pentasódico	4	7%
	Fosfonato B	1	29
	{ Tripolifosfato pentasódico (Fosfonato B	{ 4 1 }	100
20.	Pirofosfato tetrasódico	5	0%
	Fosfonato C	0,5	7
	{ Pirofosfato tetrasódico (Fosfonato C	{ 5 0,5 }	52
	"Calgón"	3	0%
25.	Fosfonato D	2	21
	{ "Calgon" (Fosfonato D	{ 3 2 }	35



La Tabla II muestra los resultados de pruebas similares llevadas a cabo con soluciones de carbonato cálcico a 3,6 veces la concentración de equilibrio de carbonato cálcico cuando no se hallaba presente el inhibidor. La temperatura se mantuvo a 150°F. y los resultados fueron anotados después de veinticuatro horas.

TABLA II

<u>Inhibidor</u>	<u>Conc. (ppm)</u>	<u>% Inhibición</u>
"Calgon"	0,1	35 %
10. Fosfonato B	0,1	48 %
{"Calgon"	0,05 }	76 %
{Fosfonato B	0,05 }	

La tabla III muestra los resultados de pruebas similares llevadas a cabo con soluciones de sulfato de bario a 12 veces la concentración de equilibrio de sulfato de bario con ningún inhibidor presente. Los resultados de la prueba fueron anotados 24 horas después a 75°F.

TABLA III

<u>Inhibidor</u>	<u>Conc. (ppm)</u>	<u>% Inhibición</u>
20. "Calgon"	2	18%
Fosfonato C	2	14
{"Calgon"	1 }	27
{Fosfonato C	1 }	
"Calgon"	2	18%
25. Fosfonato D	2	9
{Calgón"	1 }	23
{Fosfonato D	1 }	

339199



5. Mi invento pretende utilizar composiciones que contienen compuestos de fosfonato de metilo y polifosfatos en proporciones aproximadas de 1:1 a 1:10, en concentraciones por toda la escala de umbral. Pueden usarse aproximadamente hasta 100 partes en peso de mi composición por un millon de partes de agua; en la mayoría de los casos, más de 100 ppm resultará ruinoso. Unos límites preferidos son aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 25 ppm.

10. No pretendo limitarme a los ejemplos e ilustraciones específicas expuestas. Mi invento por otra parte puede practicarse dentro de los límites de las siguientes reivindicaciones.



----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento para impedir las sedimentaciones petrificantes en sistemas acuosos, caracterizado porque en el agua se mantiene: (a) al menos aproximadamente 0,05 parte en peso de un compuesto soluble en agua que contiene un grupo metileno fosfonato, y (b) al menos aproximadamente 0,05 parte en peso de un polifosfato soluble en agua por millón de partes de agua.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo metileno fosfonato es una sal de amino metileno fosfonato.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo metileno fosfonato es una sal de amino tris (metileno fosfonato).

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo metileno fosfonato posee la fórmula $(MO)_2 P(=O)(CH_2)_n N(CH_2)_2 NCH_2 P(=O)(OM)_2$ donde cada M se selecciona independientemente de hidrógeno, amonio, y metal alcalino y n es un número entero de 2 a 6.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de (a) a (b) no es mayor de 1:1.

25 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque si el agua contiene sales formadoras de sedimento, se añade al agua hasta aproximadamente 100 partes por millón de una composición de umbral que comprende (a) aproximadamente una parte en peso de un compuesto soluble en agua que contiene al menos un grupo metileno fosfonato, y (b) aproximadamente una a aproximadamente diez partes en peso de un polifosfato soluble en agua.

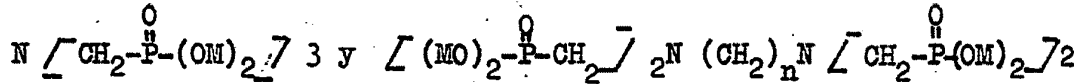
339199

12 ABR 1966



5

7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de umbral es (a) aproximadamente una parte en peso de polifosfato de metal alcalino, y (b) aproximadamente cuatro a aproximadamente seis partes en peso de un amino metileno fosfonato seleccionado del grupo consistente en



donde cada M se selecciona independientemente del grupo N, NH₄ y metal alcalino, y n es un número entero de 2 a 6.

10

8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto que contiene el grupo metileno fosfonato es una sal de metal alcalino-térreo de un compuesto amino metileno fosfonato.

9.- PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR LAS SEDIMENTACIONES PETRIFICANTES EN SISTEMAS ACUOSOS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 de Abril 1.966

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
P. P.