

387356

P.- 46.685

Docket 566

387356

28 ENE 1961



**Memoria descriptiva**

SECCION	QUIMICA
CLASIFICACION	I.P.C.
CLASE	B01
SUBCLASE	J

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ECODYNE CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 111 West Jackson Boulevard, Chicago, Illinois  
Estados Unidos de América.

por: "METODO PARA ESTABILIZAR UNA RESINA DE INTERCAMBIO DE  
CATIONES".

(Clase Internacional B01j).

**POOR  
QUALITY**

387356

28 EN



La presente invención se refiere a un método para estabilizar resinas de intercambio de cationes del tipo polivinilarílico sulfonado.

5 Las resinas de intercambio de cationes polivinilarílicas sulfonadas son bien conocidas en la técnica. La preparación de tales resinas está descrita en la patente EE.UU. nº 2.366.007, de D'Alerio. Tales resinas comprenden en general polímeros y copolímeros de divinilbenceno con grupos sulfonato introducidos como sustituyentes en  
10 los anillos de benceno. Estos grupos sulfonato tienen carga negativa, y por tanto tienen la capacidad de formar -- puntos de intercambio de cationes. Una resina polivinilarílicasulfonada particularmente deseable tiene una cadena fundamental que es un copolímero de estireno y divinilbenceno. Una vez preparado el polímero fundamental, es sulfonado usando agentes de sulfonación usuales, tales como ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico, etc. El producto es tratado luego con vapor de agua de forma usual, para eliminar el exceso de --  
15 agente de sulfonación.

Aunque los polivinilaríliculfonatos son materiales de intercambio de iones muy deseables y adecuados en la mayoría de las aplicaciones, se encuentran dificultades cuando tales resinas han de ser empleadas donde se  
25 requiera una extremada pureza del agua. Se requiere extrema pureza, por ejemplo, en procedimientos de clarificación de condensado efectuados con agua de recirculación usada en instalaciones generadoras de vapor de agua. Tal clarificación se efectúa con resinas intercambiadoras tanto  
30 de cationes como de aniones, estando la resina intercam

387356

28



biadoras tanto de cationes como en la forma de hidrógeno o forma amónica, y estando la resina intercambiadora de aniones en la forma de hidróxido.

5 Por ejemplo, un procedimiento y aparato de clarificación bien conocido es vendido bajo la marca registrada Powdex por Grever Water Conditioning Company. Entre las patentes relacionadas con tal procedimiento y aparato se encuentran las patentes EE.UU. 3.250.703, 3.250.704 y 3.279.608, todas las cuales están cedidas al cesionario de la presente solicitud de patente. Tales procedimientos de clarificación de condensado son requeridos frecuentemente para reducir las impurezas del agua recirculada, hasta niveles que no excedan de 3 partes por billón.

15 Una dificultad que se encuentra cuando se requieren tan extremados niveles de pureza es la contaminación del agua por fugas de iones lugar primordialmente debido a que algunos de los grupos sulfonatos están retenidos en la resina más débilmente que otros. Por ejemplo, algunos de los anillos de benceno pueden tener más de un grupo sulfonato, y el exceso de grupos sulfonato se elimina más fácilmente. Esta eliminación de grupos sulfonato de la resina aumenta a las temperaturas elevadas que se encuentran a menudo en los procedimientos de clarificación de condensado.

25 En general, la presente invención se refiere a un método para estabilizar resinas de intercambio de cationes del tipo de polivinilarilsulfonato, eliminando el exceso de grupos sulfonato. Para efectuar el método, la resina es lixiviada con agua a una temperatura de aproximadamente 30 171 a 205°C, durante al menos aproximadamente 1 hora, an-

387356

28 EN



tes de su uso.

Más específicamente, se ha hallado ahora que las resinas de polivinilarilsulfonato pueden ser estabilizadas por lixiviación con agua a una temperatura de aproximadamente 171 a 205°C, durante al menos aproximadamente 1 hora. Se obtienen resultados mejorados, según la realización preferida, cuando esta operación de lixiviación es repetida al menos dos veces, y cuando la resina es aclarada en agua entre las operaciones de lixiviación. La temperatura del agua de aclarado, sin embargo, no es importante, salvo en que no debe ser mayor de aproximadamente 205°C.

En la realización preferida, la temperatura del agua de lixiviación es aproximadamente de 171 a 182°C. Además, para obtener los mejores resultados, se prefiere que cada operación de lixiviación se efectúa durante un periodo de tiempo de al menos aproximadamente 2 horas. Estas operaciones de lixiviación eliminan de la resina el exceso de grupos sulfonato, y reducen sustancialmente o eliminan las fugas de iones sulfonato al agua que se está tratando.

También se ha hallado, según la realización más preferida de la presente invención, que las resinas de polivinilarilsulfonato pueden ser estabilizadas incluso más por contacto de las resinas con cationes elegidos del grupo que consta de cationes metálicos divalentes y polivalentes, en cantidad suficiente para convertir a la forma metálica aproximadamente de 5 a 30% de los puntos de intercambio de iones de la resina. Los cationes preferidos para ser usados en tal estabilización adicional son cationes bario y calcio.

387356

28 ENE 1954



En la realización preferida, la resina es -

5 puesta en contacto con suficientes cationes metálicos diva-  
lentes y polivalentes para convertir a la forma metálica de  
5 a 20%, y más preferiblemente aproximadamente 15%, de los  
5 puntos de intercambio de iones. El tanto por ciento de --  
puntos a convertir a la forma metálica depende de un cier-  
to número de factores, siendo el más importante la cantidad  
de fugas metálicas que puede tolerarse. En procedimientos  
de clarificación de condensado, la fuga de metal debe ser  
10 virtualmente cero. La fuga de metal, a su vez, estará in-  
fluída por el pH y la concentración de iones de la corrien-  
te a tratar. Otro factor que ha de ser considerado es la -  
temperatura del agua a tratar, dado que, como se ha mencio-  
nado antes, la resina tiende a ser menos estable a tempe-  
15 raturas mayores. Finalmente, una consideración secundaria  
es la reducción de la capacidad de intercambio de iones de  
la resina, por el intercambio metálico. Aunque pequeñas -  
reducciones no son significativas en procedimiento de cla-  
rificación de condensado, a mayores concentraciones de me-  
20 tal esta reducción puede hacerse significativa, y requerir  
frecuente sustitución de la resina agotada.

Cuando las resinas de polivinilarilsulfonato  
son estabilizadas con cationes divalentes o polivalentes,  
después de la operación de lixiviación antes descrita, se  
25 ha hallado que se elimina virtualmente la tendencia de la  
resina a perder grupos sulfonato. La razón de que tales -  
cationes divalentes y polivalentes estabilicen a la resina  
no se entiende, aunque se cree que estos cationes reaccio-  
nan con los grupos sulfonato más activos, y que estos gru-  
30 pos sulfonato son también los que más probablemente serán

387356

28



eliminados de la resina durante el intercambio de iones.

Aunque el método de la presente invención causa una reducción de la capacidad de intercambio de iones de la resina, esta reducción es relativamente insignificante en procedimientos de clarificación tales como procedimientos de clarificación de condensado, en los que no se necesitan resinas de gran capacidad. Como se ha mencionado antes, el objetivo es una extremada pureza del agua, y ordinariamente el agua contendrá solo muy bajos niveles de impurezas cuando es suministrada a la resina de intercambio de iones.

Con los siguientes ejemplos se pretende ilustrar la presente invención, y no deben ser considerados como ilustrativos, estando determinado el ámbito de la invención por las reivindicaciones adjuntas.

En los ejemplos siguientes, la resina usada fué Nalco HCR-W, una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida que tiene grupos sulfonato sobre una cadena fundamental copolímica de estireno-divinilbenceno. La resina estaba en el tamaño de perlas de 0,42 a 0,841 mm. Esta resina es vendida por Nalco Chemical Company, de Chicago, Illinois.

#### Ejemplo I

Se trataron aproximadamente 23 kg de resina HCR-W nueva, haciendo pasar ácido clorhídrico 3 M a través de ella hasta que fué convertida a la forma de hidrógeno. Luego se aclararon las perlas con agua desmineralizada, hasta que la conductividad del agua de aclarado efluente fué reducida a 0,5 microohmios por centímetro.



Las perlas o cuentas de resina en forma de -  
hidrógeno fueron sumergidas en agua desmineralizada, en un  
autoclave, y el contenido del autoclave fué calentado has-  
ta 177°C y mantenido a esa temperatura durante 2 horas.

5 Luego se enfrió el contenido hasta menos de 100°C, se abrió  
el autoclave, y las perlas de resina fueron aclaradas con  
aproximadamente 2 volúmenes de agua desmineralizada. Lue-  
go se volvió a llenar el autoclave con agua desmineraliza-  
da suficiente para sumergir las perlas de resina, y se -  
10 volvió a cerrar herméticamente. El contenido del autocla-  
ve fué calentado de nuevo hasta 177°C, y mantenido a esa  
temperatura durante 2 horas. Luego se enfrió el contenido  
y se aclaró como antes. Tras escurrir, las perlas fueron  
molidas hasta un tamaño de aproximadamente 37 micras, para  
15 ser usadas en el procedimiento Powdex. Una medida de capa-  
cidad de la resina tratada mostró una pérdida de aproxima-  
damente 2 a 4% de la capacidad final de intercambio de io-  
nes, en comparación con una resina no tratada del mismo -  
tamaño de partícula.

20 Una suspensión de la resina molida fué titu-  
lada con una solución de hidróxido amónico, hasta pH 5,  
para convertir los puntos activos a la forma amónica. Lue-  
go se aclaró la resina en una corriente de agua desminera-  
lizada, hasta que la conductividad del efluente fué redu-  
cida hasta aproximadamente 1 microohmio por centímetro.  
25

#### Ejemplo II

La mitad de la suspensión de resina obtenida  
en el Ejemplo I fué tratada de nuevo, añadiendo una solu-  
ción de cloruro bórico al 10% en peso, en cantidad que -  
30

387356 28 EN



había sido calculado de forma que fuera suficiente para  
convertir a la forma b́arica el 18% de los puntos activos  
de intercambio iónico. La suspensión fué agitada para ase-  
gurar un intercambio completo. Luego se aclaró la resina  
5 en una corriente de agua desminarilizada, hasta que la con-  
ductividad de la corriente efluente fué reducida a aproxi-  
madamente 1 microohmio por centímetro.

#### Ejemplo III

10 Una muestra de 23 kg de resina HCR-W nueva -  
fué tratada con ácido clorhídrico 3 M, y fué aclarada con  
agua desmineralizada como en el Ejemplo I. Luego se trató  
una suspensión de la resina, añadiendo una solución de --  
cloruro b́arico al 10% en peso, en cantidad que había sido  
15 calculada como suficiente para convertir a la forma b́arica,  
aproximadamente 40% de los puntos de intercambio de iones.  
La suspensión fué agitada durante esta operación. Luego se  
aclaró la resina en una corriente de agua desmineralizada,  
hasta que la conductividad de la corriente efluente fué  
20 reducida a aproximadamente 1 microohmio por centímetro.

#### Ejemplo IV

25 Las resinas preparadas en los Ejemplos I-III,  
junto con algo de resina Nalco HCR-W sin tratar (molida a  
aproximadamente 37 micras), fueron mezcladas con resina de  
intercambio de aniones, en relación 5:1 de resina catióni-  
ca:aniónica, en peso. La resina aniónica era una resina de  
base cuaternaria amónica fuerte que tenía una cadena fun-  
30 damental de copolímero de estireno-divinilbenceno, distri-



buída y vendida por Nalco Chemical Company como Nalco SBR-P.

Las resinas fueron mezcladas según el método expuesto en la patente EE.UU. nº 3.277.270, de Capecci, que está cedi-  
 da al cesionario de la presente solicitud de patente. Las  
 5 resinas mixtas fueron aplicadas luego como recubrimiento  
 previo sobre elementos cilíndricos de filtro, según el mé-  
 todo expuesto en la patente EE.UU. nº 3.250.703, de Leven-  
 dusky, cedida al cesionario de la presente solicitud de  
 patente. Los elementos de filtro fueron sometidos, cada  
 10 uno, a recubrimiento previo con 2,5 kg de resina por m<sup>2</sup> de  
 área de superficie de filtro.

Se realizaron estudios individuales en insta-  
 lación piloto, con una unidad de filtración que tenía cada  
 uno de los recubrimientos previos antes mencionados. El  
 15 drenaje de calentador amoniacado procedente de una central  
 térmica, que tenía un pH de aproximadamente 9,4, se hizo  
 pasar continuamente a través de los cartuchos de filtro,  
 en cantidad de 179 litros por minuto por m<sup>2</sup> de área super-  
 ficial de filtro, y una temperatura de 178°C.

Se midió en cada caso el pico de conductividad  
 20 de ácido del agua efluente. Este pico de conductividad es  
 indicación de la cantidad de iones sulfonato introducidos  
 en el agua, ya que la fuga de estos iones generará áci-  
 do. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

25	<u>Resina</u>	<u>Pico de conductividad de ácido (microohmios por centímetro.)</u>
	Ejemplo I	0,45
	Ejemplo II	0,25
	Ejemplo III	0,6
30	Ejemplo de Resina sin tratar	1,2
24.8.72	medido por encima de la referencia de 0,2 microohmios/cm.	

JGA.

387356



Sorprendentemente, el tratamiento térmico del Ejemplo I redujo el pico de conductividad en aproximadamente 62%, aunque la reducción de puntos de intercambio de iones fué solo aproximadamente 2-4%. Este resultado indica que el tratamiento del Ejemplo I eliminó los grupos sulfonato más fácilmente escindibles.

La conversión de 18% de los puntos activos a la forma bérica, en el Ejemplo II, redujo más la conductividad hasta aproximadamente el 56% de su valor anterior. Este resultado indica también que los grupos sulfonato más fácilmente eliminables están siendo estabilizados, dado que la disminución de estabilidad es desproporcionada respecto a la cantidad de bario usada. Finalmente, como lo demuestran los resultados obtenidos con la resina del Ejemplo II, la conversión de 40% de los puntos activos a la forma bérica no produce un efecto tan significativo como el tratamiento térmico solo. Debido a que la conversión de una porción tan grande de los puntos de intercambio de iones a la forma bérica reduce la capacidad de intercambio de iones y aumenta la posibilidad de fuga de bario, el intercambio parcial de iones de la resina con un metal divalente o polivalente no debe efectuarse más que conjuntamente con la operación de lixiviación a alta temperatura.

Evidentemente, los expertos en la técnica idearán muchas modificaciones y variaciones de la invención, tal como ha sido expuesta en lo que antecede, y en las reivindicaciones adjuntas se pretenden cubrir todas las modificaciones y variaciones tales que caigan dentro del verdadero espíritu y ámbito de la invención.

387356

28 ENE.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 19 de Enero de 1970, bajo el nº 4119, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1.- Método para estabilizar una resina de intercambio de cationes del tipo de polivinilarilsulfonato, que comprende: lixiviar dicha resina con agua a una temperatura de aproximadamente 171 a 205°C, durante al menos aproximadamente 1 hora, para eliminar así de dicha resina los grupos sulfonato débilmente retenidos.

20

2.- Método según la reivindicación 1, donde dicha lixiviación se efectúa al menos dos veces, incluyendo además la operación de aclarar dicha resina entre dichas lixivitaciones.

25

3.- Método según la reivindicación 2, donde la temperatura de dicha agua es aproximadamente de 171 a 182°C.

30

4.- Método según la reivindicación 1, en que se incluye además la operación de poner en contacto dicha resina con una solución acuosa de cationes elegidos del

25.1.71

*[Handwritten signature]*

387356

28 ENERO



grupo consistente en cationes metálicos divalentes y polivalentes, en cantidad suficiente para convertir a dicha forma catiónica aproximadamente de 5 a 30% de los puntos de intercambio de iones de dicha resina.

5

5.- Método según la reivindicación 4, donde dichos cationes se eligen del grupo que consta de bario y calcio.

10

6.- Método según la reivindicación 4, donde dicha resina es puesta en contacto con una solución acuosa de dichos cationes en cantidad suficiente para convertir a dicha forma catiónica aproximadamente de 5 a 20% de los puntos de intercambio de iones de dicha resina.

15

7.- Método según la reivindicación 6, donde dichos cationes se eligen del grupo que consta de bario y calcio.

8.- Método según la reivindicación 7, donde dicho catión es bario.

20

9.- Método según la reivindicación 8, donde dicha resina es puesta en contacto con una solución de dichos cationes bario en cantidad suficiente para convertir a la forma bérica aproximadamente 15% de los puntos de intercambio de iones de dicha resina.

25

10.- Método para estabilizar una resina de intercambio de cationes del tipo de poli (vinilarilsulfonato), que comprende: lixiviar dicha resina con agua a una temperatura de aproximadamente 171 a 205°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a 3 horas; aclarar dicha resina; lixiviar de nuevo dicha resina a una temperatura de aproximadamente 171 a 205°C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a 3 horas, con lo que se eliminan los grupos -

30

25.1.71

387356 28 ENE. 1971



5 sulfonato débilmente retenidos; y poner en contacto dicha resina con una solución acuosa de cationes elegidos del grupo que consta de bario y calcio, en cantidad suficiente para convertir a dicha forma catiónica aproximadamente de 5 a 20% de los puntos de intercambio de iones de dicha resina.

11.- Método según la reivindicación 10, donde de la temperatura dicha de agua está comprendida entre -- aproximadamente 171 a 182°C.

10 12.- Método para estabilizar una resina de intercambio de cationes.

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

15 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

28 ENE 1971  
P.A.

20

Alberto de Eizaguirre  
Por Poderes

25.1.71

MTI/.

- 13 -