

F.C. 19-II-75

414324

Int. Cl. <sup>2</sup> : C23F

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK,

N.Y. 10017 ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: UN METODO PARA INHIBIR LA FORMACION

DE INCRUSTACIONES MINERALES

Prioridad: Patente estadounidense n.º 250.183 del 4 de Mayo 1.973

IN.-

1

Esta invención se refiere a métodos de inhibir y/o controlar la formación de incrustaciones minerales sobre las superficies que son normalmente susceptibles a la formación de incrustaciones durante el contacto con aguas mineralizadas.

5

La concreción de incrustaciones minerales inorgánicas o la deposición de recubrimientos incrustados procedentes del contacto prolongado de las superficies normalmente susceptibles a la formación de incrustaciones con las aguas duras, especialmente aguas que contienen compuestos alcalino-térreos, es a la vez costosa y corriente. Aunque la formación de incrustaciones sobre las superficies metálicas presenta el problema más grave, las superficies no metálicas como cerámica, vidrio y polímeros orgánicos también pueden sufrir incrustaciones.

10

15

Especialmente molestas son las tenaces "escamas" o "costras" que se forman en el equipo transformador operativo en contacto continuo y/o prolongado con soluciones acuosas de sales inorgánicas como, por ejemplo, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos alcalino-térreos. Este tipo de formación de incrustaciones crea graves problemas para las industrias del petróleo y productoras de gas, donde la acumulación de depósitos indeseables de incrustaciones minerales inorgánicas puede tener lugar en el equipo o en las tuberías de difícil o limitada accesibilidad. Estas comprenden las conducciones en lugares superficiales y subterráneos, incluido el equipo de producción auxiliar, como calentadores, bombas, válvulas, varillas y similares. Además, la formación de incrustaciones también puede producir graves problemas en las industrias del procesamiento químico, instalaciones públicas y en otras situaciones donde el agua cargada de minerales es procesada o utili-

20

25

30

414324

1       zada, como en los cambiadores de calor, vasijas de almacena-  
miento, tuberías, reactores, evaporadores y similares.

5       Se han avanzado varias explicaciones diferentes so-  
bre como tiene lugar la formación de depósitos de incrusta-  
ciones minerales, por ejemplo de sulfato cálcico o bórico.

10       Un mecanismo que conduce a la formación de incrustaciones es  
el resultado de la mezcla de una corriente de fluido que con-  
tiene una concentración sustancial de un anión o catión con  
otra corriente que contiene contra-iones antagonistas. Una  
15       ilustración de este mecanismo sería un caso en el que una co-  
rriente de proceso conteniendo un compuesto soluble de calcio  
se pone en contacto con otra corriente que contiene un com-  
puesto soluble de sulfato, produciéndose la precipitación  
de sulfato cálcico. Si la mezcla de estas aguas incompati-  
bles tiene lugar en una perforación, el resultado puede ser  
la deposición de una costra de sulfato cálcico que, si se le  
permite, puede acumularse sobre la superficie del equipo su-  
mergido, tales como las tuberías, e incluso puede obturar el  
20       flujo de fluido por disminución de los diámetros utilizables  
a no ser que se adopten medidas correctoras desincrustantes.

25       En el caso del equipo cambiador de calor, la deposición de  
incrustaciones minerales aisla el equipo de la fuente o pozo  
de calor y aumenta el coste de la operación y puede ser la  
causa de un extenso mantenimiento o tiempo muerto y de aumen-  
tos en los costes de operación.

30       Otra causa de la formación de incrustaciones minera-  
les procede de las soluciones acuosas de materias inorgánicas  
con una curva de solubilidad invertida, es decir, una solubi-  
lidad que disminuye a medida que aumenta la temperatura. Un  
excelente ejemplo de esto es el sulfato cálcico, cuya solubi-

1 lidad en agua disminuye al aumentar la temperatura. En estos  
casos, la solución inmediatamente adyacente a la superficie  
de calefacción alcanza la saturación más rápidamente, precipi-  
5 pitando sulfato cálcico en esta unión, que queda adherido te-  
nazmente a la superficie de calefacción.

Todavía otra causa de la formación de incrustacio-  
nes es atribuible a la precipitación del material que las for-  
ma de soluciones sobresaturadas, de las que el ejemplo ante-  
rior es un caso especial. Cuando se producen cambios de tem-  
10 peratura y/o de presión o cuando la concentración de algunas  
sustancias solubilizantes disminuye sustancialmente, este  
cambio de condiciones puede dar lugar a la formación de in-  
crustaciones sobre las tuberías u otro equipo en funciona-  
miento.

15 Cualquiera que pueda ser la razón o razones de la  
formación de incrustaciones, como se ha señalado, es un pro-  
ceso molesto y costoso que puede conducir a un mantenimiento  
caro no previsto e incluso a la rotura de las unidades ope-  
rativas. Por estas razones, se ha recurrido a diversas medi-  
20 das reparadoras, tanto para eliminar las incrustaciones como  
para mitigar su formación.

La incrustación se elimina normalmente por métodos  
químicos o mecánicos o una combinación de ambos. En los pro-  
cedimientos de desincrustación química, el problema consiste  
25 en hallar un material que disuelva o suelte la incrustación  
mineral sin atacar al substrato subyacente.

El ácido clorhídrico inhibido ha resultado útil en  
los casos donde la incrustación es soluble en ácidos, como  
ocurre con la incrustación de carbonato cálcico. Sin embargo,  
30 desgraciadamente, muchas incrustaciones minerales, como las

1 de sulfatos cálcico y bórico, no son apreciablemente solubles  
en los ácidos: la incrustación de sulfato cálcico puede ser  
disuelta o aflojada algunas veces por tratamiento con sales  
amónicas, polifosfato o hidróxidos, frecuentemente seguido de  
5 lavado con ácidos.

Frecuentemente se recurre a procedimientos de desin-  
crustación mecánica empleando dispositivos como rascadores,  
cepillos, chorros abrasivos a gran presión y similares, pero  
estos métodos son laboriosos, costosos y de aplicabilidad  
10 restringida.

El término "aguas con tendencia a formar incrusta-  
ciones" en el sentido utilizado aquí se refiere a soluciones  
acuosas de compuestos minerales que tienen tendencia a formar  
incrustaciones sobre la superficie en contacto con las aguas.  
15

La invención se refiere a un método de inhibir la  
formación de incrustaciones minerales sobre la superficie de  
un substrato en contacto con las aguas con tendencia a formar  
incrustaciones. El método puede consistir en disolver en las  
20 aguas con tendencia a formar incrustaciones alrededor de  
0,0005 a 0,01 % en peso de compuestos de lignina alcalina sulfu-  
natada. La invención también se refiere a la solución inhibi-  
dora de las incrustaciones.

La lignina se encuentra inmediatamente detrás de  
la celulosa como constituyente principal de la madera. Gene-  
ralmente, la lignina es un poliéter fenólico complejo que con-  
tiene muchos grupos funcionales diferentes, como carboxilo,  
25 carbonilo e hidroxilo alcohólico y fenólico. Las ligninas y  
sus derivados han sido descritos por Kirk-Othmer, en su obra  
Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, volumen 12,  
30

414324

1 a partir de la página 361. Ciertos derivados de lignina que  
son útiles en los procedimientos de nuestra invención son  
manufacturados por un proceso particular que los distingue  
de otras ligninas y derivados de lignina que han resultado  
5 menos útiles como inhibidores de la formación de incrusta-  
ciones.

Muy brevemente, la publicación anterior describe  
dos clases muy amplias de derivados de lignina: ligninas sul-  
fíticas y ligninas alcalinas.

10 La diferencia entre estas ligninas reside en el mé-  
todo de extracción del material lignínico de las maderas.  
Los derivados de lignina que se prefieren para el procedimien-  
to de nuestra invención se preparan por sulfonatación de las  
llamadas ligninas alcalinas.

15 Las ligninas alcalinas sulfonatas útiles en nuestra  
invención se encuentran fácilmente en el mercado procedentes  
de diversas fuentes, tales como, aunque sin limitación, la  
West Virginia Pulp and Paper Company de North Charleston,  
Carolina del Sur, bajo el nombre comercial de REAX<sup>®</sup> 80. Su  
20 método general de preparación está descrito en la Encyclope-  
dia of Chemical Technology antes citada. En pocas palabras,  
las ligninas alcalinas sulfonatas útiles en nuestra invención  
se preparan como sigue, de acuerdo con la publicación citada:

25 Las virutas de madera se cuecen con una solución al  
10 % de una mezcla de hidróxido sódico con alrededor de 20 mo-  
les por ciento de sulfuro sódico. La lignina con la madera es  
modificada transformándola en un compuesto sódico, frecuente-  
mente denominado lignato sódico o lignina alcalina, que es  
muy soluble en la solución fuertemente alcalina. Estas ligni-  
30 nas alcalinas se separan de la solución reduciendo el pH, con

414324

1 lo que precipitan dichas ligninas alcalinas. Estas ligninas  
alcalinas no sulfonatadas son vendidas bajo diversos nombres  
comerciales, incluida la marca Indulin<sup>®</sup>. Asimismo, estas lig-  
5 ninas alcalinas se utilizan para preparar los derivados sulfona-  
tados útiles en nuestra invención. Los métodos de sulfona-  
tación son conocidos por los expertos en la técnica. Un mé-  
todo típico consiste en tratar las ligninas alcalinas con una  
solución de sulfitos alcalinos a temperatura y presión ele-  
vadas. El grado de sulfonatación puede ser controlado para  
10 obtener una variedad de ligninas alcalinas sulfonatadas úti-  
les en el procedimiento de nuestra invención.

El grado de sulfonatación y el peso molecular de  
las ligninas alcalinas sulfonatadas no ejerce ningún efecto  
discernible sobre el comportamiento en la inhibición de las  
15 incrustaciones.

Las ligninas sulfúricas no son preferidas en el  
procedimiento de nuestra invención. Estas ligninas sulfúricas  
se obtienen generalmente cociendo las virutas de madera bajo  
presión en una solución de ácido sulfuroso y bisulfato cálcico,  
20 magnésico, sódico o amónico. Este proceso convierte  
las ligninas insolubles en ácido lignosulfónico soluble. El  
ácido lignosulfónico o las sales de calcio, magnesio, sodio  
o amonio de los ácidos lignosulfónicos se encuentran en el  
mercado bajo diversos nombres comerciales, tales como Maras-  
25 perse<sup>®</sup>, Orzan<sup>®</sup>, Toranil<sup>®</sup> y Rayflo<sup>®</sup>.

Reiteraremos que solamente las ligninas alcalinas  
sulfonatadas son útiles en el procedimiento de nuestra inven-  
ción. Otros derivados de lignina como las ligninas alcalinas  
y las ligninas sulfúricas no comunican las desusadas propie-  
30 dades de inhibición de las incrustaciones a las soluciones

1 acuosas y no están incluídas dentro de los límites de esta  
invencción.

5 La estructura de las ligninas alcalinas sulfonata-  
das no es conocida pero el experto en la técnica puede deter-  
minar, a partir de la descripción de la técnica de manufactu-  
ra utilizada para preparar un derivado de lignina, si este  
derivado de lignina se encuentra dentro de la clase de ligni-  
nas alcalinas sulfonatas preferidas para uso en esta inven-  
10 ción. La siguiente Tabla I contiene datos relativos a las pro-  
piedades de ligninas alcalinas sulfonatas comerciales típi-  
cas, adecuadas para uso en el procedimiento de nuestra inven-  
ción.

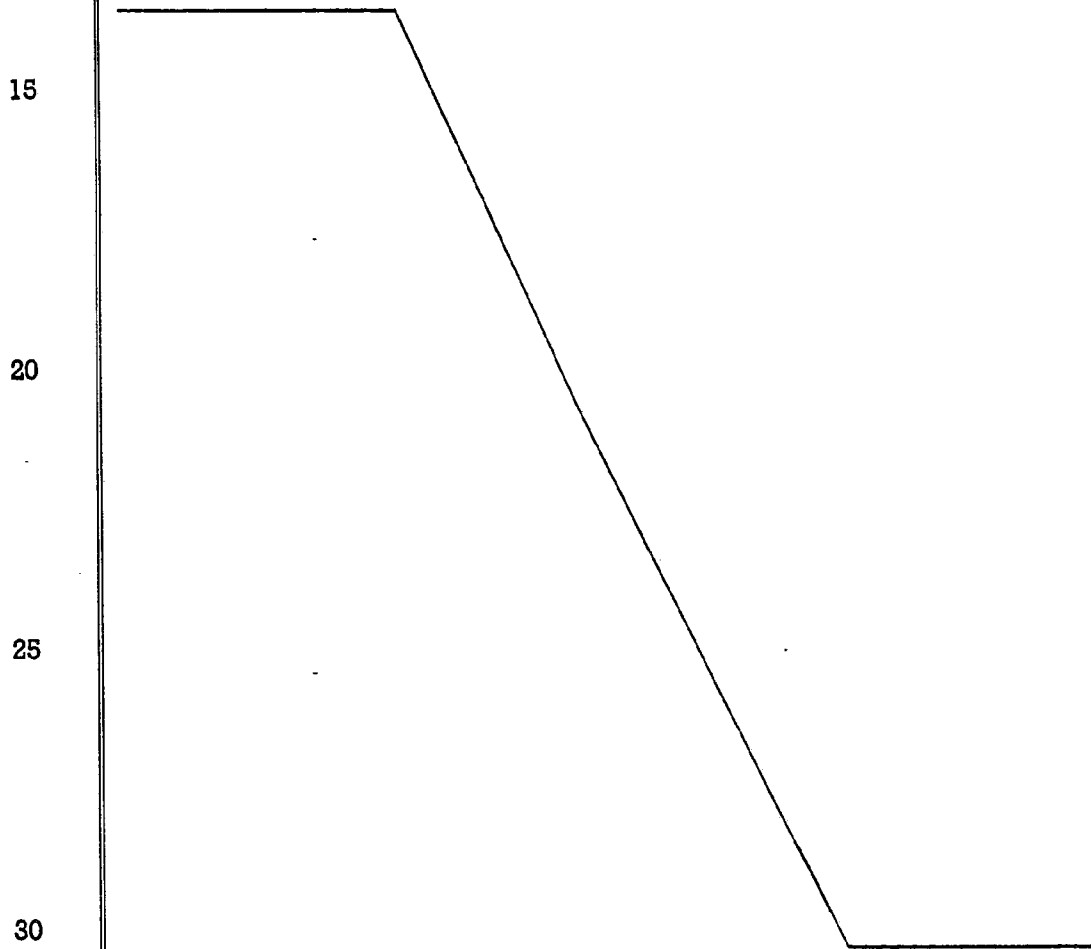


TABLA I

Propiedades típicas de las Ligninas alcalinas sulfonatadas

<u>Propiedad</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>
Grado de sulfomatación*	2,0-2,5	2,0-2,5	1,9-2,4	1,6 2,5-3,0	3,5-4,0	0,8-1,1	2,0	3,7	
pH	11,0-12,0	8,0-9,5	9,2-9,8	11	7,5-9,0	4,5-6,5	10,2-11,2	10,5	11
Genizas, %	30-36	30-36	18-23	-	18-23	1-3	17-22	-	-
pH de precipitación en soluciones al 5 %	0,5	0,5	0,5	-	0,5	5,0	3,5	-	-
Tipo de catión	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>

\* Número de grupos sulfonato por 1000 unidades de peso de la lignina

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Propiedades típicas de las ligninas al

<u>Propiedad</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Grado de sulfonatación*	2,0-2,5	2,0-2,5	1,9-2,4	1,6 2,
pH	11,0-12,0	8,0-9,5	9,2-9,8	11 7,
Genizas, %	30-36	30-36	18-23	- 18,
pH de precipitación en soluciones al 5 %	0,5	0,5	0,5	-
Tipo de catión	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>

\* Número de grupos sulfonato por 1000 unidades de peso de la lignina

1

5

10

15

20

25

30

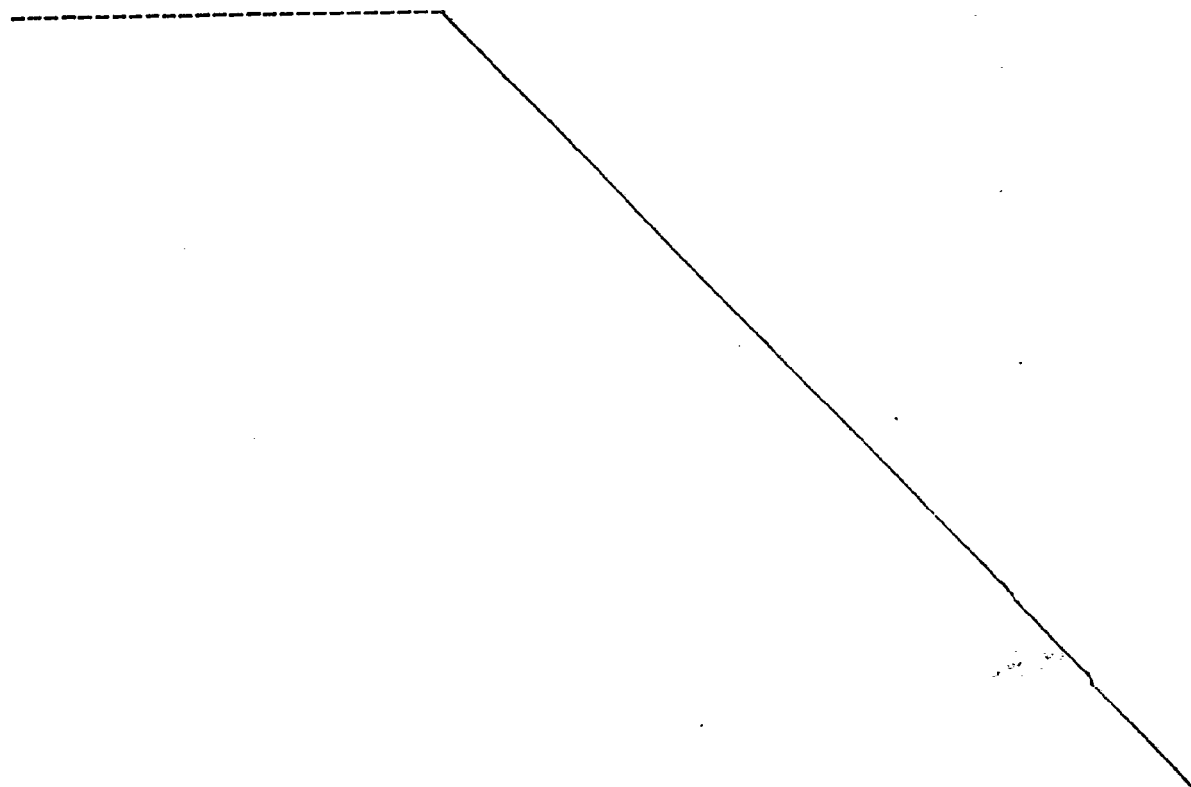
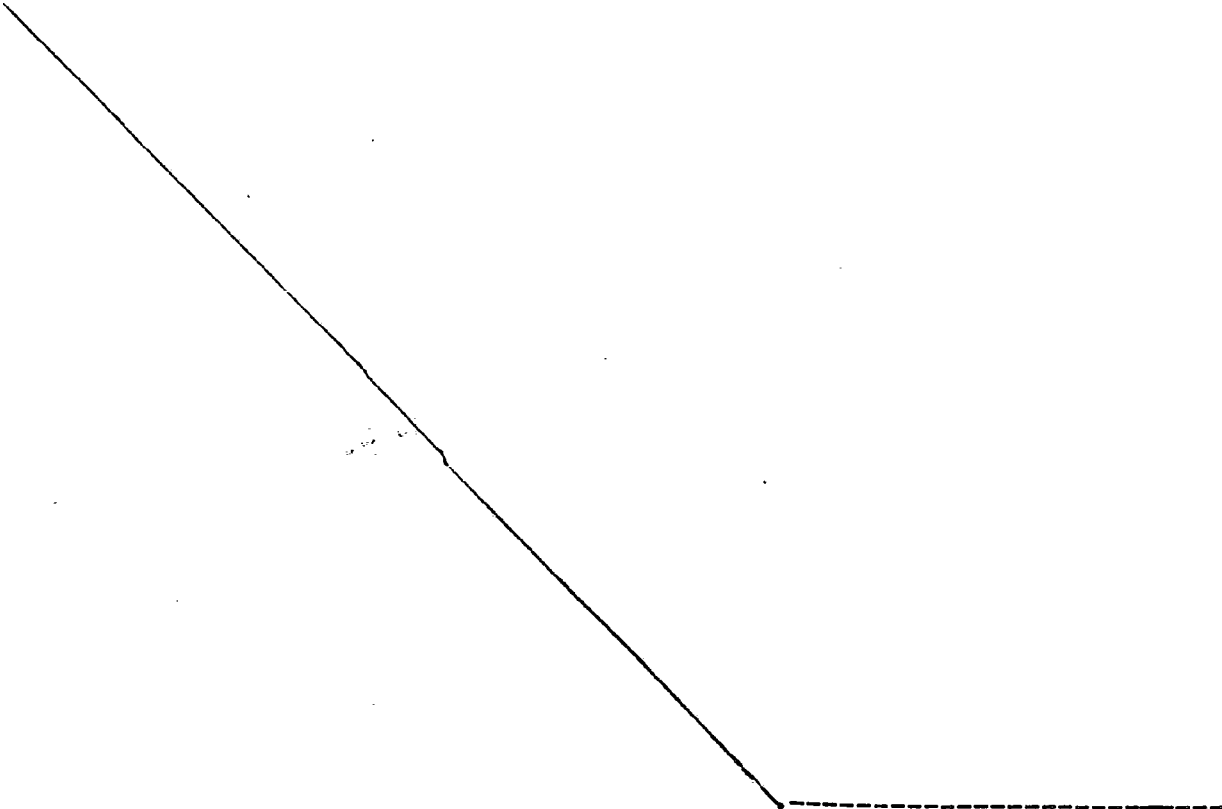


TABLA I

Propiedades típicas de las ligninas alcalinas sulfonadas

	B	C	D	E	F	G	H	J
5	2,0-2,5	1,9-2,4	1,6	2,5-3,0	3,5-4,0	0,8-1,1	2,0	3,7
,0	8,0-9,5	9,2-9,8	11	7,5-9,0	4,5-6,5	10,2-11,2	10,5	11
6	30-36	18-23	-	18-23	1-3	17-22	-	-
	0,5	0,5	-	0,5	5,0	3,5	-	-
	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>

Unidades de peso de la lignina



1

5

10

15

20

25

30

Las ligninas alcalinas sulfonatadas inhiben la formación de incrustaciones minerales y son introducidas en las aguas con tendencia a formar incrustaciones por cualquier medio conveniente, en una cantidad suficiente para proporcionar alrededor de 0,0005 a 0,01 % en peso del citado derivado de lignina. Por ejemplo, pueden prepararse soluciones acuosas que contienen aproximadamente de 1 a 50 % en peso de estas ligninas alcalinas sulfonatadas y quizá almacenarse y más tarde agregarse a las aguas con tendencia a formar incrustaciones para dar una concentración total comprendida aproximadamente entre 0,0005 a 0,01 % en peso. Estas soluciones "concentradas" de las ligninas alcalinas sulfonatadas de nuestra invención pueden ser agregadas directamente a las aguas con tendencia a formar incrustaciones y deben ser mezcladas por cualquier método conveniente conocido en la técnica, con objeto de conseguir una dispersión uniforme. Las ligninas alcalinas sulfonatadas también pueden ser agregadas a las aguas con tendencia a formar incrustaciones por cualquier otro método convencional conveniente, tal como la adición de la lignina alcalina sulfonata sólida directamente al agua con tendencia a formar incrustaciones que ha de ser tratada y después la provisión de medios de mezcla para producir la dispersión del material en el agua. Es necesaria una dispersión uniforme de la lignina alcalina sulfonata para garantizar que se ha mezclado con el agua una cantidad suficiente del derivado de lignina en los puntos donde es normalmente probable que se produzca la deposición de incrustaciones.

La solución inhibidora de incrustaciones resultante puede ser utilizada para inhibir la formación de incrustaciones sobre las piezas del equipo como bombas, calderas,

1 tuberías y otro equipo expuesto a las aguas con tendencia a  
formar incrustaciones. La deposición de incrustaciones sobre  
revestimientos de pozos, tuberías, bombas y equipo similar  
puede encontrarse cuando se inyecta agua con tendencia a for  
5 mar incrustaciones en las formaciones subterráneas. En este  
caso, el método de esta invención inhibirá la deposición de  
incrustaciones si se dispersan cantidades suficientes de ligni-  
ninas alcalinas sulfonadas en el agua con tendencia a for-  
mar incrustaciones que ha de ser inyectada.

10 Cuando los yacimientos de petróleo subterráneos  
producen agua con tendencia a formar incrustaciones, además  
de petróleo, la deposición de incrustaciones será inhibida  
inyectando una solución de lignina alcalina sulfonada en  
la formación alrededor del pozo y después reanudando la pro-  
15 ducción. El agua con tendencia a formar incrustaciones produ-  
cida arrastrará con ella la lignina alcalina sulfonada pre-  
viamente inyectada. Cuando la lignina alcalina sulfonada  
se agota, debe repetirse el ciclo de inyección-producción.

EJEMPLO 1

20 Los datos de la siguiente Tabla II demuestran la  
superioridad de las ligninas alcalinas sulfonadas sobre los  
materiales convencionales vendidos como productos químicos  
de control de las incrustaciones. El examen de los datos de  
la Tabla II revela que todas las ligninas alcalinas sulfona-  
25 tadas probadas impidieron la deposición de incrustaciones y  
son superiores a la mayoría de los productos químicos de con-  
trol de las incrustaciones ya conocidos.

30 En la evaluación se utilizó el siguiente procedi-  
miento: en un vaso de precipitados de 1000 ml se introdujo  
sulfato cálcico y cloruro sódico (obtenidos mezclando solu-

1 ciones de cloruro cálcico y sulfato sódico) suficientes pa-  
 5 ra producir una solución acuosa conteniendo 10.000 partes  
 por millón de sulfato cálcico y 50.000 partes por millón de  
 cloruro sódico. En la solución de ensayo se sumergió durante  
 un periodo de 24 horas un rotor metálico previamente pesado,  
 conectado a un dispositivo de agitación mecánica externa.  
 La solución se mantuvo a una temperatura de 104°F (40°C) du-  
 rante el periodo de ensayo. Al cabo de las 24 horas, se sacó  
 el rotor de la solución y se separó del agitador, se secó y  
 10 se pesó de nuevo. La diferencia de pesos del rotor se tomó  
 como la cantidad de incrustaciones de sulfato cálcico depo-  
 sitadas.

TABLA II

15	Aditivo de con- trol de incrus- taciones	Peso de la incrustación depositada (gramos) al cabo de 24 horas a 40°C							
		Concentración de aditivo (ppm)							
		0	5	10	15	20	30	50	60
	Control	1,711							
	Control	1,666							
20	Ligninas alcali nas sulfonadas								
	A (1)	0,404	0,004	0,011					0,006
	C (1)	0,013		0,208		0,021			
	D (1)	0,009	0,009	0,043					
	E (1)	0,224		0,344		0,183			
25	F (1)	0,013		0,010		0,007			
	G (1)	0,009		0,053		0,017			
	H (1)	1,187		0,356		0,053			
	J (1)	0,146		0,023		0,130			
30	Scottron R-46 <sup>(2)</sup>	1,299	1,210						
	Scottron R-47 <sup>(2)</sup>		0,227	0,038					

1

TABLA II (continuación)

Aditivo de control de incrustaciones	Peso de la incrustación depositada (gramos) al cabo de 24 horas a 40°C								
	Concentración de aditivo (ppm)	0	5	10	15	20	30	50	60
Calnox 209 <sup>(3)</sup>			1,022	1,132	1,324				
Gyptron C-30 <sup>(4)</sup>				1,398	1,620				
TC-6694 <sup>(5)</sup>			0,920	1,007	1,195	0,348			

5

10

(1) Producto de West Virginia Pulp and Paper Co., Westvaco Polychemicals Products

(2) Producto de Champion Chemicals, Inc.

(3) Producto de Milchem Inc.

15

(4) Producto de Champion Chemicals, Inc.

(5) Producto de Texaco, Inc.

EJEMPLO 2

20

Se utilizó el mismo procedimiento del Ejemplo 1 para determinar las propiedades de inhibición de las incrustaciones de una lignina sulfítica y una lignina alcalina no sulfonatada. Los datos demuestran que éstas son inferiores en sus propiedades de inhibición de las incrustaciones a las ligninas alcalinas sulfonatas de la invención descritas en el Ejemplo 1.

25

30

414324

1	Concentración de aditivo (ppm)	Peso de la incrustación depositada		
		0	50	100
	Control 1 (sin aditivo)	1,5287		
	Control 2 (sin aditivo)	1,1189		
5	Control 3 (sin aditivo)	1,6195		
	Lignina sulfítica 1		0,6576	
	Lignina sulfítica 2		1,1480	
	Lignina sulfítica 3		1,0463	
	Lignina alcalina no sulfonada 1			0,7063
10	Lignina alcalina no sulfonada 2			1,0113
	Lignina alcalina no sulfonada 3			0,9917

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un método para inhibir la formación de incrustaciones minerales sobre la superficie de un substrato en contacto con agua con tendencia a formar incrustaciones, caracterizado por disolver ligninas alcalinas sulfonatadas en dichas aguas con tendencia a formar incrustaciones.

25 2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque las ligninas alcalinas sulfonatadas se encuentran presentes en una cantidad comprendida aproximadamente entre 0,0005 y 0,01 % en peso.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque las ligninas alcalinas sulfonatadas presentan un grado de sulfonatación de 0,8 a 4,0 aproximadamente.

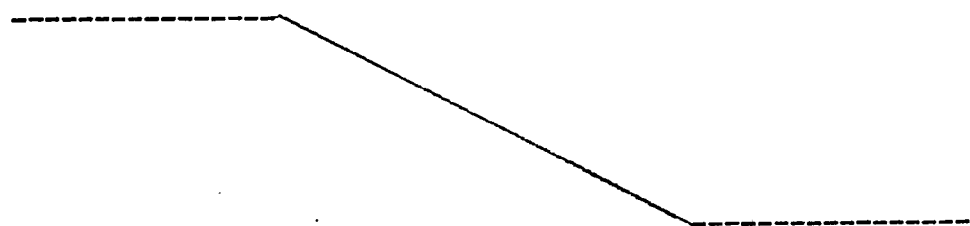
30 4. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la superficie del subs

1 trato comprende el revestimiento de un pozo y las superfi-  
cies afines y el equipo sub-superficial de un pozo perfora-  
do en una formación subterránea y en comunicación fluída -  
con la misma, donde el pozo y el equipo relacionado se uti-  
5 lizan para inyectar las aguas con tendencia a formar incrus-  
taciones en la formación subterránea y las ligninas alcali-  
nas sulfonadas citadas se disuelven en las aguas con ten-  
dencia a formar incrustaciones antes de que la solución -  
acuosa se ponga en contacto con el revestimiento del pozo  
10 y el equipo relacionado.

5. Un método según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 a 3, caracterizado porque las superficies del -  
substrato comprenden un revestimiento de un pozo y la super-  
ficie y equipo sub-superficial relacionados para un pozo -  
15 perforado hasta una formación subterránea y en comunicación  
con la misma, donde el pozo y el equipo relacionados se -  
utilizan para producir fluidos procedentes de la formación  
subterránea, incluídas unas aguas con tendencia a la forma-  
ción de inscrustaciones y donde se inyecta una solución -  
20 acuosa de dichas ligninas alcalinas sulfonadas a través  
del pozo y en el interior de la formación subterránea.

6. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la patente de invención que se solici-  
ta: UN METODO PARA INHIBIR LA FORMACION DE INCRUSTACIONES  
25 MINERALES.

30

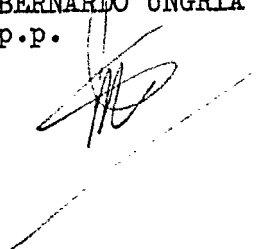


414324

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de dieciseis pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de Mayo de 1.973

5                            BERNARDO UNGRIA  
p.p.



10

15

20

25



30