

PATENTE DE INVENCION

Folio A/24544.

438418

Int. Cl.: B01D 1/00 // C08 F.-

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA DEPOSICION DE INCRUSTACIONES
SOBRE LA SUPERFICIE DE INTERCAMBIO TERMICO DE UN EVAPORADOR.

=====

Solicitante: W.R.GRACE & CO., entidad norteamericana, residente
en Grace Plaza, 1114, Avenue of the Americas,
New York, New York 10036, EE.UU. de A.

=====

En el transcurso de los años se han desarrollado
varios métodos para separar sal del agua de mar, al objeto
de aliviar la escasez de agua fresca en muchas partes del
mundo. En adición, y durante cierto tiempo los buques han
estado utilizando agua de mar como fuente de agua de beber.

Uno de los métodos principales para purificar agua de mar consiste en el uso de varios tipos de evaporadores, tales como evaporadores instantáneos, evaporadores de destilación por película delgada y evaporadores de tubos sumergidos.

5

La evaporación del agua de mar y de otras aguas salinas de origen natural, da lugar a la formación de depósitos de incrustaciones de baja conductividad térmica sobre las superficies de intercambio térmico de las plantas de destilación. Los coeficientes de transferencia térmica se reducen conduciendo a una progresiva deterioración del comportamiento de la planta y a la interrupción eventual de la planta al objeto de llevar a cabo la eliminación de incrustaciones. Sobre las superficies de transferencia térmica de los evaporadores de agua de mar, prevalecen principalmente dos tipos de incrustación: las incrustaciones alcalinas (carbonato cálcico e hidróxido de magnesio) y sulfato cálcico.

10

15

La composición del agua de mar varía, desde luego, de un agua a otra. Un agua de mar tiene en promedio la siguiente composición, en partes por millón:

20

Calcio	410
Magnesio	1.300
Sodio	10.800
Potasio	400
Cloruro	19.450
Sulfato	2.700
Alcalinidad total	90-150
Sólidos totales	35.165

25

El pH del agua de mar varía desde 7,5 a 8,4. Esta alcalinidad del agua de mar se debe a la presencia de iones

30

$\text{CO}_3^{=}$ y HCO_3^{-} .

Las incrustaciones alcalinas, CaCO_3 y Mg(OH)_2 , se forman por uno o ambos de los componentes alcalinos, HCO_3^{-} y $\text{CO}_3^{=}$. La formación de estas incrustaciones sobre las superficies de intercambio térmico de las plantas de destilación de agua de mar, tiene efectos adversos sobre la eficacia de la planta. Las incrustaciones alcalinas pueden ser controladas por adición de ácidos. Sin embargo, la manipulación, almacenamiento y uso de grandes cantidades de ácido, presenta un problema de seguridad y corrosión. Las incrustaciones de sulfato cálcico se pueden evitar simplemente controlando adecuadamente la concentración de salmuera y la temperatura; es decir, a una temperatura superior de 115,6°C, no se formará ninguna incrustación de sulfato cálcico si la concentración de salmuera se mantiene en 70.000 ppm de sólidos disueltos en total o menos.

Las Patentes USA Nos. 3.514.376 y 3.444.054 describen métodos para evitar la deposición de carbonato cálcico sobre superficies de transferencia térmica, por la adición de cantidades de partes por millón de polímeros de ácido acrílico que tienen un peso molecular máximo de 13.000 y polímeros de ácido metacrílico que tienen pesos moleculares entre 1.000 y 500.000 respectivamente.

La Patente USA No. 3.293.152, describe que cuando se alimenta ácido poliacrílico, que tiene un peso molecular aproximado de 20.000, al agua de mar a destilar, se deposita una película sobre la superficie de control térmico que es eficaz para evitar la incrustación de CaCO_3 . Las Patentes USA Nos. 3.661.785, 3.654.169 y 3.617.578, describen el uso de compuestos orgánicos fosforados para evitar la incrustación

de CaCO_3 .

El anhídrido maléico polimerizado es bien conocido. La Patente USA No. 3.359.246 describe métodos para la preparación de este material. La Patente belga No. 775.946, concedida a Ciba Geigy, describe la preparación y uso de este polímero como un inhibidor de incrustaciones en las plantas de destilación de agua de mar.

El uso de copolímeros de anhídrido maléico para la inhibición de incrustaciones en los intercambiadores de calor, ya es bien conocido. Así, por ejemplo, las Patentes USA Nos. 2.723.956, 3.715.307, 3.617.577, 3.650.970, 3.289.734 y 3.775.264 describen varios copolímeros de anhídrido maléico que son útiles como inhibidores de incrustaciones en diversos tipos de intercambiadores de calor. Estos inhibidores de incrustaciones se pueden emplear también para inhibir las incrustaciones en las plantas de destilación de agua de mar.

Se ha encontrado que la inhibición de incrustaciones por polímeros de anhídrido maléico (o ácido maléico) en combinación con un surfactante no iónico o aniónico, es superior a la inhibición de incrustaciones conseguida por el polímero de anhídrido maléico solo o por el surfactante solo. Los polímeros de anhídrido maléico pueden ser homopolímeros o copolímeros de anhídrido maléico o ácido maléico. Esta invención está basada en el descubrimiento de que el uso de estos polímeros en combinación con surfactantes no iónicos o aniónicos, o bien como mezclas o bien como una combinación química, proporciona una inhibición de la incrustación superior en las plantas de destilación de agua de mar.

Según la invención, se proporciona un procedimiento para inhibir la deposición de incrustaciones sobre la superfi-

5 cie de intercambio térmico de un evaporador, en especial, pero no exclusivamente, de una planta de destilación de agua de mar, que comprende añadir un polímero de ácido maléico o anhídrido maléico en combinación con un surfactante no iónico o aniónico al evaporador (normalmente al agua antes de ser evaporada).

10 Los copolímeros usados en la invención pueden contener 90 % o más de la entidad maléica (ácido o anhídrido) hasta solo 10 % de la entidad maléica, estando constituido el resto por uno o más monómeros etilénicamente insaturados, copolimerizables por adición, por ejemplo cualquiera de los siguientes monómeros o mezclas de dos de los mismos: ácido acrílico y sus sales, ácido metacrílico y sus sales, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, acetato de vinilo, alcohol 15 vinílico, metilviniléter, etileno, isobutileno, hexeno-1, acrilonitrilo, acrilamida, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, metilacrilonitrilo, metilvinilcetona y acroleína.

20 El peso molecular del copolímero puede ser de 300 a 100.000; siendo la gama preferida de peso molecular la de 500 a 50.000.

25 El anhídrido polimaléico se puede preparar por cualquiera de los diversos métodos de polimerización. En el proceso descrito en la Patente británica No. 1.024.725, el anhídrido polimaléico se prepara disolviendo anhídrido maléico en un disolvente orgánico inerte y llevando a cabo la polimerización con un catalizador que produce radicales libres.

30 Según otro proceso descrito en la Patente británica No. 1.193.146, el anhídrido maléico se polimeriza a una temperatura de 70-120°C durante por lo menos 3 horas, empleando tolueno como disolvente y peróxido de benzoilo como cataliza-

lor.

El producto de anhídrido maléico polimerizado obtenido a partir de estos procesos, es fácilmente hidrolizado, por calentamiento, con agua.

5 : En la Patente belga 775.946, los inventores aseguran que esta hidrólisis forma un producto polimérico con grupos carboxilo libres que también puede contener ciertos grupos anhídrido residuales sobre un esqueleto carbonado. La hidrólisis produce así un producto que no es ácido polimaléico
10 puro. Se desconoce la estructura exacta de este producto y por esta razón el polímero que se forma por hidrólisis de anhídrido maléico polimerizado, recibe el término de "anhídrido polimaléico hidrolizado".

15 El anhídrido polimaléico polimerizado tiene un peso molecular de 300, preferiblemente de 600 a 100.000, con preferencia de 600 a 10.000, determinado por osmometría en fase vapor, y se añade normalmente al agua de mar en concentraciones de 0,1 a 100 partes por millón aproximadamente, con preferencia de 2 a 5 partes por millón en peso. La presente
20 invención abarca también a las sales del "anhídrido polimaléico hidrolizado".

25 Los surfactantes usados en combinación con el polímero, pueden ser no iónicos o aniónicos. Entre los surfactantes no iónicos mejor conocidos se encuentran los condensados de óxido de etileno con alquilfenoles. Se puede utilizar un gran número de alquilfenoles distintos, incluyendo los monoalquilados, dialquilados o polialquilados, y condensados con
30 6 a 20 o más moles de óxido de etileno. Los alquilfenoles típicos usados para esta finalidad, son diamilfenol, p-tercoctilfenol y nonilfenol.

Otra clase de agentes de superficie activa no iónicos son los polietilenoxiéteres de alcoholes y mercaptanes. Los alcoholes alifáticos de más de 8 átomos de carbono, y con preferencia de 10 a 24 átomos de carbono, forman polietilenoxiéteres que tienen una actividad superficial apreciable. Por lo menos se condensan 5 moles de óxido de etileno con el oxígeno hidroxil del alcohol alifático. La mayoría de los alcoholes cuyos sulfatos se encuentran disponibles en el comercio, han sido convertidos a polietilenoxiéteres. Estos incluyen no solo los alcoholes derivados de los ácidos grasos de origen natural, sino también de los diversos de cadena ramificada de alcoholes superiores, tal y como se describió, por ejemplo, en la Patente USA No. 2.508.035.

Los mercaptanes se adicionan rápidamente al óxido de etileno para formar derivados polietilenoxi. Los alquilmertaptanes superiores del tipo designado por la fórmula RSH, en donde R es un grupo alquilo de cadena recta C₁₀ a C₁₈, se preparan a partir del correspondiente cloruro de alquilo y NaSH.

Otra clase de surfactantes no iónicos incluye los polietilenoxiéteres difuncionales y polifuncionales. Estos materiales se preparan tratando los bisfenoles con óxido de etileno. Los bisfenoles se pueden preparar calentando un 2,4-dialquilfenol con formaldehído, en presencia de un ácido fuerte.

Materiales de superficie activa particularmente económicos son los polietilenoxiéteres preparados por reacción de óxido de etileno con ácidos carboxílicos grasos, tal como el polietilenoxiéter de ácidos de tall-oil. En la reacción del tall-oil con óxido de etileno, se usa como catalizador el jabón de metal alcalino seco del ácido y la temperatura de

reacción es normalmente de 150°C o superior. Los condensados con ácidos policarboxílicos se pueden utilizar, pero se prefieren los derivados de ácidos monocarboxílicos.

5 Otros agentes de superficie activa no iónicos han sido preparados a partir de los ácidos grasos de cera de parafina oxidada. Otros materiales de partida que pueden ser reaccionados con poliglicoles, para producir surfactantes no iónicos, son el ácido linoléico dimerizado y ácidos benzóicos alquilados. Los ácidos nafténicos se han reaccionado también
10 con óxido de etileno, para formar ésteres de superficie activa fuertes. Otros materiales de partida adecuados, entre los ácidos carboxílicos, incluyen los ácidos alquilciclohexenocarboxílicos, ácidos de rosina, ácidos de rosina modificados y los alquiléteres de cadena larga de ácido tioglicólico.

15 Una importante clase de agentes de superficie activa no iónicos para los fines de esta invención, son los ésteres producidos por reacción de ácidos grasos con polioles polietilenoxilados. Los surfactantes de esta clase incluyen materiales tales como "Tweens" en donde el poliol usado es una mezcla de anhidrosorbitoles. Otros polioles utilizados para este tipo
20 de síntesis, incluyen glicerol, poliglicerol, pentaeritritol y los glucósidos.

Los alquilfosfatos superiores se pueden hacer reaccionar con óxido de etileno o con poliglicoles, para formar
25 ésteres mixtos que son surfactantes no iónicos de polietilenoxi esencialmente enlazados con grupos éster en los cuales el enlace está formado por el ácido inorgánico trifuncional, H_3PO_4 . Se han preparado compuestos análogos a partir de los alquilpirofosfatos, polifosfatos y fosfonatos. Al radical fosfato puede estar enlazado más de un grupo alquilo y los grupos
30

alquilo se pueden derivar de los alcoholes grasos de cadena recta o de alcoholes de origen petroquímico.

5 Las alcanolamidas de ácidos grasos del tipo $RCONHC_2H_4OH$ reaccionan con óxido de etileno, muy fácilmente, para formar derivados polietilenoxi en los cuales la cadena poliglicol está enlazada a un grupo hidroxilo en lugar de el nitrógeno amídico. Las polietilenoxi-alcanolamidas de ácidos grasos se encuentran disponibles en el comercio con el nombre "Ethomid". Pueden usarse condensados de al menos 5 moles de óxido de etileno con el nitrógeno amídico de una amida alifática que tiene de 10 a 24 átomos de carbono, tal como "Ethomid HT".

15 Las alquilarilsulfonamidas han sido etilenoxiladas por reacción de haluros de alquilbencenosulfonilo o cloruro de alcanosulfonilo, con aminas y ulterior etilenoxilación. Otros intermediarios nitrogenados que forman surfactantes no iónicos cuando se tratan con óxido de etileno, son los carbamatos de cadena larga y las hidroxialquiloiazolinas de cadena larga.

20 Las guanilureas de ácidos grasos, se han hecho reaccionar con óxido de etileno, para producir surfactantes no iónicos solubles en agua. El cloruro de ácido graso se condensa primeramente con dicianodiamida para formar un derivado acilo del cual se hidroliza el grupo ciano con ácido y la guanilurea de ácido graso resultante se trata con óxido de etileno. Similarmente, se pueden hacer reaccionar dialquilariltioureas simétricas con 20 a 35 moles de óxido de etileno, para producir materiales de superficie activa solubles en agua.

30 No todos los surfactantes no iónicos tienen cadena polietilenoxi en su estructura. Los miembros mejor conocidos

de esta clase son los ésteres de los alcoholes de azúcar, sorbitol y manitol. Estos materiales son mezclas de ésteres en donde la porción sorbitol de la molécula está parcialmente esterificada y parcialmente deshidratada antes de la esterificación, para formar los éteres cíclicos internos, monoanhidrosorbitol y dianhidrosorbitol.

Los ésteres de ácidos grasos de di- o polisacáridos, tal como sucrosa o dextrina, son también materiales adecuados. Pueden usarse también gluconamidas preparadas condensando una amina primaria del orden de actividad superficial con delta-gluconolactona.

Debido a su bajo costo, relativamente, la mayoría de los distintos tipos de surfactantes no iónicos han estado basados en la glucosa. El hidroxipropilglucósido puede prepararse a partir de propilenglicol y glucosa tras lo cual se esterifica con ácidos grasos y se hace reaccionar adicionalmente por condensación con óxido de etileno. Cuando la glucosa se condensa con etilenclorhidrina, en presencia de catalizadores ácidos, se produce el beta-cloroetilglucósido. Se pueden hacer reaccionar 2 moles de éste haluro hidrofílico con un mol de amoniaco, para formar el bisglucósido de dietanolamina. Cuando el grupo amino de éste material es acilado con ácido láurico, se produce un surfactante soluble en agua.

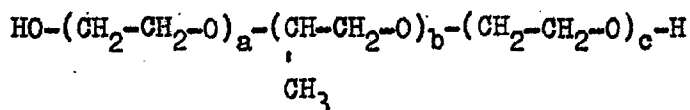
La glucosa se puede convertir también a una glucamina o glucamina N-alquilada. Las glucaminas se pueden preparar por hidrogenación de una mezcla de glucosa con amoniaco o una amina primaria inferior.

Los derivados acilos grasos de alcanolaminas son surfactantes y solubles en agua, a condición de que exista

un número suficiente de grupos hidroxilo y/o éter en la alcanolamina a partir de la cual se prepara. Por ejemplo, las glicerilaminas de buena solubilidad se pueden producir haciendo reaccionar amoniaco con el cetal cíclico formado a partir de monoclorhidrina o epiclorhidrina y acetona e hidrolizando la amina resultante para hidrolizar los enlaces acetal.

Ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados, incluyen alquibencenosulfonatos, sulfonatos de petróleo, sulfosuccinatos, tales como dialquilsulfosuccinatos, ésteres sulfoetílicos de ácidos grasos, alcoholes sulfatados, grasas y aceites naturales sulfatados, ácidos sulfatados tal como por ejemplo ácido oleico sulfatado, amidas sulfatadas tales como alcanolamidas sulfatadas, alquifenoles sulfatados, alquifenoles etoxilados, alcoholes etoxilados y sulfatados, ésteres fosfatos tales como ortofosfatos de alquilo y polifosfatos de alquilo.

Los surfactantes preferidos son los monoésteres de polietilenglicol y ácidos grasos, los diésteres de polietilenglicol y ácidos grasos, ciertos polioles tales como los copolímeros en bloque de óxido de etileno enlazado, en ambos extremos, de una base de óxido de propileno, por ejemplo:



en donde a, b y c son enteros.

Otros polioles disponibles en el comercio, tales como los poliésteres basados en trioles alcoxilados (o alcóxidos) y los ésteres fosfatos como surfactantes aniónicos, proporcionan también resultados satisfactorios. Estos mate-

5 riales se encuentran disponibles en el comercio con los nombres registrados "Pluronic", "Pluradot" y "Klearfac" que son marcas registradas de BASF Wyandotte Corp. El surfactante se puede añadir en concentraciones de 0,1 a 10 partes por millón, prefiriéndose una cantidad de 1-2 partes por millón.

10 El polímero de anhídrido maleico y el surfactante se pueden añadir individualmente o se puede utilizar una combinación del polímero y surfactante. Cuando los polímeros y surfactantes se añaden individualmente, el polímero se adiciona en una concentración de 0,1 a 20 ppm, preferiblemente 3 a 5 ppm. El surfactante se puede añadir en una concentración de 0,1 a 10 ppm, preferiblemente 1 a 2 ppm.

15 El polímero de anhídrido maleico y surfactante se formula preferiblemente en una composición inhibidora de incrustaciones (la cual es per se parte de la presente invención). Por ejemplo, se puede preparar una solución o dispersión de los dos componentes en agua (por ejemplo agua destilada o de mar). La solución o dispersión se alimenta entonces a la planta bombeándola al interior del reciclo de salmuera o añadiéndola a la alimentación de agua de mar. El
20 aditivo se puede alimentar también a la planta utilizando el vacío de la misma.

25 Aunque la invención se ha descrito con referencia a plantas de destilación de agua de mar, es de gran valor también en cualquier proceso de elaboración de agua por contacto con una superficie más caliente o en cualquier proceso de destilación de agua que contiene sustancias indeseadas, pasando el agua en contacto de intercambio térmico con superficies calientes, con lo cual se genera vapor de agua,
30 y condensando éste último para recuperar agua libre de dicha

sustancias. Las aplicaciones específicas de la invención caen en los campos de sistemas de refrigeración, evaporación de licores negros, concentración de residuos y procesamiento o instalaciones similares.

5 Los ejemplos siguientes ilustran la invención con referencia al siguiente procedimiento de ensayo.

Procedimiento de ensayo empleado en los ejemplos

Los aditivos se ensayan en el laboratorio utilizando las siguientes técnicas.

10 Una muestra Monel se coloca en un vaso de precipitados de 1.000 ml en forma de chistera, y se añade al vaso de precipitados 700 ml de agua de mar que contiene el aditivo a ensayar, si así se estipula. Los vasos se colocan en el interior de un recipiente a presión especialmente diseñado que contiene 4,5 litros de solución de cloruro de litio (1.000 g de cloruro de litio en 5,5 litros de solución).
15 La solución de cloruro de litio proporciona un baño de temperatura constante aproximadamente 8-10° más caliente que el agua de mar de los vasos de precipitados. Dichos vasos se calientan en el recipiente a presión a la presión deseada, 0,7 kg/cm² relativos a menos que se diga lo contrario, durante un tiempo predeterminado, normalmente 35 minutos.
20 El recipiente se enfría luego, con lo cual se reduce la presión desde superatmosférica a a la atmosférica, y se extraen los vasos. Se determina el volumen de agua de mar que permanece y se filtra entonces sobre un filtro de éster de celulosa de 0,45 micras, para separar cualquier sólido precipitado. Los sólidos se disuelven en ácido sulfúrico y se diluyen luego al volumen deseado en un matraz volumétrico.
25
30 Los contenidos en calcio y magnesio de cada matraz se deter-

rinan por valoración con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el contenido en cloruros se determina por valoración con nitrato de plata. Los valores calcio y magnesio se corrigen a partir del contenido en cloruro, con respecto a cualquier calcio y magnesio que estuviera asociado con el cloruro en el agua de mar. El magnesio y calcio se expresan como miligramos de CaCO_3 (incluso aunque el magnesio se precipita en realidad como $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

EJEMPLO 1

Preparación de un copolímero de anhídrido maleico/ácido metacrílico

Un total de 12,8 g (0,149 moles) de ácido metacrílico, 19,3 g (0,197 moles) de anhídrido maléico y 100 g de tolueno, se cargan a un reactor equipado con termómetro, condensador de reflujo, agitador en cabeza y embudo de adición. El contenido del reactor se purga con nitrógeno durante 2 minutos y desde el embudo de adición se añade una solución que contiene 25 g de tolueno, 1,5 g de ftalato de dimetilo y 3 g de peróxido de benzoilo, al contenido del reactor, el cual se calienta a 90°C. La adición tiene lugar en un periodo de 1 hora. La mezcla se calienta luego a 100°C durante 1 hora más. El producto, un polvo blanco, se obtiene por filtración en vacío de la lechada en tolueno. El producto se seca bajo vacío a 40°C.

Resultados del ensayo

La eficacia de este copolímero en combinación con monolaurato de polietilenglicol 400 (PEG 400 ML), se determina usando el procedimiento anteriormente descrito. Los datos obtenidos se resumen en la siguiente Tabla I.

TABLA I

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca precipitado (mg CaCO₃)</u>	<u>Mg precipitado (mg CaCO₃)</u>
ninguno	-----	8,6	58,6
5 Monolaurato de polietilenglicol 400 (PEG 400 ML)	1	11,5	56,3
Copolímero I	6	0,7	54,8
10 Copolímero I + PEG 400 ML	6 (Copolímero I), 2 (PEG 400 ML)	0,4	31,4

15 A partir de estos datos es evidente que existe una mejora significativa cuando la combinación del copolímero preparado por el proceso antes descrito y monolaurato de polietilenglicol 400, se añade a la planta de destilación de agua de mar. La precipitación de calcio y de magnesio se inhiben sustancialmente.

EJEMPLO 2

Preparación de un copolímero de anhídrido maléico/ácido metacrílico

20 Se prepara un copolímero mediante un procedimiento similar al descrito en la Patente USA 3.758.264, en el cual la relación molar de anhídrido maléico a ácido metacrílico es de 85/15.

25 El copolímero se prepara a partir de 27,7 g de anhídrido maléico y 4,3 g de ácido metacrílico. La reacción se efectúa en tolueno y se inicia con peróxido de benzilo. El tolueno se separa del producto y el polímero se disuelve en hidróxido sódico acuoso.

Resultados del ensayo

30 Los datos obtenidos se resumen en la siguiente Tabla

II.

<u>Aditivos</u>	<u>Concentra- ción (ppm)</u>	<u>Ca precipitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg Precipitado</u> (mg CaCO ₃)
Copolímero II	8	0,3	64,1
5 Copolímero II + PEG 400 ML.	8 (Copol II), 2 (PEG 400 ML)	0,1	31,2

10 A partir de estos resultados es evidente que existe una disminución significativa en la precipitación de hidróxido de magnesio cuando se combinan el polímero y el surfactante de monolaurato de polietilenglicol 400.

EJEMPLO 3

Preparación de un copolímero de anhídrido maléico/acrilato de metilo

15 En este ejemplo se prepara un copolímero de anhídrido maléico y acrilato de metilo utilizando el procedimiento general descrito en el ejemplo 2. El copolímero se prepara a partir de 55,4 g de anhídrido maléico y 8,6 g de acrilato de metilo. La reacción se efectúa en tolueno y se inicia con peróxido de benzoino. El tolueno se separa del producto y el polímero se disuelve en hidróxido sódico acuoso antes de la evaluación.

Resultados del ensayo

25 El ensayo se efectúa utilizando distintas concentraciones del copolímero solo y de copolímero más polietilenglicol y surfactante de monolaurato de polietilenglicol 400. Los datos obtenidos se indican en la siguiente Tabla III.

TABLA III

<u>Aditivos</u>	<u>Concentra- ción (ppm)</u>	<u>Ca precipitado (mg CaCO₃)</u>	<u>Mg precipitado (mg CaCO₃)</u>
Copolímero III	7	0,2	63,7
Copolímero III	8	0,3	58,0
Copolímero III + PEG 400 ML	7 (Copol III), 2 (PEG 400 ML)	0,1	29,9
Copolímero III + PEG 400 ML	8 (Copol III), 2 (PEG 400 ML)	0,1	28,2

A partir de estos resultados es evidente que existe una disminución significativa en la cantidad de hidróxido de magnesio precipitado cuando se combinan el copolímero y el surfactante.

EJEMPLO 4

Preparación de un copolímero de anhídrido maléico/acrilato de metilo

En este ejemplo el copolímero se prepara utilizando el proceso descrito en el ejemplo 1, excepto que el ácido metacrílico del copolímero se sustituye por acrilato de metilo.

El polímero se prepara reaccionando 19,3 g de anhídrido maléico y 12,8 g de acrilato de metilo en tolueno, usando la técnica descrita en el ejemplo 2. El tolueno se separa del producto y el polímero se disuelve en hidróxido sódico acuoso.

Resultados del ensayo

El surfactante fue el utilizado en los ejemplos 2 y 3. Los datos obtenidos se indican en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca precipitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg precipitado</u> (mg CaCO ₃)
Copolímero (IV)	8	0,7	70,8
5 Copolímero (IV)	8	0,4	61,3
Copolímero (IV) + PEG 400 ML	8 (Copol IV), 2 (PEG 400 ML)	0,7	34,9
Copolímero (IV) + PEG 400 ML	8 (Copol IV), 2 (PEG 400 ML)	0,5	37,8

10 Al observar estos resultados es evidente que existe una mejora significativa en la cantidad de hidróxido magnésico precipitado, cuando se usan estos copolímeros. La combinación del surfactante y copolímero reduce la precipitación de magnesio en un factor de 2 aproximadamente.

15 EJEMPLO 5

Preparación de un copolímero de anhídrido maléico/acrilato de etilo

20 El copolímero se prepara usando el proceso descrito en el ejemplo 3 excepto que el acrilato de metilo se sustituye por una cantidad equimolar de acrilato de etilo.

Resultados del ensayo

El copolímero se ensaya en combinación con el mismo surfactante utilizado en los ejemplos 3 y 4. Los datos obtenidos se resumen en la siguiente Tabla V.

25 TABLA V

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca precipitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg precipitado</u> (mg CaCO ₃)
Copolímero (V)	8	0,2	66,3
30 Copolímero (V) + PEG 400 ML	8 (Copol V), 2 (PEG 400 ML)	0,2	34,0

A partir de estos resultados es evidente que la cantidad de hidróxido de magnesio precipitado se disminuye significativamente cuando se utilizan como aditivo 8 ppm del copolímero y 2 ppm del surfactante.

5

EJEMPLO 6

En este ejemplo, se ensaya una serie de copolímeros disponibles en el comercio en combinación con 2 ppm del mismo surfactante usado en los ejemplos 1 a 5.

Los datos obtenidos se resumen en la siguiente

10

Tabla VI.

TABLA VI

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración</u>	<u>Ca precipitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg precipitado</u> (mg CaCO ₃)
GANTREZ AN-119 [⊗]	6	1,3	47,8
GANTREZ AN-119 [⊗] + PEG 400 ML	6 (Copol), 2 (PEG 400 ML)	1,3	30,1
EMA-11 [⊗]	6	0,7	57,4
EMA-11 [⊗] + PEG 400 ML	6 (Copol), 2 (PEG 400 ML)	0,8	38,4
Tamol-731 [⊗]	6	3,5	75,3
Tamol-731 [⊗] + PEG 400 ML	6 (Copol), 2 (PEG 400 ML)	4,6	49,8
PA-6 [⊗]	6	8,4	61,7
PA-6 [⊗] + PEG 400 ML	6 (Copol), 2 (PEG 400 ML)	16,1	35,7

15

20

25

⊗ Copolímero de metilviniléter - Anhídrido maléico, vendido por General Aniline & Film Corp.

⊗ Copolímero de etileno - Anhídrido maléico, vendido por Monsanto Co.

30

⊗ Copolímero de isobutileno - Anhídrido maléico, vendido por Rohm and Hass.

~~XXXX~~ Copolímero de Hexeno-1 - Anhídrido maléico, vendido por Gulf Oil and Chemical Co.

5 Estos datos demuestran claramente que existe una disminución significativa de la cantidad de hidróxido de magnesio precipitado cuando estos copolímeros disponibles en el comercio se mezclan con 2 ppm de un surfactante.

EJEMPLO 7

10 Este ejemplo demuestra que los surfactantes no iónicos, distintos a PEG 400 ML, se pueden usar en combinación con los copolímeros maléicos.

En este ejemplo, el copolímero del ejemplo 6 se utiliza en combinación con un grupo de surfactantes no iónicos. Los datos recogidos se resumen en la siguiente tabla VII.

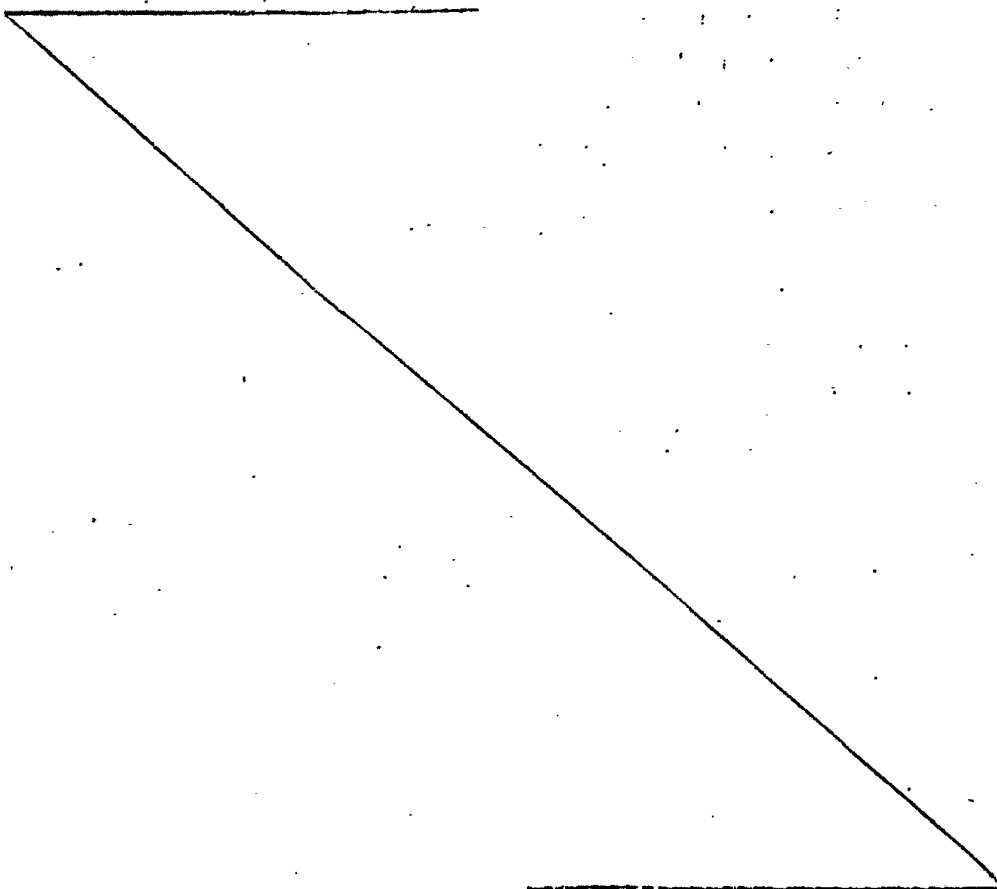


TABLA VII

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca Preci- pitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg preci- pitado</u> (mg CaCO ₃)
Copolímero (V)	8	0,2	66,3
Copolímero (V) + monolaurato de PEG 200	8 (copol V), 2 (surfac- tante)	0,3	23,2
Copolímero (V) + monolaurato de PEG 600	" "	0,2	26,1
Copolímero (V) + Pluronic [®] L 63 (1)	" 1,5 "	0,0	28,2
Copolímero (V) + Pluronic [®] L 31 (2)	" 1,5 "	0,3	22,0
Copolímero (V) + Pluronic [®] F 68 (3)	" 1,0 "	0,5	21,0
Copolímero (V) + Pluradot Ha 430 (4)	" 1,0 "	0,2	18,6

[®] Marca registrada - BASF Wyandotte Corp.

- (1) Copolímero en bloque de óxido de etileno unido a ambos extremos de una base de óxido de propileno, peso molecular de la base de óxido de propileno = 1.750, % óxido de etileno = 20 %.
- (2) Copolímero en bloque de óxido de etileno unido a ambos extremos de una base de óxido de propileno, peso molecular de la base de óxido de propileno = 950, % óxido de etileno = 10 %.
- (3) Copolímero en bloque de óxido de etileno unido a ambos extremos de una base de óxido de propileno, peso molecular de la base de óxido de propileno = 1.750, % óxido de etileno = 80 %.
- (4) Poliéter basado en un triol alcoxlado, peso molecular = 3.900; punto de cristalización, 1 % = 43°C.

25

Es evidente, que a partir de los datos anteriores que los diversos tipos de surfactantes no iónicos dan resultados satisfactorios cuando se combinan con el copolímero.

EJEMPLO 8

En éste ejemplo, se utilizan surfactantes aniónicos en combinación con el copolímero maleico.

30

En éste ejemplo, el copolímero del ejemplo 3 se utiliza, obteniéndose los datos resumidos en la siguiente tabla VIII.

TABLA VIII

5	<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca preci- pitado</u>	<u>Mg preci- pitado</u>
			(mg CaCO ₃)	(mg CaCO ₃)
	Copolímero III	8	0,3	58,0
	Copolímero III + Klearfac [#] AB-270	8 (copol III) + 2 (klearfac) (5)	0,2	31,2
10	Copolímero III + Klearfac [#] AB-270	8 (copol III) + 3 (Klearfac) (5)	0,0	28,6

[#] Marca registrada - BASF Wyandotte Corp.

(5) Ester de ortofosfato monosustituido, aniónico, punto de cristalización, 1 %, en metasilicato sódico al 15 % = 38°C

15

EJEMPLO 9

Preparación de homopolímero de anhídrido maleico.

Se disuelve un total de 25 partes de anhídrido maleico en 50 partes de tolueno, a 70°C. En adición, se disuelven 7,15 partes de una pasta con 70 % de peróxido de benzoilo en ftalato de dimetilo (ó 5 partes de peróxido de benzoilo) en 25 partes de tolueno y ésta solución se añade, en 15 minutos, a la solución de anhídrido maleico. La mezcla se calienta luego a 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas, durante cuyo periodo el polímero formado precipita de la solución en forma de un material alquitranoso oscuro.

25

Después de 5 horas de reacción, la solución se enfria a 30°C. El tolueno se elimina por decantación y el polímero se disuelve en 5 partes de metiletilcetona por calentamiento a 70°C. La solución se vierte en 100 partes de tolueno agitado para precipitar el polímero, el cual se se-

30

para entonces por filtración y se seca a la temperatura ordinaria bajo presión reducida.

Un total de 320 partes de éste polímero se calientan luego a 90°C durante 30 minutos con 200 partes de agua. La solución obtenida se enfria a 30°C y se filtra.

Resultados del ensayo

Este ejemplo compara los resultados obtenidos a partir de anhídrido maleico polimerizado solo, un surfactante no iónico (monooleato de polietilenglicol 200) solo y una combinación de los dos, después de calentar a una presión de 0,7 kg/cm² relativos y una temperatura de 115°C, usando el procedimiento de ensayo anteriormente descrito. El anhídrido maleico polimerizado se prepara según el procedimiento antes descrito.

Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla IX.

TABLA IX

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca precipitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg precipitado</u> (mg CaCO ₃)
Ninguno	—	8,6	58,6
Anhídrido maleico polimerizado (PMA)	5	0,3	40,8
Monooleato de polietilenglicol 200 (PEG 200MO)	1	11,5	56,3
PMA + PEG 200MO	5 (PMA) + (PEG + 200 MO)	0,0	20,3

A partir de éstos datos es evidente que existe una disminución significativa en la formación de Mg(OH)₂ cuando el aditivo consiste en una combinación del polímero y surfactante.

EJEMPLO 10

Este ejemplo compara los resultados obtenidos con anhídrido maleico polimerizado solo y anhídrido maleico polimerizado con varios surfactantes no iónicos, cuando el procedimiento de ensayo antes descrito se efectúa a una presión de 1,05 kg/cm² relativos y a una temperatura de 121°C. El anhídrido polimaleico se prepara usando el proceso descrito en el ejemplo 9. Los datos recogidos se resumen en la tabla X.

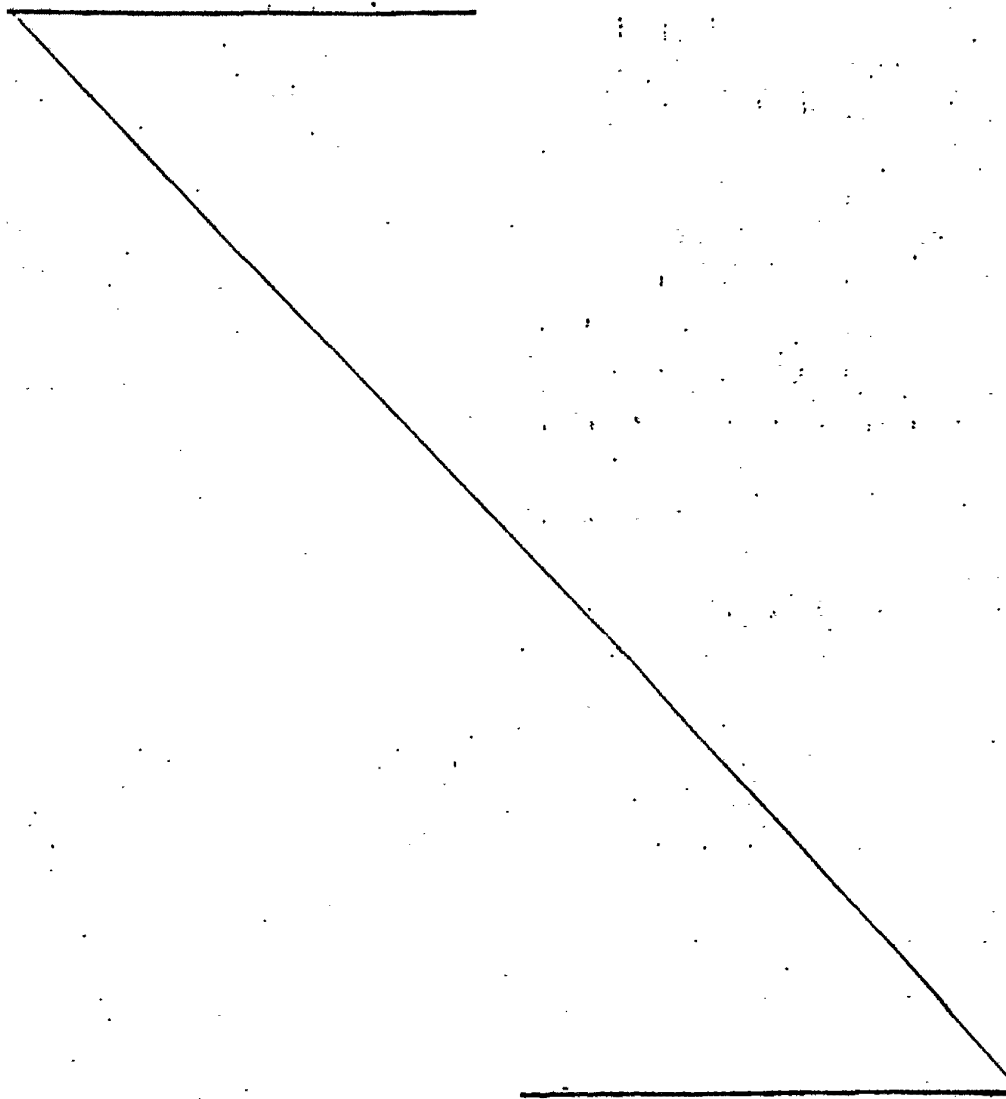


TABLA X

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca Preci- pitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg Preci- pitado</u> (mg CaCO ₃)
Anhídrido maleico polimerizado (PMA)	6	0,1	50,9
PMA + monolaurato de polietilengli- col 400	6 (PMA) 1,5 (PEG)	0,2	18,4
PMA + monooleato de polietilengli- col 200	6 (PMA) 1,5 (PEG)	0,0	19,8
PMA + monoestearato de polietilen- glicol 600	6 (PMA) 1,5 (PEG)	0,0	23,6
PMA + Pluronic [®] L 62 (1)	6 (PMA) 1 (Pluronic)	0,2	15,6
PMA + Pluronic [®] L 31 (2)	6 (PMA) 2 (Pluronic)	0,0	13,0
PMA + Pluronic [®] F 68 (3)	6 (PMA) 1 (Pluronic)	0,1	14,3
PMA + Pluradot [®] HA 430 (4)	6 (PMA) 2 (Pluronic)	0,0	16,1

[®] Marca registrada -- BASF Wyandotte Corp.

- 15 (1) Copolímero en bloque de óxido de etileno unido a ambos extremos de una base de óxido de propileno, peso molecular de la base de óxido de propileno = 1.750, % óxido de etileno = 20 %.
- (2) Copolímero en bloque de óxido de etileno unido a ambos extremos de una base de óxido de propileno, peso molecular de la base de óxido de propileno = 950, % óxido de etileno = 10 %.
- 20 (3) Copolímero en bloque de óxido de etileno unido a ambos extremos de una base de óxido de propileno, peso molecular de la base de óxido de propileno = 1.750, % óxido de etileno = 80 %.
- 25 (4) Poliéter basado en un triol alcoxilado, peso molecular = 3.900; punto de cristalización, 1 % = 43°C.

EJEMPLO 11

30 Este ejemplo compara los resultados obtenidos con

anhídrido maleico polimerizado solo y anhídrido maleico polimerizado más un surfactante aniónico, cuando el ensayo se efectúa a una presión de 1,05 kg/cm² relativos y una temperatura de 121°C. El procedimiento de ensayo es el mismo que el usado anteriormente. El anhídrido polimaleico se prepara usando el procedimiento descrito en el ejemplo 9. Los datos obtenidos se indican en la siguiente tabla XI.

TABLA XI

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca Precipitado</u> (mg CaCO ₃)	<u>Mg Precipitado</u> (mg CaCO ₃)
PMA	6	0,0	57,1
PMA + Klearfac [®] AB-270	6 (PMA) 2 (Klearfac)(5)	0,0	13,0
PMA + Klearfac [®] AB-270	6 (PMA) 2 (Klearfac)(6)	0,0	10,2

[®] Marca registrada - BASF Wyandotte Corp.

(5) Ester de ortofosfato monosustituido, aniónico, punto de cristalización, 1 %, en metasilicato sódico al 15 % = 38°C.

Estos datos demuestran una disminución significativa en la precipitación de hidróxido de magnesio cuando se utiliza la combinación de anhídrido polimaleico y surfactante aniónico. Existe también alguna mejora en el incremento de la concentración del surfactante desde 2 a 3 partes por millón.

EJEMPLO 12

Este ejemplo compara los resultados obtenidos utilizando anhídrido maleico polimerizado solo y anhídrido maleico polimerizado más un surfactante no iónico. En esta

serie de experimentos, la presión fue disminuida a 0,35 kg/cm² relativos y la temperatura a 108°C. El procedimiento usado es el descrito anteriormente y el anhídrido polimaleico se prepara utilizando el método del ejemplo 9. Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla XII que va a continuación del ejemplo 13.

A partir de los datos resumidos en la tabla XII es evidente que una combinación de 5 ppm de anhídrido polimaleico y 1 ppm de monolaurato de polietilenglicol 400, disminuye significativamente la precipitación de hidróxido de magnesio.

EJEMPLO 13

Se lleva a cabo otra serie de experimentos en donde los aditivos se ensayan a presión atmosférica y 100°C. Los ensayos son realizados utilizando el procedimiento antes indicado. El anhídrido polimerizado se prepara usando el método del ejemplo 9. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla XIII. A partir de estos resultados es evidente que una combinación de 6 ppm de anhídrido polimaleico y 1 ppm de monolaurato de polietilenglicol 400 disminuye la precipitación de hidróxido de magnesio en un factor de 3 aproximadamente, cuando el ensayo se efectúa a presión atmosférica y a una temperatura de 100°C.

TABLA XII

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Ca precipitado (mg CaCO₃)</u>	<u>Mg precipitado (mg CaCO₃)</u>
PMA	5	0,0	35,5
PMA + PEG 400 ML 5 (PMA) 1 (PEG)		0,0	5,7
PMA + PEG 400 ML 5 (PMA) 1 (PEG)		0,0	10,0

TABLA XIII

<u>Aditivos</u>	<u>Concentración</u> <u>(ppm)</u>	<u>Ca precipi-</u> <u>tado</u> <u>(mg CaCO₃)</u>	<u>Mg precipi-</u> <u>tado</u> <u>(mg CaCO₃)</u>
FMA	6	0,2	12,6
FMA + PEG 400 ML	6 (FMA) 1 (PEG)	0,4	3,3
FMA + PEG 400 ML	6 (FMA) 1 (PEG)	0,1	4,2

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica con el nº Ser. 478.013 de 10 de junio de 1.974 y Ser. nº 480.349 de 18 de junio de 1.974; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA DEPOSICION DE INCRUSTACIONES SOBRE LA SUPERFICIE DE INTERCAMBIO TERMICO DE UN EVAPORADOR; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para inhibir la deposición de incrustaciones sobre la superficie de intercambio térmico de un evaporador, en donde al evaporador se añade un polímero de ácido maleico o anhídrido maleico; caracterizado porque al evaporador se añade una combinación de un surfactante no iónico o aniónico y un polímero de ácido maleico o anhídrido maleico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

5 racterizado porque el surfactante se elige entre monoésteres de polietileno de ácidos grasos, diésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno y surfactantes aniónicos de ésteres fosfatos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el evaporador es un evaporador de agua salina.

10 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero se añade al agua que ha de evaporarse.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero se añade a agua de mar.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el polímero se añade al agua para proporcionar una concentración de 0,1 a 100 partes por millón y el surfactante se añade al agua para proporcionar una concentración de 0,25 a 10 partes por millón, siendo todas las partes en peso.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la cantidad de polímero es de 3 a 10 partes por millón y la cantidad de surfactantes es de 1 a 5 partes por millón.

25 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el evaporador incluye un condensador para condensar el agua evaporada y recuperar agua de alta pureza.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade un copolímero que contiene por lo menos 10 moles % de unidades deri-

vadas de ácido maleico o anhídrido maleico.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero es un copolímero de (a) anhídrido maleico o ácido maleico y (b) al menos un miembro elegido entre: ésteres de ácido acrílico o metacrílico, acetato de vinilo, alcohol vinílico, metilviniléter, etileno, isobutileno, hexeno-1, acrilonitrilo, acrilamida, cloruro de vinilo, cloruro de nivilideno; metilacrilonitrilo, metilvinilcetona y acroleína.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque el copolímero tiene un peso molecular de 500 a 50.000.

15 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se añade un homopolímero de ácido maleico o anhídrido maleico, teniendo dicho homopolímero un peso molecular de 300 a 10.000.

20 13.- Procedimiento para inhibir la deposición de incrustaciones sobre la superficie de intercambio térmico de un evaporador, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 NOV. 1975

W.R.GRACE & CO.

A. GOMEZ ACEBO Y RIVERA
p. Firmados L. G. G. Firmados

