

441.882

Int. Cl. ² :	CO2B
-------------------------	------

PATENTE DE INVENCION

Folio A/25019

9 DIC. 1976

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR INCRUSTACIONES A BASE
DE SULFATO CALCICO DE LA SUPERFICIE DE INTERCAMBIO
TERMICO DE UN EVAPORADOR DE AGUA.

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.

La presente invención se relaciona
con un procedimiento para separar incrustaciones que
contienen sulfato cálcico de la superficie de inter-
cambio térmico de un evaporador de agua, especialmente
5 en una planta de destilación de agua de mar, es decir

una planta en la cual se obtiene agua bebible a partir del agua del mar.

La acumulación de incrustaciones sobre las superficies del intercambio térmico de un evaporador empleado en la destilación del agua de mar, ha constituido durante largo tiempo una molestia para los operarios de estas plantas. Estos depósitos proceden generalmente de la precipitación de las sales disueltas del agua o, en las plantas de destilación de agua mar, proceden de la salmuera que pasa a través de la instalación. Los depósitos se adhieren fuertemente a la instalación y a medida que se acumula más depósito se disminuye grandemente la eficacia de operación de la instalación.

La composición del agua varía, naturalmente, en función de su localización. Un agua de mar tiene, en promedio, la siguiente composición en partes por millón:

Calcio	410
Magnesio	1.300
Sodio	10.800
Potasio	400
Cloruro	19.450
Sulfato	2.700
Alcalinidad total	90.150
Sólidos totales	35.165

Las incrustaciones de tierras alcalinas tales como sulfato cálcico, carbonato cálcico, hidróxido de magnesio e hidromagnesita, presentan problemas de separación. La mayoría de estas incrustaciones, en especial las de carbonato cálcico, no son particularmente difíciles de eliminar puesto que se disuelven fácilmente en diversos ácidos.

Sin embargo, las incrustaciones de sulfato cálcio no son fácilmente eliminadas ya que tienen una solubilidad relativamente baja en soluciones ácidas.

5 Se ha encontrado que ciertos ácidos carboxílicos α -hidroxi orgánicos en combinación con un agente de superficie activa no iónico o aniónico, disolverán o disgregarán en general las incrustaciones que contienen sulfato cálcio. Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la eliminación de incrustaciones que contienen sulfato cálcio de la superficie de intercambio térmico de un evaporador de agua, que comprende añadir al agua que está en contacto con dicha superficie (a) un ácido carboxílico α -hidroxi orgánico o una sal soluble en agua del mismo y (b) un agente de superficie activa no iónico o aniónico.

10

15

A continuación se describen ciertos agentes de superficie activa útiles en esta invención. Una clase de agentes no iónicos son los condensados de óxido de etileno con alquilfenoles. Se pueden utilizar un gran número de alquilfenoles diferentes, incluyendo los monoalquilados, dialquilados o polialquilados y condensados con 6 a 20 o mas moles de óxido de etileno. Alquilfenoles típicos, útiles para esta finalidad, son diamilfenol, p-tert-octilfenol y nonilfenol.

20

Otra clase de agentes de superficie activa no iónicos son los polietilenoxi éteres de alcoholes y mercaptanes. Los alcoholes alifáticos de mas de 8 y preferiblemente de 10 a 24 átomos de carbono, forman polietilenoxi éteres que tienen una actividad superficial apreciable. Como mínimo se adicionan 5 moles de óxido de etileno

25

30

sobre el oxígeno hidroxilo del alcohol alifático. La mayor parte de los alcoholes cuyos sulfatos son disponibles comercialmente, han sido convertidos a polietilenoxi éteres. Estos incluyen no solo los alcoholes derivados de los ácidos grasos de origen natural, sino también los diversos alcoholes superiores de cadena ramificada, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente USA Nº 2.508.035.

Los mercaptanos se adicionan fácilmente a óxido de etileno para formar derivados polietilenoxi. Los alquilmercaptanos 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 agentes de superficie activa no iónicos, incluyen los polietilenoxi éteres difuncionales y polifuncionales. Estos materiales se preparan tratando 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 polietilenoxi ésteres preparados por reacción de óxido de etileno con ácidos carboxílicos grasos, tal como el polietilenoxi éster de ácidos de tall-oil. En la reacción de tall-oil con óxido de etileno, se utiliza como catalizador el jabón de metal alcalino seco del ácido y normalmente la temperatura de reacción es de 150°C o superior. Se pueden emplear condensados con ácidos policarboxílicos, pero se prefieren los derivados de ácidos monocarboxílicos.

Se han preparado otros agentes de super-

ficie activa no iónicos a partir de los ácidos grasos de cera de parafina oxidada. Por otra parte, otros materiales de partida que se pueden hacer reaccionar con poliglicoles para producir surfactantes no iónicos, son ácido linoleico dimerizado y ácidos benzoicos alquilados. Igualmente, se han reaccionado los ácidos nafténicos con óxido de etileno, para formar ésteres de superficie activa fuertes. Aun otros materiales de partida adecuados, entre los ácidos carboxílicos, incluyen los ácidos alquilociclohexeno-carboxílicos, ácidos de rosina, ácidos de rosina modificada y los alquil ésteres de cadena larga de ácido tioglicólico.

Una clase importante 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 los cuales el poliol empleado es una mezcla de anhidrosorbitoles. Otros polioles que han sido usados para este tipo 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 ésteres mezclados que son productos no iónicos de polietilenoxi esencialmente éster-enlazados en donde el enlace se forma por el ácido inorgánico trifuncional, H_3PO_4 . Se han preparado compuestos análogos a partir de los alquilpirofosfatos, polifosfatos y fosfonatos. Puede estar enlazado mas de un grupo alquilo al radical fosfato, pudiendo los grupos alquilo derivarse de los alcoholes grasos de cadena recta o de alcoholes de origen petroquímico.

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

Las alquilarilsulfonamidas han sido etilenoxiladas por reacción de haluro 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 hidroxialcoxazolinás de cadena larga.

Las guanilureas de ácidos grasos han sido reaccionadas con óxido de etileno para producir agentes de superficie activa no iónicos solubles en agua. El cloruro de ácido graso se condensa primero con dicianidamida para formar un derivado acilo a partir 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.

No todos los surfactantes no iónicos tienen cadenas 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 los cuales la porción sorbitol de la molécula está parcialmente esterificada y parcialmente deshidratada antes de la esterificación para formar los éteres internos cíclicos, monoanhidrosorbitol y dianhidrosorbitol.

5 Son también materiales adecuados los ésteres de ácidos grasos de los bi- o polisacáridos, tales como sucrosa o dextrina. También se pueden emplear las gluconamidas preparadas por condensación de una amina primaria en la gama de superficie activa con delta-gluconclactona.

10 Muchos tipos distintos de surfactantes no iónicos han estado basados en glucosa debido a su costo relativamente bajo. El hidroxipropilglucósido se pueden preparar a partir de propilenglicol y glucosa y ulterior esterificación con ácidos grasos, tras lo cual se hace reaccionar adicionalmente por condensación con óxido de etileno. Cuando la glucosa se condensa con etilenclorohidrina en presencia de catalizadores ácidos, se produce β -cloroetilglucósido. Se pueden hacer reaccionar 2 moles de este haluro hidrofílico con 1 mol de amoniaco, para formar el bis-glucósido de dietanolamina. Cuando el grupo amino de este material es acilado con ácido láurico, se produce un surfactante soluble en agua.

15 Se puede convertir también la glucosa a una glutamina o glucamina N-alkilada. Las glucaminas se pueden preparar por hidrogenación de una mezcla de glucosa con amoniaco o una amina primaria inferior.

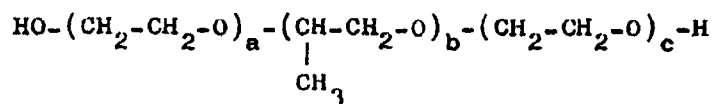
20 Los derivados acilos grasos de alcohol aminas son materiales de superficie activa insolubles en agua a condición de que exista un número suficiente de grupos

30

hidroxilo y/o éter en la alcanolamina a partir de la cual se preparan. Por ejemplo, se pueden producir glicerilaminas de buena solubilidad por reacción de amoníaco con el cetal cíclico formado a partir de monoclorohidrina o epiclorohidrina y acetona y ulterior hidrólisis de la amina resultante para hidrolizar los enlaces acetálicos.

Ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados incluyen los alquilbenceno-sulfatonatos, 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 alquilortofosfatos y alquilpolifosfatos.

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



(que en el comercio proporciona BASF-Wyandotte Corporation con la marca registrada "Pluronic"), el copolímero en bloque de óxido de propileno unido a ambos extremos de una base de polietilenglicol, polioxietilentrídecil éteres (disponibles en el comercio como "Renex 30") y los complejos de urea de polioxietilen(12)trideciléteres.

Otros polioles disponibles en el comercio, tales como los poliéteres basados en trioles alcóxilados, y los ésteresfosfatos, proporcionan también resultados satisfactorios como surfactantes aniónicos. Estos materiales pueden encontrarse en el comercio con las marcas registradas "Pluradot" y "Klearrac" (BASF-Wyandotte Corp).

Ejemplos de hidroxí ácidos que pueden emplearse en la invención son: ácido glicólico $\text{[CH}_2(\text{OH})\text{COOH]}$, ácido málico $\text{[HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH]}$, ácido glucónico $\text{[HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH]}$, ácido cítrico $\text{[HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH]}$, ácido tartárico $\text{[HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH]}$, y ácido láctico $\text{[CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH]}$ y mezclas de dos o más de los mismos. Estos ácidos se añaden preferiblemente como sus sales solubles en agua, especialmente sus sales de sodio o de otro metal alcalino. La sal sódica de ácido glicólico es el agente preferido.

El hidroxí ácido y el surfactante se pueden añadir como una composición consistente en una solución acuosa que contiene preferiblemente 10-60% en peso del ácido y 0,1-20% en peso del agente de superficie activa.

Las composiciones se pueden preparar produciendo en primer lugar una solución de una sal del hidroxí ácido y añadiendo a la misma el agente de superficie activa.

Para la separación de la incrustación, los dos ingredientes esenciales descritos anteriormente, se pueden hacer circular sobre la superficie de la cual ha de eliminarse la incrustación. La incrustación se puede eliminar también permitiendo que el hidroxí ácido y el surfactante entren en contacto con la incrustación en una condición

estática durante un periodo de tiempo suficiente para que se disuelva la incrustación a una temperatura que oscila entre la ambiente y la de ebullición.

5 En muchos casos, el procedimiento de la invención resulta eficaz para disolver o disgregar la incrustación de modo que ésta última pueda ser sacada fácilmente del sistema. Sin embargo, no se puede decir que cada tratamiento individual garantice este resultado, puesto que el estado físico preciso de la incrustación puede variar de una
10 situación a otra. Incidentalmente, el procedimiento también eliminará frecuentemente otras incrustaciones alcalinas, por ejemplo sulfato de bario, carbonato cálcico, hidróxido de magnesio o hidromagnesita.

15 La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se obtienen muestras de CaSO_4 de una planta de destilación de agua y se colocan en matraces Erlenmeyer de 50 ml. Se añaden varias cantidades de glicolato
20 sódico, agua y agentes de superficie activa. Las muestras se colocan en un agitador y permanecen a 23°C. Periódicamente, se efectúan observaciones con respecto al estado de los trozos de incrustación. Se llevan a cabo dos experimentos de control, no añadiéndose nada en uno de ellos y añadiéndose
25 solo el hidroxí ácido en el otro. Los resultados de estos ensayos se resumen en la siguiente tabla.

TABLA I

Experimento	Aditivos	resultados	
		24 horas	48 horas
Control A	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O	ningún cambio	ningún cambio
Control B	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g glicolato sódico (Na.G.)	ningún cambio	ningún cambio
1	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g Renex 35 ^a	desintegrado la mayoría, permanece un trozo	disuelto casi la totalidad
2	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g Pluronic 31R2 ^b	desintegrado a pequeños trozos	disuelto casi la totalidad
3	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g PEG 200 MO ^c	desintegrado todo a pequeños trozos	disuelto casi la totalidad
4	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g PEG 400 ML ^d	desintegrado mayoría, necesitan dos trozos	desintegrado la totalidad
5	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g Renex 30 ^a	desintegrado a pequeños trozos	desintegrado la totalidad
6	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g Pluronic I62 H ^b	desintegrado mayoría, necesitan tres trozos	desintegrado la totalidad
7	0,1 g CaSO ₄ + 8 ml H ₂ O + 0,32 g Na.G. + 0,08 g Pluronic L61 ^b	ningún cambio	desintegrado la totalidad

a - producto de ICI America, Inc.

b - producto de BASF-Wyandotte, Corporation

c - monooleato de polietilenglicol 200

d - monolaurato de polietilenglicol 400

Los datos que aparecen en la tabla, demuestran que tanto la disolución como la desintegración de los trozos de incrustación se aceleran cuando se añaden conjuntamente el agente de superficie activa y el hidroxido ácido.

5

EJEMPLO 2

Al igual que en el ejemplo 1, se llevan a cabo dos controles y siete experimentos según la invención, sustituyendo el glicolato sódico por citrato sódico. Todos los resultados fueron prácticamente idénticos a los obtenidos en el ejemplo 1.

10

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 una solitud de patente, presentada en Norteamérica, bajo el nº Ser. 516.836, de fecha de 21 de octubre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR INCRUSTACIONES A BASE DE SULFATO CALCICO DE LA SUPERFICIE DE INTERCAMBIO TERMICO DE UN EVAPORADOR DE AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

25

30

1º.- Procedimiento para eliminar incrustaciones a base de sulfato cálcico de la superficie de intercambio térmico de un evaporador de agua, en donde se

añade al agua, que está en contacto con dicha superficie, un ácido carboxílico alfa-hidroxi orgánico o una sal soluble en agua del mismo, caracterizado porque se añade también un agente de superficie activa no iónico o aniónico.

5

2*.- Procedimiento según la reivindicación 1*, caracterizado porque el agua es agua de mar y el evaporador constituye parte de una planta de destilación para la obtención de agua bebible a partir de agua de mar.

10

3*.- Procedimiento según la reivindicación 1* ó 2*, caracterizado porque el ácido carboxílico alfa-hidroxi orgánico, o una sal soluble en agua del mismo, y el agente de superficie activa, se añaden conjuntamente en forma de una solución acuosa.

15

4*.- Procedimiento según la reivindicación 1*, 2* ó 3*, caracterizado porque como sal soluble en agua se añade una sal soluble en agua de ácido glicólico o cítrico.

20

5*.- Procedimiento según la reivindicación 4*, caracterizado porque la sal es un glicolato de metal alcalino.

25

6*.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de superficie activa se elige entre monooleato de polietilenglicol 200, monolaurato de polietilenglicol 400, copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, polioxietilen(12)trideciléter y un complejo de urea de polioxietilen(12)trideciléter.

7^a.- Procedimiento para eliminar incrustaciones a base de sulfato cálcico de la superficie de intercambio térmico de un evaporador de agua; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara:

Madrid, 13 ENE. 1976

W.R. GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEDO Y MUDET
c. p. Firmador L. Gaeta Fernández

