

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11	NUMERO	443.267	10 A3
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	5.12.75	

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 02 B
64 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN METODO PARA PREPARAR AGUA QUE NO FORMA INCRUSTACIONES"	
69 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Gran Bretaña nº 45652/66 presentada el 12 de Octubre de 1.966	
71 SOLICITANTE (S) ALBRIGHT & WILSON LIMITED	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE P O Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE D. Fernando de Elizaburu Márquez P.- 61.880	



La presente invención se refiere al tratamiento de entrada, de agua, con una pequeña cantidad de un aditivo, con objeto de inhibir la deposición de calcio desde ella:

5 El agua que contiene calcio, al estado de bicarbonato de calcio, deposita con facilidad carbonato cálcico insoluble al desprenderse de ella dióxido de carbono libre bajo la influencia, por ejemplo, del calor, aireación o mediante la adición de álcali
10 al agua. La formación de carbonato cálcico puede ser ocasionada también por la adición de carbonato sódico al agua que contiene sales de calcio además de bicarbonato, por ejemplo cloruro de calcio.

15 El depósito de incrustaciones sobre las superficies de aparatos a través de los que pasa agua, conduce a una operación ineficaz de dichos aparatos con el costo inherente necesario para limpiar los aparatos y eliminar las incrustaciones. Con objeto de superar estas desventajas ha sido la costumbre añadir al agua cantidades muy pequeñas, del orden de cinco partes por millón, de fosfatos condensados, lo que evita la formación de cristales de carbonato cálcico. No obstante, los aditivos usados hasta la fecha no tienen éxito en todos los aspectos,
20 y la investigación de nuevos y mejorados aditivos
25



continúa. En particular, los aditivos que se usan actualmente no tienen éxito por lo general en evitar la formación de incrustaciones debido al contenido de sulfato cálcico del agua por calentamiento o concentración. Además, se pensó que la aptitud para evitar la precipitación de carbonato cálcico mediante la adición de cantidades muy pequeñas de aditivos, estaba restringida a los fosfatos condensados de cadena abierta.

Se ha encontrado en la actualidad que ciertos ácidos fosfónicos sólidos o sus sales pueden ser usados en lugar de parte o de la totalidad de los agentes de tratamiento empleados hasta la fecha y en este descubrimiento reside la presente invención. Los ácidos para el presente uso son hidrolítica y térmicamente estables, proporcionando de este modo ventajas sobre los agentes de fosfato condensado usados hasta ahora.

Además, se ha encontrado que los ácidos fosfónicos para el presente uso no sólo inhiben la deposición de carbonato cálcico del agua, sino que también inhiben la formación de incrustaciones tenaces de sulfato cálcico, ampliando de este modo la clase de tratamientos a que puede ser sometida el agua que contiene calcio.



Los depósitos de sulfato cálcico pueden ser ocasionados por concentración de aguas que contienen iones calcio y sulfato, por ejemplo en un evaporador de agua de mar, o simplemente por calentamiento de un agua que, si bien no está sobresaturada con respecto al sulfato cálcico antes de calentar, llega a sobresaturarse en virtud del coeficiente de solubilidad respecto a la temperatura, negativo. Alternativamente, puede formarse sulfato cálcico añadiendo iones sulfato a aguas que contienen calcio; por ejemplo, cuando un agua que forma incrustaciones se acidifica con ácido sulfúrico se evita la formación de una incrustación de carbonato cálcico, pero el agua puede someterse a condiciones tales que el sulfato cálcico formado se deposite.

Aún cuando los ácidos fosfónicos para el uso presente han sido descritos para el tratamiento de agua, según las Memorias Descriptivas de las Patentes Nos. 995.462 y 927.617, las cantidades usadas han sido mucho mayores que las propuestas ahora, ya que han sido empleadas para "secuestrar" impurezas catiónicas en sistemas acuosos. Aún cuando las propiedades secuestrantes de los agentes son conocidas, no habría sido posible predecir que pudieran ser efectivos en las cantidades extremadamente pequeñas

19 DIC.



en la que R es un grupo alcohilo que contiene hasta 11 átomos de carbono y X es un grupo OH ó un grupo NH₂, o una de sus sales soluble en agua.

5 Los inhibidores para el uso presente tienen la fórmula general anteriormente indicada. Se prefiere usar el ácido en que R es un grupo alcohilo inferior tal como un grupo metilo, etilo o propilo, preferiblemente un grupo metilo, y X es un grupo OH. En lugar de los ácidos también es posible emplear

10 sales solubles en agua, tales como sales de metal alcalino o de amonio, de los ácidos. Los ácidos fosfónicos para el uso presente pueden ser preparados convenientemente mediante la reacción de tricloruro de fósforo o ácido fosforoso con un agente de acilación y destilación en corriente de vapor de agua de

15 los productos de reacción. Un método especialmente preferido de preparación del ácido 1,1-hidroxietilidén-difosfónico es aquél en que se hace reaccionar tricloruro de fósforo con un exceso de ácido acético

20 glacial, y los productos de reacción se destilan en corriente de vapor de agua.

 Los ácidos de la invención, o sus sales, pueden ser usados del mismo modo que los agentes de tratamiento de entrada usados convencionalmente. Pueden ser usados en mezcla con otros ingredientes con-

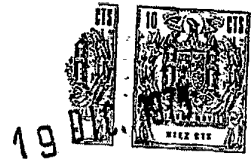
25

19 DIC.



vencionales tales como dispersantes, p.e. ligninsul-
fonatos; tanino; y agentes dispersantes sintéticos
tales como ácidos metilen-bis-naftalensulfónicos.
También pueden encontrarse presentes agentes bioci-
5 das y antiespumantes. Además, los ácidos y sus sa-
les pueden ser usados en mezcla con una pequeña
proporción de un agente de tratamiento de entrada
convencional, aún cuando ésto es menos preferido
habitualmente. Se ha encontrado que el uso de 0,2
10 a 15 partes por millón, preferiblemente de 2 a 10
partes por millón, del ácido, proporciona resulta-
dos satisfactorios en la mayor parte de los casos.

El procedimiento de la invención puede
ser aplicado a una amplia variedad de aguas que
15 después pueden ser sometidas a condiciones diver-
sas bajo las que podrían depositar incrustaciones.
Las aguas pueden estar, en efecto, sobresaturadas
con respecto a carbonato cálcico o sulfato cálcico
y no formarse incrustaciones hasta que el agua
20 se somete a un cambio en sus condiciones tal como
aireación, calentamiento o agitación. En algunos
casos las aguas pueden no formar primitivamente
incrustaciones pero pueden llegar a hacerse forma-
doras de incrustaciones por algún tratamiento ini-
25 cial, por ejemplo, por la adición de álcali a un



5 agua corrosiva al objeto de reducir la tendencia a la corrosión del agua, o la desgasificación de un agua petrificada o geotérmica en que la mayor parte del dióxido de carbono disuelto se mantiene en las aguas bajo presión y se desprende del agua cuando el agua se expone a la atmósfera. Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de la invención es aplicable a aguas que han sido acidificadas con ácido sulfúrico para evitar el depósito de carbonato cálcico desde ellas. Por consiguiente, la invención es aplicable no sólo a aguas que son al principio, potencialmente formadoras de incrustaciones, sino también a aguas que se someten a un tratamiento previo tal o a condiciones de uso tales que se hacen formadoras de incrustaciones.

15

20

25

Los ácidos de la invención o sus sales permiten el tratamiento de agua dura reduciendo la deposición de carbonato cálcico, por ejemplo en sistemas de agua caliente, sistemas de agua de refrigeración o durante el enjuagado de superficies lavadas con agua dura. Los ácidos de la invención o sus sales, también encuentran empleo en el tratamiento de agua de mar que ha de ser evaporada, permitiendo que los evaporadores funcionen a temperaturas más altas consiguiendo concentraciones supe-



5 riores de la salmuera evaporada antes de que sea
necesario desechar la sal. También pueden ser tra-
tadas aguas salobres para reducir la deposición de
carbonato cálcico y de sulfato cálcico partiendo de
las mismas. Los ácidos y sales de la invención en-
cuentran un uso adicional en el tratamiento de agua
que ha de ser usada en la recuperación secundaria
de aceite mineral de estratos que le contienen. En
esta última aplicación los ácidos o sales de la in-
10 vención inhiben la formación de depósitos que por
otra parte podrían formarse y obturar los pasos
existentes en los estratos a través de los cuales
han de pasar el aceite y el agua.

15 La invención será ilustrada a continuación
mediante los Ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

20 Se calentó a 80°C agua que contenía clo-
ruro de calcio (5mM) y bicarbonato de sodio (10 mM),
y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Des-
pués de enfriar, el precipitado que se formó fue se-
parado del agua por filtración y el filtrado se ti-
tuló con ácido nítrico N/100 para determinar la can-
tidad de carbonato cálcico que había sido precipita-
25 da. Se empleó naranja de metilo como indicador.

19 DIC.



Se repitió el procedimiento con la excepción de que se añadieron al agua después de calentar 2-5 partes por millón de ácido 1,1-hidroxietilidenedifosfónico. Con el ácido difosfónico presente sólo se precipitaron 70 partes por millón de carbonato cálcico, mientras que precipitaron 280 partes por millón cuando no había ácido difosfónico presente.

Ejemplo 2

10 A una solución acuosa que contenía cloruro de calcio (2mM) se añadió carbonato sódico (4mM). Se formó un precipitado a temperatura ambiente al cabo de algunos minutos después de la adición del carbonato sódico. Con el propósito de comparación se repitió el proceso con una solución acuosa de cloruro de calcio que contenía 5 partes por millón de ácido 1,1-hidroxietilidenedifosfónico. En el ensayo no se formó precipitado después de 16 horas.

Ejemplo 3

20 Un trozo de tela metálica de acero inoxidable se trató alternativamente con sosa cáustica (solución acuosa 0,5 M) y agua dura que contenía un total de 2,5 mM de calcio y magnesio. El tratamiento se efectuó a una temperatura entre 55-60°C y las al-



5 ternaciones se repitieron 60 veces. Al término del
tratamiento la tela metálica había adquirido 100 mg
de incrustación, aproximadamente. Al repetir este
ensayo usando un agua dura que contenía 15 partes
por millón de ácido 1,1-hidroxietiliden-difosfónico,
el peso de incrustación que se acumuló en la tela
metálica era sólo de 10 mg.

Ejemplo 4

10 Se mezclaron volúmenes iguales de solucio-
nes acuosas de sulfato sódico (40 mM) y cloruro de
calcio (40 mM), a temperatura ambiente. Se suspendió
en la solución mixta un trozo de tela metálica de
acero inoxidable, y se calentó a ebullición. La tela
15 metálica se retiró después de haberla dejado en la
solución durante 30 minutos luego de alcanzar el
punto de ebullición y retirar el calor. Se encontró
que la tela metálica había adquirido 5 mg de incrus-
tación. Se repitió el ensayo con la excepción de que
20 se disolvieron en la solución mixta 5 partes por mi-
llón de ácido 1,1-hidroxietiliden-difosfónico. En
este ensayo la cantidad de incrustación acumulada en
la tela metálica fue sólo de 1 mg.

25 Ejemplo 5

19 DIC. 1953



5 Se calentaron por separado hasta el punto de ebullición volúmenes iguales de soluciones acuosas de sulfato sódico (40 mM) y cloruro de calcio (40 mM), se mezclaron y se dejó enfriar lentamente. En ausencia de ácido 1,1-hidroxietiliden-difosfónico se formó un precipitado inmediatamente después de mezclar las dos soluciones. En presencia de 5 partes por millón de ácido difosfónico no tuvo lugar precipitación hasta 10 minutos después de mezclar.

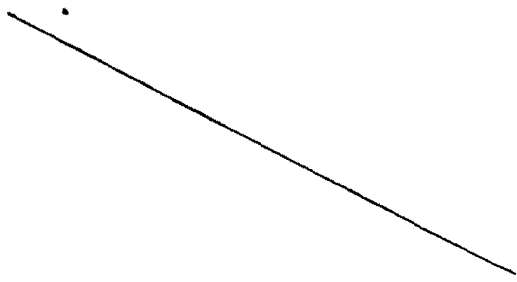
10

Ejemplo 6

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 con la excepción de que las soluciones contenían 200 mM de sulfato sódico y cloruro de calcio. En ausencia de ácido 1,1-hidroxietiliden-difosfónico la tela metálica adquirió 632 mg de incrustación, mientras que en presencia de 5 ppm de ácido difosfónico en la solución mixta, la incrustación acumulada era de sólo 300 mg.

20

25



129

1

REIVINDICACIONES

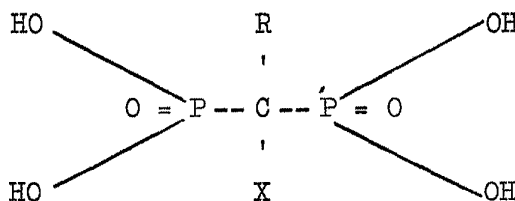
5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para preparar agua que no forma incrustaciones, caracterizado porque una solución acuosa de carbonato de calcio y/o sulfato de calcio formadora de incrustaciones se hace reaccionar con hasta 15 ppm de un ácido fosfónico de fórmula general

15



20

en la que R es un grupo alcohol que contiene hasta 11 átomos de carbono y X es un grupo OH ó NH₂, ó una de sus sales solubles en agua, es conectado con la caldera u otra instalación por medio de un tubo que per-

25

1 mite un caudal restringido de alimentación de la solu-
ción, suficiente para permitir que hasta 15 partes por
millón de ácido fosfónico entren en el agua.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que el ácido fosfónico es aquél en que R es un grupo
metilo y X es un grupo OH.

3ª.- Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1ª ó 2ª, en el que el ácido fosfónico se usa en
una cantidad comprendida entre 2 y 10 partes por millón.

10 4ª.- Un método para preparar agua que no forma in-
crustaciones.

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

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

Madrid, 12 MAY 1977

P.A.

Fernando de Elzaburo

Por Poder.



20

25

