



10 ES	11 NÚMERO 464054	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 11-11-77	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO P 26 51 438.5	32 FECHA 11 Noviembre 1976	33 PAIS Alemania
---	-------------------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C02 B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
"Procedimiento para impedir formaciones de deposiciones en superficies calefactoras, especialmente de instalaciones térmicas de desalinización de agua de mar".

71 SOLICITANTE (S)  
GRILLO-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT y LUDWIG TAPROGGE REINIGUNGSANLAGEN FÜR ROHRENWARMEAUSTAUSCHER.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Weseler Strasse 1, 4100 Duisburg y en Wacholder Strasse 7, 4000 Düsseldorf 34 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)  
Dr. rer.nat. Natvarlal B. Desai.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
Carlos Fernández Candales

20 JUN 1978

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

El invento concierne a un procedimiento para impedir formaciones de deposiciones, a temperaturas hasta de 140°C en superficies calefactoras de dispositivos especialmente de instalaciones térmicas de desalinización de agua de mar, recorridos por agua que contiene sales inorgánicas formadoras de deposiciones.

Tal como es sabido, el agua de mar, además de cloruro de sodio, cuya solubilidad aumenta con temperatura creciente, contiene también otras sales cuya solubilidad disminuye al aumentar la temperatura. Al calentar y concentrar el agua en instalaciones evaporadoras de agua de mar, estas sales pasan al estado sobresaturado y se separan por cristalización, depositándose preferiblemente en forma de incrustaciones sobre las superficies calefactoras de los intercambiadores de calor. Los principales formadores de incrustaciones son  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  y  $\text{CaSO}_4$  (véase "Chemie Ing. Techn" 47 avuad (1974) número 16, páginas 664 hasta 669). Tales depósitos de incrustaciones impiden la transmisión de calor, disminuyen la sección transversal de circulación y como consecuencia de ello disminuyen el grado de eficacia de la instalación y dan lugar a períodos de parada. En el estado conocido de la técnica se conocen los más diferentes aditivos para impedir las mencionadas formaciones de deposiciones.

En el procedimiento conocido con la denominada dosificación de ácido, se agrega al agua en cantidad estequiométrica un ácido, la mayor parte de las veces ácido sulfúrico, con lo cual son destruídos los

bicarbonatos disueltos con formación de ácido carbónico - que ha de ser eliminado en una subsiguiente etapa de desgasificación, y el agua es enriquecida con iones sulfato. La dosificación de ácido es causante de problemas debido al -

5 peligro de una corrosión acrecentada, especialmente en el caso de errores de manipulación y de regulación, y a los peligros que resultan al tener que pasar por un ácido concentrado. El empleo, más sencillo desde el punto de vista de

técnica de manipulación, de polifosfatos, que impiden prácticamente sólo la formación de deposiciones de  $\text{CaCO}_3$ , es -

10 posible sólo hasta  $90^\circ\text{C}$  a causa de la inestabilidad térmica de los polifosfatos. Los formadores de quelatos son antieconómicos, ya que deben ser añadidos en cantidades estequiométricas. También se conocen aditivos, susceptibles de

15 ser empleados eventualmente en cantidades inferiores a las estequiométricas, en forma de polímeros o copolímeros, tales como por ejemplo poli(ácido maleico) hidrolizado con un peso molecular entre 300 y 5.000 (véase memoria de patente de los Estados Unidos 3.810.834) y de copolímeros preparados a

20 partir de anhídrido de ácido maleico así como uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, o los hidrolizados de tales copolímeros, con un peso molecular entre 300 y 1.000 (véase DT-OS 24 05 192).

Estos aditivos aumentan la solubilidad de los formadores de

25 incrustaciones y/o precipitan a estas últimas como complejos que no se depositan, La preparación de estos productos es sin embargo difícil y, por consiguiente, cara y además de

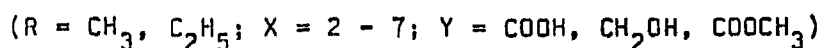
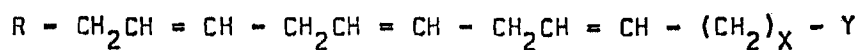
ello estos productos, con frecuencia, no son inocuos. Los disolventes aromáticos en los cuales se lleva a cabo la polimerización, deben ser eliminados con exactitud de modo absoluto, para lo cual se necesitan eficaces equipos de destilación. Durante la copolimerización, los monómeros individuales deben ser dosificados con mucha exactitud, ya que en otro caso se forman copolímeros por bloques que perjudican a la actividad de los productos. También se deben eliminar mediante equipos adicionales de destilación y de cristalización eventualmente monómeros tóxicos, que no hayan reaccionado. Finalmente, no carece de peligro la manipulación de los catalizadores de peróxidos, necesarios para la polimerización. Frente a ello, la preparación de otro aditivo conocido, similarmente activo, a base de una mezcla de ésteres de ácido sulfuroso, polisacáridos hidrolizados, carboximetilcelulosa y alcoholes grasos y/o ácidos grasos sulfonados (véase DT-OS 21 64 240) es ciertamente menos crítica, pero continúa siendo demasiado costosa, ya que los ésteres de ácido sulfuroso y los alcoholes o ácidos grasos sulfonados deben ser preparados por separado entre sí. Además de ello, el efecto de este aditivo deja todavía bastante que desear a altas temperaturas en lo que se refiere a la formación de deposiciones de  $\text{CaCO}_2$ .

El invento tiene la misión de encontrar un procedimiento susceptible de ser realizado de manera sencilla y barata, y al mismo tiempo de alta eficacia, para la finalidad de empleo que se ha indicado al comienzo.

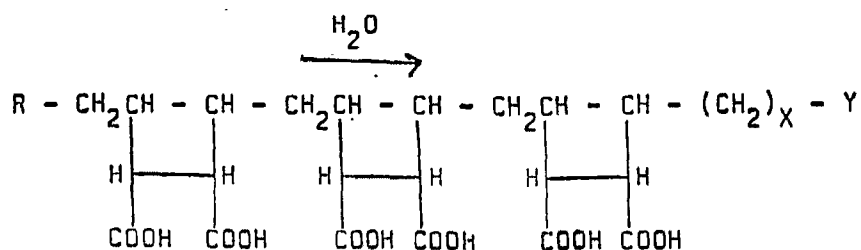
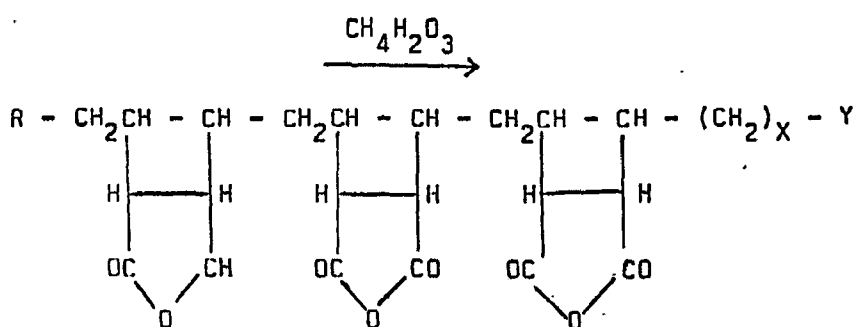
Para resolver esta misión, el invento enseña qué productos de reacción que son preparados por reacción de derivados grasos insaturados con anhídrido de ácido maleico y/o ácido maleico a temperaturas de 150 a 200°C en ausencia de disolventes así como de catalizadores, y/o sus sales de metales alcalinos, son añadidos al agua en cantidad inferior a la estequiométrica.

El procedimiento según el invento es muy sencillo. Los compuestos de partida pueden ser empleados sin más en una calidad usual en el comercio. Como derivados grasos insaturados pueden ser añadidos especialmente los que tienen una longitud de cadena carbonada de  $C_{10}$  hasta  $C_{20}$  - así como un índice de yodo de 80 a 200, que especialmente tienen en una proporción de 80 a 95% una longitud de cadena carbonada de  $C_{16}$  hasta  $C_{20}$ , así como un índice de yodo de 150 hasta 200. Además de ello, los derivados grasos deberán poseer un grupo carboxilo, éster o alcohol en posición terminal. La proporción cuantitativa de los derivados grasos que son añadidos a anhídrido de ácido maleico y/o a ácido maleico en la mezcla de partida no es crítica y se encuentra preferiblemente entre 1:1 y 1:2,5. La reacción de los participantes en la misma es muy sencilla, se lleva a cabo a 150 hasta 200°C sin adición de disolventes ni de catalizadores, y el tiempo de reacción se encuentra en general entre 30 minutos y 5 horas. En el curso de la reacción, se hacen reaccionar por adición presumiblemente las moléculas o de ácido maleico o de anhídrido

de ácido maleico, con formación de un anillo de 4 átomos de carbono ( $C_4$ ) con los enlaces de carbono de los derivados grasos. El anillo anhídrido se abre en condiciones suaves con adición de lejía de sosa acuosa. La reacción es favorecida mediante derivados grasos con una elevada proporción de dobles enlaces de carbono no conjugados varias veces, pero transcurre también por sí sola y en combinación con dobles enlaces de carbono conjugados. Los anillos anhídrido introducidos a lo largo de la cadena carbonada proporcionan, después de desdoblamiento del anillo por hidrólisis, en cada caso dos grupos  $COOH$ . Todo esto lo explica el siguiente esquema de reacción dado a título de ejemplo.



15



Una vez terminada la reacción, el producto de la misma es transformado convenientemente de modo adicional en una sal de metal alcalino. Mediante la elevada temperatura de reacción, los productos de la misma poseen una elevada estabilidad química y térmica. La presencia de los grupos carboxilo da lugar presumiblemente a una intensa polaridad y a una buena solubilidad del producto final en agua, aunque se utiliza como punto de partida un derivado graso de cadena larga. Los productos de reacción pueden ser agregados al agua en cantidades hasta de 100 ppm, pero en general es suficiente una adición de 1 a 10 ppm. Los productos de reacción aumentan la solubilidad de todas las sales de calcio y magnesio, y hacen precipitar a estas últimas a temperaturas elevadas en forma de flóculos amorfos, los cuales sorprendentemente no se acumulan junto a las superficies calefactoras. Dado que los productos de reacción solamente contienen carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O), son totalmente inocuos desde el punto de vista tóxico.

En lo que sigue se explica el invento en particular con ayuda de ejemplos:

#### EJEMPLO 1

26,6 g de un alcohol graso insaturado de cadena larga, con la siguiente composición química:

longitud de cadena carbonada	C <sub>16</sub>	5 - 10%
"	C <sub>18</sub>	86 - 94%
"	C <sub>20</sub>	0 - 2%

y un intervalo de índices de yodo de 150-170 son calenta-  
 dos a 150°C en 30 minutos con 29,4 g de anhídrido de áci-  
 do maleico y son mantenidos a temperatura constante du -  
 rante 3 horas. Una vez terminada la reacción, la mezcla de  
 la misma es enfriada a 40°C y es mezclada con 180 g de lejía  
 de sosa acuosa al 14%. Antes del tratamiento con lejía  
 de sosa el producto preparado según este procedimiento tie-  
 ne un índice de saponificación de 570. El contenido de sus-  
 tancia sólida de este producto está en 25%. El producto es  
 muy bien soluble en agua y manifiesta buena compatibilidad  
 con agentes antiespumantes conocidos.

#### 15 EJEMPLO 2

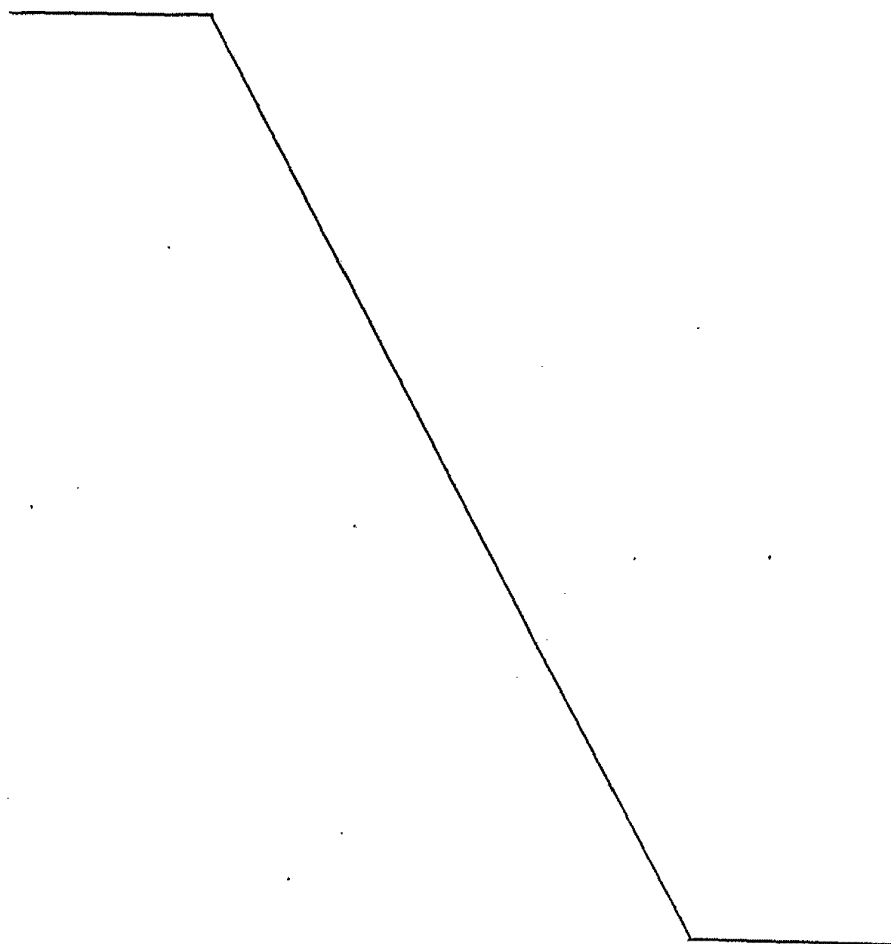
La mezcla de alcoholes grasos indicada en el -  
 Ejemplo 1 es esterificada con ácido láctico según el méto-  
 do conocido.

33,8 g de este éster son hechos reaccionar según el proce-  
 dimiento arriba descrito con  
 39,2 g de anhídrido de ácido maleico a 170°C en el espacio  
 de 4 horas, y son sometidos a tratamiento. El índice de sa-  
 ponificación de este producto es de 585.

#### EJEMPLO 3

25 79,7 g de una mezcla de ácidos grasos (índice de

yodo 170-180) con una proporción de 82-88% de ácido graso insaturado y aproximadamente 12-18% de ácido graso saturado (longitud de cadena  $C_{12}-C_{18}$ ), son hechos reaccionar según el Ejemplo 1 con 156,7 g de anhídrido de ácido maleico a 150°C durante 3 horas y son sometidos a tratamiento con 630 ml de lejía de sosa acuosa (al 17%). Se obtiene un producto de color pardo claro con un contenido de sustancia sólida de 29%. Se determinó que el índice de saponificación de este producto antes del tratamiento con lejía de sosa acuosa era de 675.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para impedir formaciones de deposiciones en superficies calefactores, especialmente de instalaciones térmicas de desalinización de agua de mar, recorridas por agua, la cual contiene sales inorgánicas formadoras de deposiciones, caracterizado porque se añaden al agua en cantidad inferior a la estequiométrica, productos de reacción solubles en agua, que se preparan por reacción de derivados grasos insaturados con ácido maleico o anhídrido de ácido maleico a temperaturas de 150 a 200°C en ausencia de disolventes así como de catalizadores, y/o sus sales de metales alcalinos.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden productos de reacción preparados por reacción de derivados grasos varias veces insaturados, que tienen una longitud de cadena carbonada de C<sub>10</sub> hasta C<sub>20</sub> así como un índice de yodo de 80 a 200, que especialmente tienen en una proporción de 80 hasta 95% una longitud de cadena carbonada de C<sub>16</sub> hasta C<sub>20</sub>, así como un índice de yodo de 150 hasta 200, y/o sus sales de metales alcalinos.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden productos de reacción preparados por reacción de derivados grasos que tienen un grupo carboxilo, éster o alcohol en posición terminal y/o sus sales de metales alcalinos.

4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden productos de reacción -



preparados por reacción de derivados grasos que tienen dobles enlaces de carbono no conjugados y/o sus sales de metales alcalinos.

5 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden productos de reacción preparados por reacción en una proporción cuantitativa de derivados grasos a ácido maleico y/o anhídrido de ácido maleico de 1:1 hasta 1:2,5, y/o sus sales de metales alcalinos.

10 6.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden los productos de reacción y/o sus sales de metales alcalinos en cantidades hasta de 100 ppm, especialmente de 1 a 10 ppm.

15 7.- "PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR FORMACIONES DE DEPOSICIONES EN SUPERFICIES CALEFACTORAS, ESPECIALMENTE DE INSTALACIONES TERMICAS DE DESALINIZACION DE AGUA DE MAR".

Tal como se describe y reivindica la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1/1 NOV 1977

CARLOS TERESA DE ALBA  
P.P.

5