



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 481.476	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 12-6-79	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 915.713	15-6-78	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23F14/02; C02B 5/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "METODO DE TRATAR AGUA DE CALDERAS PARA INHIBIR LA FORMACION DE <u>IN</u> CRUSTACIONES Y LODOS EN ELLAS"

71 SOLICITANTE (S) CHEMED CORPORATION	(Folio N 30895)
--	-----------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1200 DuBois Tower, Cincinnati, Ohio 45202, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES) Chih Ming Hwa y Dionisio Guerrero Cuisia
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 72.087)
--	--------------

ACM

1 -comercialmente. Se pueden preparar por el procedimiento
general de hacer reaccionar el copolímero de estireno y
anhidrido maleico, disuelto en un disolvente orgánico iner-
te tal como cloruro de metileno o dicloroetano, con un
5 aducto de trióxido de azufre-compuesto de fósforo orgánico.
El copolímero resultante de ácido estirenosulfónico y an-
hidrido maleico, por ser insoluble en el disolvente orgá-
nico, precipita de la solución. Un procedimiento para sul-
fonar el copolímero de estireno y anhidrido maleico, em-
10 pleando aducto de trióxido de azufre-compuesto de fósforo
orgánico, está descrito en la patente de los EE. UU. nº
3.072.618.

Los copolímeros de principal interés en la pre-
sente invención tienen un peso molecular comprendido entre
15 aproximadamente 800 y 7.000.000, y más de preferencia apro-
ximadamente 4.000. La proporción de unidades de ácido es-
tirenosulfónico en el polímero es generalmente de 2 a 98%,
más usualmente y más de preferencia aproximadamente 75%,
del copolímero.

20 La proporción en peso preferida entre copolíme-
ro o su sal:ácido organofosfónico soluble en agua o su sal
es de 1:10 a 10:1, en especial aproximadamente 1:1.

En el uso, las concentraciones del aditivo se
acumulan en el agua de calderas hasta niveles aproxima-
25 damente diez veces los que hay en las aguas de alimentación.
Así, las concentraciones de alimentación de aproximadamen-
te 2 ppm (véase Tabla 2) y 5 ppm (véase Tabla 3) se acumu-
larán hasta aproximadamente 20 y 50 ppm, respectivamente,
en la caldera. Un intervalo particularmente adecuado de
30 concentraciones en la caldera es aproximadamente 0,2-50

1 ppm, y más de preferencia aproximadamente 20 ppm. Un intervalo amplio, ya sea para agua de alimentación o agua de caldera, es aproximadamente 0,01-500 ppm de aditivo.

5 La invención, y en particular los efectos sinérgicos de los componentes (a) y (b), se ilustran mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Método de ensayo usado

10 Los ensayos se efectuaron en una pequeña caldera de laboratorio que tenía tres tubos que se podían retirar. La pequeña caldera de laboratorio usada ha sido descrita con anterioridad en las actas de la 15ª Conferencia Anual sobre el Agua, Sociedad de Ingeniería de Pennsylvania Occidental, páginas 87-102 (1954). Una vez completado un
15 ensayo se retiró de la caldera un tubo de caldera no calentado, se retiraron (rascando) las incrustaciones o depósito presentes en 15 cm de la longitud central del tubo, y se recogieron y pesaron.

20 El agua de alimentación de calderas se preparó diluyendo agua del grifo de Lake Zurich, Illinois, EE.UU., con agua destilada hasta una dureza total de 40 ppm como CaCO_3 , seguido por ajuste a una proporción de 6 a 1 de calcio a magnesio elementales, usando cloruro cálcico. La anterior alimentación de calderas se introdujo en las calderas
25 junto con soluciones de tratamiento químico (que contenían sulfato sódico, sulfito sódico, hidróxido sódico, cloruro sódico, agentes de tratamiento consistentes en fosfato y reactivos de acondicionamiento de lodos (excepto en las experiencias en blanco) en proporción de 3 volúmenes
30 de agua de alimentación por 1 volumen de solución de tra-

1 tamiento químico, dando un agua de alimentación con dureza total de 30 ppm como CaCO_3 .

5 Todos los ensayos de formación de incrustaciones, ya estuviese el reactivo de acondicionamiento de lodos presente o ausente (en blanco), se efectuaron de la misma manera, como sigue: la "purga" de la caldera se ajustó a 10% del agua de alimentación de calderas, concentrando así las sales en el agua de calderas aproximadamente 10 veces. ("Purga" es la operación de expulsar de la caldera el agua que contiene el lodo fluido, disminuyendo la presión dentro de la caldera rápidamente). Usando el agua de alimentación descrita en el párrafo anterior, la composición de la solución de tratamiento químico se ajustó para dar un agua de calderas (tras las 10 concentraciones) de la siguiente composición:

15 TABLA 1

Hidróxido sódico como NaOH	258 ppm
Carbonato sódico como Na_2CO_3	120 ppm
Cloruro sódico como NaCl	681 ppm
20 Sulfito sódico como Na_2SO_3	50 ppm
Sulfato sódico como Na_2SO_4	819 ppm
Sílice como SiO_2 , menos que	1 ppm
Hierro como Fe, menos que	1 ppm
Fosfato como PO_4	10-20 ppm

25 Todos los ensayos de formación de incrustaciones se efectuaron durante 45 horas cada uno, a una presión de caldera de $15,5 \text{ kg/cm}^2$ manom. El lodo se eliminó por purga.

EJEMPLOS 1 a 4

30 Las propiedades de acondicionamiento de lodos de agua de calderas que tiene la mezcla sinérgica de copo-

1. Límetro de ácido estirenosulfónico y anhídrido maleico y HEDF a 2 ppm en el agua de alimentación se ilustran en la siguiente Tabla 2:

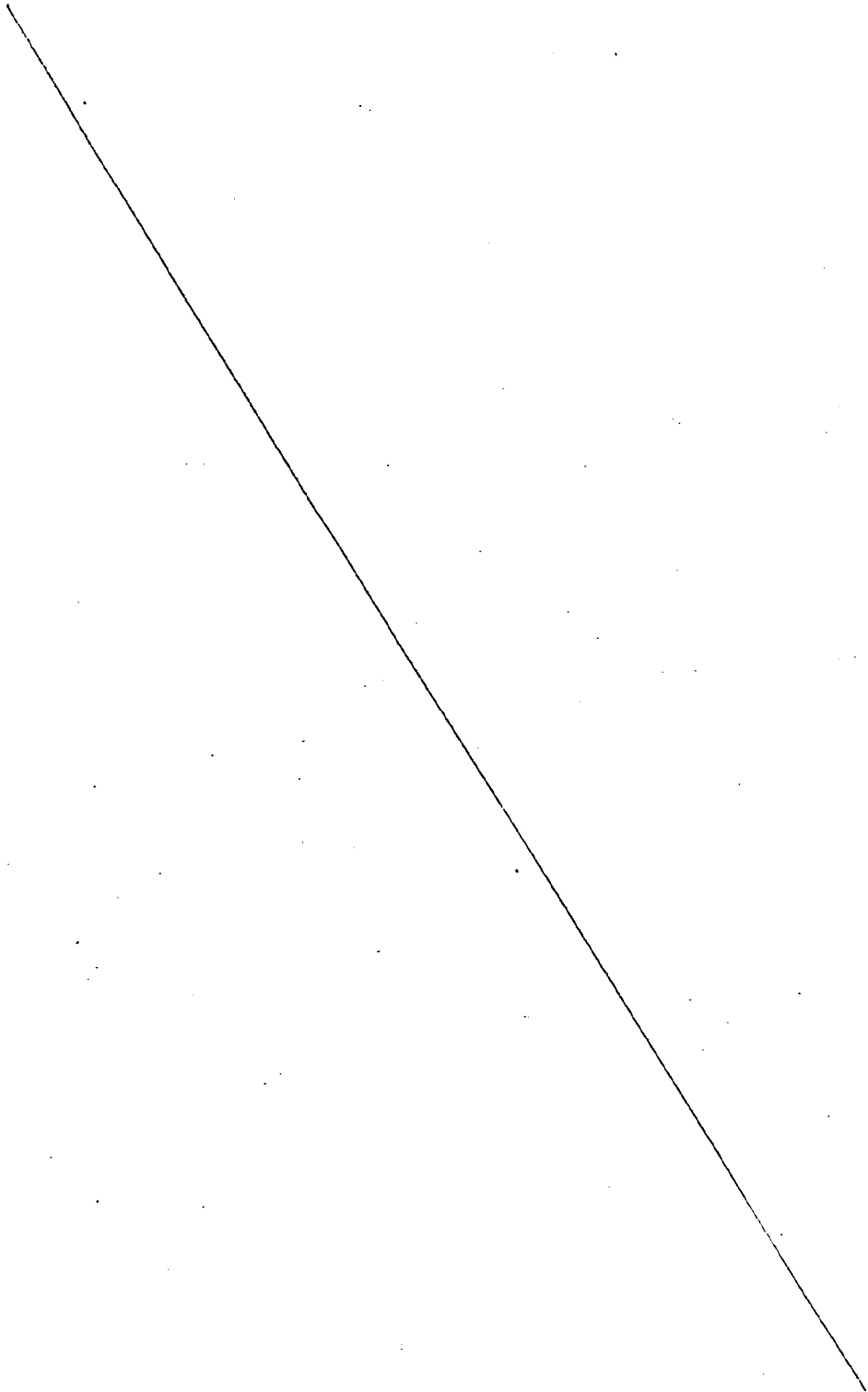


TABLA 2

Ejemplo n.º	Aditivo	Cantidad de incrustacio- nes formada, en gramos	Reducción de incrus- taciones, %
1	En blanco (sin aditivo)	0,686	nada
2	Copolímero de ácido estirenosulfó- nico y anhídrido maleico (3:1 en peso) que tiene un peso molecular de 4.000 (I)	0,090	86,9
3	MEDF (II)	0,094	86,3
4	I + II (1:1 en peso)	0,000	100,0

1 EJEMPLOS 5 a 8

5 Se efectuaron experimentos para la limpieza en servicio de calderas con incrustaciones con mucho hierro. La caldera de laboratorio se hizo funcionar primero durante 24 horas para acumular incrustaciones del tipo de hidroxapatito sobre los tubos de calentamiento, usando un agua de alimentación que contenía 45 ppm (como CaCO_3) de dureza total, 10 ppm (como Fe) de cloruro férrico, e iones fosfato. En 24 horas, las incrustaciones de caldera medias producidas sobre la porción central de 15 cm de los tres calentadores era 4,64 gramos de hidroxapatito con cantidad grande de hierro. Tras la formación previa de incrustaciones, el ensayo en caldera de laboratorio se continuó durante 45 horas usando un agua de alimentación de poca dureza (0,6 ppm como CaCO_3 de dureza total) y 5 ppm del aditivo de tratamiento que se está ensayando. No se añadieron fosfato y hierro. Los resultados experimentales se tabulan a continuación.

10

15

TABLA 3

Ejemplo nº	Aditivo	Cantidad de incrustaciones formada (o eliminada), en gramos	Reducción de in- crustaciones, %
5	En blanco (sin aditivo)	0,02	nada
6	Copolímero de ácido estirenosulfó- nico y anhídrido maleico (3:1 en peso) que tiene un peso molecular de 4.000 (I)	(0,27)	5,8
7	HEDF (II)	(0,15)	3,2
8	I + II (1:1 en peso, es decir, 2,5 ppm de cada uno)	(0,90)	19,4

1 El efecto sinérgico de (a) y (b) para evitar la formación de incrustaciones es evidente por las Tablas 2 y 3.

EJEMPLOS 9 a 22

5 Las siguientes composiciones también son sinérgicamente eficaces en su uso en el método de la invención para inhibir la formación de incrustaciones, cuando se ensayan por el método antes descrito.

EJEMPLO 9

10 Copolímero de estirenosulfonato sódico y anhídrido maleico (9:1 en peso) que tiene un peso molecular de 500.000, 90%; y nitrilo tri(ácido metilénfosfónico), 10%.

EJEMPLO 10

15 Copolímero de estirenosulfonato potásico y anhídrido maleico (1:5 en peso) que tiene un peso molecular de 1.200, 35%; y etilendiamintetra(ácido metilénfosfónico) 65%.

EJEMPLO 11

20 Copolímero de ácido estirenosulfónico y ácido maleico (2:1 en peso) que tiene un peso molecular de 6.000 80%; y ácido hidroxipropilidendifosfónico, 20%.

EJEMPLO 12

25 Copolímero de estirenosulfonato amónico y anhídrido maleico (1:15 en peso) que tiene un peso molecular de 2.000.000, 15%; y sal potásica de HEDF, 85%.

EJEMPLO 13

Copolímero de estirenosulfonato sódico y maleato sódico (1:2 en peso) que tiene un peso molecular de 15.000 10%; y hexametilendiamintetra(ácido metilénfosfónico), 90%.

EJEMPLO 14

30 Copolímero de ácido estirenosulfónico y anhídri-

1 do maleico (20:1 en peso) que tiene un peso molecular de 2.000, 75%; y sal sódica de dietilentriamin-penta(ácido metilfosfónico), 25%.

EJEMPLO 15

5 Copolímero de estirenosulfonato sódico y anhídrido maleico (1:1 en peso) que tiene un peso molecular de 250.000, 20%; y ácido aminoetilidendifosfónico, 80%.

EJEMPLO 16

10 Copolímero de ácido estirenosulfónico y anhídrido maleico (8:1 en peso) que tiene un peso molecular de 9.000, 8%; y HEDF, 92%.

EJEMPLO 17

15 Copolímero de ácido estirenosulfónico y anhídrido maleico (4:1 en peso) que tiene un peso molecular de 50.000, 70%; y n-butilamino-di(ácido etilfosfónico), 30%.

EJEMPLO 18

Copolímero de ácido estirenosulfónico y ácido maleico (3:1 en peso) que tiene un peso molecular de 3.000, 55%; y ácido isopropilfosfónico, 45%.

20 EJEMPLO 19

Copolímero de estirenosulfonato potásico y anhídrido maleico (1:8 en peso) que tiene un peso molecular de 250.000, 40%; y ácido 2-fosfonobutano-tricarboxílico-1,2,4, 60%.

25 EJEMPLO 20

Copolímero de ácido estirenosulfónico y anhídrido maleico (1:2 en peso) que tiene un peso molecular de 5.000, 68%; ácido 2-aminoetilfosfónico, 32%.

EJEMPLO 21

30 Copolímero de ácido estirenosulfónico y anhídrido

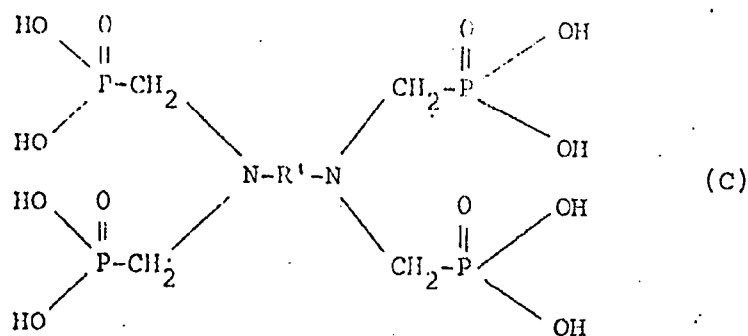
- 1 do maleico (5:1 en peso) que tiene un peso molecular de 2.500, 40%; sal sódica de tetraetilon-pentaminhepta(ácido metilénfosfónico), 60%.

EJEMPLO 22

- 5 Copolímero de ácido estirenosulfónico y anhídrido maleico (1:9 en peso) que tiene un peso molecular de 700.000, 25%; y ácido metilendifosfónico, 75%.

1

5



10

donde m es un entero de 1 a 10, R_1 es hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R_2 es hidroxilo, hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono (y cuando m es 2 a 10 los símbolos R_1 y R_2 no tienen necesariamente el mismo significado cada vez que existen R_1 y R_2 , respectivamente), R_3 es un grupo alcohilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, bencilo o fenilo, y R' es un grupo alcohileno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o una sal soluble en agua del mismo.

15

20

3^a.- Método según la reivindicación 2^a, caracterizado porque se añade al agua de alimentación, como componente (b), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico o una sal soluble en agua del mismo.

25

4^a.- Método según la reivindicación 1^a, 2^a o 3^a, caracterizado porque se añade el copolímero o sal del mismo, y el ácido organofosfónico soluble en agua o sal del mismo, en proporción en peso de 10:1 a 1:10.

30

5^a.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade al agua de alimentación uno de dichos copolímeros, o sal soluble en agua del mismo, que contiene aproximadamente 75% en peso de unidades de ácido estirenosulfónico y que tiene un

peso molecular de aproximadamente 4.000.

5 6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añaden los componentes (a) y (b) suficientes para proporcionar una concentración total de los mismos, en la propia agua de calderas, de 0,2 a 50 ppm en peso.

7ª.- "MÉTODO DE TRATAR AGUA DE CALDERAS PARA INHIBIR LA FORMACION DE INCRUSTACIONES Y IODOS EN ELLAS".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

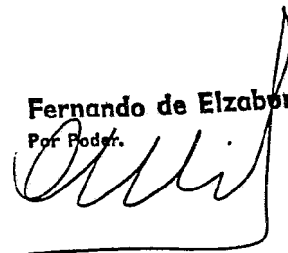
Esta Memoria consta de QUINCE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10. ENE. 1980

P.A.

15

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



20

25

30