



ESPAÑA

484289 A1

| | | | |
|----|----|----|-----------------------|
| 10 | ES | 11 | NUMERO |
| | | 21 | |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION |
| | | | 19 SET. 1979 |

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

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|---------|---------|----|----------------|
| 20 | PRIORIDADES: | 22 | FECHA | 23 | PAIS |
| | 21 | NUMERO | | | |
| | | 945 661 | 25.9.78 | | Estados Unidos |

CADUCADO

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

| | |
|----|--|
| 64 | TITULO DE LA INVENCION |
| | Procedimiento para inhibir incrustación en unidades de desalinación evaporativa. |

| | |
|----|----------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (ES) |
| | American Cyanamid Company. |

| | |
|--|------------------------------------|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | Wayne, New Jersey, Estados Unidos. |

| | |
|----|--|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Arthur Maurice Schiller y James Stanley Balcerski. |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|--|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | D. IGNACIO GOMEZ-ACEBO Y DUQUE DE ESTRADA. |

La presente invención se relaciona con un procedimiento para reducir la incrustación asociada con unidades de desalinación evaporativa. Más particularmente, esta invención se relaciona con dicho procedimiento donde una cantidad efectiva de un copolímero de ácido maleico y ácido alil sulfónico agregada al agua salina que está siendo procesada reduce la incrustación debida a carbonato de calcio como así también hidróxido de magnesio.

La desalinación es un procedimiento para eliminar sales solubles de agua que las contiene para hacer potable a dicha agua o útil en operaciones donde el contenido original de sales disueltas es inaceptable. La desalinación es un procedimiento importante para proveer agua potable partiendo de agua marina en áreas áridas donde está limitadas otras fuentes de agua. La desalinación es también un procedimiento importante para eliminar sales de agua de desecho de manera que dichas aguas puedan reciclarse para ser procesadas o descargadas en forma segura en aguas naturales.

La desalinación puede ser un procedimiento evaporativo llevado a cabo en unidades de desalinación que pueden ser operadas bajo vacío a presión atmosférica, o a presión superatmosférica. El uso de vacío o presiones superatmosféricas es más difícil y costoso para emplear en combinación con unidades de desalinación y, por consiguiente, el procedimiento preferido de operación es esencialmente a presión atmosférica. En la operación de dichas unidades de desalinación, la temperatura de operación, que depende de la presión operativa empleada, incluye la naturaleza de la incrustación que ocurre. A presión atmosférica, el punto de transición ocurre a una temperatura entre aproximadamente 80°C y aproxi-

madamente 90°C, debajo de la cual la formación de incrustación es debida a carbonato de calcio y encima de la cual la formación de incrustación es debida a hidróxido de magnesio. Si bien la formación de incrustación debida a carbonato de calcio puede ser controlada mediante un número de útiles aditivos, el problema de control de incrustación o sedimentación de hidróxido de magnesio en unidades de desalinación por evaporación no ha sido satisfactoriamente resuelto. Así, si bien las unidades de desalinación evaporativa son potencialmente eficientes en la desalinación de aguas marinas y aguas de elevados contenidos de sal, la rápida formación de incrustación o sedimentación de magnesio reduce la eficiencia, requiriendo la detención de la eliminación de incrustación o sedimentación de las unidades de desalinación. La pérdida de tiempo operativo y las dificultades de la eliminación de incrustación o sedimentación limita severamente la cantidad de agua procesada por una unidad de desalinación en un período de tiempo determinado y agrega al costo del agua procesada.

Anteriormente, se han propuesto un número de métodos para reducir la deposición de incrustación por agua marina en superficies metálicas e involucra el uso de ciertos agentes quelantes. Uno de dichos métodos involucra la adición de mezclas de polifosfato-ligno-sulfonato, tal como se describe en la patente estadounidense no. 2.782.162 de Lidell.

Sin embargo, estas mezclas no son efectivas en aguas salinas a temperaturas elevadas y resulta en sedimentación de fosfato de calcio.

También, ciertos polielectrolitos, tal como poliacrilato de sodio, son efectivos para evitar la

incrustación de carbonato de calcio a temperaturas elevadas, ver la solicitud de patente sudafricana no. 680.947, pero exhibe una baja efectividad contra incrustaciones de magnesio.

La patente estadounidense no.

5 3.981 779 de Block enseña el uso de un agente tensioactivo de quelato seleccionado entre ácido N-lauriliminodiacético, ácido N-oleiliminodiacético, ácido oleoiliminodiacético y sus sales de amonio y metales alcalinos. Si bien estos agentes reducen la deposición de incrustación de hidróxido de magnesio hasta
10 cierto grado, el grado de reducción es mínimo.

La patente estadounidense no.

15 3.985 671 de Clark, enseña el uso de una mezcla de fosfato de poliaminoalquileno y un cloruro de amonio policuaternario como un agente para el control de incrustación para un equipo de enfriamiento de agua recirculante. Se demuestra que la combinación es efectiva para prolongar el punto de saturación de carbonato de calcio, pero no se proporciona ninguna información en cuanto a su efectividad para evitar la sedimentación de hidróxido de magnesio. Sin embargo, se halla por evaluación
20 que dicha combinación es inefectiva para evitar la sedimentación de hidróxido de magnesio hasta un grado deseable.

La patente estadounidense no.

25 3.879 288 de Siegele enseña la inhibición de depósitos de incrustación de carbonatos y sulfatos de calcio o metales alcalinos térreos o hierro utilizando un copolímero de un compuesto monovinílico y un sulfonato de vinilo. No se proporciona ninguna enseñanza en cuanto a la inhibición de incrustación debido al hidróxido de magnesio.

30 Existe por lo tanto, la necesidad de un procedimiento para inhibir la incrustación en unidades de

desalinación evaporativa debido a hidróxido de magnesio y superar las deficiencias asociadas con procedimientos anteriores. Una provisión tal satisfacería una larga necesidad y constituiría un notable adelanto en el arte.

5 De acuerdo con la presente invención, se provee un procedimiento para inhibir la incrustación en unidades de desalinación evaporativas que comprende agregar al agua a ser tratada, la cantidad efectiva de un copolímero que deriva de aproximadamente 25 a aproximadamente 90 mol por ciento de ácido o anhídrido maleico y, correspondientemente, de 10 aproximadamente 75 a aproximadamente 10 moles por ciento de ácido alil sulfónico, teniendo dicho copolímero un peso molecular en la gama de aproximadamente 500 a aproximadamente 25.000.

El procedimiento de la presente invención mediante su uso de un copolímero de ácido o anhídrido maleico y ácido alil sulfónico, provee una inhibición significativamente mejorada de incrustación de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio que la que se obtiene mediante un procedimiento similar utilizando un copolímero de ácido fumárico y 15 y ácido alil sulfónico. Este resultado es altamente sorprendente y totalmente inesperado en vista de la estrecha similaridad de los copolímeros. Cuando se polimerizan los monómeros del cual se derivan los copolímeros, la insaturación en los mismos es eliminada. Como resultado, los diversos sustituyentes en 20 la cadena de polímero obtienen una libre rotación y los dos copolímeros deben ser equivalentes. Sin embargo, de las diferencias en el comportamiento en la inhibición de incrustación, los dos copolímeros son por razones desconocidas no equivalentes. Por consiguiente, puede ser que cierta memoria de las posiciones 25 relativas de los grupos ácidos en los monómeros sea im-

30

partida a los polímeros resultantes lo cual afecta su comportamiento en las aplicaciones de inhibición de incrustación.

5 Como se indicó, el copolímero usado en el procedimiento de la presente invención deriva de aproximadamente 25 a 90 moles por ciento de ácido o anhídrido maleico y correspondientemente de aproximadamente 75 a aproximadamente 10 moles por ciento de ácido alil sulfónico, preferiblemente aproximadamente 40 a 60 moles por ciento de ácido o anhídrido maleico. Generalmente, el polímero tendrá un peso molecular en 10 la gama de aproximadamente 500 a aproximadamente 25.000, preferiblemente aproximadamente 500 a 100.000. Dichos polímeros se preparan fácilmente siguiendo procedimientos convencionales, tal como se describe en la patente estadounidense no. 3.879.288 de Siegele.

15 Al llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, una cantidad efectiva del copolímero se agrega al agua a ser procesada. La cantidad específica útil en cualquier caso determinado variará ampliamente dependiendo de la naturaleza del agua que está siendo procesada, las condiciones de operación de la unidad de desalinación, la composición específica del polímero empleado y similares. Convenientemente, el copolímero se agrega como una sal de metal alcalino, generalmente sal de sodio. Pueden utilizarse las sales de 20 potasio, amonio u otras sales excepto las sales de calcio y magnesio y todos los hidrógenos ácidos no necesitan estar reemplazados ni tampoco de aquellos reemplazados tiene el catión que ser igual. Generalmente, una cantidad efectiva de copolímero estará dentro de la gama de aproximadamente 0,2 a 2.000 partes por millón del agua tratada.

30 La presente invención se ilustra más

ampliamente en los ejemplos que siguen en donde todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

5 Dado que la evaluación de los inhibidores de incrustación en unidades de desalinación del tipo comercial involucra grandes cantidades de aditivos químicos, copiosas cantidades de agua de proceso, considerable gasto de fuerza motriz para efectuar la evaporación, y períodos prolongados de tiempo de operación, es deseable emplear un método de elaboración en pequeña escala de laboratorio en donde la adaptabilidad de aditivos propuestos puede predecirse con seguridad. 10 Los procedimientos de ensayo descritos en los ejemplos que siguen han demostrado correlacionarse bien con operaciones comerciales.

15 EJEMPLO 1

Se empleó un agua marina sintética de la siguiente composición:

- 1000 partes por millón de Ca^{+2} como CaCO_3
- 5000 partes por millón de Mg^{+2} como CaCO_3
- 20 120 partes por millón de alcalinidad total como CaCO_3
- 3200 partes por millón de SO_4^{-2} como SO_4^{-2}
- 22000 partes por millón de Cl^- como Cl^-
- Suficiente Na^+ como contraiones.

25 En una muestra del agua de ensayo se agregó una cantidad suficiente de un copolímero de 1:1 alil sulfonato de sodio:ácido maleico para proveer 9 partes por millón de copolímero. El agua luego se evaporó a 95°C para aumentar dos veces la concentración de sal. Se determinó la inhibición de incrustación de CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en un calefactor de 30 acero inoxidable.

Para propósitos de comparación, se siguió el mismo procedimiento excepto que el copolímero era de 1:1 alil sulfonato de sodio:ácido fumárico.

Los resultados se proporcionan seguidamente.

| Copolímero | % de inhibición de CaCO_3 a 9 ppm de copolímero | % de inhibición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 9 ppm de copolímero. |
|-----------------------|--|--|
| Acido Alil sulfónico: | 87 | 22 |
| Acido maleico | | |
| Acido alil sulfónico: | 49 | 6 |
| Acido fumárico | | |

EJEMPLO 2

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que la evaporación se llevó a cabo a 101°C y se determinó solamente la inhibición de precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a una dosificación de polímero de 12 ppm. Los resultados se proporcionan seguidamente.

| Copolímero | % inhibición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 12 ppm de copolímero. |
|-----------------------|--|
| Acido alil sulfónico: | 48 |
| Acido maleico | |
| Acido alil sulfónico: | 28 |
| Acido fumárico | |

EJEMPLO 3

Nuevamente se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la evaporación se llevó a cabo para aumentar la concentración de sal 1,6 veces y la cantidad de incrustación de carbonato de calcio e inhibición de preci-

pitación se determinó a una dosificación de copolímero de 0,5 ppm. Los resultados se proporcionan seguidamente.

| Copolímero | % Inhibición de CaCO_3 (0,5 ppm de copolímero) | |
|------------|--|----------------------|
| | <u>Incrustación</u> | <u>Precipitación</u> |

5

Acido alil sulfónico:

| | | |
|---------------|----|----|
| acido maleico | 87 | 93 |
|---------------|----|----|

Acido alil sulfónico:

| | | |
|----------------|----|----|
| Acido fumárico | 77 | 35 |
|----------------|----|----|

10

Descrita suficientemente la naturaleza del inventó, 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para inhibir incrustación en unidades de desalinación evaporativa, caracterizado porque comprendé agregar al agua a ser tratada una cantidad efectiva de un copolímero que deriva de aproximadamente 25 a 90 moles por ciento de ácido o anhídrido maleico y, correspondientemente, de aproximadamente 75 a 10 moles por ciento de ácido alil sulfónico, teniendo dicho copolímero un peso molecular en la gama de aproximadamente 500 a aproximadamente 25.000.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero deriva de aproximadamente 40 a 60 moles por ciento de ácido maleico y aproximadamente 60-40 moles por ciento de ácido alil sulfónico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero tiene un peso molecular de aproximadamente 500 a 10.000.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de copolímero agregado es de aproximadamente 0,2 a 2.000 partes por millón de agua tratada.

5.- Procedimiento para inhibir incrustación en unidades de desalinación evaporativa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 SET. 1979

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

IGNACIO GÓMEZ-ACEDO
P. P. Firmado A. J. Sánchez Covarrubias