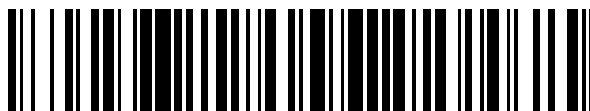


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 845**

51 Int. Cl.:

C02F 5/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2009 PCT/US2009/045757**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009 WO09148978**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2009 E 09759139 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2303785**

54 Título: **Método para inhibir la formación y deposición de incrustaciones de sílice en sistemas acuosos**

30 Prioridad:

02.06.2008 US 131571

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.03.2020

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**GILL, JASBIR, S.;
KIDMABI, SRIKANTH, S.;
FUN-YUEE LU, FRANK y
MORRIS, JOHN, D.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 746 845 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para inhibir la formación y deposición de incrustaciones de sílice en sistemas acuosos

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere generalmente a inhibidores de incrustaciones de sílice. Más específicamente, esta invención se refiere a un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en sistemas de agua con polímeros solubles en agua que comprenden grupos polioxaalquilenos.

Antecedentes de la invención

- 10 En muchas partes del mundo, las incrustaciones de sílice amorfa causan problemas importantes de suciedad cuando las aguas industriales contienen altas cantidades de sílice. En su mayor parte, altas cantidades de sílice significa que las aguas industriales contienen al menos 5 ppm y hasta 500 ppm de sílice disuelta y pueden contener mayores cantidades de sílice en forma disuelta, dispersa o coloidal.

- 15 La solubilidad de la sílice limita adversamente el uso eficiente de agua en aplicaciones industriales, como enfriamiento, calderas, geotermia, ósmosis inversa y fabricación de papel. Específicamente, las operaciones de tratamiento de agua están limitadas porque la solubilidad de la sílice a 150 ppm se puede exceder cuando los minerales se concentran durante el procesamiento. Este puede resultar en la precipitación y deposición de sílice y silicatos amorfos con la consiguiente pérdida de eficiencia del equipo. Además, la acumulación de sílice en las superficies internas de los equipos de tratamiento de agua, tales como calderas, los sistemas de enfriamiento y purificación, reduce la transferencia de calor y el flujo de fluido a través de los tubos y membranas de intercambio de calor.

- 20 Una vez que se forman las incrustaciones de sílice en el equipo de tratamiento de agua, la eliminación de dichas incrustaciones es muy difícil y costosa. Por lo tanto, con agua con alto contenido de sílice, los sistemas de ósmosis inversa y enfriamiento generalmente funcionan con una baja eficiencia de uso del agua para garantizar que no se excede la solubilidad de la sílice. Sin embargo, en estas condiciones, los sistemas de ósmosis inversa deben limitar su tasa de recuperación de agua pura y los sistemas de enfriamiento deben limitar el reciclaje de agua. En ambos casos, los volúmenes de descarga de agua son grandes.

- 25 Se han empleado diversos aditivos a lo largo de los años para inhibir la deposición de sílice. Las tecnologías actuales para el control de incrustaciones de sílice en sistemas de enfriamiento industrial implican el uso de dispersantes de sílice coloidal o inhibidores de la polimerización de sílice. La patente de EE. UU. n.º 5.445.758 de Chen et al. se refiere al uso para sistemas de caldera de inhibidores de incrustaciones con esqueletos poliméricos similares a los de la presente invención. Las tecnologías de dispersantes han mostrado poca actividad, pudiendo estabilizar solo pequeños aumentos de sílice total en una torre. Por ejemplo, al alimentar un dispersante, los niveles de sílice pueden aumentar de 150-200 a 180-220 ppm, lo que a menudo es un aumento indetectable en los ciclos de sílice.

- 30 Por otro lado, los inhibidores de la polimerización de sílice han demostrado ser más efectivos contra la deposición de incrustaciones de sílice. Por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 4.532.047 de Dubin se refiere al uso de un compuesto orgánico polipolar de bajo peso molecular soluble en agua para inhibir la formación de incrustaciones de sílice amorfa en superficies en contacto con aguas industriales. Del mismo modo, la patente de EE. UU. n.º 5.658.465 de Nicholas et al. se refiere al uso de polioxazolina como tecnología de inhibición de incrustaciones de sílice. Estos inhibidores de polimerización han permitido aumentos en la sílice soluble a más de 300 ppm sin formación de incrustaciones.

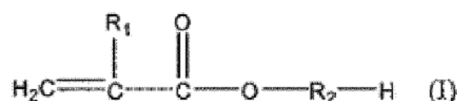
Compendio de la invención

- 40 Esta invención proporciona un método mejorado para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en sistemas de agua. Los inventores han descubierto que ciertos polímeros de bajo peso molecular que contienen grupos de poli(óxido de alqueno) son inhibidores efectivos de la polimerización de sílice soluble y la deposición de incrustaciones en sistemas de agua.

Por consiguiente, en una realización, esta invención es un método como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

- 45 Los polímeros adecuados para uso en esta invención se preparan polimerizando uno o más monómeros de fórmula I:



donde R_1 y R_2 se definen en la presente memoria y opcionalmente hasta 5 por ciento en moles de uno o más monómeros que tienen un doble enlace carbono-carbono polimerizable. La polimerización puede proceder según técnicas de polimerización en disolución, emulsión, micela o dispersión. Se pueden usar iniciadores de polimerización

convencionales tales como persulfatos, peróxidos e iniciadores de tipo azo. La polimerización también puede iniciarse por radiación o mecanismos ultravioleta. Se pueden usar agentes de transferencia de cadena tales como alcoholes, preferiblemente isopropanol o alcohol alílico, aminas o compuestos mercapto para regular el peso molecular del polímero. Se pueden añadir agentes de ramificación tales como metilbisacrilamida o diacrilato de polietilenglicol y otros agentes de reticulación multifuncionales. El polímero resultante puede aislarse por precipitación u otras técnicas bien conocidas. Si la polimerización está en una disolución acuosa, el polímero simplemente puede usarse en forma de disolución acuosa.

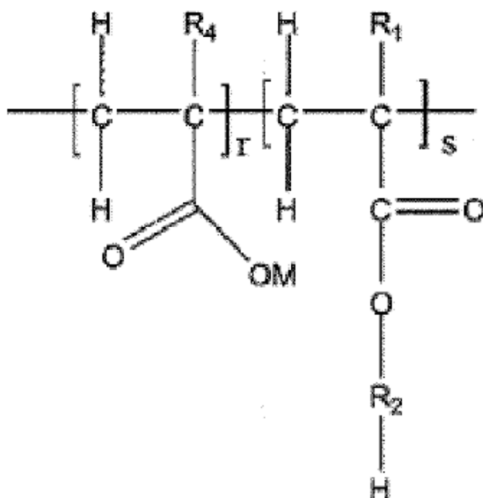
Los monómeros de fórmula I se pueden preparar por alcoxilación de ésteres de (met)acrilato. Estos compuestos también están disponibles comercialmente, por ejemplo de Aldrich, Milwaukee, WI.

Alternativamente, los polímeros pueden prepararse tratando ácido poli(met)acrílico y sus sales con óxidos de alquileo para producir ésteres poliméricos con catalizadores tales como piridina o NaOH y el éster 2-hidroxialquilo tiene sitios para la reacción adicional de grupos alquileo que dan como resultado la formación de cadenas laterales de polioxi-etileno injertadas en un esqueleto de ácido poli(met)acrílico. Véase la patente de EE. UU. n.º 4.435.556 y las referencias citadas en la misma.

En una realización, el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 20000 a aproximadamente 80000. En otras realizaciones, el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 5000 a aproximadamente 50000 o de aproximadamente 10000 a aproximadamente 30000.

En una realización, los monómeros que comprenden un doble enlace carbono-carbono polimerizable se seleccionan de ácido (met)acrílico y sus sales, (met)acrilamida, N-metil acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-isopropil acrilamida, N-t-butil acrilamida, N,N-dimetilaminoetil (met)acrilato y sus sales, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido isopropenilfosfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilideno difosfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales.

En una realización, el polímero tiene fórmula



en donde r es 2 por ciento en moles, s es 98 por ciento en moles; R₁ es metilo (alquilo C₁) y R₄ es H; R₂ es un grupo de fórmula -(CH₂-CHR₃-O)_n-; R₃ es H; M es H o un catión soluble en agua; y n es de 2 a aproximadamente 25.

Esta invención proporciona métodos para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en sistemas de agua. Los métodos incluyen añadir al agua en un sistema de agua una cantidad efectiva que inhiba la cantidad de un polímero según esta invención.

Los polímeros pueden añadirse directamente al sistema de agua que se trata como una disolución acuosa de forma intermitente o continua.

Las aguas industriales que requieren tratamiento con los polímeros de esta invención son generalmente aguas que contienen sílice en forma disuelta, suspendida o coloidal. La sílice está presente como especies disueltas, silícicas, silicatos o sus iones complejos y también puede estar presente como sílice coloidal o sílice suspendida. La concentración total de sílice en estas aguas industriales es normalmente baja. Cuando excede aproximadamente 120-150 ppm en concentración total, la formación de incrustaciones de sílice amorfa se convierte entonces en un problema. Sin embargo, en presencia de cationes comunes, tales como Ca, Mg, Zn, Al, Se, etc., presentes en el agua, un nivel mucho más bajo de sílice puede causar problemas de incrustaciones/deposición. Obviamente, cuanto mayor sea la concentración de sílice total de todas las fuentes en estas aguas, más difícil será el problema creado por la formación

de incrustaciones de sílice amorfa.

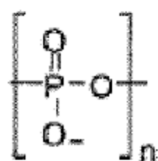
Las aguas industriales son aguas de fábricas de pasta y papel. El problema de la formación de incrustaciones de sílice amorfa en las superficies en contacto con estas aguas industriales se observa particularmente cuando las aguas industriales son alcalinas, tienen un pH de al menos 5,0 o superior, y contienen al menos 5 ppm de sílice total como SiO₂. El uso efectivo de los polímeros de esta invención es preferiblemente a pH de al menos 5,0 y superior y puede estar a temperaturas que oscilan entre la temperatura ambiente y las temperaturas superiores a 260 °C (500 °F). Sin embargo, como apreciaría un experto en la técnica del tratamiento del agua, los polímeros de esta invención también deberían ser efectivos en aguas con un pH inferior a 5,0.

De particular importancia es el tratamiento de aguas industriales alcalinas que se utilizan como aguas de enfriamiento, ya sea de forma continua o particularmente en un sistema de recirculación de agua de enfriamiento. Cuando estas aguas de enfriamiento alcalinas contienen suficiente sílice total, el problema de la formación de incrustaciones de sílice amorfa en las superficies en contacto con estas aguas de enfriamiento es exagerado. A medida que aumenta la alcalinidad, también aumenta el problema de la formación de incrustaciones de sílice amorfa. Por lo tanto, la eficacia de los polímeros utilizados en esta invención también debe demostrarse a un pH superior a aproximadamente 8,0.

Finalmente, los polímeros de esta invención se pueden combinar con otros agentes de tratamiento de agua. Por ejemplo, los polímeros pueden usarse con tratamientos con agua, como los que se usan para inhibir la corrosión y los tratamientos para dispersar o prevenir la formación de incrustaciones de otros tipos.

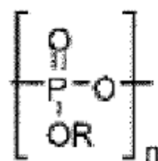
Los inhibidores de incrustaciones representativos incluyen, pero no se limitan a, polifosfato inorgánico y orgánico, fosfonatos y policarboxilatos. Estos inhibidores ayudan a inhibir o dispersar otras incrustaciones, tales como carbonato de calcio, sulfato de calcio, fosfato de calcio, fluoruro de calcio, sulfato de bario, oxalato de calcio y similares. La inhibición de estas incrustaciones ayuda al polímero a alcanzar su potencial máximo para inhibir el depósito de sílice/silicato.

Los polifosfatos inorgánicos incluyen compuestos formados por unidades de fosfato unidas por enlaces fosfoanhídrido como se muestra en la siguiente fórmula:



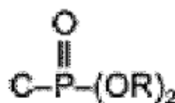
donde n = 2-20

Los polifosfatos orgánicos (fosfato orgánico polimérico) incluyen ésteres de polifosfatos como se muestra en la siguiente fórmula:



donde R es alquilo o arilo sustituido o no sustituido y n = 2-20. Los polifosfatos inorgánicos y orgánicos representativos incluyen tripolifosfato de sodio, hexametafosfatos de sodio, éster de fosfato de silicona aniónico, ésteres de fosfato de alquilo y similares.

Los fosfonatos incluyen compuestos que contienen el resto estructural



donde R es H o alquilo sustituido o no sustituido, o arilo. Los fosfonatos representativos incluyen productos disponibles comercialmente que incluyen HEDP (ácido 1-hidroxietiliden 1,1-difosfónico y sus sales), AMP (ácido amino tri(metilenfosfónico) y sus sales), PAPEMP (ácido poliamino poliéter metileno fosfónico y sus sales), y similares.

Los policarboxilatos comprenden polímeros compuestos de monómeros que contienen un grupo funcional ácido carboxílico o sales de los mismos que incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido α -haloacrílico, ácido maleico o anhídrido, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido fumárico y β -carboxietilacrilato, y similares. Los policarboxilatos representativos incluyen ácido poliacrílico soluble en agua disponible comercialmente de bajo peso molecular, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico-AMP, y similares.

El polifosfato, fosfonatos y policarboxilatos y su uso para inhibir la incrustaciones son conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. 4.874.527, 4.933.090 y 5.078.879,

Lo anterior se puede entender mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Estudios de vaso de precipitados

Los estudios de vaso de precipitados se realizan haciendo una disolución usando meta silicato de sodio que producirá una concentración inicial de 300 PPM como SiO_2 . Cada vaso de precipitados además de la disolución de meta silicato de sodio contiene diversas cantidades del inhibidor de la invención que varían de 0 a 100 PPM. El pH de cada vaso de precipitados se ajusta a 7,5. Las muestras se agitan usando un agitador magnético y se dejan reposar a temperatura ambiente. En diferentes momentos se retiran alícuotas y se mide SiO_2 espectrofotométricamente usando molibdato de amonio. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo (minutos)	Sílice SiO_2 PPM	
	Sin inhibidor	Inhibidor 20PPM
0	300	300
10	230	300
20	180	300
30	160	290
45	150	280

En otro conjunto de estudios de vaso de precipitados, se añaden cloruro de calcio (990 PPM como CaCO_3) y sulfato de magnesio (340 PPM como CaCO_3) además del meta silicato de sodio. La concentración inicial de la sílice es de 250 PPM como CaCO_3 . El pH de cada vaso de precipitados se ajusta a 7,4. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Tiempo (minutos)	Sílice SiO_2 PPM	
	Sin inhibidor	Inhibidor 20PPM
0	250	250
50	210	240
100	145	220
150	100	190

En otro conjunto de estudios de vaso de precipitados, se añaden cloruro de calcio (500 PPM como CaCO_3) y sulfato de magnesio (250 PPM como CaCO_3) además del meta silicato de sodio. La concentración inicial de la sílice es de 250 PPM como CaCO_3 . El pH de cada vaso de precipitados se ajusta a 7,4. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Tiempo (minutos)	Sílice SiO ₂ PPM		
	Sin inhibidor	Inhibidor 10 PPM	Inhibidor 20 PPM
0	250	250	250
50	160	225	240
100	150	225	240
150	140	220	220
200	140	190	220

Los datos en las Tablas 1-3 muestran la cantidad de sílice soluble en función del tiempo, la dureza de Ca/Mg y la dosis del inhibidor. En la Tabla 1, dado que no hay dureza de Ca/Mg en el agua, el inhibidor puede retener un mayor nivel de sílice soluble en el agua. Los datos en las Tablas 2 y 3 comparan el efecto de la dureza: cuanto mayor es la dureza, menor es la sílice soluble (190 PPM - mayor dureza frente a 220 PPM - menor dureza). De manera similar, los datos en la Tabla 3 muestran el efecto de una dosis más alta del inhibidor frente a la dosis más baja del inhibidor.

Ejemplo 2

Estudio piloto de la torre de enfriamiento

Se utiliza un estudio de torre de enfriamiento simulado para evaluar la eficiencia del inhibidor de sílice. La composición química del agua de la torre es la siguiente:

Agua compuesta de CaCl₂·2H₂O 84,9 g/946 L (84,9 g/250 gal.);

Agua compuesta de MgSO₄·7H₂O 147,3 g/946 L (147,3 g/250 gal.);

Agua compuesta de Na₂SiO₃·5H₂O 233,8 g/946 L (233,8 g/250 gal.); y

Agua compuesta de 56 ml de H₂SO₄ conc./378 L (56 ml de H₂SO₄ conc./100 gal.).

El agua se circula hasta que la precipitación de sílice se hace evidente. El pH del agua recirculada se controla a 7,8 y la precipitación de carbonato de calcio se controla usando un inhibidor de incrustaciones de fosfonato. La dosis del producto inhibidor de sílice se mantiene a 30 PPM.

La ejecución del blanco que no tiene inhibidor de sílice muestra niveles relativamente menores de sílice y dureza antes de la precipitación aparente de sílice. Esta ejecución no tenía inhibidor de sílice pero tenía un inhibidor de carbonato de calcio fosfonato similar al de la ejecución que contiene inhibidor de sílice. La cantidad de sílice que puede mantenerse en disolución, tanto soluble como coloidal, también depende de la dureza total del agua. El inhibidor también ayudó a aumentar la cantidad de dureza además de la sílice, en comparación con ningún tratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

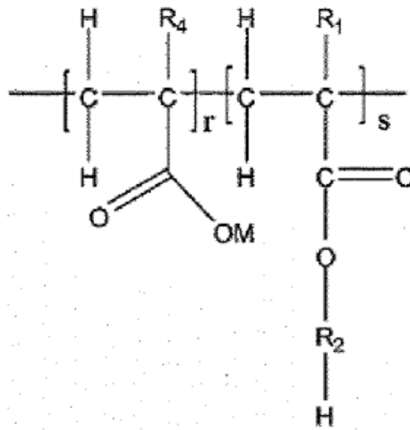
Tabla 4

Tratamiento	Máxima dureza PPM	Máximo total de sílice PPM
Sin tratamiento	600	200
Tratamiento de 30 PPM	700	270

Debe entenderse que diversos cambios y modificaciones de las realizaciones presentes preferidas descritas en la presente memoria serán evidentes para los expertos en la técnica. Tales cambios y modificaciones pueden realizarse sin desviarse de esta invención y sin disminuir sus ventajas concomitantes. Por lo tanto, se pretende que dichos cambios y modificaciones estén cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en los sistemas de agua de fábricas de papel que comprende añadir al agua en el sistema de agua de fábricas de papel de 10000 a 100000 ppm de uno o más polímeros solubles en agua de fórmula:



- 5 en donde r es 2 por ciento en moles, s es 98 por ciento en moles; R1 es metilo (alquilo C1), R4 es H; R2 es un grupo de fórmula $-(CH_2-CHR_3-O)_n-$; R3 es H; M es H o un catión soluble en agua; y n es de 2 a 25.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de 20000 a 80000.
- 10 3. El método de la reivindicación 1 en donde el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de 5000 a 50000.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de 10000 a 30000.
5. El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir uno o más inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustaciones o dispersantes al sistema de agua.
- 15 6. El método de la reivindicación 5, en donde los inhibidores de corrosión o dispersantes se seleccionan de polifosfatos, fosfonatos y policarboxilatos.