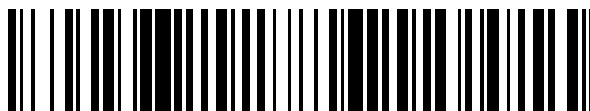


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 356**

51 Int. Cl.:

C02F 5/10 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C23F 14/02 (2006.01)

C02F 103/28 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2008 E 08727360 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2109590**

54 Título: **Reactivos de poli(óxido de etileno) sustituidos con silano y método de utilización para prevención o reducción de las incrustaciones de aluminosilicato en procesos industriales**

30 Prioridad:

05.02.2007 US 888106 P

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

01.07.2013

73 Titular/es:

**CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 DELAWARE AVENUE
WILMINGTON, DELAWARE 19801, US**

72 Inventor/es:

HEITNER, HOWARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 410 356 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

Reactivos de poli(óxido de etileno) sustituidos con silano y método de utilización para prevención o reducción de las incrustaciones de aluminosilicato en procesos industriales.

Sumario de la Invención

- 5 La invención describe materiales y métodos para prevención o inhibición de la formación de incrustaciones en la superficie o en el interior del equipo utilizado en procesos industriales que contienen corrientes de proceso alcalinas.

Antecedentes de la Invención

- 10 El problema de las incrustaciones en la superficie y el interior del equipo de proceso utilizado en procesos industriales y particularmente en aquellos procesos que contienen una corriente de proceso alcalina está plenamente conocido. Las incrustaciones presentan un problema importante cuando se acumulan en la superficie del equipo de procesos y causan pérdidas en el coeficiente de transmisión de calor. Por ello, puede ser necesario aportar calor adicional al equipo de evaporadores en estos procesos, lo que da como resultado un coste añadido.

- 15 Un ejemplo de un proceso industrial de este tipo que contiene una corriente de proceso alcalina es el proceso de recuperación kraft para fabricación de papel que se conoce desde hace más de 100 años y se describe elocuentemente en muchos textos sobre la materia (véase G.A. Smook "Handbook for pulp and paper technologists, 3rd Edition). Más recientemente, el desarrollo de ciclos de bucle cerrado en las fábricas de papel kraft ha dado como resultado un aumento en los problemas de incrustaciones en el equipo de proceso debido la acumulación de aluminio y silicio en el sistema, como ha sido descrito por P.N. Wannamaker y W.J. Frederick en "Application of
20 solubility data to predicting the accumulation of aluminum and silicon in alkaline pulp mills", Minimum Effluent Mills Symposium, 1996, p303. Por consiguiente, se ha registrado una necesidad plenamente reconocida de proporcionar un método y composiciones para inhibir la formación de incrustaciones de aluminosilicato en las fábricas de papel kraft. U.S. 5.409.571 describe el uso de terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y ácido hipofosforoso como
25 inhibidor de las incrustaciones para las fábricas de pasta kraft. Se ha demostrado que este tipo de polímero es eficaz contra las incrustaciones de carbonato de calcio, pero no se ha demostrado que sea eficaz para las incrustaciones de aluminosilicato.

- 30 Las instalaciones de Desechos Nucleares de Alto Nivel (HLNW) procesan desechos sólidos y líquidos de alta radiactividad con objeto de minimizar el volumen de desechos e inmovilizar el material peligroso para almacenamiento a largo plazo. El tratamiento HLNW se realiza actualmente por dos procesos; un proceso se lleva a cabo en condiciones ácidas y otro en condiciones alcalinas. En las condiciones de proceso alcalinas, el crecimiento de las incrustaciones de aluminosilicato de sodio es un problema importante durante la etapa de pretratamiento, antes de la vitrificación de los desechos.

- 35 En la instalación de pretratamiento, los desechos se evaporan, se filtran, se someten a intercambio iónico y se evaporan nuevamente. Durante la evaporación, pueden formarse incrustaciones de aluminosilicato en las superficies de las paredes del evaporador y las superficies de calentamiento. Adicionalmente, las tuberías de transferencia pueden llegar a bloquearse también debido a la acumulación de estas incrustaciones y precipitados, requiriendo parada para mantenimiento.

- 40 Los desechos HLNW pretratados pasan a las instalaciones de vitrificación. Los desechos HLNW van a parar a una vasija de preparación de mixtura fundida, en la que se añaden sílice y otros materiales formadores de vidrio. La mixtura se calienta luego y la mixtura fundida se vierte después en grandes contenedores de acero inoxidable, se enfría y se envía al almacenamiento temporal hasta que se selecciona una localización de almacenamiento permanente.

- 45 Desde la operación en la unidad de vitrificación, una porción de los materiales formadores de vidrio que contienen Si se reciclan nuevamente a la unidad de evaporación (durante el pretratamiento). El aluminio disuelto, en la forma de aluminato de sodio, y las especies de silicato de sodio reaccionan lentamente en solución para formar especies químicas complejas de aluminosilicato de sodio hidratado. Entre estas especies se encuentran familias de aluminosilicatos amorfos (hidrogel de aluminosilicato), zeolitas, sodalitas y cancrinitas conocidas colectivamente como "aluminosilicato de sodio". Estas corrientes de desechos nucleares contienen también altas concentraciones (hasta 2M para cada ion) de iones nitrato y nitrito, y concentraciones muy altas (hasta 16 M en algunas secciones del tanque) de iones OH⁻. Estos factores mejoran notablemente la tasa de formación de incrustaciones de aluminosilicato. Como resultado, las incrustaciones de aluminosilicato de sodio formadas tienen una solubilidad baja en el líquido alcalino de HLNW.

Asimismo, se considera que las incrustaciones de aluminosilicato de sodio son un producto HLNW indeseable debido a la incorporación de lantánidos y actínidos radiactivos en las estructuras de jaula de las

incrustaciones de aluminosilicato y la coprecipitación de diuranato de sodio. (*Peterson, R. A. y Pierce, R. A., (2000), Sodium diuranate and sodium aluminosilicate precipitation testing results, WSRC-TR-2000-00156, Westinghouse Savannah River Company, Aiken, SC.*). Por tanto, es deseable para las instalaciones de HLNW minimizar el volumen de HLNW's con inclusión de los resultantes de las incrustaciones de aluminosilicato. Así pues, puede verse que el crecimiento de las incrustaciones de aluminosilicato de sodio tiene un impacto negativo económico y operativo importante sobre el tratamiento de los desechos nucleares.

Por esta razón, sería deseable proporcionar una solución al problema de las incrustaciones de aluminosilicato de sodio en los evaporadores de desechos nucleares.

Los intentos de resolver los problemas arriba mencionados han conocido a un éxito limitado, véase Wilmarth y colaboradores (Wilmarth, W. R., Mills, J. T. y Dukes, V. H., (2005), Removal of silicon from high-level waste streams via ferric flocculation, Separation Sci. Technol., 40, 1-11. Estos autores han examinado el uso de nitrato férrico para eliminar Si de la solución en la forma de un precipitado férrico, a fin de reducir o eliminar la formación de incrustaciones de aluminosilicato. Aunque este enfoque tiene cierto mérito, queda todavía por resolver la evacuación del precipitado férrico de alto nivel y se requiere la operación adicional de una unidad de filtración. Asimismo, W. R. Wilmarth y J. T. Mills "Results of Aluminosilicate Inhibitor Testing", WSRC-TR-2001-00230 han propuesto la utilización de compuestos de bajo peso molecular como inhibidores de las incrustaciones para los HLNW, pero no se ha encontrado ninguno que sea satisfactorio.

Así pues, persiste la necesidad de un método económico y eficaz para reducción de la acumulación de incrustaciones de aluminosilicato en el equipo utilizado en procesos industriales en el que dicha acumulación constituye un problema, como por ejemplo, el proceso de papel de pasta kraft y en las corrientes de tratamiento de desechos nucleares.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención resuelve los problemas arriba mencionados y otros proporcionando materiales y un método en el cual se utilizan polímeros que tienen el grupo $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (donde R es H, un grupo alquilo, Na, K, o NH_4) como grupo final o colgante de los mismos según la reivindicación 1 para reducir o eliminar las incrustaciones de aluminosilicato en un proceso que contiene una corriente de proceso alcalina tal como una fábrica de pasta kraft o una corriente de tratamiento de procesos de evaporación de desechos nucleares de alto nivel. Cuando se añaden los materiales de la presente invención a estas corrientes de procesos industriales, aquéllos reducen e incluso evitan por completo la formación de incrustaciones de aluminosilicato en las superficies del equipo. Además, los presentes materiales son eficaces a concentraciones de tratamiento que los hacen económicamente prácticos.

DECISION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención está orientada a un método y materiales para la reducción de las incrustaciones que contienen aluminosilicato en un proceso industrial que contiene una corriente de proceso alcalina, por ejemplo las corrientes de proceso de fábricas de pasta kraft o una corriente de tratamiento de desechos nucleares de alto nivel. La corriente de proceso a tratar puede ser cualquier corriente de proceso que contenga una condición alcalina y en la cual se producen incrustaciones, v.g. las lejías negras, verdes y blancas del proceso kraft o una corriente de proceso de evaporación de desechos nucleares de alto nivel.

El método comprende el paso de añadir a la corriente de proceso una cantidad inhibidora de las incrustaciones que contienen aluminosilicato de un polímero como se describe en la reivindicación 1, que tiene colgante del mismo un grupo o grupo terminal que contiene $-\text{Si}(\text{OR})_3$, donde R = H, C1-C3 alquilo, arilo, Na, K ó NH_4 . La cantidad de funcionalidad $-\text{Si}(\text{OR})_3$ presente en el polímero debe ser una cantidad suficiente para conseguir los resultados deseados, y puede variar desde una cantidad tan pequeña como 0,5% molar de los grupos monómeros totales presentes en el polímero hasta tan grande como 100% molar. No obstante, será muy económico utilizar la cantidad mínima necesaria para producir los resultados deseados. Los polímeros se preparan de modo preferible inicialmente como los derivados sililéter Polímero $-\text{Si}(\text{OR})_3$, donde R = C1-C3 alquilo, arilo, v.g. Polímero $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ o Polímero $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Los derivados sililéter pueden añadirse directamente a la corriente de proceso industrial, o pueden hidrolizarse a los derivados silanol para formar polímeros de las estructuras genéricas siguientes, Polímero- $\text{Si}(\text{OH})_3$, Polímero- $\text{Si}(\text{ONa})_3$, Polímero- $\text{Si}(\text{OK})_3$, y Polímero- $\text{Si}(\text{ONH}_4)_3$ antes de la adición a la corriente de proceso. Es una característica conveniente de esta invención que cualquiera de estas formas puede añadirse a la corriente de proceso. El peso molecular del polímero debería ser al menos aproximadamente 500, de modo muy preferible al menos aproximadamente 1000.

En una realización preferida, el grupo que contiene $-\text{Si}(\text{OR})_3$, donde R = H, C1-C3 alquilo, arilo, Na, K o NH_4 comprende un grupo de acuerdo con $-\text{G}-\text{R}-\text{X}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ donde G = ausencia de grupo, NH, NR u O; R = ausencia de grupo, C=O, O, C1-C10 alquilo, o arilo; X = ausencia de grupo, NR, O, NH, amida, uretano, o urea; R' = ausencia de grupo, O, C1-C10 alquilo, o arilo; y R = H, C1-C3 alquilo, arilo, Na, K o NH_4 .

En una realización, el grupo es $\text{--NH--R--X--R'--Si(OR'')}_3$, donde R = ausencia de grupo, O, C1-C10 alquilo, o arilo; X = O, NH, una amida, uretano, o urea; R' = ausencia de grupo, O, C1-C10 alquilo, o arilo; and R'' = H, C1-C3 alquilo, arilo, Na, K o NH_4 .

Los polímeros utilizados en la invención pueden producirse de una diversidad de maneras.

5 En una realización de la presente invención, pueden producirse polímeros útiles en la invención por reacción de un compuesto que contiene un grupo --Si(OR'')_3 , así como un grupo reactivo que reacciona con un grupo colgante o átomo de la cadena principal de un polímero existente.

10 Compuestos silano reactivos adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, γ -aminopropiltriethoxisilano, bis(gamma-triethoxysilpropil)amina, N-fenil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, p-aminofeniltriethoxisilano, 3-(m-aminofenoxipropil)-trimethoxisilano, y gamma-aminobutyltriethoxysilano. Otros grupos funcionales pueden añadirse al polímero por reacción del mismo con aminas, alcoholes y otros compuestos.

15 En el presente proceso, la cantidad de polímero añadida a la corriente de proceso puede depender de la composición de la corriente de proceso industrial (v.g. un líquido del proceso de fabricación de pasta kraft o corrientes complejas de desechos nucleares de alto nivel, y por regla general todo lo que se requiere es una cantidad del mismo inhibidora de las incrustaciones que contienen aluminosilicato. Por lo general, el polímero se añade preferiblemente a la corriente de proceso en concentraciones económicas y prácticamente favorables. Una concentración preferida es una que es mayor que aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 300 ppm, más preferiblemente en una concentración que es mayor que aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 50 ppm y, de modo muy preferible, el polímero se añade a la corriente de proceso en una concentración que es mayor que 20 aproximadamente 0 ppm a aproximadamente 10 ppm.

25 El polímero se puede añadir directamente a cualquier corriente de proceso industrial en la que puedan producirse incrustaciones, v.g. en los evaporadores de lejía negra del proceso de fabricación de pasta kraft, y en corrientes de proceso de lejía verde y lejía blanca de dicho proceso. No obstante, se prefiere añadir el polímero a una corriente de carga o corriente de reciclaje o lejía que conduzca al evaporador de lejía negra. Si bien el polímero puede añadirse a la corriente de proceso industrial en cualquier momento durante el proceso, es preferible añadirlo en cualquier punto conveniente en el proceso antes de o durante la aplicación de calor. Usualmente, el polímero se añade inmediatamente antes del evaporador.

Ejemplos

30 Procedimiento de Test

Se prepara un líquido sintético de desecho nuclear de alto nivel por adición de carbonato de sodio, sulfato de sodio, hidróxido de sodio, solución de aluminato de sodio (preparada por digestión de trihidrato de alúmina en álcali), silicato de sodio, nitrato de sodio, y nitrito de sodio a agua desionizada.

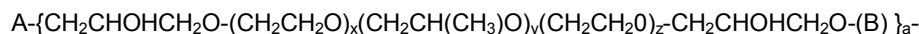
35 La totalidad de las muestras de polímero se disuelven en NaOH acuoso al 2% antes de la adición a la lejía de desechos nucleares, hidrolizando cualesquiera grupos anhídrido y trialcóxisilano que no hayan reaccionado previamente, transformando los grupos trialcóxisilano en grupos silanol o en las sales de sodio. En un frasco de polietileno de 125 ml se pone el aditivo reductor de las incrustaciones (en caso de utilizarse) como una solución al 0,5% en NaOH acuoso al 2% para las dosis más bajas, y utilizándose una solución al 3% para las dosis más altas. Se añaden luego al frasco, con mezcladura, 120 ml de la solución stock anterior sintética de desechos nucleares de 40 alto nivel de. El frasco herméticamente cerrado se calienta con agitación a 102°C durante 18 ± 2 horas. Se realizan hasta 24 tests (frascos) de este tipo al mismo tiempo. Al final de las 18 horas, se abren los frascos y se filtra la solución (filtro de $0,45 \mu\text{m}$). Se observa la formación de una cantidad considerable de incrustaciones de aluminosilicato como aluminosilicato suelto en el líquido (que pueden haberse formado inicialmente en las superficies de polietileno). En los ejemplos que siguen, el peso de las incrustaciones formadas en el test se expresa 45 como porcentaje del peso medio de incrustaciones que se formaron en dos tests en blanco comparativos (es decir sin utilización de aditivo alguno) que forman parte de la misma serie de tests.

Ejemplo Comparativo 34

50 Se disuelven 100,0 g de 99% PEO (Aldrich, St. Louis, MO, peso molecular medio numérico 2000) en 50 ml de agua 40°C . Se añaden 12,55 g de glicidiloxipropiltrimetoxisilano, seguidos por 6,5 g de hidróxido de potasio (KOH) al 45 % como catalizador. La mixtura se calienta a 60°C durante 2 horas para formar el trimetoxisilano-éter. Este producto se disuelve en solución de NaOH antes de utilizarlo a fin de formar la sal de sodio.

Ejemplos 35-38

Los polímeros siguientes, Ejemplos 35-38, son productos de reacción de polímeros de poli(óxido de etileno) protegidos terminalmente con epóxido (protegidos terminalmente con 2,3-epoxipropilo) y aminoalquiltrialcxisilano y se preparan como sigue para dar copolímeros de la estructura siguiente:

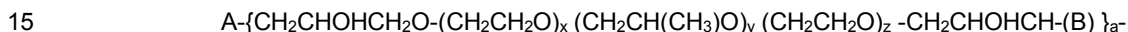


5 donde y y $z = 0$, A es $-NH(CH_2)_3-Si(OEt)_3$, y B es $>N(CH_2)_3-Si(OEt)_3$.

Cada producto se disuelve luego en solución de hidróxido de sodio al 2,5% para dar una solución de la sal de sodio ($A = -NH(CH_2)_3-Si(Na)_3$ y $B = >N(CH_2)_3-Si(Na)_3$) antes de su utilización. A continuación se muestran las concentraciones de polímero.

10 Ejemplo 35

Se hacen reaccionar 20 g de D-400 DGE, un PEO-diglicidil-éter (PM de PEO = 396, correspondiente a 9 unidades óxido de etileno por molécula) de Raschig con 7,8 g de aminopropiltriethoxisilano durante una hora a 70-80°C para formar el silano-éter. El producto resultante tiene un peso molecular de aproximadamente 3000 correspondiente a la estructura siguiente:



donde $x = 9$, y y $z = 0$ y a es aproximadamente 4, A es



Este producto se disuelve luego en solución de hidróxido de sodio al 2,5% para dar una solución al 20,6% de la sal de sodio en la cual A es $-NH(CH_2)_3Si(ONa)_3$, y B es $>N(CH_2)_3Si(ONa)_3$.

20 Se preparan análogamente los ejemplos 36, 37, 38 de igual manera utilizando diglicidil-éteres de poli(óxido de etileno) (PEO) que varían en peso molecular.

Ejemplo 36

25 Se hacen reaccionar 20,33 g de Denacol 861 PEO-diglicidil-éter de Nagase Chemtex, Osaka, Japón (M_n de PEO = 988 (x es aproximadamente 22)) a 80°C durante una hora con 8,0 g de aminopropiltriethoxisilano. El producto se disuelve en NaOH a 2,3% para dar una solución al 30,9% de la sal de sodio antes de su utilización.

Ejemplo 37

30 Se hacen reaccionar 14,0 g de Denacol 821 PEO-diglicidil-éter de Nagase Chemtex, Osaka, Japón (M_n de PEO = 224 (x es aproximadamente 5) basado en análisis) a 80°C durante una hora con 16,8 g de aminopropiltriethoxisilano para formar el producto de reacción triethoxisilano-éter. El producto se disuelve luego en NaOH al 2,3% para dar una solución al 31,6% de la sal de sodio antes de su utilización.

Ejemplo 38

Se hacen reaccionar 17,0 g de Denacol 832 (PEO-diglicidil-éter, M_n de PEO = 390 basado en el análisis de Nagase Chemtex) a 80°C durante una hora con 14,1 g de aminopropiltriethoxisilano. El producto se disuelve en NaOH al 3,6% para dar una solución al 31,3% de la sal de sodio.

35 Ejemplo 39

Se realizan los tests siguientes de inhibición de las incrustaciones conforme al procedimiento de test expuesto anteriormente (utilizando un líquido simulado de desechos nucleares de alto nivel (HLMW)). La composición del líquido se describe en la Tabla 10. Los resultados de inhibición de las incrustaciones se muestran en la Tabla 11.

Tabla 10 - Composición del líquido.

Especie química	Concentración, moles/litro
NaOH	4,800
NaNO ₃	1,940
NaNO ₂	1,370
Na ₂ CO ₃	0,310
Na ₂ SO ₄	0,028
Trihidrato de alúmina	0,500
SiO ₂	0,0156
Oxalato	0,00345
F	0,0090
Cloruro	0,1000
Fosfato	0,0160

Tabla 11 - Resultados del test de inhibición de las incrustaciones

Polímero	Incrustaciones, % del blanco	Inhibición de las incrustaciones, %
Ejemplo Comparativo 34	70	30
Ejemplo 35	1	99
Ejemplo 36	3	97
Ejemplo 37	0	100
Ejemplo 38	2	98

5 Tabla 11 - Condiciones del test

Dosis de Polímero: 100 mg/litro

Procedimiento como se ha descrito arriba.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para reducir las incrustaciones de aluminosilicato en un proceso industrial que comprende un polímero que comprende un producto de reacción de (a) un polímero de poli(óxido de alquileo) con funcionalidad epoxi seleccionado del grupo que comprende polímeros de poli(óxido de etileno) protegidos terminalmente con epóxido, polímeros de poli(óxido de propileno) protegidos terminalmente con epóxido y copolímeros de poli(óxido de etileno-óxido de propileno) protegidos terminalmente con epóxido, y (b) un compuesto orgánico que contiene una funcionalidad amino y una funcionalidad $-\text{Si}(\text{OR})_3$ en la que en la que R" se selecciona del grupo constituido por H, un grupo C1-C20 alquilo, alqueno, arilo, o aralquilo sustituido o insustituido, en la cual los grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ están hidrolizados para formar la sal de un metal del grupo I o del grupo II, o ion amonio $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$ donde R1, R2, R3, R4 se seleccionan individualmente de H, un grupo C1-C20 alquilo, alqueno, arilo, o aralquilo sustituido o insustituido.
2. Una composición según la reivindicación 1 en la cual los compuestos orgánicos que contienen una funcionalidad amino y una funcionalidad $-\text{Si}(\text{OR})_3$ se seleccionan de aminoalquiltrialcoxisilanos y aminoariltrialcoxisilanos.
3. Una composición según la reivindicación 1 ó 2 en la cual los compuestos orgánicos que contienen una funcionalidad amino y una funcionalidad $-\text{Si}(\text{OR})_3$ se seleccionan del grupo constituido por aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, trimetoxisililpropildietilenotriamina, benciletilenodiaminopropiltrimetoxisilano, vinilbencil-etileno-diaminopropiltrimetoxisilano, aminofeniltrimetoxisilano, fenilaminopropiltrimetoxisilano, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina y combinaciones de los mismos.
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la cual los grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$ están hidrolizados para formar la sal de Na o K.
5. Un método para reducir la formación de incrustaciones que contienen aluminosilicato en el equipo utilizado en un proceso industrial que contiene una corriente de proceso alcalina, que comprende el paso de añadir a la corriente de proceso alcalina una cantidad inhibidora de las incrustaciones que contienen aluminosilicato de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.