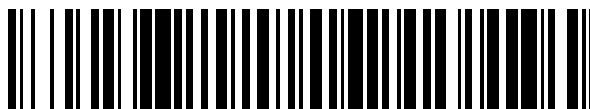


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 173**

51 Int. Cl.:

C10L 10/06 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/395 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

C05B 15/00 (2006.01)

C05D 9/00 (2006.01)

C23F 11/08 (2006.01)

C05C 1/00 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

C23F 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2006** **E 06788586 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013** **EP 2044186**

54 Título: **Inhibidores de la corrosión a base de tungstato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MYERS, CRAIG, W.;
HATCH, STEVEN, R. y
JOHNSON, DONALD, A.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 426 173 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

Inhibidores de la corrosión a base de tungstato

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un inhibidor de la corrosión a base de tungstato para disoluciones de fertilizantes nitrogenados, y más particularmente a la inhibición de la corrosión mediante disoluciones de nitrato de amonio y urea.

Antecedentes de la invención

- 10 Las disoluciones nitrogenadas representan una clase importante de fertilizantes. Una disolución de fertilizante nitrogenado popular comercialmente está compuesta por nitrato de amonio y urea, denominado a menudo UAN (*urea and ammonium nitrate*, urea y nitrato de amonio). No es necesario mantener el UAN a presión, y puede aplicarse directamente para fines agrícolas.

- 15 La producción de disoluciones de UAN es sencilla, comprendiendo la combinación de una disolución de urea, una disolución de nitrato de amonio y cualquier cantidad adicional de agua en un tanque de mezclado, en un procedimiento o bien discontinuo o bien continuo. A veces, también se añade amoniaco para ajustar el pH. Las mezclas de nitrato de amonio y urea tienen una solubilidad mucho mayor en comparación con la de cualquier material solo. El UAN se fabrica normalmente con el 20% en peso de agua y (el 32% de contenido de nitrógeno total), pero para su aplicación en el campo se diluye con agua hasta el 28% de contenido de nitrógeno total. Los aspectos económicos de tales disoluciones son relativamente atractivos en comparación con los sólidos porque se disminuye la evaporación y no son necesarios granulación, secado ni acondicionamiento.

- 20 Un problema que ha persistido en la producción, el almacenamiento, el transporte y el uso de UAN ha sido que el líquido de UAN es corrosivo para el acero al carbono. Sin una inhibición de la corrosión adecuada, las disoluciones de UAN en sistemas de tuberías o tanques ferrosos pueden llegar a colorearse en el plazo de unos días, habitualmente de color naranja o rojizo indicando corrosión de hierro. Este problema en disoluciones de UAN y de nitrato de amonio (AN) ha sido el objeto de varios estudios de corrosión notificados a lo largo de los últimos 50 años. (Vreeland *et al.*, 1956; Novak *et al.*, 1984; y Cahoon, 2002). Se ha encontrado que el comportamiento de las disoluciones de UAN y de disoluciones de AN era similar en estos estudios. Sin embargo, los inhibidores reales sometidos a ensayo se enumeran a menudo como “compuestos patentados”, y por tanto los estudios son de valor limitado. También se ha notificado el efecto corrosivo de AN y UAN sobre diversas metalurgias. (Zavoronkova *et al.*, 1989).

- 30 Sin embargo, la corrosión real de equipo de campo, por ejemplo tanques de almacenamiento, puede ser sustancialmente más complicada de lo que pueden indicar estudios electroquímicos de laboratorio. En particular, el lodo que se acumula en sitios bajos en el suelo del tanque, tal como la soldadura de arista que une las paredes del tanque al suelo o a lo largo de la placa inferior de una soldadura a solapa, parece ser importante en la contribución a la corrosión por picadura que se observa a menudo en estas zonas. El lodo puede estar formado por partículas de producto de corrosión (herrumbre) que se desprenden de las paredes del tanque hasta el fondo del recipiente de almacenamiento de UAN, creándose estos depósitos de lodo en el fondo del recipiente con el tiempo. Por tanto, es particularmente útil que un inhibidor de la corrosión pueda reducir la generación de materia particulada asociada con cantidades incluso pequeñas de corrosión en recipientes de transporte y almacenamiento de UAN (por ejemplo, vagones de ferrocarril).

- 40 En el pasado, se han usado varios tipos generales de inhibidores de la corrosión en disoluciones de nitrato de amonio y urea. Al principio se emplearon altos niveles (cientos o miles de mg/kg) de sales de fosfato o polifosfato en la industria. Este enfoque cayó en desuso eventualmente debido a la producción de precipitados de los fosfatos con otros constituyentes iónicos tales como hierro, calcio, magnesio, etc. Estos precipitados conducen a depósitos desfavorables en el fondo de los recipientes de almacenamiento (tal como se indicó anteriormente) así como la obstrucción de dispositivos de aplicación de pulverización.

- 45 Diversos tipos de inhibidores de la formación de película (también conocidos como “agentes formadores de película”), en particular ésteres fosfatados y similares, fueron la siguiente generación de tecnología de tratamiento (Hallander *et al.*, 2002). Se han empleado muchos tipos diferentes de agentes formadores de película, pero estos agentes formadores de película tienen normalmente tres desventajas. En primer lugar, debido a su naturaleza de tensioactivo, pueden contribuir a la formación de espuma no deseada durante la carga/descarga del UAN. En segundo lugar, el carácter hidrófobo del extremo no cargado de la molécula puede conducir a una absorción preferente en capas de aceite flotantes que se encuentran a menudo en la parte superior de UAN en almacenamiento. Estas capas de aceite se forman con el tiempo debido a pequeñas fugas de aceite desde los compresores usados en la fabricación de materiales de partida de UAN. En tercer lugar, los agentes formadores de película pueden tener dificultades al penetrar en capas de lodo existentes para inhibir la corrosión bajo depósito en un fondo de tanque.

La siguiente generación de inhibidores se basó en molibdato (Cunningham *et al.*, 1994), que pasiva la superficie de

metal que se corroe formando un complejo de superficie con hierro (Hartwick *et al.*, 1991). En aplicaciones reales, el molibdato tiene la ventaja de que parece proporcionar una buena penetración de las capas de lodo existentes para inhibir la corrosión bajo depósito en fondos de tanques. El molibdato tiene la ventaja adicional de que es un micronutriente de plantas. Sin embargo, el coste de este tipo de tratamiento es inaceptable actualmente debido al aumento brusco de los costes del molibdato a lo largo de los últimos 2 años.

Sumario de la invención

Se ha encontrado que una cantidad traza de un tungstato puede inhibir de manera eficaz la corrosión por una disolución de fertilizante nitrogenado de superficies de metal ferroso en contacto con esta disolución durante su almacenamiento, transporte u otro procesamiento de esta disolución de fertilizante. Las disoluciones de fertilizantes nitrogenados que contienen una cantidad eficaz del tungstato para la inhibición de la corrosión no forman espuma y pueden prepararse esencialmente libres de precipitados.

Por consiguiente, en un aspecto la presente invención proporciona un método para inhibir la corrosión de superficies de metal ferroso expuestas a disoluciones de fertilizantes nitrogenados añadiendo una cantidad eficaz de tungstato a la disolución de fertilizante nitrogenado. El método incluye en general las etapas de combinar un inhibidor de la corrosión con una disolución de fertilizante que contiene urea, nitrato de amonio, una cantidad minoritaria de agua y una cantidad eficaz de tungstato, y poner en contacto las superficies de metal con la combinación resultante.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para inhibir la corrosión de un metal ferroso expuesto a una disolución de fertilizante nitrogenado añadiendo cantidades eficaces de tungstato más un estabilizador de hierro para mantener solubles los iones ferrosos e impedir de ese modo la formación de óxido de hierro particulado. El estabilizador de hierro es un polímero dispersante. Los polímeros dispersantes adecuados incluyen polímeros que contienen uno o más de los siguientes monómeros: ácido acrílico; acrilamida; t-butil-acrilamida; ácido metacrílico; ácido itacónico; anhídrido maleico; ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico; sulfonato de estireno; sulfonato de vinilo; alil glicidil éter; éter de sulfonato de alilhidroxipropilo; alil éter de polietilenglicol; sulfonato de alilo. En una realización preferida, el polímero dispersante es un homopolímero de ácido acrílico; un terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/ácido acrilamidometanosulfónico; o un copolímero de ácido acrílico/ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico. En la realización más preferida, el polímero dispersante es un copolímero de acrilamida/ácido acrílico de razón 3:1.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para inhibir la corrosión de un metal ferroso expuesto a una disolución de fertilizante nitrogenado añadiendo cantidades eficaces de tungstato, ortofosfato y un estabilizador de hierro a dicha disolución de fertilizante. El estabilizador de hierro es un polímero dispersante. Los polímeros dispersantes adecuados incluyen polímeros que contienen uno o más de los siguientes monómeros: ácido acrílico; acrilamida; t-butil-acrilamida; ácido metacrílico; ácido itacónico; anhídrido maleico; ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico; sulfonato de estireno; sulfonato de vinilo; alil glicidil éter; éter de sulfonato de alilhidroxipropilo; alil éter de polietilenglicol; sulfonato de alilo. En una realización preferida, el polímero dispersante es un homopolímero de ácido acrílico; un terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/ácido acrilamidometanosulfónico; o un copolímero de ácido acrílico/ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico. En la realización más preferida, el polímero dispersante es un copolímero de acrilamida/ácido acrílico de razón 3:1.

Aún en otro aspecto de la presente invención, un método para inhibir la corrosión de una superficie de metal ferroso expuesta a una disolución de fertilizante nitrogenado que comprende la etapa de añadir una cantidad eficaz de tungstato, ortofosfato, fosfonito y un compuesto estabilizador de hierro a dicha disolución de fertilizante nitrogenado. El estabilizador de hierro es un polímero dispersante. Los polímeros dispersantes adecuados incluyen polímeros que contienen uno o más de los siguientes monómeros: ácido acrílico; acrilamida; t-butilacrilamida; ácido metacrílico; ácido itacónico; anhídrido maleico; ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico; sulfonato de estireno; sulfonato de vinilo; alil glicidil éter; éter de sulfonato de alilhidroxipropilo; alil éter de polietilenglicol; sulfonato de alilo. En una realización preferida, el polímero dispersante es un homopolímero de ácido acrílico; un terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/ácido acrilamidometanosulfónico; o un copolímero de ácido acrílico/ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico. En la realización más preferida el polímero dispersante es un copolímero de acrilamida/ácido acrílico de razón 3:1.

Descripción detallada de la invención

En toda esta solicitud de patente, los siguientes términos tienen el significado indicado:

“Disolución de fertilizante nitrogenado” significa una disolución de fertilizante que incluye al menos nitrato de amonio.

“Estabilizador de hierro” significa una molécula que se une con el hierro que se produce a medida que tiene lugar la corrosión para impedir la formación de óxido de hierro particulado.

“Metal ferroso” significa un acero al carbono o acero aleado.

La presente invención puede aplicarse en general a disoluciones de fertilizante de nitrato de amonio y urea. El UAN contiene preferiblemente una cantidad minoritaria de agua, es decir inferior al 50 por ciento en peso, pero

habitualmente es necesario al menos el 20 por ciento en peso de agua para mantener la solubilidad de la mezcla de nitrato de amonio y urea. El UAN comprende preferiblemente desde el 20 hasta el 50 por ciento de agua, más preferiblemente desde el 20 hasta el 25 por ciento en peso de agua.

El inhibidor de la corrosión es una formulación de sal de tungstato que es fácilmente soluble en la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN a concentraciones eficaces para inhibir la corrosión. El tungstato no forma espuma y se consigue que no forme lodo a través del uso del estabilizador de hierro y evitando niveles de ortofosfato muy altos en la formulación ya que éstos pueden conducir a la formación de partículas de fosfato de hierro u otra sal de fosfato en el fertilizante nitrogenado o UAN. Tal como se usa en el presente documento, que no forma lodo se refiere a la ausencia general de formación de lodo a partir de la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, por ejemplo de varios meses en un tanque de almacenamiento. La formación de cantidades minoritarias de lodo es admisible, pero el lodo no debe formarse fácilmente de modo que se requiera una limpieza frecuente del equipo, por ejemplo no debe dejar anillos en los tanques o botellas de muestra, que requieran una limpieza frecuente.

De manera similar, la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN no debe formar espuma de manera excesiva, por ejemplo cuando se transfiere a un o desde un tanque, o cuando se pulveriza en el campo como aplicación de fertilizante, de manera que la formación de espuma interfiere sustancialmente con la operación. De manera similar, no se desea la formación de precipitados sólidos y es excesiva cuando el precipitado interfiere con el procesamiento del UAN, por ejemplo sedimentando en el fondo de tanques, obstruyendo tuberías y/o equipo, y similares.

El tungstato es preferiblemente un tungstato de metal alcalino tal como tungstato de sodio, potasio o litio, o similares. Se prefieren el tungstato de potasio y de sodio. Se prefiere especialmente el tungstato de sodio porque está fácilmente disponible comercialmente, es soluble en agua y la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN, y es relativamente no peligroso en condiciones de uso recomendadas.

El tungstato se usa en una cantidad que es eficaz para inhibir la acción corrosiva de la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN hacia superficies de metal ferroso. En general, el uso de tungstatos en cantidades inferiores a 5 ppm de WO_4 en peso de la disolución de UAN es ineficaz. En general, no va a obtenerse ningún beneficio usando una cantidad superior a 50 ppm de WO_4 . Se usa preferiblemente tungstato de sodio en una cantidad que proporciona más de 5 y menos de 25 ppm de WO_4 en la disolución de fertilizante final.

El inhibidor de la corrosión de la presente invención se añade fácilmente a y se combina con la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN usando técnicas de combinación convencionales. Un tanque con un agitador es todo lo que se necesita, pero el tungstato también puede combinarse introduciendo una corriente lateral del tungstato en el UAN y permitiendo que se genere un mezclado suficiente mediante la turbulencia a medida que la mezcla fluye a través de la tubería y otro equipo. El tungstato puede añadirse como un polvo o sólido granulado, pero es preferiblemente una disolución acuosa, por ejemplo, tungstato de sodio acuoso a desde el 5 hasta el 38 por ciento en peso. El tungstato puede añadirse a la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN tras combinarse la urea, el nitrato de amonio y cualquier cantidad de agua, o el tungstato puede añadirse durante la combinación, o por separado a la disolución de urea, la disolución de amonio y/o cualquier cantidad de agua adicional. El inhibidor de la corrosión puede añadirse o combinarse de manera discontinua o continua.

Una vez que se añade el inhibidor de tungstato a la disolución de fertilizante, es no corrosiva de manera eficaz y puede almacenarse, transportarse, enviarse, o similares, en equipo de metal ferroso, tal como tanques, tuberías, contenedores, equipos de aplicación, o similares. En particular, la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN inhibida puede diluirse con agua, en general justo antes de la aplicación en el campo como fertilizante nitrogenado para fines agrícolas.

Tal como se usa en el presente documento, una disolución de fertilizante nitrogenado o disolución de UAN es no corrosiva cuando la velocidad de corrosión del acero al carbono en contacto con la disolución en condiciones ambientales es inferior a 250 micrómetros por año (aproximadamente 10 mils/año). Por tanto, la disolución de fertilizante nitrogenado o UAN diluida, no corrosiva puede aplicarse a tierras de cultivo para fines agrícolas, con o sin dilución y/o en mezcla con otros productos químicos para agricultura comunes, usando equipo de acero u otro metal ferroso, tal como tanques, conductos, bombas, boquillas de pulverización, y similares.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Se usó UAN procedente de una instalación de producción de UAN real con un pH inicial de 7,9. Se colocaron las alícuotas de disolución de UAN de 1,2 kg en un matraz redondo, de fondo plano dentro de un baño de agua de temperatura controlada. Dos disoluciones de blanco no tenían inhibidores. Dos disoluciones inhibidas tenían 11 ppm de WO_4 cada una. Se mezclaron bien las disoluciones antes de los ensayos. Se equiparon los matraces con un condensador enfriado por agua para impedir la pérdida de agua desde la disolución de UAN. La temperatura del ensayo de corrosión era de 50°C. Se obtuvo el pH del ensayo de corrosión de 5,3 (medido usando una sonda de pH

de unión doble de temperatura compensada) tras el purgado de aire de las disoluciones calentadas con un difusor de aire cerámico durante de 24 a 48 horas. Se controla el pH en el punto de referencia de 5,3 añadiendo gas de amoníaco adicional a la disolución según sea necesario. Este pH de ensayo produce una disolución muy corrosiva adecuada para una evaluación rápida de inhibidores de la corrosión de UAN.

- 5 Las probetas metalúrgicas para los ensayos de corrosión eran muestras rectangulares de acero suave 1010 (cortadas con láser y esmeriladas con doble disco), cada una con un área superficial total de 21,81 cm². No se pretrataron químicamente las probetas. Se colocó una probeta en el interior de cada matraz. Se midieron las velocidades de corrosión mediante la pérdida de peso en las muestras al final del periodo de ensayo. Se enjuagaron las muestras con alcohol y se secaron en horno a 105°C antes de las determinaciones de peso final.
- 10 Tras 168 horas a las condiciones de ensayo especificadas, dos disoluciones de "blanco" sin ninguna cantidad de inhibidor de la corrosión añadida tuvieron una velocidad de corrosión promedio de 486 mils por año (mpy). Dos disoluciones tratadas con 11 ppm de WO₄ mostraron una velocidad de corrosión promedio de 2,0 mpy. Por tanto, la reducción de la velocidad de corrosión resultante fue del 99,6%.

Ejemplo 2:

- 15 Se usó el mismo protocolo de ensayos básico que para el ejemplo 1. Sin embargo, se trataron todos los matraces con Na₂WO₄ para obtener 11 ppm de WO₄ en cada matraz. Se añadieron los posibles estabilizadores de hierro (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-disfosfónico (HEDP), pirofosfato de sodio y polímero dispersante (copolímero de acrilamida con respecto a ácido acrílico 3:1)) para su evaluación, y se mezclaron bien las disoluciones antes de los ensayos. Se llevó a cabo con cada matraz de ensayo por duplicado, permitiendo la evaluación de la reproducibilidad de los resultados. Se retiraron los matraces del baño de agua una vez que las disoluciones se volvieron de color
- 20 amarillo, lo que indicaba que se había generado cierta cantidad de hierro mediante corrosión. Se retiraron las muestras de los matraces. Se permitió que las disoluciones se estabilizaran a temperatura ambiente. Entonces se extrajeron alícuotas de los matraces para medir tanto el hierro soluble como total en las disoluciones. Se define el hierro soluble como el hierro que queda en disolución tras hacer pasar dicha disolución a través de un filtro de 0,45 micrómetros. El método de ensayo de hierro era un análisis colorimétrico usando el método con el reactivo Ferrozine de Hach Inc., Loveland, CO.
- 25

Usando la razón del hierro soluble con respecto al hierro total en disolución, se calculó la cantidad de hierro insoluble para cada disolución. Se muestran los resultados a continuación en la tabla 1. El polímero dispersante es altamente eficaz. El fosfonato (HEDP) es ligeramente eficaz como mucho en relación con el blanco. El polifosfato (pirofosfato)

30 no es eficaz.

Tabla 1.

	Dosis de estabilizador (mg/kg)	Hierro insoluble (% , prom.)	Desviación estándar
Blanco	0	22%	1%
HEDP	10	18%	2%
Pirofosfato	10	29%	1%
Polímero dispersante	10	0%	4%

REIVINDICACIONES

1. Método para inhibir la corrosión de una superficie de metal ferroso expuesta a una disolución de fertilizante nitrogenado, que comprende la etapa de añadir una cantidad eficaz de tungstato a dicha disolución de fertilizante nitrogenado; añadir opcionalmente una cantidad eficaz de estabilizador de hierro; añadir opcionalmente una cantidad eficaz de ortofosfato; añadir opcionalmente una cantidad eficaz de fosfonito.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha disolución de fertilizante nitrogenado es una disolución de nitrato de amonio y urea.
3. Método según la reivindicación 1, en el que dicho tungstato es un tungstato de metal alcalino.
4. Método según la reivindicación 1, en el que dicho tungstato se selecciona del grupo que consiste en tungstato de sodio, tungstato de potasio y tungstato de litio.
5. Método según la reivindicación 1, en el que dicho estabilizador de hierro es un polímero dispersante.
6. Método según la reivindicación 5, el que dicho polímero dispersante es un homopolímero de ácido acrílico; un terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/ácido acrilamido metano sulfónico.
7. Método según la reivindicación 5, el que dicho polímero dispersante incluye uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en: ácido acrílico; acrilamida; t-butil-acrilamida; ácido metacrílico; ácido itacónico; anhídrido maleico; ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfónico; sulfonato de estireno; sulfonato de vinilo; alil glicidil éter; éter de sulfonato de alilhidroxipropilo; alil éter de polietilenglicol; sulfonato de alilo.
8. Método según la reivindicación 5, el que dicho polímero dispersante es un copolímero de razón 3:1 de acrilamida con respecto a ácido acrílico.
9. Método según la reivindicación 1, que comprende añadir una cantidad eficaz de dicho compuesto estabilizador de hierro a dicha disolución de fertilizante nitrogenado.
10. Método según la reivindicación 1, que comprende la etapa de añadir una cantidad eficaz de dicho estabilizador de hierro y dicho ortofosfato a dicha disolución de fertilizante nitrogenado.
11. Método según la reivindicación 1, que comprende la etapa de añadir una cantidad eficaz de dicho estabilizador de hierro, dicho ortofosfato y dicho fosfonito a dicha disolución de fertilizante nitrogenado.
12. Método según la reivindicación 1, en el que el tungstato se añade al estabilizador de nitrógeno de manera discontinua o continua.
13. Método según la reivindicación 1, en el que el tungstato se añade en una cantidad de desde 5 ppm hasta 50 ppm.
14. Método según la reivindicación 1, en el que el tungstato es un polvo o sólido granulado.
15. Método según la reivindicación 1, en el que el tungstato es una disolución acuosa de tungstato de sodio a desde el 5 hasta el 38 por ciento en peso.