

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 519**

51 Int. Cl.:

C23F 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2007 E 07762859 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1987173**

54 Título: **Tratamiento con inhibidores de la corrosión para sistemas de bucle cerrado**

30 Prioridad:

31.01.2006 US 343709

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

29.06.2016

73 Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)

1 River Road

Schenectady, NY 12345, US

72 Inventor/es:

CROVETTO, ROSA;

CAREY, WILLIAM, S.;

MAY, ROGER, C.;

LUE, PING y

KIMPE, KRISTOF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 575 519 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

Tratamiento con inhibidores de la corrosión para sistemas de bucle cerrado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a un tratamiento con inhibidores de la corrosión para sistemas de bucle cerrado. Más específicamente, la presente invención se refiere a un tratamiento con inhibidores de la corrosión sin molibdeno y sin nitrito, respetuosos con el medio ambiente, para sistemas de bucle cerrado.

Antecedentes de la invención

10 La corrosión de los componentes metálicos de las instalaciones industriales puede causar fallos en el sistema y, a veces, paradas de planta. Además, los productos de la corrosión acumulados sobre la superficie metálica reducirán la tasa de transferencia de calor entre la superficie metálica y el agua u otros medios fluidos, y por lo tanto la corrosión reducirá la eficiencia operativa del sistema. Así, la corrosión puede incrementar los costes de mantenimiento y de producción y disminuir la vida útil de los componentes metálicos.

15 La forma más común para combatir la corrosión es añadir aditivos inhibidores de la corrosión al líquido de dichos sistemas. Sin embargo, los aditivos inhibidores de la corrosión disponibles actualmente son no biodegradables, tóxicos, o ambos, lo que limita la aplicabilidad de dichos aditivos.

20 Las presiones regulatorias han ido aumentando de manera constante para eliminar el vertido de molibdato y/o nitrito al medio ambiente. Asimismo, los tratamientos de nitrito pueden fomentar un crecimiento microbiológico grave en el bucle cerrado. En la actualidad, los tratamientos más fiables para eliminar la corrosión en los sistemas de bucle cerrado se basan en molibdato, nitrito o una combinación de los dos. Los tratamientos completamente orgánicos existentes no funcionan bien en sistemas donde se ha producido corrosión, y los niveles de hierro y/o óxido de hierro son altos, o el agua en el sistema cerrado tiene iones agresivos. La composición del agua que se encuentra en circuitos cerrados puede variar significativamente.

25 Por lo tanto, las preocupaciones ambientales están abandonando el uso de inhibidores de la corrosión a base de metales pesados, molibdeno y nitrito. Los tratamientos existentes puramente orgánicos, aunque deseables, no son fiables cuando se aplican a sistemas cargados de hierro o de óxido de hierro o aguas agresivas. Por su naturaleza, los circuitos cerrados son propensos a un alto contenido de hierro.

30 Por lo tanto, existe una fuerte necesidad de un tratamiento con inhibidores de la corrosión sin molibdeno y sin nitrito respetuoso con el medio ambiente para sistemas de bucle cerrado. En la presente invención, una combinación de un ácido orgánico, una amina y un compuesto de fosfonato sorprendentemente proporciona una mayor protección de las superficies metálicas contra la corrosión en sistemas de bucle cerrado. Los tratamientos orgánicos de la presente invención pueden proporcionar una buena protección contra la corrosión en agua agresiva con o sin dureza, e incluso en sistemas corroídos.

35 El documento WO 2006/071996 revela inhibidores de la corrosión útiles en fluidos de transferencia de calor a base de agua. La composición del inhibidor de la corrosión comprende un diluyente, un componente de ácido dicarboxílico, un componente de carboxilato de imidazolina oxalquilado, un componente de organofosfonato, un componente de alcanolamina y un componente antiespumante.

El documento EP 1041174 desvela una composición de inhibidor de la corrosión que comprende melamina y un ácido policarboxílico en una relación molar de 1:1,5-5, preferentemente 1:3.

Sumario de la invención

40 La presente invención proporciona un procedimiento eficaz de inhibir la corrosión sobre superficies metálicas en contacto con un fluido contenido en un sistema de fluido industrial de bucle cerrado, que comprende añadir a dicho fluido una cantidad eficaz capaz de controlar la corrosión de una combinación de un diácido orgánico, una trietanolamina y un compuesto de fosfonato. El diácido puede ser, por ejemplo, ácido sebácico. El fosfonato se selecciona entre un material poliisopropenil fosfónico, 1,6-hexametilendiamina-N,N,N',N'-tetra(ácido metilfosfónico), o N-óxido de N,N-dihidroxietil-N',N'-difosfometil-1,3-propanodiamina.

45 Las composiciones de la presente invención se deben añadir al sistema de fluido para el que se desea la actividad de inhibición de la corrosión de las partes metálicas en contacto con el sistema de fluido, en una cantidad efectiva para ese fin. Esta cantidad variará dependiendo del sistema particular para el que se desea el tratamiento y estará influida por factores tales como el área sometida a corrosión, el pH, la temperatura, la cantidad de agua y las respectivas concentraciones de las especies corrosivas en el agua. En su mayor parte, la presente invención será eficaz cuando se usa a niveles de hasta 10.000 partes por millón (ppm) de fluido, y preferentemente de 2000-10.000 ppm de la formulación en el fluido contenido en el sistema a tratar. El ácido sebácico se puede añadir a 200-1000 ppm y la trietanolamina se puede añadir a 200-1000 ppm. El material poliisopropenil fosfónico se puede preparar en una solución orgánica o un medio acuoso y se puede usar a 25-100 ppm. La presente invención se puede añadir

directamente al sistema de fluido deseado en una cantidad fija y en estado de solución acuosa, de forma continua o intermitente. El sistema de fluido puede ser, por ejemplo, un sistema de enfriamiento de agua o un sistema de caldera de agua a baja presión. Otros ejemplos de sistemas de fluidos que se pueden beneficiar del tratamiento de la presente invención incluyen un sistema intercambiador de calor acuoso, un purificador de gases, un lavador de aire, de aire acondicionado y de refrigeración, así como el empleado, por ejemplo, en los sistemas de protección de edificios contra incendios y de calentamiento de agua.

Descripción de las realizaciones preferidas

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a una serie de ejemplos específicos que se deben considerar exclusivamente como ilustrativos y no como una restricción del alcance de la presente invención.

Se usó agua del grifo para el ensayo, con 60 ppm de Ca (como CaCO₃), 20 ppm de Mg (como CaCO₃), 4 ppm de SiO₂, y 35 ppm de M-Alk (como CaCO₃). Esta agua se identifica como TRV. Se analizó un agua agresiva, con 60 ppm de Ca (como CaCO₃), 20 ppm de Mg (como CaCO₃), 200 ppm de SO₄, 4 ppm de SiO₂, y 35 ppm de M-Alk (como CaCO₃). Esta agua se identifica como AGG. También se analizó un agua agresiva, pero sin calcio (similar a la AGG en composición, pero sin calcio), que contiene 20 ppm de Mg (como CaCO₃), 200 ppm de SO₄, 51 ppm de cloruro como Cl⁻, 4 ppm de SiO₂, y 35 ppm de M-Alk como CaCO₃. Esta agua se identifica como AGG*.

Con el fin de simular la presencia de los productos de la corrosión, inicialmente se añadió 3 ppm de Fe⁺² soluble a una muestra del agua agresiva, AGG. Esta agua se identifica como A/Fe. Debido a que un sistema cerrado está compuesto de tubos de hierro, y no hay eliminación constante de los óxidos de hierro de origen natural que están presentes, también se diseñó un quinto de agua que podría representar esas características. Se simularon las condiciones de tensión de un sistema altamente corroído añadiendo al agua del grifo local (TRV) una sección de tubería corroída, un óxido de hierro en una pieza (3 g), 1050 ppm de óxido molido y 4 ppm de Fe²⁺ inicialmente soluble. Esta agua se identifica como CR o "ensayo de choque de hierro". Los óxidos de hierro se tomaron de tubos corroídos reales en el campo.

Con el fin de analizar la corrosión, se usó el aparato de ensayo de la corrosión en vasos de precipitados (BCTA). Los ensayos se llevaron a cabo generalmente durante 18 horas, a 49 °C; los vasos de precipitados se agitaron a 400 rpm y abiertos al aire. La metalurgia consistía en lingotes y sondas de acero de bajo contenido en carbono. El ensayo se basa en la medición de la corrosión mediante la técnica electroquímica establecida de polarización lineal. El BCTA realiza mediciones consecutivas por multiplexación automática de 12 vasos de precipitados.

El producto de referencia era una combinación de molibdato y nitrito. En el conjunto de las aguas sintéticas, el inhibidor de la corrosión se analizó de diferentes maneras a medida que cambia la composición del agua, con el fin de detener la corrosión. Téngase en cuenta que un buen inhibidor de la corrosión debe ser capaz de detener la corrosión en todas las aguas. Como se muestra en la Tabla I a continuación, este es el caso para la combinación de molibdato/nitrito de referencia. El tratamiento orgánico completamente convencional es ineficaz en el agua CR y en el agua agresiva AGG* sin calcio. También es un inhibidor débil en agua A/Fe, o en agua con hierro disuelto.

Tabla I

Tasas de corrosión medidas en diferentes aguas, unidades de milésimas de pulgada por año (mpa), para la metalurgia de acero de bajo contenido de carbono sin tratamiento y con los tratamientos convencionales. 1 mpa es equivalente a 0,0254 mm al año.

Producto o compuesto químico	ppm	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Control	0	64; 75	120; 125; 167	94; 94; 85	83; 99; 111; 78	57; 40; 47; 71
Molibdato convencional con nitrito	3000	< 0,05; < 0,05	0,1; 0,3	< 0,05; < 0,05	0,2; < 0,05	0,1; < 0,05; < 0,05
Orgánico completamente convencional	2000	0,1; < 0,05	0,2; 0,5	11; 10	2,9; 2,6	37

Se analizaron cuatro fosfonatos. Dos eran fosfonatos experimentales (A = (N-óxido de N,N-dihidroxietil-N',N'-difosfonometil-1,3-propanodiamina y B = 1,6- hexametilendiamina-N,N,N',N'-tetra(ácido metilfosfónico)); y los otros dos eran polímeros del ácido poli(isopropenilfosfónico) (C tiene mayor peso molecular y está preparado en solución orgánica, mientras que D se produce en medio acuoso y tiene un peso molecular más pequeño). Los polímeros C y D se prepararon como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 4.446.046 y 5.519.102.

ES 2 575 519 T3

Tabla II

Tasas de corrosión medidas en aguas tal como se define en el texto, unidades de milésimas de pulgada por año (mpa) para la metalurgia de acero de bajo contenido de carbono para fosfonatos y la mezcla de amina diácido.

Compuesto químico	ppm	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Fosfonato A	10	56				
Fosfonato A	50	0,4; 0,9	9,2	80	54	54
Fosfonato A	100	< 0,05	4,5	17; 34	13	
Fosfonato A	200			11		
Fosfonato A	250	0,1; < 0,05	1,5		1,8; 1,8	20
Fosfonato A	300				1,1	
Fosfonato A	500	0,1			0,3	10
Fosfonato B	50	0,6; 0,7	6	5,2	9,4	
Fosfonato B	100	0,6	1,6	1,6; 1,3	1,3	18
Fosfonato B	200					16; 12
Fosfonato B	250	0,5				
Fosfonato B	500	0,5				
Fosfonato B	550					12
Fosfonato C	25	0,6	60	103	58	
Fosfonato C	50	0,2	4,6	10	20	33
Fosfonato D	25	1,8; 1,9	65	91		
Fosfonato D	50	0,1; 0,3	5,2	6,1	9,4	38
Fosfonato D	75		2,7	5,2	4,3	34
Fosfonato D	100				2,4	
	ppm/ppm	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Ácido sebácico/TEA	50/50	6,6				
Ácido sebácico/TEA	100/100	1,4				
Ácido sebácico/TEA	250/250	< 0,05	30; 31	32	26	62; 60
Ácido sebácico/TEA	500/500	< 0,05; < 0,05	47	46	38	< 0,05; < 0,05

- 5 Como se muestra en la Tabla II, con el fin de obtener inhibición de la corrosión en el agua CR, el diácido preferido es el ácido sebácico, a una concentración de al menos 500 ppm. La amina es trietanolamina (TEA). La relación de masas preferida de diácido (por ejemplo, sebácico) a amina es de al menos 1:1. Un aumento de las concentraciones de ácido sebácico/TEA no proporciona inhibición de la corrosión en todas las aguas sintéticas. La peor protección es en las aguas sintéticas AGG, AGG* y A/Fe. Como se muestra en la Tabla II, en aguas TRV y CR, el ácido sebácico/TEA a 500 ppm/500 ppm proporciona una buena protección contra la corrosión, es decir, menos de 0,05 mpa, en dichas aguas. Esto es en contraste a su rendimiento en aguas AGG, AGG* y A/Fe; en esas aguas, la protección contra la corrosión es del orden de más de 38 mpa.
- 10

Los fosfonatos son conocidos por ser inhibidores de la corrosión útiles. Sin embargo, como se muestra en la Tabla II, ninguno de los fosfonatos analizados ofreció una protección contra la corrosión eficaz para el agua CR. El rendimiento en las otras aguas sintéticas fue menos eficaz que el punto de referencia; el aumento de su concentración no cambió radicalmente el rendimiento, especialmente en el agua CR.

5 Tabla III.

Tasas de corrosión medidas en aguas tal como se definen en el texto, unidades de milésimas de pulgada por año (mpa) para la metalurgia de acero de bajo contenido de carbono para las mezclas sinérgicas de fosfonatos y diácidos/amina.

Fosfonato	ppm	Diácido/amina	Ppm/ppm	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
A	75	Sebácico/TEA	500/500	< 0,05	0,1	0,1	0,9	< 0,05
A	50	Sebácico/TEA	500/500		< 0,05	0,05	0,05	0,1
B	30	Sebácico/TEA	500/500	< 0,05; < 0,05	< 0,05; 1,5			
B	50	Sebácico/TEA	500/500	< 0,05	0,05	< 0,05	0,1	< 0,05
C	50	Sebácico/TEA	500/500	< 0,05	< 0,05; < 0,05	< 0,05; < 0,05; 0,1	< 0,05; < 0,05	0,05; 0,1
D	50	Sebácico/TEA	500/500	< 0,05	0,05; < 0,05	0,1		< 0,05

10 Como se muestra en la Tabla III, se comprobó que la combinación de diácido orgánico/trietanolamina con cualquiera de los cuatro fosfonatos analizados proporciona una excelente protección contra la corrosión en todas las aguas sintéticas, cuando el ácido sebácico/trietanolamina se encuentran cada uno al menos a 500 ppm y los fosfonatos se encuentran activos al menos a 50 ppm. El rendimiento alcanzado a las concentraciones anteriormente mencionadas en las aguas sintéticas AGG, AGG* y A/Fe es inesperado y se puede explicar por un efecto sinérgico de las mezclas. Téngase en cuenta que ninguno de los componentes individuales puede dar una protección superior al 90 % en el conjunto de aguas, y la combinación proporciona una protección igual o superior al 99,9 %. La Tabla IV demuestra aún más los resultados inesperados de la combinación de diácido/amina/fosfonato, en la que se presenta una comparación de las tasas de corrosión en mpa medidas y predichas. La tasa de corrosión predicha es: a) calculada promediando las tasas de corrosión de los inhibidores individuales de fosfonato y diácido/amina, b) la tasa de corrosión tal como se obtiene con el que mejor se comporta de los dos, y c) calculada suponiendo una disminución en la tasa de corrosión del que mejor se comporta como reducción en la tasa de corrosión entre el agua de control y la misma agua tratada con el otro inhibidor.

Tabla IV

Fosfonato A 50 ppm, ácido sebácico 500 ppm, trietanolamina 500 ppm.

mpa	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Medido		< 0,05	0,05	0,05	0,1
Predicho por a)	0,35	28,1	63	46	27
Predicho por b)	< 0,05	9,2	46	9,4	< 0,05
Predicho por c)	< 0,05	3,1	40,4	22,1	< 0,05

ES 2 575 519 T3

Fosfonato B 50 ppm, ácido sebáico 500 ppm, trietanolamina 500 ppm.

mpa	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Medido	< 0,05	0,05	< 0,05	0,1	< 0,05
Predicho por a)	0,35	26,5	25,5	23,7	15
Predicho por b)	< 0,05	6	5,2	9,4	< 0,05
Predicho por c)	< 0,05	2,1	2,6	3,9	< 0,05

Tabla IV (continuación)

Fosfonato C 50 ppm, ácido sebáico 500 ppm, trietanolamina 500 ppm.

mpa	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Medido		< 0,05; < 0,05	< 0,05; < 0,05; 0,1	< 0,05; < 0,05	< 0,05; 0,1
Predicho por a)	0,1	25,8	28	29	16,5
Predicho por b)	< 0,05	9,2	46	9,4	< 0,05
Predicho por c)	< 0,05	1,6	5,1	8,2	< 0,05

5

Fosfonato D 50 ppm, ácido sebáico 500 ppm, trietanolamina 500 ppm.

mpa	TRV	AGG	AGG*	A/Fe	CR
Medido	< 0,05	< 0,05; < 0,05	< 0,05; < 0,05	0,1	< 0,05
Predicho por a)	0,1	26,1	26,1	23,7	19
Predicho por b)	< 0,05	5,2	6,1	9,4	< 0,05
Predicho por c)	< 0,05	1,8	3,1	3,9	< 0,05

10 Como se muestra en la Tabla IV, ninguna de las predicciones puede dar cuenta de los resultados medidos. La más cercana es la predicción mediante el procedimiento c), pero incluso con esta predicción, la tasa de corrosión es todavía al menos 30 veces más grande que cualquiera de las medidas.

En una realización preferida se puede añadir de 200-1000 ppm aproximadamente de ácido sebáico, de 200-1000 ppm aproximadamente de trietanolamina y de 25-100 ppm aproximadamente de material poliisopropenil fosfónico al sistema en necesidad de tratamiento. El material poliisopropenil fosfónico se puede preparar en solución orgánica o en medios acuosos.

15 Aunque esta invención se ha descrito con respecto a sus realizaciones particulares, es evidente que para los expertos en la materia serán obvias numerosas otras formas y modificaciones de esta invención. Las reivindicaciones adjuntas de esta invención en general se debe interpretar que cubren todas las formas y modificaciones obvias que están dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de inhibición de la corrosión sobre superficies metálicas en contacto con un fluido contenido en un sistema de fluido industrial de bucle cerrado, que comprende añadir a dicho fluido una cantidad eficaz para controlar la corrosión de una combinación de un diácido orgánico, trietanolamina y un fosfonato, seleccionado entre N-óxido de N,N-dihidroxietil-N',N'-difosfonometil-1,3-propanodiamina o 1,6-hexametilendiamina-N,N,N',N'-tetra (ácido metilfosfónico) o material poliisopropenil fosfónico.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho diácido es ácido sebácico.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de fluido es un sistema intercambiador de calor de bucle cerrado acuoso.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de fluido es un sistema de caldera a baja presión.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de fluido es un sistema purificador de gases o un lavador de aire.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de fluido es un sistema de aire acondicionado y de refrigeración.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de fluido se emplea en los sistemas de protección de edificios contra incendios y de calentamiento de agua.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha combinación se añade a dicho fluido en una cantidad de 2000-10.000 ppm de fluido.
9. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que se añade al fluido de 200-1000 ppm de ácido sebácico.
10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade al fluido de 200-1000 ppm de trietanolamina.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade al fluido de 25-100 ppm de material poliisopropenil fosfónico.
12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material poliisopropenil fosfónico se puede preparar en solución orgánica o medios acuosos.