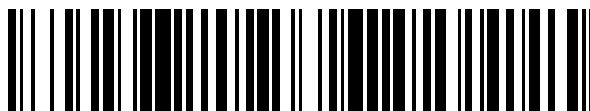


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 685**

51 Int. Cl.:

C23F 11/10 (2006.01)

C02F 1/20 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

C23F 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2014** **PCT/EP2014/002086**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015** **WO15018508**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2014** **E 14758780 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** **EP 3030692**

54 Título: **Mezcla de acción sinérgica para su uso como captador de oxígeno y como inhibidor de la corrosión en sistemas acuosos**

30 Prioridad:

07.08.2013 DE 102013013121

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

12.03.2018

73 Titular/es:

URITA WATER INDUSTRIES LTD. (100.0%)
10-1 Nakano 4-chome Nakano-ku
Tokyo 164-0001, JP

72 Inventor/es:

DE BACHE, ANDRE y
HATER, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 658 685 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

Mezcla de acción sinérgica para su uso como captador de oxígeno y como inhibidor de la corrosión en sistemas acuosos

5 La presente invención se refiere a una mezcla de acción sinérgica para su uso como captador de oxígeno en generadores de vapor, calderas, sistemas de refrigeración cerrados, plantas de calefacción urbana o circuitos de calefacción. Mediante la unión del oxígeno, la mezcla actúa al mismo tiempo como inhibidor de la corrosión.

10 En los generadores de vapor técnicos y calderas, sistemas de refrigeración cerrados, plantas de calefacción urbana o circuitos de calefacción, en los que entran en contacto metales con agua, existe el riesgo de corrosión. La corrosión se provoca por el oxígeno disuelto en el agua. Este oxígeno debe por lo tanto eliminarse, o bien por métodos mecánico-físicos o bien por tratamiento químico del oxígeno. Es también posible combinar ambos métodos, combinando el método físico al mismo tiempo con los métodos químicos.

15 Un método conocido consiste por ejemplo en la combinación de desgasificación térmica y dosificación de los denominados captadores de oxígeno, tales como la conocida hidrazina, o sulfito de sodio.

20 El sulfito de sodio por ejemplo, es un compuesto poco volátil, cuyos productos de reacción con oxígeno contribuyen al aumento de la conductividad del agua de la caldera y por lo tanto provoca el espesamiento principalmente en instalaciones que funcionan con agua desmineralizada. Por este motivo se empleó hidracina porque los productos de reacción con oxígeno no aumentan la conductividad del agua de la caldera.

25 La hidrazina en cambio, así como también los compuestos empleados con frecuencia, tales como hidroquinona o metiletilcetoxima, son sin embargo preocupantes en cuanto a la seguridad en el trabajo, porque son tóxicos y cancerígenos. En lugar de hidrazina o cetoximas, en el transcurso del tiempo se propusieron algunas alternativas:

30 en el documento US 3.983.048, si bien se describió el uso del compuesto hidrazina, en el mismo se emplean conjuntamente, en cambio, junto a hidracina, también arilaminas en cantidades catalíticas. Como arilaminas se emplean, de acuerdo con la columna 2, orto o para-fenilendiaminas. La eliminación de oxígeno, asciende, allí, según la Tabla 1, después de 10 minutos únicamente al 95 % en el caso del uso de para-fenilendiamina. En ese caso, mediante la reducción de la cantidad de hidrazina no pudo eliminarse sin embargo por completo la preocupación toxicológica.

35 En el documento US 4.728.497 se sustituyó hidrazina en ese caso completamente por aminofenoles. Como clase de compuestos, estos son menos tóxicos y presentan además una mayor capacidad de unión al oxígeno. Entre estos compuestos figuran, por ejemplo 2,4,-diaminofenol, 5-metil-o-aminofenol, o, o p-aminofenol o sales de los mismos, etc. De la Tabla 1 de este documento se desprende que, si bien los aminofenoles son más efectivos que la hidrazina, pueden eliminar oxígeno hasta un 99 % en condiciones comparables, en cambio su velocidad de reacción para ello es relativamente lenta.

En el documento US 4.067.690 se propusieron N,N-dietilhidroxilamina o sales de la misma como captadores de oxígeno alternativos a la hidrazina con bajo riesgo potencial.

45 De este modo, por ejemplo, entre otras en comparación con hidrazina o sulfito de sodio, en el caso del uso de N,N-dietilhidroxilamina /DEHA/, se consiguió una mejora de la reducción del oxígeno disuelto desde el 96,8 hasta el 98 %. Como catalizadores debieron emplearse en cambio hidroquinona, benzoquinona o sales de metal, para aumentar la velocidad de reacción. El uso de estos compuestos es sin embargo indeseado o desventajoso debido a su toxicidad. También las sales de metal empleadas como catalizadores metal, tales como sales de cobre o de cobalto, eran desventajosas, ya que provocan corrosión por contacto o algunas sales de cobalto son cancerígenas.

50 En el estado de la técnica se intentó además mejorar la DEHA en combinación con otros catalizadores menos tóxicos, principalmente porque la DEHA presenta una unión al oxígeno relativamente lenta, en el documento EP 1 619 272 A1 se propusieron compuestos heterocíclicos que contienen grupos amino N-sustituídos, por ejemplo 1-amino-4-metilpiperazina, 1-aminopirrolidina. A la DEHA y los dos compuestos mencionados tuvo que añadirse también un catalizador a base de fenoles que contienen varios grupos hidroxilo.

60 La reducción de oxígeno de una mezcla que se compone de DEHA, 1-aminopirrolidona y Pyrogallol como catalizador en la Tabla 4 del documento EP 1 619 272 A1 muestra una concentración residual de oxígeno después de 20 minutos de 0,3 mg/l.

65 Ni la combinación de DEHA con compuestos heterocíclicos que contienen grupos amino N-sustituídos, ni el uso solo de aminofenoles, consiguió un resultado satisfactorio en las condiciones predominantes en la industria en cuanto a la temperatura y la presión en los generadores de vapor y principalmente en cuanto a la necesidad con respecto a la rapidez de la eliminación del oxígeno.

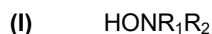
El documento US 4,626,411 divulga una mezcla para la eliminación de oxígeno y para reducir la corrosión en calderas que se compone de tres componentes a, b, y c, encontrándose el componente a con respecto al componente c en la relación de 10:1 a 1:10 y encontrándose el componente b con respecto al componente c en la relación de 10:1 a 1:100. El componente a es un compuesto de hidroxilamina, el componente b un compuesto aromático, por ejemplo aminofenol, y el componente c es una amina, que sirve para el ajuste del valor de pH.

En la columna 5, líneas 8 y siguientes se establece que solo la combinación de amina neutralizante e hidroquinona ha provocado un efecto muy sorprendente sobre el aumento de la tasa de reacción o velocidad de reacción de la N,N-dietilhidroxilamina con el oxígeno.

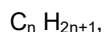
El uso de hidroquinonas o también de los catalizadores de metal no estaba indicado sin embargo por cuestiones medioambientales y desde el punto de vista toxicológico.

Se ha comprobado sorprendentemente que el uso de una combinación de solo 2 componentes, en concreto de una hidroxilamina, por ejemplo de la N,N-dietilhidroxilamina, como componente a con un derivado de arilfenol, por ejemplo 4-aminofenol como componente b en la relación de 6:1 a 1:1,5, preferentemente de 5:1 a 1:1, en las condiciones de los generadores de vapor industriales, contrariamente a lo esperado, muestra un efecto sinérgico en la eliminación de oxígeno y con ello también en la disminución de la corrosión. Esta combinación presenta, con respecto a los componentes individuales, una velocidad de reacción claramente mejorada, es decir, una tasa de unión al oxígeno elevada. De este modo, pudo prescindirse ventajosamente del uso de un tercer el uso componente, por ejemplo quinonas o hidroquinonas.

La estructura o fórmula molecular estructural (I) de las hidroxilaminas es:



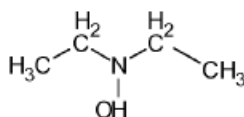
en la que los sustituyentes R_1 R_2 pueden ser iguales o distintos y tienen la fórmula general



en la que $n = 1$ a 5, preferentemente de 1 a 2.

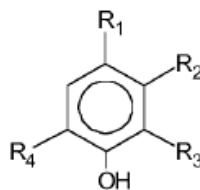
El componente a que va a emplearse de acuerdo con la invención, puede ser por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, que tiene la fórmula (II):

(II)



El componente b, los arilfenoles tienen la fórmula estructural general (III):

(III)



R_1 , R_2 , R_3 y R_4 están definidos a este respecto tal como sigue:

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan independientemente entre sí

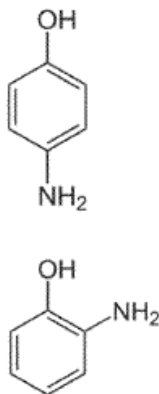
- a) $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{N}(-\text{R}_5)(-\text{R}_6)$ o
- b) OR_7 o
- c) R_8 ,

siendo al menos un R_1 , R_2 , R_3 y R_4 un grupo $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{N}(-\text{R}_5)(-\text{R}_6)$. A este respecto, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 representan en cada caso independientemente entre sí $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ y n y m son números enteros de 0 a 4, preferentemente números

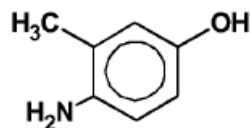
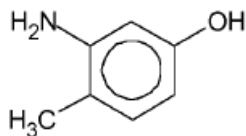
enteros de 0 a 2.

Compuestos de arilfenol de acuerdo con la invención y preferidos son:

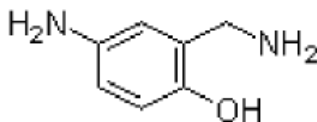
5 4-aminofenol y 2-aminofenol



10 3-amino-4-metilfenol y 4-amino-3-metilfenol



y 4-amino-2-(aminometil)-fenol



15 Los componentes a y b se encuentran en la relación en peso uno con respecto a otro de 6:1 a 1:1,5, en particular en la relación de 5:1 a 1:1.

20 Se prefiere especialmente de acuerdo con la invención la combinación de N,N-dietilhidroxilamina (componente a) y 4-amino-3-metilfenol (componente b).

Método de medición:

25 La medición de la concentración de oxígeno se llevó a cabo con el aparato de medición Sensor InPro 6800 de METTLER TOLEDO.

Los sensores Mettler-Toledo InPro 6800 sirven para la medición en línea de la presión parcial de oxígeno en líquidos y gases.

30 Los sensores de O₂ InPro 6800 con sonda de temperatura integrada sirven para la determinación del oxígeno.

Principio de funcionamiento

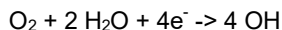
35 El aparato InPro 6800 está basado en la medición polarográfica de O₂ según Clark, que puede resumirse tal como sigue:

El sensor de Clark se compone de electrodo de trabajo (cátodo), contraelectrodo/electrodo de referencia (ánodo) y una membrana permeable al oxígeno que separa los electrodos del medio de medición.

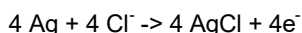
40

A través de los transmisores se aplica una tensión constante en el cátodo para reducir el oxígeno. Las moléculas de oxígeno se difunden desde el medio de medición a través de la membrana hasta los electrodos y se reducen en el cátodo cargado con la tensión. Al mismo tiempo, en el ánodo tiene lugar una oxidación en la que el metal del ánodo (plata) se libera al electrolito como iones plata. De esta manera el electrolito se convierte en conductor y fluye una corriente entre ánodo y cátodo (conductividad iónica). La corriente generada se mide por el transmisor y es proporcional a la presión parcial de oxígeno (pO_2) en el medio de medición.

Reacción en el cátodo:



Reacción en el ánodo:



Ejemplos de acuerdo con la invención:

En un matraz cargado con agua desmineralizada (conductividad $< 1 \mu S/cm$), en el que la cantidad de gas situada por encima es mínima, se añade el captador de oxígeno y según instantes definidos se mide la concentración de oxígeno por medio de electrodo. Durante el ensayo se cargó la solución con nitrógeno purificado.

Las mediciones tuvieron lugar a una temperatura de $45^\circ C$.

El efecto sinérgico relativo RS de la mezcla resulta de la reducción de oxígeno medida $\Delta c_g[O_2](t)$ y de la reducción de oxígeno calculada $\Delta c_b[O_2](t)$ en el instante de la medición t de acuerdo con:

$$RS = \Delta c_g[O_2](t) / \Delta c_b[O_2](t) - 1.$$

Si $RS > 0$, existe un efecto sinérgico, si $RS < 0$ un efecto antagonista.

A este respecto, la reducción de oxígeno medida $\Delta c_g[O_2](t)$ resulta de la diferencia de la concentración de oxígeno inicial $c_g[O_2](0)$ y la concentración de oxígeno medida en el instante respectivo de la medición $c_g[O_2](t)$:

$$\Delta c_g[O_2](t) = c_g[O_2](0) - c_g[O_2](t)$$

La concentración de oxígeno inicial $c_g[O_2](0)$ ascendió a $7,1 \text{ mg/l}$.

La reducción de oxígeno calculada $\Delta c_b[O_2](t)$ resulta de la media ponderada de las reducciones de oxígeno medidas $\Delta c_g[O_2](A, t)$ y $\Delta c_g[O_2](B, t)$ de los dos componentes individuales a y b solos de acuerdo con

$$\Delta c_b(t) = c(A)/60 \cdot \Delta c_g[O_2](A, t) + c(B)/60 \cdot \Delta c_g[O_2](B, t).$$

A este respecto, $c(A)$ y $c(B)$ representan las concentraciones iniciales de los componentes a y b en la mezcla.

Ejemplo 1: Mezcla de N,N-dietilhidroxilamina y 4-aminofenol

Tabla 1 concentración de oxígeno medida $c_g[O_2]$ para mezclas de DEHA y 4-aminofenol

	DEHA	4-aminofenol	DEHA: 4-aminofenol	$c_g[O_2](2 \text{ min})$	$c_g[O_2](4 \text{ min})$	$c_g[O_2](6 \text{ min})$
	[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
$c_g[O_2](A, t)$	60	0	1:0	7	6,7	6,4
	50	10	5:1	6,2	4,8	5,3
	40	20	2:1	6,6	4,7	3,6
	30	30	1:1	6,3	3,8	2,4
	20	40	1:2	6,4	5,2	3,9
	10	50	1:5	6,1	3,7	2,6
$c_g[O_2](B, t)$	0	60	0:1	6	2,3	1,1

Tabla 2: Sinergia relativa RM para mezclas de DEHA y 4-aminofenol

Ejemplo 2: Mezcla de N,N-dietilhidroxilamina y 4-amino-3-metilfenol					
DEHA	4-aminofenol	DEHA: 4-aminofenol	RS(2 min)	RS(4 min)	RS(6 min)
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]			
50	10	5:1	1,2	0,9	0,1
40	20	2:1	0,2	0,3	0,5
30	30	1:1	0,2	0,3	0,5
20	40	1:2	-0,4	-0,4	-0,2
10	50	1:5	-0,2	-0,2	-0,1

Tabla 3: concentración de oxígeno medida $c_g[O_2]$ para mezclas de N,N-dietilhidroxilamina (DEHA) y 4-amino-3-metilfenol

	DEHA	4-amino-3-metilfenol	DEHA: 4-amino-3-metilfenol	$c_g[O_2]$ (5 min)	$c_g[O_2]$ (10 min)	$c_g[O_2]$ (15 min)
	[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
$c_g[O_2]$ (A, t)	60	0	1:0	6,4	5,7	5,1
	57,14	2,86	20:1	6,2	5,6	5,4
	56,25	3,75	15:1	6,5	5,8	5,5
	54,55	5,45	10:1	6,4	5,6	5,2
	50	10	5:1	6	3,9	2,8
	40	20	2:1	5,3	3,8	2,6
	30	30	1:1	5,4	3,2	1,6
	20	40	1:2	6	4,5	2,6
	10	50	1:5	5,8	3,8	2,3
$c_g[O_2]$ (B, t)	0	60	0:1	6,1	4,6	1,9

5

Tabla 4: Sinergia relativa RM para mezclas de N,N-dietilhidroxilamina (DEHA) y 4-amino-3-metilfenol

DEHA	4-amino-3-metilfenol	DEHA: 4-amino-3-metilfenol	RS (5 min)	RS (10 min)	RS (15 min)
[mg/l]	[mg/l]				
57,14	2,86	20:1	0,1	0,0	-0,2
56,25	3,75	15:1	-0,2	-0,2	-0,2
54,55	5,45	10:1	0,0	-0,1	-0,2
50	10	5:1	0,2	0,9	0,6
40	20	2:1	1,3	0,8	0,4
30	30	1:1	1,0	0,9	0,5
20	40	1:2	0,3	0,2	0,0
10	50	1:5	0,5	0,5	0,1

Para las dos mezclas de componente a (DEHA) y componente b (4-aminofenol; 4-amino-3-metilfenol) se muestra un efecto sinérgico ($RS > 0$) en la relación de 5:1 a 1:1.

10

La mezcla de acuerdo con la invención se dosifica por regla general en el agua de alimentación de caldera, por ejemplo de manera proporcional a las cantidades al agua de alimentación de caldera a través de una bomba dosificadora. La dosificación de la mezcla se ajusta habitualmente de modo que en el condensado y en el agua de la caldera puede detectarse una concentración mínima de la N,N-dietilhidroxilamina. El control de los resultados puede tener lugar mediante medición del contenido en hierro o mediante inspección de las partes de la instalación.

15

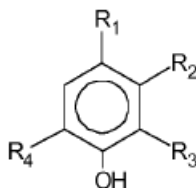
REIVINDICACIONES

1. Captador de oxígeno sinérgico que se compone de los componentes a y b en la relación de 6:1 a 1:1,5, en el que el componente a es una dialquilhidroxilamina que presenta la fórmula general (I)



y los sustituyentes R pueden ser iguales o distintos, siendo $R = C_n H_{2n+1}$, con $n = 1$ a 5 , el componente b es un derivado de arilfenol de fórmula (III),

(III)



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan independientemente entre sí a) $C_m H_{2m+1} - N(-R_5)(-R_6)$ o b) OR_7 o c) R_8 , siendo al menos un R_1 , R_2 , R_3 y R_4 un grupo $C_m H_{2m+1} - N(-R_5)(-R_6)$ y R_5 , R_6 , R_7 , R_8 tienen en cada caso independientemente entre sí la fórmula $C_n H_{2n+1}$ y m y n son números enteros de 0 a 4.

2. Captador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes a y b se encuentran en la relación en peso entre 6:1 y 1:1,5 en el agua que va a tratarse.

3. Captador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente a es N,N-dietilhidroxilamina (DEHA).

4. Captador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan independientemente entre sí a) $C_m H_{2m+1} - N(-R_5)(-R_6)$ o b) OR_7 o c) R_8 , siendo al menos un R_1 , R_2 , R_3 y R_4 un grupo $-NH_2$, y representando R_5 , R_6 , R_7 , R_8 en cada caso independientemente entre sí $C_n H_{2n+1}$ y siendo m y n números enteros de 0 a 4.

5. Captador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el derivado de arilfenol se selecciona de n-aminofenoles con $n = 2,3,4$, n-amino-m- $C_6 H_{2o+1}$ -fenol o n-amino-m- $C_6 H_{2o} NH_2$ -fenol, donde $n = 2,3,4$ y $m = 2,3,4$, siendo n diferente de m , y representando o un número entero de 1 a 4.

6. Captador de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el componente b es 4-aminofenol o 2-aminofenol o 4-amino-3-metilfenol o 3-amino-4-metilfenol o 4-amino-2-(aminometil)-fenol.

7. Uso del captador de oxígeno de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 en generadores de vapor industriales, calderas, sistemas de refrigeración cerrados, plantas de calefacción urbana o circuitos de calefacción.