(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 733 739**

(51) Int. CI.:

C02F 5/10 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/US2011/066427**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12088240**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11850741 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2655270**

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

(30) Prioridad:

22.12.2010 US 976013

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GREENE, NATHANIEL T.;
GILL, JASBIR S.;
GODFREY, MARTIN R. y
WILLIAMS, CHERYL

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Esta invención se refiere en general a inhibidores de incrustación sılice. Más específicamente, esta invención se refiere a un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en sistemas acuosos con polímeros aniónicos de bajo peso molecular.

Antecedentes de la invención

En muchas partes del mundo, las incrustaciones de sílice amorfa causan problemas importantes de ensuciamiento 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.

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 exceso 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, como las 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.

Una vez que se forma la incrustación de sílice en el equipo de tratamiento de agua, la eliminación de dicha escama 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, bajo 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.

Se han empleado diversos aditivos a lo largo de los años para inhibir la deposición de sílice. Las tecnologías actuales para el control de la incrustación de sílice en sistemas de enfriamiento industrial implican el uso de dispersantes de sílice coloidal o inhibidores de la polimerización de sílice. Las tecnologías de dispersantes han mostrado poca actividad, pudiendo estabilizar solo leves 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.

Por otro lado, los inhibidores de la polimerización de sílice han demostrado ser más efectivos contra la deposición de incrustación de sílice. Por ejemplo, la Patente de EEE.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 incrustación 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 relaciona con el uso de polioxazolina como tecnología de inhibición de incrustación de sílice. Estos inhibidores de polimerización han permitido aumentos en la sílice soluble a más de 300 ppm sin formación de incrustaciones.

Por lo tanto, existe una necesidad industrial de agentes de control de incrustación que tengan un mayor rendimiento sobre los conocidos actualmente en la técnica.

Compendio de la invención

Por consiguiente, la presente descripción proporciona un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en un sistema de agua. Los inventores han descubierto que ciertos polímeros de bajo peso molecular son inhibidores efectivos de la polimerización de sílice soluble y la deposición de incrustaciones en sistemas de agua. Según la invención, el método incluye añadir al agua en el sistema de agua 1 a 100 ppm de uno o más polímeros aniónicos de bajo peso molecular, en donde el uno o más polímeros de bajo peso molecular son copolímeros del ácido metacrílico y polietilenglicol alil éter que tienen un peso molecular promedio en peso de 5000 a 7000 Da con el polímero activo entre 25% y 100%, en donde el agua en el sistema de agua comprende sílice en forma disuelta, y en donde la relación de las unidades monoméricas está entre 40:60 y 60:40.

Es una ventaja de la invención proporcionar un aumento>50% en la dispersancia de sílice tanto polimérica como monomérica con respecto a la técnica actual.

Otra ventaja de la invención es que la química descrita funciona de manera que disminuye la autopolimerización de la sílice, manteniendo una porción de la sílice en forma monomérica.

Es una ventaja adicional de la invención permitir el ablandamiento y la eliminación más fácil de la incrustación de sílice existente.

Otra ventaja más de la invención es que la química es térmicamente estable a temperaturas superiores a 300 °C durante más de 5 horas.

Otra ventaja de la invención es que puede combinarse con las capacidades de rastreo, por lo que es compatible con la tecnología de rastreo fluorescente, como la tecnología TRASAR® (disponible en Nalco® Company, Naperville, Illinois, EE.UU.).

Lo anterior ha descrito bastante ampliamente las características y ventajas técnicas de la presente invención para que la descripción detallada de la invención que sigue pueda entenderse mejor. Las características y ventajas adicionales de la invención se describirán en adelante.

Descripción detallada de la invención

Los polímeros para uso en la invención descrita son copolímeros del ácido metacrílico y polietilenglicol alil éter que tienen pesos moleculares promedios de 5000 a 7000.

El peso molecular promedio en peso (PM) de los polímeros varía de 5000 Da a 7000 Da, con el polímero activo entre 25% - 100%. Los intervalos de dosificación para la invención son 1-100 ppm.

Los polímeros representativos de la invención incluyen copolímeros solubles en agua del ácido metacrílico y un monómero etoxilado, es decir, polietilenglicol alil éter, donde esa cabeza monomérica es un metacrilato o un resto alílico y el extremo etoxilato generalmente entre 5-15 unidades. La relación de las unidades monoméricas está entre 40:60 y 60:40, respectivamente. Los activos poliméricos generalmente existen en más del 100%, pero debido a las limitaciones de viscosidad para ciertas aplicaciones (por ejemplo, el transporte con capacidad de bombeo lejano o la dosificación) la mayoría de los niveles de activos poliméricos ilustrativos se han colocado entre el 35% y el 50%.

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.

Las dosificaciones efectivas precisas a las que se pueden emplear los polímeros variarán dependiendo de la composición del agua que se está tratando. Según la invención, se utilizan intervalos de dosificación de 1 a 100 ppm. En realizaciones, también se pueden usar dosificaciones entre 5 ppm y 50 ppm. En realizaciones, 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. La sílice está presente en forma disuelta, especies silícicas, silicatos o sus iones complejos. La concentración total de sílice en estas aguas industriales es normalmente baja. Cuando excede de 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 incrustación/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 pueden ser aguas de enfriamiento, aguas geotérmicas, agua salada con fines de desalinización, aguas industriales preparadas para el tratamiento de calderas y la generación de vapor de agua, aguas de fondo de pozo para la recuperación de crudo de petróleo, aguas de fábrica de celulosa y papel, aguas de minería y procesamiento de minerales y similares. El problema de la formación de incrustaciones de sílice amorfa sobre las superficies en contacto con estas aguas industriales se observa particularmente cuando las aguas industriales son alcalinas, que tiene un pH de al menos 5,0 o superior, y contiene al menos 5 ppm de sílice total como SiO_2. El uso efectivo de los polímeros de esta invención es preferiblemente a pH de al menos 5,0 y superiores y puede estar a temperaturas que oscilan entre la temperatura ambiente y las temperaturas superiores a 260 ºC (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, de circuito abierto 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 son exageradas. 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 8,0.

Aunque no se requiere implementar esta invención, se contempla que los polímeros inhibidores de incrustaciones de la invención pueden combinarse con uno o más inhibidores de la corrosión, uno o más inhibidores de otras incrustaciones, uno o más trazadores fluorescentes, uno o más polímeros para el tratamiento del agua, uno o más compuestos polialcoxi, o cualquier otro adyuvante o componente adicional adecuado. Cualquiera de dichos adyuvantes puede ser parte de un programa existente para el cual la invención se convierte en un componente o

programa adicional. En realizaciones alternativas, dichos adyuvantes pueden añadirse simultánea o secuencialmente con los polímeros de la invención.

Debe apreciarse que el método, en ciertas realizaciones, puede combinarse con otros útiles conocidas en la industria. Los útiles representativos incluyen sensores para medir el contenido de varios aditivos en el sistema; sensores de contaminantes disueltos o particulados; otros sensores basados en resistencia, capacitancia, absorbancia o transmitancia espectroscópica, mediciones colorimétricas y fluorescencia; y herramientas matemáticas para analizar los resultados de sensores/controladores (por ejemplo, análisis multivariado, quimiometría, control de dosificación encendido/apagado, control de dosificación PID, similares y combinaciones de los mismos).

En otra realización, se incluye un trazador fluorescente inerte en la mezcla sinérgica para proporcionar un medio para determinar el nivel de dosificación. Una proporción conocida del trazador fluorescente se añade simultánea o secuencialmente con la mezcla. Los trazadores fluorescentes inertes efectivos incluyen aquellas sustancias que son químicamente no reactivas con otros componentes del sistema y que no se degradan significativamente con el tiempo. Dichos trazadores también deben ser completamente (o esencialmente completamente) solubles en la mezcla en todos los niveles relevantes de concentración y, preferiblemente, la intensidad de fluorescencia debe ser sustancialmente proporcional a su concentración y no apagarse significativamente o disminuir de otra manera por otros componentes en el sistema. Además, el trazador fluorescente inerte no debe verse apreciable ni significativamente afectado por ninguna otra química en el sistema. La declaración, "no afectada de manera apreciable o significativa", significa que un compuesto fluorescente inerte generalmente no tiene más de un 10% de cambio en su señal fluorescente, bajo las condiciones que normalmente se encuentran en el etanol combustible.

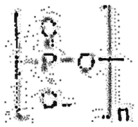
Las características deseadas para un trazador fluorescente inerte incluyen preferiblemente: longitudes de onda de excitación/emisión de fluorescencia que no tienen solapamiento significativo con sustancias absorbentes de luz presentes en el agua del sistema, otros aditivos, contaminantes, etc.; alta solubilidad; excelente estabilidad química; propiedades de fluorescencia adecuadas en longitudes de onda manejables (por ejemplo, otros componentes en el sistema no deben interferir con las propiedades de fluorescencia en esas longitudes de onda) y longitudes de onda de excitación/emisión que están separadas de otras componentes fluorescentes que pueden estar presentes en el sistema para prevenir interferencias; y evitar impactos negativos en las propiedades del sistema.

Los trazadores fluorescentes inertes representativos incluyen fluoresceína o derivados de fluoresceína; rodamina o derivados de rodamina; ácidos naftalensulfónicos (mono-, di-, tri-, etc.); ácidos pireno sulfónicos (mono-, di-, tri-, tetra-, etc.); derivados de estilbeno que contienen ácidos sulfónicos (incluidos los abrillantadores ópticos); ácidos bifenil sulfónicos; fenilalanina; triptófano; tirosina; vitamina B2 (riboflavina); vitamina B6 (piridoxina); vitamina E (α-tocoferoles); etoxiquina; cafeína; vanilina; polímeros de condensación de ácido naftaleno sulfónico formaldehído; condensados ácido fenilsulfónico formaldehído; ácidos sulfónicos de lignina; hidrocarburos aromáticos policíclicos; hidrocarburos (poli)cíclicos aromáticos que contienen funciones de amina, fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico en cualquier combinación; hidrocarburos (poli)heterocíclicos aromáticos que tienen N, O o S; un polímero que contiene al menos uno de los siguientes restos: ácidos naftalensulfónicos, ácidos pirenosulfónicos, ácidos bifenilsulfónicos o ácidos estilbenosulfónicos. Ejemplos adicionales de dichos trazadores fluorescentes inertes se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. N.º 6.966.213 B2, titulada "Rapid Method for Detecting Leaks of Hydraulic Fluids in Production Plants" y 7.169.236 B2, titulada "Method of Monitoring Membrane Cleaning Process". Estos trazadores fluorescentes inertes están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial TRASAR de Nalco Company o se pueden sintetizar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica de la química orgánica.

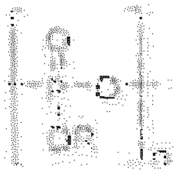
Finalmente, los polímeros de esta invención se pueden combinar con otros agentes de tratamiento de agua. Por ejemplo, los polímeros pueden usarse con tratamientos con agua, como los que se usan para inhibir la corrosión y los tratamientos para dispersar o prevenir la formación de incrustaciones de otros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

Los inhibidores de incrustación 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 compuestos de unidades de fosfato unidas por enlaces de 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-carboxiletilacrilato, 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 incrustación 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.

Ejemplo 1 (NO según la invención): Estudio de matraz estático

Esta prueba se realizó utilizando una disolución de prueba de 300 ppm compuesta de silicato de sodio como SiO_2 , 80 ppm como Mg de sulfato de magnesio, 100 ppm como alcalinidad total de bicarbonato de sodio y 200 ppm como calcio de cloruro de calcio. El pH de la disolución de prueba se ajustó entre 8,5- 9,0. Estas disoluciones de prueba se dosificaron con cantidades variables de inhibidor de sílice y una cantidad constante (2 ppm) de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (generalmente denominado PBTC) como inhibidor de carbonato de calcio. Estas muestas se termostatizaron a 60 ºC. Las muestras se extrajeron varias veces y se filtraron a través de un filtro de 2,5 micrones antes de ser analizadas para sílice, a pH 7-7,5. La muestra 1 era 50/50 de ácido acrílico (AA)/polietoxi metacrilato (HEMA) a 40% de activos. La muestra 2 era 40/60 AA /hidroxipolietoxi alilo y otra AAE a 40% de activos. La muestra 3 era 50/50 AA/AAE a 40% de activos. La muestra 4 era 60/40 AA/AAE a 40% de activos.

Sílice Soletil (ppm)

Tiempo	**Blanco**	**Muestra 1**	**Muestra 2**	**Muestra 3**	**Muestra 4**
T = 0 hrs	320	265	305	312	313
T = 24 hrs	171	217	266	256	289

Ejemplo 2 (NO según la invención); Estudio piloto de torre de enfriamiento

Se utilizó el siguiente agua en este estudio: Calcio (Ca) 12 mg/L; Magnesio (Mg) 4,0 mg/L; Potasio (K) 2,5 mg/L 2,6 mg/L; Sílice (SiO_2) 89 mg/L; Sodio (Na) 13 mg/L; Cloruro (Cl) 43 mg/L; Nitrato (NO_3) 1,6 mg/L; Sulfato (SO_4) 2,4 mg/L; Cloruro ($CaCO_3$) 6,1 mg/L; Alcalinidad total ($CaCO_3$) 71 mg/L; Conductividad a 25 °C 150 mS/cm; y pH a 25 °C 8.3 unidades de pH.

El agua se dosificó con 20 ppm del inhibidor de sílice de la invención y 20 ppm del inhibidor de carbonato de calcio (PBTC). El agua se recirculó en varios circuitos del intercambiador de calor y el calor se rechazó a través de una torre de enfriamiento. En este proceso, el agua se concentró entre 3-3,5 veces (factor de concentración) de la química del agua original. El pH en el circuito de recirculación se registró a ~8,9. La temperatura delta entre la entrada y la salida

del intercambiador de calor fue de -12,22 ºC (10 °F). La química del agua se controló en el circuito de recirculación y los intercambiadores de calor se controlaron para detectar posibles incrustaciones.

Los resultados encontraron que no se encontró una deposición observable en los intercambiadores de calor y hubo una recuperación del 97% para todos los iones en el circuito de concentración como resultado del inhibidor de sílice.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la formación y deposición de compuestos de sílice y silicato en un sistema de agua, comprendiendo el método añadir al agua en el sistema de agua de 1 a 100 ppm de uno o más polímeros aniónicos de bajo peso molecular, en donde el uno o más de los polímeros de bajo peso molecular son copolímeros del ácido metacrílico y polietilenglicol alil éter que tienen un peso molecular promedio en peso de 5000 a 7000 Da con los activos poliméricos entre 25% y 100%, en donde el agua en el sistema de agua comprende sílice en forma disuelta, y en donde la relación de las unidades monoméricas está entre 40:60 y 60:40.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de agua se selecciona entre sistemas de agua de refrigeración, sistemas de agua geotérmica, sistemas de desalinización de agua salada, sistemas de agua de calderas, sistemas de agua de fondo de pozo para la recuperación de crudo de petróleo, sistemas de agua de fábricas de celulosa y papel y sistemas de agua de minería y procesamiento de minerales.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de agua es un sistema de agua de refrigeración.

4. El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir uno o más inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustación o dispersantes al sistema de agua.

5. El método de la reivindicación 4, en donde los inhibidores de corrosión o dispersantes se seleccionan del grupo que consiste en:

polifosfatos inorgánicos y orgánicos, fosfonatos, policarboxilatos y combinaciones de los mismos.