

330113

PATENTE DE INVENCION

Case No. G-23292.

330113



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA FORMACION DE DEPOSITOS  
EN SUPERFICIES METALICAS".

*Solicitante.* NALCO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, re-  
sidente en 6216 West 6 th Place, Chicago, Estado de  
Illinois, EE. UU. de A.

La presente invención se relaciona con un  
perfeccionamiento en los circuitos de fabricación -  
de papel. Más específicamente, la presente invención  
se relaciona con un método para mejorar la eficien-  
cia operativa de los evaporadores de licor negro -

5.



utilizados en un procedimiento general de fabricación de papel.

5. En la producción de papel kraft por el denominado procedimiento de sulfato, la corteza y la madera en viruta se tratan con un líquido acuoso alcalino para separar ciertos contaminadores orgánicos de la madera, de los cuales la lignina es el componente principal. En un procedimiento típico, las virutas son cocidas en una solución al 10% de hidróxido sódico que contiene aproximadamente un 20% molar de sulfuro sódico. Esta reacción se efectúa ordinariamente a temperaturas de 170 a 180°C aproximadamente durante un periodo de tiempo que varía entre 1 y 3 horas.
- 10.
15. Los residuos orgánicos resultantes son separados de las virutas por lavado, cuya agua de lavado contiene lignina disuelta, jabones emulsionados, otros ingredientes orgánicos y cantidades sustanciales de sales y bases inorgánicas. A este agua de lavado se hace referencia por licor negro.
- 20.
25. Es práctica común en las grandes factorías recuperar los componentes inorgánicos del licor y usar la porción orgánica como combustible. Tal como se produce, el licor negro contiene ordinariamente un 12% en peso aproximadamente de material sólido. Antes de que el licor pueda emplearse como combustible y recuperarse los componentes inorgánicos, es necesario que el material sea concentrado, ordinariamente a un contenido en sólidos del 45% en peso aproximadamente o más. La concentración de licor negro se efectúa or-
- 30.

1 OAGO.



dinariamente en evaporadores de efectos múltiples.

Estos evaporadores se utilizan ordinariamente empleando el vapor de agua producido en el evaporador de presión más elevada para calentar al evaporador de presión más elevada que le sigue. El flujo de licor es a contracorriente con el flujo de presión y vapor de agua. En evaporadores que contienen licor negro de la más baja concentración en sólidos, el vapor de agua empleado produce ordinariamente un vacío en el sistema.

5.

10.

El propio licor negro mostrará variaciones en su composición entre factoría y factoría. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se encuentran presentes carbonatos inorgánicos, sulfuros, sulfitos, sulfatos y sílice, así como compuestos sulfurados orgánicos.

15.

Un problema común que deriva del uso de un evaporador de efectos múltiples de licor negro es la formación de cantidades sustanciales de depósitos que tienden a adherirse a las paredes interiores o tubos de las unidades evaporadoras y a permanecer en estado firmemente adherente. Una acumulación de depósitos tiene por resultado una situación de eficiencia global de evaporación mediblemente disminuída. Por ejemplo, la formación de depósitos tiende a disminuir materialmente la transferencia de calor, requiriendo una entrada de calor mayor para efectuar la evaporación deseada. De igual modo, el problema de los depósitos conduce a ebulliciones más frecuentes con agua caliente o ácidos y a un sustancial aumento en el

20.

25.

30.



tiempo de interrupción. La formación de depósitos -  
puede producirse en cualquiera de los efectos del  
evaporador de efectos múltiples. Hay ordinariamente  
de 5 a 6 efectos en cada conjunto evaporador, conte  
5. niendo cada efecto una serie de unidades verticales  
de tubos largos.

Se han realizado diversos intentos de usar  
agentes químicos para mitigar el problema de la for-  
mación de depósitos, pero su empleo no ha sido, ni -  
mucho menos, particularmente satisfactorio. Los mate  
10. riales del arte anterior, tales como los normalmente  
utilizados para aliviar el problema de la formación-  
de depósitos en calderas, han mostrado poco o ningún  
efecto en cuanto a vencer el problema específico de la  
15. formación de depósitos en evaporadores de licor negro.

Por consiguiente, un objeto de la invención  
es proporcionar un método para aumentar la eficacia -  
operativa global de una unidad evaporadora de licor -  
negro.

20. Un objeto más específico de la invención es  
proporcionar un método para reducir al mínimo la for-  
mación de depósitos en evaporadores de efecto múlti -  
ple empleados para concentrar licor negro en un proce  
dimiento de fabricación de papel.

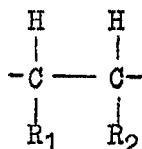
25. Otros objetos aparecerán más adelante.

De acuerdo con la invención, se ha observa-  
do que la formación de depósitos producidos por la -  
evaporación del agua del licor negro a través de un -  
evaporador de efectos múltiples puede inhibirse sus -  
30. tancialmente tratando dicho sistema por lo menos con



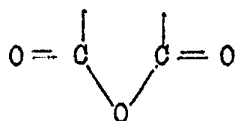
una cantidad inhibidora de depósitos de una resina copolímica caracterizada como resina polialcano que tiene del 25 al 50% molar de las unidades recurrentes, químicamente integradas, representadas por la fórmula:

5.



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, considerados individualmente, representan un radical elegido entre el grupo consistente en carboxilo, carboxilato amónico y metal alcalino, y en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, consideradas conjuntamente, constituyen el siguiente radical:

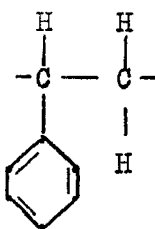
10.



15.

y del 50 al 75% molar de las unidades recurrentes representadas por la fórmula:

20.



25.

Estos materiales son eficaces cuando se aña de a los conductos de vapor de agua o a la fase vapor por encima del licor negro en cualquier efecto, cuando se añaden al licor negro directamente tratado en cualquier efecto, o a cualquiera de los conductos que transfieren el licor negro de efecto a efecto, o incluso a un licor negro diluído antes de cualquier tra

30.



tamiento de evaporación. En un tratamiento dividido, los aditivos pueden emplearse para tratar el efecto que somete a proceso al licor débil y también pueden añadirse a subsiguientes efectos que contienen más licor concentrado. Sin embargo, generalmente es preferible añadir el tratamiento al primer efecto, en virtud de lo cual podrá disponerse del mismo en cualquier efecto mediante incorporación con el licor negro.

5.

10.

La intensidad de tratamiento deberá ser por lo menos de 0,1 ppm y más preferiblemente 0,5 ppm del producto químico inhibidor de depósitos, basado en el peso del licor negro. La dosificación fluctuará naturalmente dependiendo de las condiciones del sistema y de otros factores variables y por consiguiente pueden resultar necesarias unas dosificaciones tan elevadas como de 500 ppm bajo condiciones extraordinarias. Generalmente, la dosificación máxima empleada es de 50 a 100 ppm aproximadamente. En un sistema típico, se añade de 0,5 a 10 ppm de tratamiento al primer efecto, con lo que se consigue un excelente control de los depósitos. Si fuese necesario, pueden añadirse también pequeñas dosificaciones de producto químico a efectos subsiguientes.

15.

20.

Los propios productos químicos son simplemente producidos copolimerizando estireno y anhídrido maleico en proporciones que oscilen entre 3:1 y 1:1 sobre una base molar. Después de la polimerización, las unidades anhídridos contenidas en el copolímero pueden hidrolizarse con ácidos minerales en grupos ácidos o

25.

30.



- carboxilos libres que a su vez pueden neutralizarse con hidróxidos metálicos alcalinos para formar los correspondientes carboxilatos metálicos alcalinos. Los derivados salinos pueden producirse directamente mediante
5. hidrólisis básica. Cada uno de los derivados es igualmente útil en la práctica de la invención. Es importante, como se verá más adelante, que el peso molecular del aditivo sea inferior a 10.000 aproximadamente y más preferiblemente del orden de 500 a 5.000. Los materiales
10. de este tipo son comercialmente obtenibles, por ejemplo bajo el nombre de resinas SMA vendidas por Sinclair Petrochemicals, Incorporated. Un copolímero excelente se vende bajo el nombre de SMA 1000, que puede emplearse como tal o hidrolizarse a la sal metálica alcalina.
15. El problema de la prevención de depósito de material sobre las superficies metálicas de las diversas unidades de un evaporador de efecto múltiple es particularmente difícil de vencer en el sentido de que el licor negro tiene tendencia a depositar materiales inorgánicos y orgánicos. Las sustancias orgánicas actúan entonces a modo de aglutinante de los materiales inorgánicos, convirtiéndose la totalidad de la masa en una masa firmemente adherente que se adhiere a las paredes de superficies metálicas de los evaporadores. Se supone
20. que el anterior fenómeno explica el motivo en virtud del cual muchos inhibidores de depósitos del arte anterior muestran poca o ninguna actividad en cuanto a inhibir el depósito de materiales en un sistema evaporador de licor negro.
- 25.
30. Las composiciones de la invención pueden em---



plearse como tales, preparadas en un producto formulado usando agua o materiales orgánicos polares tales como alcoholes alifáticos como diluyentes o bien pueden emplearse con otros materiales que ayuden a mantener el depósito formado en una forma no adherente bien dispersa. Se supone que la misión de los copolímeros de estireno-anhídrido maleico es evitar en un grado sustancial el desarrollo de dichos depósitos a una forma visible y nociva que pudiera fijarse a las superficies metálicas del evaporador.

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

Se prepararon fórmulas típicas conteniendo los copolímeros de la invención, con las siguientes composiciones.

COMPOSICION I

	<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
15.	Copolímero de estireno-anhídrido maleico (sal sódica, peso molecular 1600, solución al 50%).	27,0
	Perifosfato potásico (solución al 60%)	25,0
20.	Agua	48,0

COMPOSICION II

	<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
25.	Copolímero de estireno-anhídrido maleico (sal sódica, solución al 50%, peso molecular 1600)	27,0
	Tanino bisulfitado	5,5
	Pirofosfato potásico (solución al 60%)	25,0
	Lignosulfonato sódico	3,5
	Agua	39,0

30. En los siguientes ejemplos se exponen prác-



ticas típicas de la invención. Se entenderá, naturalmente, que estos ejemplos son meramente ilustrativos, sin que la invención se limite a los mismos.

EJEMPLO I

5.

En esta prueba, se evaluó la composición I - en una fábrica de pulpa kraft situada en el área sur-oriental de los EE. UU. Esta fábrica tenía un problema desde hacía tiempo relativo a un considerable depó-

10.

sito en sus evaporadores de licor negro. En esta prueba particular, los evaporadores bombeaban aproximadamente 833 litros por minuto, que era aproximadamente el máximo que podía conseguirse.

15.

Se añadieron 10 ppm de composición I al licor "débil" que entraba en el sexto efecto, cuya dosificación fué considerablemente aumentada el cuarto día.

20.

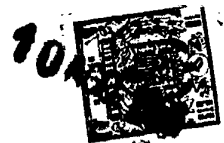
Los tubos del segundo y tercer cuerpos fueron inspeccionados y se observó que estaban totalmente limpios de depósitos. Antes de la prueba, se observaron en estos tubos depósitos de 3,18 a 6,35 milímetros de espesor.- De igual modo, el ritmo de flujo aumentó de 833 litros por minuto a 984 litros por minuto, con beneficio del tratamiento químico. Se observaron un excelente flujo

25.

de vapor de agua y una elevada densidad Baumé del licor. Este elevado ritmo de flujo continuó durante 8 semanas aproximadamente, en cuyo tiempo no fué necesario ningún tratamiento ulterior, debido a la porción de aditivo previamente añadida.

30.

Se evaluó también la misma composición en un conjunto diferente de evaporadores en la misma planta,



- que bombeaban aproximadamente 5300 litros por minuto. A una dosificación de 10 ppm añadidas al cuarto efecto desde la espumadera de jabón, aumentó el tiempo medio de operación entre ebulliciones desde un promedio de 5 a 6 días a 9 a 11 días la densidad Baumé del licor de los evaporadores, con beneficio de aditivo químico, aumentó aproximadamente de 25 a 26°. De igual modo, con ventaja del tratamiento químico, el tiempo de enjuagado o tiempo de lavado en los evaporadores se redujo aproximadamente de 2 a 1 hora.
- 5.
- 10.

#### EJEMPLO II

- Se evaluó también la composición I en una fábrica de pulpa Kraft situada en la parte oriental de los EE. UU. Esta fábrica Book and Bond experimentaba una considerable formación de depósitos en sus evaporadores de licor negro. El evaporador era de contracorriente Swenson de acero inoxidable y de 5 etapas. La considerable formación de depósitos se observaba particularmente en las etapas 4 y 5. Se añadieron 23 ppm de composición I, basado en el volumen de tratamiento calculado en 1.514 litros por minuto, al licor débil por delante de la quinta etapa del evaporador. La formación de depósitos fue sustancialmente inhibida con beneficio de producto químico y el tiempo de ebullición del sistema se disminuyó considerablemente debido a los tubos más limpios.
- 15.
- 20.
- 25.

#### EJEMPLO III

30. En otro ensayo realizado en una fábrica se-



evaluó la composición I y se observó que incrementaba la eficiencia del evaporador en un 15%, en términos - de kilos de licor por kilos de vapor de agua empleada.

5.

EJEMPLO IV

En esta fábrica, unas dosificaciones de 5 a 25 ppm de composición I tuvieron por resultado un incremento del 85% aproximadamente en el tiempo de operación total entre ebulliciones en los evaporadores - de licor negro. En un caso específico, el tiempo entre dos ebulliciones aumentó de 36,8 a 69,3 horas. Hubo también una correspondiente disminución en el tiempo de interrupción debido a las ebulliciones. De igual modo, el porcentaje de sólidos en el afluente de la - primera etapa ascendió del 44,6 al 46,9%.

10.

15.

EJEMPLO V

Se añadieron 10 ppm de composición I al tercer efecto de un evaporador Goslin-Birmingham utilizado en una fábrica de pulpa kraft situada en la parte-suroriental de los EE. UU. Este material se añadió a una bomba de alimentación al salir el licor negro de la espumadera de jabón. Sin beneficio de tratamiento químico, la cantidad máxima de agua del licor negro - que pudo evaporarse fué aproximadamente de 108.000 kilos por hora y descendió en 3 a 4 días a 10.000 o menos. Con beneficio de producto químico, el flujo empezó a ser superior a 117.000 kilos de evaporación de agua por hora y solo después de 7 días descendió a - 108.000 kilos por hora. El propio flujo de licor ne-

20.

25.

30.



gro fué también mayor cuando se encontró presente el producto químico. Sin producto químico, el flujo de licor negro fué aproximadamente de 3.560 litros por minuto y en 3 o 4 días descendió a 3.217 litros por minuto.

5. Solo después de este tiempo se efectuó una ebullición. El flujo de vapor de agua durante la evaluación del producto químico empezó a razón de 63.000 kilos por hora y descendió a 58.500 kilos por hora al cabo de 7 días. Sin el producto químico, el flujo de vapor de agua empezó a razón de 58.500 kilos por hora y descendió a 49.500 kilos por hora.
- 10.

Los anteriores datos demuestran de manera espectacular los beneficios materiales conseguidos cuando los productos químicos de la invención se encuentran presentes en un sistema evaporador de licor negro.

15.

#### EJEMPLO VI

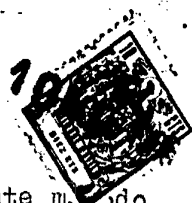
En esta serie de ensayos, se investigó el carácter crítico de la gama de pesos moleculares de los aditivos resinosos. Específicamente, se determinó que el peso molecular de los aditivos de la invención debe ser inferior a 10.000 aproximadamente y más preferiblemente inferior a 5.000 aproximadamente. Los materiales de superior peso molecular resultaron sorprendentemente ineficaces en cuanto a inhibir la formación de depósitos en evaporadores de efectos múltiples usados para tratar licores negros.

20.

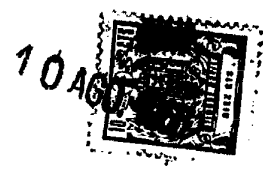
25.

En estos ensayos, se evaluó la eficacia de la composición de la invención en cuanto a evitar la

30.



- formación de depósitos, empleando el siguiente modo de ensayo. El procedimiento de ensayo fué ideado para duplicar sustancialmente las condiciones que pueden ocurrir en un evaporador de licor negro. Específicamente, una solución inestable formadora de depósitos, que se describirá adicionalmente más adelante, se introdujo a través de una válvula de solenoide de dos direcciones, controlada por un cronometrador, en un recipiente de ensayo (400 ml). El ciclo de alimentación puede variarse de 0,5 a 15 minutos con un tiempo de impulso de 0,5 a 3 segundos. Normalmente, el ciclo ocurre una vez cada 15 minutos durante 0,5 segundos. La alimentación fresca entra en el recipiente de ensayo junto al fondo y se descarga un volumen igual de agua mediante un rebosamiento al desagüe. Las muestras de ensayo son barras de acero inoxidable sometidas a chorro de arena, de 12,7 mm. de diámetro externo y 107,9 milímetros de longitud, taladradas para recibir calentadores de cartucho de 75 wattios. Se colocaron muestras de ensayo desengrasadas, secadas y pesadas sobre calentadores y se suspendieron en soluciones de ensayo en unos recipientes. Los ensayos se efectuaron durante 24 horas a 63°C empleando un ciclo de alimentación normal y agitando las soluciones de ensayo por medio de agitadores magnéticos. Al cabo del período de ensayo, las muestras de acero inoxidable fueron retiradas, secadas y pesadas, anotándose la ganancia en peso en mg después de corregir pequeñas pérdidas metálicas debidas a corrosión. El incremento corregido de peso se debe al depósito formado.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



Unas comparaciones ordinarias confirmaron la corrección de los pesos. El análisis de la solución formadora de depósitos mostró 2.400 ppm de sólidos disueltos totales, una dureza total de 400 como carbonato cálcico, una dureza cálcica de 250 como carbonato cálcico, una dureza magnésica de 15<sup>0</sup> ppm como carbonato cálcico, 500 ppm de cloruro como cloruro sódico, 1400 ppm de sulfato como sulfato sódico y una alcalinidad total de 250 ppm. Los resultados de la serie de ensayos se indican en la siguiente tabla I. En cada caso, se empleó 1 ppm de copolímero de estireno-anhídrido maleico (sal sódica) como aditivo químico. El rendimiento se señala en términos de mg de depósito.

TABLA I

<u>Aditivo.</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>Acido kilos</u>	<u>Rendimiento mg.deposito</u>
Copolímero de estireno-anhídrido maleico (sal sódica).	1600	225	9
" " " "	1700	164,7	1
" " " "	700	186,7	13
" " " "	18-20,000	225	51
" " " "	70,000	108	52
Blanco	-	-	25

Como es evidente por el anterior ensayo, los materiales de inferior peso molecular exhiben una excelente actividad en cuanto a inhibir la formación de depósitos, mientras que los materiales de peso molecular relativamente elevado y generalmente por encima de 10.000 aproximadamente, fueron de hecho peores que el blanco y causan un incremento en



la formación de depósitos.

5. A este respecto, en otro ensayo realizado en una fábrica, se empleó un copolímero de estireno-anhídrido maleico (sal sódica) con un peso molecular de 70.000 aproximadamente, como aditivo potencial en un sistema evaporador de licor negro de efectos múltiples. Este material exhibió poca o ninguna actividad en cuanto a impedir la formación de depósitos.

10. Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de la invención pueden emplearse junto con conocidos dispersantes que ayuden a mantener cualquier depósito formado en un estado disperso y en condición blanda, esponjosa y no adherente. Tales conocidos dispersantes como ligninas, taninos, polifosfatos tales como pirofosfato sódico o potásico, etc., son auxiliares dispersantes típicos. Sin embargo, se observó que el uso de estos materiales solo sin beneficio de aditivo copolímero de estireno-anhídrido maleico, tuvo por resultado una situación de extremada formación de depósitos sobre la superficie metálica de los evaporadores.

15. Como ejemplo específico, se ensayaron repetidamente polifosfatos como posibles inhibidores de depósitos en la evaporación de licor negro. En ningún caso se observaron resultados pasables. Como se ha indicado antes, las composiciones de la invención impiden de hecho la formación de núcleos de depósitos, mientras que los dispersantes que se acaban de citar por sí solos no pueden evitar tal nucleación y solo actúan como auxiliares en la dispersión de pequeñas cantidades de masas desarrolladas de material que pueden depositarse

20.

25.

30.



sobre las superficies metálicas. Así, estos materiales se emplean solo como coadyudantes junto con las resinas polímeras para favorecer más los objetivos de la invención.

5. La invención que se acaba de describir es eficaz para reducir la formación de depósitos que tiene lugar en una serie de superficies metálicas. La protección se proporciona a equipos construidos en metales ferrosos, tales como hierro y acero, o metales no ferrosos tales como por ejemplo latón, que son o pueden ser expuestos al licor negro durante la evaporación, condensación, transporte, concentración u otro tratamiento químico y físico de licores negros.
- 10.

N O T A

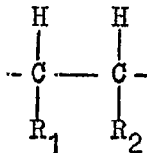
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada por Norteamérica con el número No. 480.524, de 17 de agosto de 1.965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA FORMACION DE DEPOSITOS EN SUPERFICIES METALICAS", caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
30. 1ª.- "Procedimiento para inhibir la formación



de depósitos en superficies metálicas" de un evaporador de múltiple efecto empleado para la concentración de licor negro, caracterizándose porque comprende la operación de tratar dicho licor negro en cualquier punto anterior al completamiento del citado tratamiento de concentración, con un polialcano que tenga un peso molecular inferior a 10.000, y del 25 al 50% molar de unidades recurrentes, químicamente integradas, de fórmula:

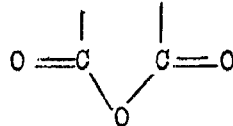
5.

10.



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, considerados individualmente, representan un radical seleccionado entre el grupo consistente en carboxilo, carboxilato amónico y metal alcalino, y en la que R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub>, considerados conjuntamente, constituyen el radical:

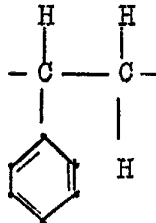
15.



20.

y del 50 al 75% molar de unidades recurrentes representadas por la fórmula:

25.



30.

22.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizados porque dicho polialcano se añade al citado licor negro en una proporción de 0,1 ppm por lo menos.

10 AGO 1966

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizados porque dicho alcalino se añade en una proporción comprendida entre 0,5 y 500 ppm aproximadamente.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación primera caracterizado porque dicho alcalino se añade al primer efecto del citado evaporador de múltiple efecto.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho polialcano comprende un 50% en peso de las unidades primeramente mencionadas, en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales carboxilatos sódicos, y de un 50% en peso de las unidades mencionadas en segundo lugar.

15. 6ª.- "Procedimiento para inhibir la formación de depósitos en superficies metálicas", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 AGO 1966

Madrid.

NALCO CHEMICAL COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO