

4 18423



418423

Int. Cl.: F25D// C23f

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA CORROSION Y EVITAR LOS DEPOSITOS SOLIDOS EN LOS CIRCUITOS INDUSTRIALES DE REFRIGERACION", a favor de la sociedad anónima francesa RHONE-PROGIL, residente en 25, quai Paul Doumer, 92408 - COURBEVOI (Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para inhibir la corrosión y evitar los depósitos sólidos en los circuitos industriales de refrigeración. El procedimiento consiste en introducir en dichos circuitos fosfatos o polifosfatos, sales de cinc y poliacrilatos de peso molecular bajo.

5.

La importancia global y relativa de los fenómenos de corrosión y de entarquinamiento de los circuitos industriales de refrigeración depende fundamentalmente de las características físico-químicas de las aguas utilizadas. Las más importantes de estas características son el pH, la dureza to-

10.



tal y cálcica, la dureza temporal, el título alcalimétrico completo (TAC), la salinidad, la temperatura y el contenido de gas disuelto (fundamentalmente, oxígeno y gas carbónico).

En forma esquemática, puede decirse que, por ejemplo, un agua de pH bajo y dureza escasa es muy corrosiva, pero poco entarquinante.

5.

En cambio, un pH alto y un contenido importante de bicarbonato alcalinotérreo son por lo general las características de un agua que produce importantes depósitos de tarquín en los puntos calientes de los circuitos, acompañados o no de corrosión.

10.

Los medios propuestos hasta ahora para combatir la corrosión y el entarquinamiento son la mayoría de las veces específicos de cada uno de los dos fenómenos. Así, para resolver el problema de la corrosión, se introducen cantidades variables de cromatos en los circuitos de refrigeración. Esta solución presenta sin embargo, dos inconvenientes. De una parte, la eficacia de los cromatos disminuye considerablemente cuando el pH del agua aumenta, lo que exige regular este último por medio de la introducción de ácido. De otra parte, los cromatos son poluentes particularmente nocivos, que hay que destruir antes de desecharlos.

15.

20.

Se ha propuesto asimismo utilizar una composición entitarquín constituida por polifosfatos de metal alcalino y polímero acrílico (patente francesa número 1 544 503). Ciertamente es que esta composición resulta relativamente eficaz contra el tarquín; pero carece de propiedades anticorrosivas. Incluso se observa que, en ciertos casos, la corrosión en un circuito tratado con un polifosfato y un polímero acrílico es más in-

25.



tensa que en el mismo circuito no tratado. Es por este motivo que dicha patente hace la precisión de que resulta preferible no sobrepasar las dosis del orden de 25 ppm.

- Se ha propuesto igualmente utilizar composiciones
5. que contienen un fosfato o polifosfato y una sal de cinc cuya acción anticorrosiva es particularmente interesante. Pero es bien sabido que para un pH dado existe un umbral de dureza, más allá del cual el fosfato de calcio se precipita, y que este umbral disminuye cuando el pH aumenta. Esta precipitación
10. es particularmente nefasta en los circuitos de refrigeración porque los depósitos sólidos se acumulan en los puntos calientes y pueden obstruir rápidamente las canalizaciones. Además, se advierten a veces corrosiones importantes debajo de los depósitos. Ahora bien, con mucha frecuencia las características
15. de las aguas y de los circuitos son tales, que se produce esta precipitación. Así ocurre sobre todo cuando se utiliza agua cuyo pH es superior a 6,5 y cuya dureza es superior a 48 Th° F.

- Para remediar a estos inconvenientes, el solicitante
20. ha puesto ahora a punto un procedimiento particularmente eficaz para inhibir la corrosión y al mismo tiempo impedir los depósitos sólidos, sobre todo de tarquín, en los circuitos industriales de refrigeración, procedimiento que es aplicable en condiciones muy diversas de pH y de dureza del agua de enfriamiento.
- 25.

El invento se refiere en efecto a un procedimiento para inhibir la corrosión e impedir los depósitos sólidos en los circuitos industriales de refrigeración, el cual consiste en introducir en dichos circuitos de 1 a 50 ppm, y preferente-



- mente de 5 a 20 ppm, de anhídrido fosfórico en forma de ácido fosfórico o de fosfatos o polifosfatos de metal alcalino, de 1 a 50 ppm, y preferentemente de 2 a 20 ppm, de cinc en forma de sal de cinc y de 1 a 100 ppm, y preferentemente de 10 a 50 ppm, de un derivado poliacrílico de peso molecular comprendido entre 200 y 500 000, tomado del grupo que forman los polímeros de ácido acrílico o metacrílico y los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico y ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico cuya cadena alquílica contenga menos de 12 átomos de carbono y presenta eventualmente un átomo de nitrógeno tetravalente.

- Resulta muy sorprendente comprobar que el derivado acrílico, cuyas propiedades dispersantes son bien conocidas y permiten evitar los depósitos sólidos en los puntos calientes, no sólo no se opone a la formación de la película protectora a base de fosfato y sal de cinc que protege las canalizaciones contra la corrosión, sino que además mejora las propiedades anticorrosivas de esta película. Por otra parte, el procedimiento según el invento es aplicable en condiciones de pH y de dureza en las que es bien sabido que se observa de ordinario una precipitación importante de fosfato de calcio.

- El anhídrido fosfórico necesario para la puesta en práctica del invento puede introducirse en las canalizaciones en forma de ácido fosfórico, de fosfatos de metal alcalino (como el ortofosfato de sodio) o de polifosfatos de metal alcalino (como los hexametrafosfatos y tripolifosfatos de sodio). Para ser eficaces, estos compuestos deben utilizarse en dosis tales que la cantidad de P_2O_5 existente en el circuito esté comprendida entre 1 y 50 ppm, y preferentemente entre 5



y 20 ppm.

La sal de cinc puede ser cualquier sal de cinc soluble en medio acuoso. Están particularmente indicados el cloruro de cinc, el sulfato de cinc monohidratado y el sulfato de cinc cristalizado con 7 moléculas de agua. Se han revelado particularmente eficaces dosis que varían de 1 a 50 ppm, y preferentemente de 2 a 20 ppm.

El derivado poliacrílico se elige en el grupo formado por los polímeros de ácido acrílico o metacrílico, salificados o no, los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico y los copolímeros de acrilato o metacrilato de alquilo. Por acrilato y metacrilato de alquilo se entienden todos los compuestos resultantes de la esterificación, por métodos conocidos, de ácido acrílico o metacrílico mediante un alcohol primario que contenga menos de 12 átomos de carbono o mediante un aminoalcohol que contenga menos de 12 átomos de carbono y en el que la función amínica esté cuaternizada. A título de ejemplos, entre los acrilatos o metacrilatos de alquilo utilizables cabe señalar el acrilato de isopropilo y el metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado. Los derivados poliacrílicos cuya masa molecular media está comprendida entre 200 y 500 000, y de preferencia entre 1000 y 50 000, resultan particularmente convenientes. Se los utiliza en proporción de 1 a 100 ppm, y preferentemente de 10 a 50 ppm, en los circuitos de refrigeración.

El procedimiento según este invento puede ser puesto en práctica introduciendo en el circuito una composición líquida o pulverulenta constituida por los tres elementos citados antes, a saber, el anhídrido fosfórico, lasal de cinc y

418423



5. el derivado acrílico. Según otra modalidad de realización, las materias activas se introducen por separado en diversos puntos del circuito. La elección del método está determinada generalmente por la naturaleza física de las materias activas elegidas y por los medios de que dispone el usuario para la introducción de dichas materias.

10. El solicitante ha comprobado en el curso de sus ensayos que puede obtenerse una protección excelente de los circuitos, ya sea aplicando dosis constantes de productos del procedimiento, ya sea aplicando durante algunas horas dosis altas de cada uno de ellos (por ejemplo, las dosis máximas preferidas) y aplicando luego dosis más bajas (por ejemplo, las dosis mínimas preferidas).

15. Junto con los productos necesarios para la puesta en práctica del invento pueden utilizarse muchos otros inhibidores de la corrosión o productos contra el entarquinamiento ya conocidos. Cuando el sistema de enfriamiento comprende elementos de cobre, existe interés en utilizar compuestos que complejen esta metal, tales como el benzotriazol o el mercaptobenzotriazol.

20. Estos compuestos pueden mejorar la protección contra la corrosión de las canalizaciones incluso cuando éstas no son de cobre. En efecto, las aguas de refrigeración contienen con mucha frecuencia cantidades bajísimas (por ejemplo, del orden de 0,05 ppm) de sales de cobre. Ahora bien, el solicitante ha

25. comprobado en el curso de sus ensayos que estos vestigios de cobre pueden ser el origen de una corrosión intensa, la cual puede ser reducida considerablemente con la introducción de 0,1 a 10 ppm, y más particularmente de 0,5 a 2 ppm, de un complejo del cobre.



Los ejemplos que siguen ilustran el invento y demuestran la superioridad del procedimiento aquí descrito sobre los procedimientos conocidos hasta ahora. Las pruebas que aquí se relatan se efectuaron en microcircuitos que representaban,

5. en modelo reducido, un circuito industrial de refrigeración.

En este tipo de microcircuito, 20 litros de un agua cuyas características están fijadas en función de la naturaleza del experimento que se ha de realizar, pasan sucesivamente por los elementos siguientes:

10. - una tina de almacenamiento provista de un sistema de purga y cuyo nivel se mantiene constante por medio de un dispositivo del tipo de expulsión de agua;

- una columna de vidrio (de 40 mm de diámetro) en la que están dispuestas probetas de corrosión;

15. - un serpentín de vidrio, sumergido en un fluido de calentamiento cuya temperatura se mantiene entre 90 y 100° C;

20. - una columna de vidrio (de 200 mm de diámetro) sobre cuyas paredes se pulveriza el agua y que por lo tanto cumple la misión de torre de enfriamiento. Esta columna está dispuesta encima de la tina de almacenamiento, sobre la cual está abierta.

25. Una bomba permite mantener un caudal de 100 litros por hora en el circuito. El caudal del agua de completación y el caudal de la purga están regulados de tal modo que, tomando en cuenta la evaporación al nivel de la torre, el agua sea renovada por completo cada 20 horas.

Las probetas de corrosión, en número de cuatro, son plaquitas de acero ordinario (120 x 38 x 1 mm), desengrasadas, pulidas, secadas y pesadas antes de suspenderlas en posición vertical en la columna prevista para este fin. Al final del



5. ensayo, se limpian rápidamente las plaquitas con ácido diluído, luego con cepillo y por último con agua. A continuación se las seca y se las pesa. El promedio de las pérdidas de peso de las cuatro plaquitas permite calcular la rapidez de corrosión en $\text{mg/m}^2/\text{hora}$.

Ejemplo 1

10. El agua de refrigeración utilizada en esta serie de ensayos es un agua muy corrosiva, pero no entarquinante, gracias a una regulación del pH por medio de ácido sulfúrico. Sus características principales son las siguientes:

	Agua del circuito	agua de completación
pH	6.5	7.3
15. dureza total en grados franceses	66	33
dureza cálcica en grados franceses	56	28
TAC en grados franceses	2.5	27
cloruros (en ppm)	40	20
sulfatos (en ppm)	550	25
20. cobre (en ppm)	0.1	0.01

El ensayo dura 21 días. El coeficiente de concentración, definido como la relación "caudal del agua de completación / caudal de purga", es igual a 2.

25. Se puede advertir que las características del agua son tales que el fosfato de calcio debería normalmente precipitarse y entarquinar los puntos calientes. Las materias activas utilizadas en el curso de los ensayos son el ácido fosfórico al 85 %, el cloruro de cinc y un copolímero de ácido

418423



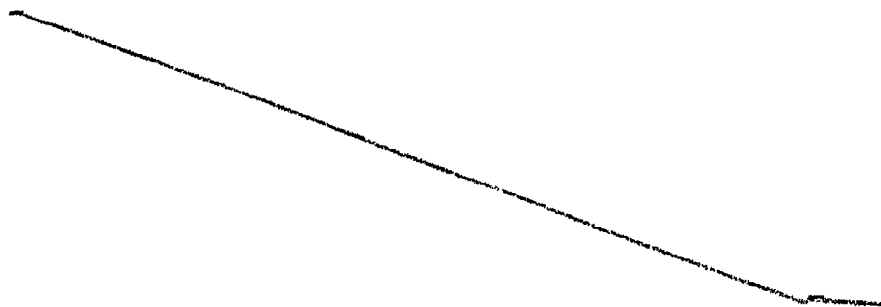
acrílico y acrilato de isopropilo con peso molecular alrededor de 20 000.

Ensayo	P ₂ O ₅ en ppm	Zn en ppm	Derivado acrílico en ppm	Rapidez de corrosión en mg/m ² /h	Entarquinamien- to del serpen- tin
5.					
Testigo	0	0	0	134	Depósito rojo; entarquinamien- to ligero
	20	0	10	70	Entarquinamien- to nulo
10.	20	20	0	62	Depósito blanco; entarquinamien- to importante
	0	10	10	90	Entarquinamien- to nulo
	20	10	20	25	Entarquinamien- to nulo

15. Esta claro que únicamente el procedimiento del invento (ensayo número 4) proporciona protección satisfactoria tanto contra la corrosión como contra los depósitos sólidos de fosfato alcalinotérreo en los puntos calientes.

Ejemplo 2

20. El agua de refrigeración utilizada en el curso de esta serie de ensayos es un agua muy antarquinate y corrosiva, cuyas características son las siguientes:



418423



	Agua del circuito	Agua de completación
pH	8,5 - 9	7,3
dureza total teórica, en grados franceses	82,5	33
5. dureza cálcica teórica, en grados franceses	70	28
TAC, en grados franceses	67.5	27
cloruros (en ppm)	50	20
sulfatos (en ppm)	62	25

El coeficiente de concentración es igual a 2,5.

10. Al cabo de 14 días de funcionamiento, el circuito testigo muestra 8 g de carbonato de cal (tarquín) depositado en el serpentín y una rapidez de corrosión, sobre las plaquitas, de 154 mg/m²/h. En cambio un circuito tratado con las mismas materias activas que en el Ejemplo 1, en proporción de 20 ppm de P₂O₅, 20 ppm de cinc y 40 ppm de derivado acrílico durante 24 horas y luego en proporción de la cuarta parte de estas dosis, no muestra más que 0,6 g de tarquín en el serpentín y presenta una rapidez de corrosión de las plaquitas de 53 mg/m²/h.

20. A título de comparación, el mismo circuito, tratado con 10 ppm de anhídrido fosfórico y 2 ppm de derivado acrílico, muestra al final del ensayo 0,6 g de tarquín y una rapidez de corrosión de 180 mg/m²/h.

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones



ciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa n^o 72.32052 del 4.9.72.

5. 1.- Procedimiento para inhibir la corrosión e impedir los depósitos sólidos en los circuitos industriales de refrigeración, caracterizado por introducirse en dichos circuitos de 1 a 50 ppm de anhídrido fosfórico, en forma de un compuesto tomado del grupo que forman el ácido ortofosfórico, los fosfatos de metal alcalino y los polifosfatos de metal alcalino; de 1 a 50 ppm de cinc, en forma de sal de cinc; y de 10. 1 a 100 ppm de un derivado acrílico tomado del grupo que forman los polímeros de ácido acrílico o metacrílico y los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico y ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico cuya cadena alquílica contiene menos de 12 átomos de carbono y presenta eventualmente un 15. átomo de nitrógeno tetravalente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por introducirse de 5 a 20 ppm de anhídrido fosfórico, de 2 a 20 ppm de cinc y de 10 a 50 ppm de derivado acrílico.

20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por introducirse asimismo de 0,1 a 10 ppm de benzotriazol.

25. 4.- Procedimiento para inhibir la corrosión y evitar los depósitos sólidos en los circuitos industriales de refrigeración.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

418423³



Madrid, a 3 do Septiembre de 1973

RHONE-PROGIL

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

~~_____~~

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.

~~_____~~