



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113796** (13) **C2**
(51) МПК (2017.01)

C01B 25/22 (2006.01)

C23G 1/04 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

C08L 79/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 07564	(72) Винахідник(и): Равішанкар Сатханджхері (US), Ван Бін (US)
(22) Дата подання заявки: 23.09.2010	(73) Власник(и): САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП., 300 Delaware Avenue, Wilmington, Delaware 19801, USA (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.03.2017	(74) Представник: Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 61/245,746	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 4 221 769 A, 09.09.1980 US 5120519 A, 09.06.1992 GB 1 406 884 A, 17.09.1975 CN 1 762 857 A, 26.04.2006
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 25.09.2009	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US	
(41) Публікація відомостей про заявку: 12.10.2015, Бюл.№ 19	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.03.2017, Бюл.№ 5	
(62) Номер та дата подання попередньої заявки, з якої виділено заявку, позначену кодом (21): а201205116, 23.09.2010	

(54) СПОСІБ І РЕАГЕНТИ ДЛЯ ІНГІБУВАННЯ АБО ЗМЕНШЕННЯ УТВОРЕННЯ ВІДКЛАДЕНЬ ПІД ЧАС ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу і реагентів для інгібування або усунення утворення відкладень на стінках трубопроводів протягом мокрого способу одержання фосфорної кислоти, який включає додавання в мокрий спосіб одержання фосфорної кислоти потоку деякої інгібуючої утворення відкладень на стінках трубопроводів кількості реагенту, що має аліфатичну або ароматичну сполуку, яка містить щонайменше дві гідроксигрупи, і щонайменше один амін.

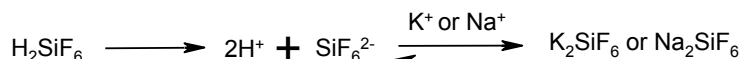
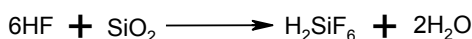
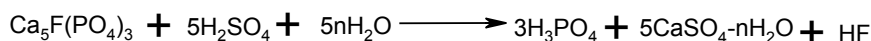
UA 113796 C2

Даний винахід належить до способу і реагентів для інгібування або зменшення утворення відкладень в різних стадіях одержання фосфорної кислоти і/або стінках технологічного обладнання на різних стадіях отримання фосфорної кислоти.

Мокрий спосіб являє собою найбільш широко використовуваний спосіб одержання фосфорної кислоти. При мокрому способі, фосфатну породу, яка містить в основному фосфат кальцію, промивають у промивній установці і подрібнюють у кульовому млині перед введенням у ряд реакторів для дигерування за допомогою сірчаної кислоти разом з рециркульованою фосфорною кислотою зі способу. Температура дигерування, як правило, знаходиться в межах від 40 °C до 80 °C. Після завершення ряду реакцій, технологічний потік промивають за допомогою конденсату з випарника, прокачуючи при цьому через фільтр.

Після дигерування, реакційну суспензію фільтрують для відділення фосфорної кислоти від гіпсу (сульфату кальцію). Потім відфільтровану сирю фосфорну кислоту направляють в очисники і випарники для додаткового очищення і концентрування. Очищену фосфорну кислоту або виводять зі способу як 28 % кислоту комерційних сортів (MGA), або продовжують спосіб з одержанням 69 % P₂O₅ суперфосфорної кислоти (SPA). Гіпс промивають і сушать перед тим, як його продають для промислового використання. Деяку частину сирової фосфорної кислоти концентрують до 44 % (P₂O₅) перед тим як її направляють для одержання моноамонію фосфату (MAP), діамонію фосфату (DAP) і амонію фосфату-сульфату (APS).

Через перенасичену природу кислоти і домішок у фосфатних рудах, стадії концентрування стосовно P₂O₅ дають декілька побічних реакцій, викликаючи утворення відкладень на різних стадіях одержання фосфорної кислоти. Наприклад, фторсилікат являє собою один з найбільш поширених видів відкладень, що виявляються при одержанні фосфорної кислоти. Це може бути зображено за допомогою наступних далі рівнянь:



Більше 12-15 інших типів відкладень можна знайти при одержанні фосфорної кислоти, і вони створюють значні проблеми для промисловості. Установки, що виробляють фосфорну кислоту, звичайно повинні припиняти виробництво кожні кілька тижнів для фізичного очищення відкладень з використанням або води високого тиску, або інших механічних засобів. Економічний вплив проблем, пов'язаних з відкладеннями, є значним, і в промисловості існує необхідність у більш ефективній технології запобігання утворенню відкладень, ніж існуючі фізичні засоби для її видалення після утворення відкладень.

Концептуально, є два основні типи підходів до видалення відкладень зі способу одержання фосфорної кислоти, а саме - фізичний спосіб і хімічний спосіб. Є декілька можливостей для фізичного способу. На додаток до розглянутого раніше механічного способу і способу водяного промивання, магнітна сепарація (Wang, Chuhua; Benson, Robert F.; Martin, Dean F. Enhanced solubility of sodium fluorosilicate scale by magnetic treatment, Florida Scientist (1998), 61(1), 17-25) і ультразвукові способи (Pandey, A. D.; Mallick, K. K.; Pandey, P. C; Varma, S. Prevention of scale deposition on heat exchanger surfaces by use of high intensity ultrasonic waves during concentration of wet process phosphoric acid, Fertilizer News (1983), 28(6), 45-8) також використовуються як частина фізичного підходу. Доступний ще один підхід при одержанні фосфорної кислоти, за допомогою використання фізично згладжених труб (дивися патент Німеччини DE 3039187). Серед усіх цих можливостей, хімічні способи обробки для інгібування відкладень очевидно є більш практичними й ефективними. Як правило, хімічні способи вимагають обмежених сум капітальних вкладень і в принципі не вимагають зміни існуючого способу в установках для одержання фосфорної кислоти. Способи і реагенти, що не вимагають великих кількостей реагентів і з цієї причини мають мінімальний вплив на навколишнє середовище і наступні по ходу способу стадії, також є переважними.

Хоча є численні спроби вирішити проблему відкладень у бойлерних системах для води (наприклад, співполімери акрилової кислоти і 2-акриламід-2-метилпропану сульфонові кислоти (AMPS) як повідомляється, зменшують величину адгезії силікагелю на стінках пляшок для дослідження в Європейському патенті EP0271035). Ці полімери, як повідомляється, зменшують кількість силікагелю, що прилипає до стінок пляшок для дослідження. Інші системи, такі як мономері і полімери на основі поліаміну, фосфонові кислоти і карбонові кислоти, також, як повідомляється, показують ефективність при видаленні відкладень у бойлерних

системах для води (наприклад, дивися GB2424876, JP2002263690, EP0677485), при цьому навколишнє середовище, що знаходиться в бойлерній системі для води, сильно відрізняється від того, що зустрічається при мокрому одержанні фосфорної кислоти. Бойлерні системи для води, як правило, мають м'які умови з pH у межах від 8 до 9 і низькі концентрації розчинених солей. На противагу цьому, мокрий спосіб одержання фосфорної кислоти, як правило, має жорсткі умови з низькими pH і високими вмістами твердих продуктів. На додаток до цього, відкладення, що утворюються в установках для одержання фосфорної кислоти, мають набагато складніший склад - більше 15 відомих видів, таких як Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaF_2 , MgF_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс), $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{1.5}\text{F}_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{MgH}_2\text{P}_6\text{O}_7$, CaSO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, NaK_2AlF_6 , $\text{Ca}_3(\text{AlF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNaAlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{SO}_4\text{AlSiF}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (дивися, наприклад, A. William Frazier, James R. Lehr, і Ewell F. Dillard, Environmental Science 8, Technology, 11, 1007, 1977). Крім того, різні установки для одержання фосфорної кислоти мають різні типи відкладень, і навіть усередині однієї установки тип відкладень може сильно відрізнятися від одного положення до іншого. Для такої складної системи відкладень, стає великою проблемою розробка реагентів для інгібування утворення відкладень в установках для одержання фосфорної кислоти.

Не дивно, що є дуже небагато інформації щодо проблем відкладень в установках для одержання фосфорної кислоти в промислових умовах. Навіть в академічному контексті, результати є розрізненими. Наприклад, кілька статей розглядають реагенти для інгібування утворення фторсилікатів при одержанні фосфорної кислоти. (Дивися, наприклад, L. Yang, Zhang Y., Huang, Y. Chemical Industry and Engineering (China), (2002), V 19(1), 1). Патент Китаю (CN1762857) повідомляє, що суміші співполімерів, таких як сполучення поліакрилової кислоти і полімалеїнової кислоти, полісульфонати плюс фосфонати і тетраалкіламоній хлорид зменшує утворення відкладень у мокрому способі одержання фосфорної кислоти. У Патенті США (US5120519) говориться, що високомолекулярний поліакриламід і поліакрилова кислота можуть запобігати прилипанню відкладень на поверхні фосфатної породи і фосфорної кислоти. Однак використання більшості цих хімікаліїв не є новим, і вони застосовуються в системах обробки води для контролю утворення відкладень і механізм дії цих реагентів ґрунтується в основному на впливі їх як дисперсантів.

Відповідно, композиції і способи, доступні в даний час для запобігання і/або зменшення утворення відкладень у способі одержання фосфорної кислоти, вимагають подальшого поліпшення. Композиції і препарати, що ефективно запобігають і/або зменшують утворення відкладень, тим самим даючи можливість для більш тривалої роботи установки для одержання фосфорної кислоти без вимикання для видалення відкладень, представляли б собою корисні поліпшення в даній галузі і могли б знайти швидке застосування в промисловості.

Даний винахід вирішує вказані вище проблеми за допомогою створення водорозчинних функціональних органічних реагентів і способів для зменшення або усунення утворення відкладень у потоці мокрого способу одержання фосфорної кислоти. Коли відповідний реагент або сполучення реагентів застосовується в установках для одержання фосфорної кислоти, він зменшує або навіть повністю запобігає утворенню відкладень на обладнанні, що використовується в таких установках. Крім того, дані матеріали є ефективними при відносно низьких концентраціях під час обробки, що робить їх економічно конкурентними. Такі реагенти і способи збільшують час безперервної роботи установки для одержання фосфорної кислоти за допомогою зменшення частоти періодів промивання/вимикання для видалення відкладень, тим самим поліпшуючи загальну продуктивність обладнання й установки.

Відповідно, в одному аспекті, даний винахід передбачає спосіб інгібування або усунення утворення відкладень протягом мокрого способу одержання фосфорної кислоти за допомогою додавання в потік мокрого способу одержання фосфорної кислоти деякого інгібуючого утворення відкладень кількості реагенту, що має приблизно від 10 приблизно до 1000 грам на тонну P_2O_5 , по масі, аліфатичної або ароматичної сполуки, що містить щонайменше дві гідроксигрупи, і приблизно від 10 приблизно до 1000 грам на тонну P_2O_5 , по масі щонайменше одного аміну.

У певних варіантах здійснення, реагент додатково включає полімери. Полімери або співполімери, придатні для використання в даному винаході, включають, але, не обмежуючи цим, поліетиленімін або його похідні (такі як MAXHT®-500 (силанфункціональний поліамін), доступний від Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ); поліаміни (такі як полідиметиламінепіхлоргідринетилендіамін, доступний як Cytec SUPERFLOC® C573, або їхні похідні (такі як полі(діалілдиметиламонійхлорид SUPERFLOC® C587, доступний від Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ)); поліакрилову кислоту або її похідні (такі як співполімер акриламиду і акрилату, доступний як CYANAMER® P-70 або співполімер алилсульфонові

кислоти і малеїнового ангідриду, доступний як CYANAMER® P80, доступний від Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ) і співполімер полімалеїнового ангідриду й акрилової кислоти (MA-AA).

В іншому аспекті, даний винахід передбачає спосіб інгібування або усунення утворення відкладень протягом мокрого способу одержання фосфорної кислоти деякого інгібуючого утворення відкладень кількості реагенту, вибраного з полідиметиламінієвих хлоридів; полі(діалілдиметиламоніхлориду; поліетиленіміну; силанфункціоналізованого поліаміну і їх сполучень.

Ці й інші цілі, ознаки і переваги даного винаходу стануть зрозумілі з наступного докладного опису різних аспектів винаходу, узятого в поєднанні з прикладеними Прикладами.

Фіг. 1: Фотографії сегментів труби (фланцеві секції) вище вузла очисника, що ведуть від розчину фільтрату в установці для одержання фосфорної кислоти мокрим способом. (А) фланцева секція з потоку мокрого способу одержання фосфорної кислоти перед додаванням реагенту відповідно до даного винаходу. Утворення відкладень є помітним усередині труби і по зовнішньому краю; (В) така ж фланцева секція, як на Фіг. 1(А), після обробки за допомогою реагенту відповідно до даного винаходу. Утворення відкладень усередині труби і по краю набагато менше помітно.

Як приведено вище, даний винахід частково ґрунтується на використанні водорозчинних функціональних органічних реагентів для використання при запобіганні або зменшенні утворення відкладень у промисловому обладнанні для способу одержання фосфорної кислоти і/або на ньому.

Як використовується вище і по всьому опису, терміни, які йдуть далі, приводяться, щоб допомогти читачу. Якщо не визначено іншого, усі терміни з даної галузі, позначення й інші наукові або промислові терміни або термінологія, використовується в даному документі, як передбачається, мають значення, що звичайно зрозумілі фахівцями в галузі хімії. У деяких випадках, терміни з повсюдно зрозумілими значеннями визначаються в даному документі для ясності і/або для полегшення згадування, і включення таких визначень у даний документ не обов'язково повинно сприйматися як те, що вони являють собою значну відмінність від визначення цього терміна, як звичайно розуміється в даній галузі, якщо не зазначено іншого. Як використовується в даному документі й у прикладеній формулі винаходу, форми однини включають посилання на множину, якщо тільки контекст не диктує чітко іншого.

В усьому даному описі, терміни і їхні еквіваленти зберігають свої визначення. Вичерпний список скорочень, використовуваних фахівцями в галузі органічної хімії (тобто, фахівцями в даній галузі) з'являється в першому випуску кожного тому Journal of Organic Chemistry. Список, що, як правило, представлений у вигляді таблиці, озаглавленої "Standard List of Abbreviations", включається в даний документ як посилання.

"Алкіл", як передбачається, включає лінійні, розгалужені або циклічні вуглеводневі структури і їхні сполучення. Сполучення може являти собою, наприклад, циклопропілметил. Нижчий алкіл стосується алкільних груп з 1-10 атомів вуглецю, переважно, 1-8 атомів вуглецю, а більш переважно, з 1-6 атомів вуглецю. Приклади груп нижчих алкілів включають метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, бутіл, втор- і трет-бутіл тощо. Переважні алкільні групи являють собою групи C₂₀ або більш низькомолекулярні. Циклоалкіл являє собою підмножину алкілів і включає циклічні вуглеводневі групи з 3-10 атомів вуглецю, а переважно, з 3-6 атомів вуглецю. Приклади циклоалкільних груп включають циклопропіл, циклобутил, циклопентил, норборніл тощо.

Термін "арил" включає ароматичний вуглеводневий радикал з 4 - приблизно 20 атомів вуглецю, переважно, з 6 - приблизно 12 атомів вуглецю, більш переважно, з 6 - приблизно 10 атомів вуглецю. Приклади відповідних ароматичних вуглеводневих радикалів включають, але, не обмежуючи цим, феніл і нафтил.

"Арилалкіл" стосується замісника, у якому арильний залишок з'єднаний з основною структурою через алкіл. Приклади являють собою бензил, фенетил тощо.

Заміщений алкіл, арил, циклоалкіл, гетероцикліл тощо, стосується алкілу, арилу, циклоалкілу або гетероциклілу, де до трьох атомів Н у кожному залишку замінені, наприклад, на галоген, галогеналкіл, алкіл, ацил, алкоксилалкіл, гідрокси нижчий алкіл, феніл, гетероарил, бензолсульфоніл, гідрокси, нижчий алкокси, галогеналкокси, карбокси, карбоалкокси (також згадується як алкоксикарбоніл), алкоксикарбоніламіно, карбоксамідо (також згадується як алкіламінокарбоніл), ціано, карбоніл, ацетокси, нітро, аміно, алкіламіно, діалкіламіно, меркапто, алкілтіо, сульфоксид, сульфон, сульфоніламіно, ациламіно, амідіно, арил, бензил, гетероцикліл, фенокси, бензилокси, гетероарилокси, гідроксіміно, алкоксіміно, оксаалкіл, аміноссульфоніл, тритил, амідіно, гуанідіно, уреїдо і бензилокси.

Термін "галоген" означає фтор, хлор або бром йод, а термін "галогенід" стосується галогену разом з елементом або радикалом.

Термін "співполімер", як використовується в даному документі, стосується полімеру, що складається з двох або більше різних мономерів, де мономер з'єднуються неупорядковано або в повторюваних послідовностях, або в блоках, або як бічні ланцюги поза головним ланцюгом.

Як використовується в даному документі, і як повинно розумітися фахівцем у даній галузі, згадування "реагенту" або "сполуки", як передбачається, включає солі і сольвати цього реагенту, а також будь-яку стереоізомерну форму або суміші будь-яких таких форм цього реагенту при будь-якому відношенні.

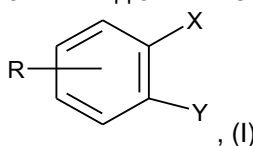
Коли реагенти за даним винаходом є основними, солі можуть бути отримані з прийнятних нетоксичних кислот, включаючи неорганічні й органічні кислоти. Придатні для використання кислотно-адитивні солі для реагентів за даним винаходом включають солі оцтової, бензолсульфонові (безилат), бензойної, камфорсульфонові, лимонної, етенсульфонові, фумарові, глюконової, глютамінові, бромистоводневої, хлористоводневої, ізетинові, молочної, малеїнові, яблучної, мигдальної, метансульфонові, слизові, азотної, памові, пантотенової, фосфорної, бурштинові, сарної, винної кислоти, п-толуолсульфонові кислоти тощо. Коли реагенти містять кислотний бічний ланцюг, відповідні основно-адитивні солі для реагентів за даним винаходом включають солі металів, отримані за допомогою алюмінію, кальцію, літію, магнію, калію, натрію і цинку, або органічні солі, отримані за допомогою лізину, N, N'-дибензилетилендіаміну, діетаноламіну і етилендіаміну.

Як використовується в даному документі, термін "похідне" стосується сполук, що мають у сполуці функціональну основну молекулу. Наприклад, термін "поліетиленімінове похідне" включає всі сполуки, що мають функціональну поліетиленімінову сполуку як частину сполуки. Приклади PEI похідних включають, але, не обмежуючи цим, амід PEI галової кислоти, PEI-мальтозу і PEI-глюкозу, і силан-функціоналізованого поліаміну, такого як PEL. Приклади похідних поліакрилової кислоти включають, але, не обмежуючись цим, співполімер акриламідів і акрилату (CYANAMER® P70) і співполімер алілсульфонові кислоти і малеїнового ангідриду (CYANAMER® P80). Як інший приклад, "імідазольне похідне" стосується імідазольних ізомерів, таких як імідазолін або імідазолідин, а також їхніх заміщених сполук.

Усі числа, що виражають кількості інгредієнтів, умови реакції і так далі, використовувані в описі і формулі винаходу, повинні розумітися, як такі, що модифікуються у всіх випадках терміном "приблизно". Відповідно, якщо не зазначено протилежного, чисельні параметри, приведені в описі й у прикладеній формулі винаходу, являють собою приблизні значення, що можуть змінюватися залежно від бажаних властивостей, що, як вважається, повинні бути отримані за допомогою даного винаходу. На додаток до цього, кожен чисельний параметр повинний розглядатися у світлі кількості значущих цифр і звичайних підходів до округлення.

Даний винахід спрямований на способи і реагенти для зменшення і/або усунення утворення відкладень у мокрому способі одержання фосфорної кислоти. Органічні/полімерні реагенти можуть містити функціональні групи, такі як XO-R-OX, полімери (включаючи, але, не обмежуючи цим, поліаміни, поліакрилову кислоту і полімалеїнову кислоту, і відповідні співполімери) і різні аміни (включаючи, але, не обмежуючи цим, циклічні аміни і/або діаміни). Циклічні аміни включають будь-як циклічну структуру, що містить щонайменше один атом азоту як частину кільцевої структури. У визначених варіантах здійснення, наприклад, циклічний амін включає 5- і 6-членні кільця, такі як піридин, піперидин, пірол, імідазол, імідазолін, триазол і триазолін, і їхні заміщені варіанти, де замісник вибирається з однієї або декількох груп з алільної, вінільної, алкільної, арильної, аміно, карбоксильної, фосфонільної або сульфонільної групи. Конкретний варіант здійснення являє собою, наприклад, етилпіридин. В інших варіантах здійснення, циклічний амін включає, але, не обмежуючи цим, біциклічні структури, такі як індол, пурин, хінолін, хіноксалін, фенаназин або акридин.

У переважному варіанті здійснення, функціональна група XO-R-OX містить ароматичний діол, де ароматичне кільце може знаходитися в пара-, мета-або орто-положенні і може являти собою нижчу алкільну, арильну аміно, карбоксильну, фосфонільну або сульфонільну групу. У визначених варіантах здійснення ароматичний діол являє собою сполуку формули (I):

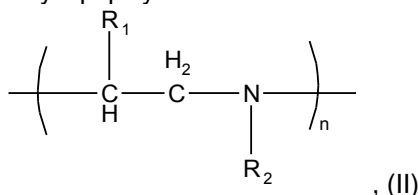


де сполука формули (I) має молекулярну масу приблизно 3000 або менше; кожний з X і Y вибирається з групи, яка складається з H, OH, NH₂, галогеніду, SH, CN, CHO, COOH, SO₃H і PO₃H; R включає елемент, вибраний з H, C₁C, о алкілу, C₆-C₂₀ арилу і C₇-C₂₀ аралкілу, що може також заміщуватися однією або декількома додатковими групами, вибраними з OH, NH₂,

галогеніду, SH, CN, CHO, COOH, SO₃H, PO₃H. У визначених варіантах здійснення молекулярна маса сполуки формули (I) складає 1000 або менше.

Функціональні органічні сполуки, придатні для використання разом з даним винаходом, включають, але, не обмежуючи цим, одну або декілька сполук з катехолу, допаміну, 2,3-дигідроксибензойної кислоти, 2,3-дигідроксифеніл оцтової кислоти, галової кислоти, 3,4-дигідроксикоричної кислоти, 1-гідроксietиліден-1,1-дифосфонової кислоти (HEDPA), фосфінополікарбонової кислоти, сульфобурштинової кислоти, ди-2-етилгексилсульфосукцинату натрію (доступного як AeroDri® 104 від Cytec Industries Inc.), суміші, яка складається з 70 % нафтового сульфонату, 20 % бутокси поліпропіленгліколю і 10 % води (доступної от Cytec Industries Inc. як Aero® 865), динатрієвої солі 4,5-дигідроксинафталін-2,7-дисульфонової кислоти, складного ефіру фосфористої і дигалової кислот і PEI-епоксигідроксисукцинату.

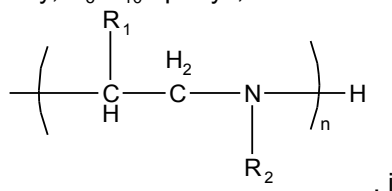
Поліаміни являють собою або лінійні, або розгалужені C₁-C₁₂ алкільні, C₆-C₁₂ арильні і C₇-C₁₂ аралкільні структури з множиною амінів як функціональних груп або є такими, де хімічні реагенти включають множину сполук формули II:



де

R₁ вибирається з H, C₁-C₁₂ алкілу і C₆-C₁₂ арилу;

R₂ вибирається з H, C₁-C₁₀ алкілу, C₆-C₁₀ арилу і;



n = ціле число від 2 до 200.

У визначених варіантах здійснення поліаміни включають, але, не обмежуючи цим, поліалкіленаміни, що можуть являти собою лінійні або поперечно-зшиті поліалкіламіни. Алкільні групи можуть включати, наприклад, нижчий алкіл, такий як C₁-C₄ алкіл. В одному з варіантів здійснення поліалкіленімін являє собою, наприклад, поліетиленімін або його похідне, таке як MAXHT®-500 (силанфункціоналізований поліамін, доступний від Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ). В інших варіантах здійснення, поліамін вибирають з полідиметиламінієвих хлоридів (SUPERFLOC® C573) або з інших поліамінів, таких як полі(діалілдиметиламоній хлорид), такий як SUPERFLOC® C587 (доступний від Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ).

Циклічні діаміни являють собою конкретний клас циклічних амінів і включають сполуки, у діапазоні від 4-членних до 14-членних циклічних (включаючи біциклічні) структур з 2 атомами азоту в кільці, що містять як насичені, так і ненасичені кільцеві структури (Формула III). Циклічні діаміни добре відомі фахівцям у даній галузі і включають, але, не обмежуючи цим, імідазол, піразол, піперазин, піримідин, піразин, хіназолін і фенаназин. У визначених варіантах здійснення циклічні діаміни включають, але, не обмежуючи цим, вінілімідазол, етилімідазол, Aeromine® 8651, амінів/твердий алкіл/ ацетатів (доступних як Aeromine® 3000C від Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ), етиліпіразин, 2-аміно-4-метилпіримідин, і 2-метил-2-імідазолін.

В іншому аспекті, даний винахід передбачає реагенти для контролю утворення відкладень з кислоти, що містять:

сполуку формули (I) і (II), що присутні при відношенні в межах приблизно від 100:1 приблизно до 1:100, відповідно.

Ще в одному аспекті, даний винахід передбачає сполуку формули I і II, змішану зі сполукою формули III, де відношення I/II:III складає від 100:1 до 1:100.

Вихідні матеріали з двома або більше функціональними групами, що з'являються у формулі (I), (II) і (III), можуть хімічно синтезуватися у вигляді однієї органічної або полімерної сполуки.

Реагент, що містить сполуку формули I, II і III, може необов'язково містити додаткові інгредієнти. Наприклад, в одному з варіантів здійснення реагент включає сполуку формули I, II і III і рідину, таку як спирт і/або воду, як розчинник. В іншому варіанті здійснення, реагент включає сполуку формули I, II і III у чистій формі. Відношення змішування формул I, II і III знаходиться в

межах приблизно від 10:1:1 приблизно до 1:1:10, більш переважно, у межах приблизно від 4:1:1 приблизно до 1:1:4, ще більш переважно, у межах приблизно від 2:1:1 приблизно до 1:1:2.

В одному з варіантів здійснення, види відкладень, утворення яких під час способу одержання фосфорної кислоти запобігається або інгібується, включають, але, не обмежуючи цим, одну або декілька сполук з Si_2F_6 ; Na_2SiF_6 ; K_2SiF_6 ; $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CaF_2 ; MgF_2 ; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,5}\text{F}_6\text{XH}_2\text{O}$ (де X являє собою ціле число в межах від 2 до 20); $\text{MgH}_2\text{P}_6\text{O}_7$; CaSO_4 ; $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$; NaK_2AlF_6 ; $\text{Ca}_3(\text{AlF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgNaAlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}_4\text{SO}_4\text{AlSiF}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

У деяких варіантах здійснення, реагенти можуть додаватися на будь-якій стадії способу одержання фосфорної кислоти, ці стадії добре відомі фахівцям у даній галузі. У певних варіантах здійснення стадія додавання здійснюється, наприклад, на одній або декількох стадіях із подрібнювання; стадії дигерування; стадії фільтрування; стадії очищення і стадії конденсації/випарювання способу одержання фосфорної кислоти. В одному з варіантів здійснення стадія додавання здійснюється після стадії дигерування способу одержання фосфорної кислоти. В іншому варіанті здійснення, стадія додавання здійснюється на стадії конденсації/випарювання способу.

Реагент (реагенти) може підмішуватися різними способами, наприклад на одній стадії, на множині стадій, послідовно, у зворотному порядку, або одночасно в різних їх сполученнях. Наприклад, в одному з варіантів здійснення, реагент додається у формі преміксу, потім перемішується з фосфорною кислотою. В іншому варіанті здійснення, реагент утворюється *in situ* за допомогою роздільного перемішування компонентів реагенту з фосфорною кислотою. Може виявитися, що різні способи додавання будуть ефективними.

Реагенти, що містять рідину (таку як вода, масло і/або спирт), можуть готуватися різними способами, наприклад, твердий реагент може суспендуватися (наприклад, у вигляді колоїдної суспензії), диспергуватися і/або зважуватися в рідині, і/або реагент може суспендуватися, диспергуватися, зважуватися і/або розчинятися в рідині. В одному з варіантів здійснення, реагент додається до розчину фосфорної кислоти окремо. В іншому варіанті здійснення, реагент попередньо змішується і додається разом з розчином фосфорної кислоти.

В одному з варіантів здійснення кожен елемент інгібуючого утворення відкладень кількості реагенту (наприклад, аліфатичного/ароматичної сполуки, що має щонайменше дві гідроксильні групи + щонайменше один амін) при концентрації від 10 до 1000 м на тонну фосфорної кислоти (наприклад, 10 г/тонна, 20 г/тонна, 30 г/тонна, 40 г/тонна, 50 г/тонна, 60 г/тонна, 70 г/тонна, 80 г/тонна, 90 г/тонна, 100 г/тонна, 110 г/тонна, 120 г/тонна, 130 г/тонна, 140 г/тонна, 150 г/тонна, 160 г/тонна, 170 г/тонна, 180 г/тонна, 190 г/тонна, 200 г/тонна, 210 г/тонна, 220 г/тонна, 230 г/тонна, 240 г/тонна, 250 г/тонна, 260 г/тонна, 270 г/тонна, 280 г/тонна, 290 г/тонна, 300 г/тонна, 310 г/тонна, 320 г/тонна, 330 г/тонна, 340 г/тонна, 350 г/тонна, 360 г/тонна, 370 г/тонна, 380 г/тонна, 390 г/тонна, 400 г/тонна, 410 г/тонна, 420 г/тонна, 430 г/тонна, 440 г/тонна, 450 г/тонна, 460 г/тонна, 470 г/тонна, 480 г/тонна, 490 г/тонна, 500 г/тонна, 510 г/тонна, 520 г/тонна, 530 г/тонна, 540 г/тонна, 550 г/тонна, 560 г/тонна, 570 г/тонна, 580 г/тонна, 590 г/тонна, 600 г/тонна, 610 г/тонна, 620 г/тонна, 630 г/тонна, 640 г/тонна, 650 г/тонна, 660 г/тонна, 670 г/тонна, 680 г/тонна, 690 г/тонна, 700 г/тонна, 710 г/тонна, 720 г/тонна, 730 г/тонна, 740 г/тонна, 750 г/тонна, 760 г/тонна, 770 г/тонна, 780 г/тонна, 790 г/тонна, 800 г/тонна, 810 г/тонна, 820 г/тонна, 830 г/тонна, 840 г/тонна, 850 г/тонна, 860 г/тонна, 870 г/тонна, 880 г/тонна, 890 г/тонна, 900 г/тонна, 910 г/тонна, 920 г/тонна, 930 г/тонна, 940 г/тонна, 950 г/тонна, 960 г/тонна, 970 г/тонна, 980 г/тонна, 990 г/тонна, 1000 г/тонна фосфорної кислоти). В іншому варіанті здійснення, кожен елемент реагенту передбачається при концентрації від 50 до 300 г/тонна фосфорної кислоти. У переважному варіанті здійснення, концентрація кожного елемента реагенту складає 100 г/тонна фосфорної кислоти.

Часи обробки можуть змінюватися, залежно, у багатьох випадках, від природи швидкості утворення відкладень і/або від видів відкладень. Наприклад, якщо відкладення утворюється в межах 30 хвилин обробки, загальний час обробки може складати одну годину. Якщо відкладення не утворюється в межах 4 годин обробки, загальний час обробки може складати більше одного дня. Фахівець у даній галузі зміг би визначити відповідний час обробки за допомогою звичайних засобів.

В одному з варіантів здійснення, утворення відкладень у способі одержання фосфорної кислоти запобігається або зменшується протягом 10-180 днів, залежно від кількості і типу відкладень.

pH фосфорної кислоти, хоча він і не встановлюється, не повинний змінюватися на величину більше 1 після додавання реагенту для обробки. Кращий pH фосфорної кислоти повинний знаходитися в діапазоні 1-5 перед запуском способу за даним винаходом. У випадку, якщо pH фосфорної кислоти падає нижче 1, він може встановлюватися за допомогою гідроксиду натрію

або кальцинованої соди. У випадку, якщо рН фосфорної кислоти підвищується вище 5, він може встановлюватися за допомогою додавання сірчаної кислоти або фосфорної кислоти.

У визначених варіантах здійснення, після обробки реагентом, фосфорна кислота може піддаватися впливу додаткових технологічних стадій для видалення іонів металів, що викликають утворення відкладень. Таким чином, на обробленій фосфорній кислоті можуть здійснюватися будь-які бажані технологічні стадії. Наприклад, фосфорна кислота може флокулювати. Або альтернативно на додаток до цього, фосфорна кислота може вилуговуватися. Фосфорна кислота може також оброблятися за допомогою реагенту, що викликає преципітацію іонів металів, які викликають утворення відкладень, що згодом видаляються за допомогою стадії фільтрування. Придатні для використання агенти для здійснення цих додаткових стадій добре відомі фахівцям у даній галузі.

1. Спосіб інгібування або усунення утворення відкладень протягом мокрого способу одержання фосфорної кислоти, що включає:

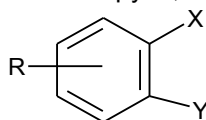
додавання в мокрий спосіб одержання фосфорної кислоти потоку деякої інгібуючої утворення відкладень кількості реагенту, що містить

i) приблизно від 10 приблизно до 1000 грам на тонну P_2O_5 мас аліфатичної або ароматичної сполуки, що містить щонайменше дві гідроксигрупи; і

ii) приблизно від 10 приблизно до 1000 грам на тонну P_2O_5 мас щонайменше одного аміну.

2. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 1, де реагент додатково містить полімер.

3. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 1 або 2, де аліфатична або ароматична сполука, що містить щонайменше дві гідроксильні групи, являє собою ароматичну сполуку формули I:



, Формула (I),

що має молекулярну масу приблизно 3000 або менше, і де кожний з X і Y вибирається з групи, яка складається з H, OH, NH_2 , галогеніду, SH, CN, CHO, COOH, SO_3H , і PO_3H ; і

R вибирають із групи, яка складається з H, C_1 - C_{10} алкілу, C_6 - C_{20} арилу і C_7 - C_{20} аралкілу.

4. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 3, де аліфатична або ароматична сполука формули I має молекулярну масу 1000 або менше.

5. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 3, де R заміщується одним або декількома замісниками, вибраними з: OH, NH_2 , галогеніду, SH, CN, CHO, COOH, SO_3H , PO_3H .

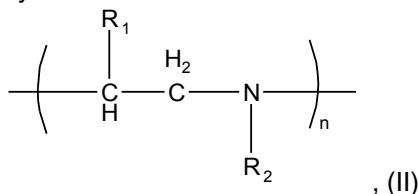
6. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 3, де кожний з X і Y являє собою OH.

7. Спосіб відповідно до кожного з варіантів здійснення 1-6, де ароматична сполука формули I вибирається з групи, яка складається з 3,4-дигідроксифенілоцтової кислоти, катехолу, пірогалолу, складного ефіру аскорбінової і фосфористої кислоти, складного ефіру фосфористої і дигалової кислоти, допаміну HCl, дубильної кислоти, глюколізованого допаміну, 3,4-дигідроксигідрокоричної кислоти, кавової кислоти, галової кислоти і 3,4-дигідроксibenзонітрилу.

8. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 1 або 2, де аліфатична або ароматична сполука, що містить щонайменше дві гідроксильні групи, являє собою аліфатичну сполуку, вибрану з: моно-, ди- або полісахариду, вибраного з групи, яка складається з хітозану, глюкози, мальтози і лактози.

9. Спосіб відповідно до кожного з варіантів здійснення 1-8, де амін являє собою триетаноламін або 1,2-фенілендіамін.

10. Спосіб відповідно до кожного з варіантів здійснення 1-8, де амін являє собою лінійний або розгалужений поліамін формули II:

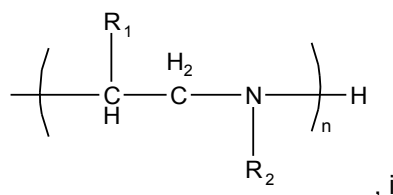


, (II)

де

R_1 вибирають з H, C_1 - C_{12} алкілу і C_1 - C_{12} арилу;

R_2 вибирають з H, C_1 - C_{10} алкілу, C_1 - C_{10} арилу і



n = ціле число від 2 до 200,

11. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 10, де поліамін вибирають з поліетиленіміну або його похідного; силан-функціоналізованого поліаміну; полідиметиламін епіхлоргідрин етилендіаміну і полі-діаліл диметил амоній хлориду.

12. Спосіб відповідно до кожного з варіантів здійснення 1-8, де амін являє собою циклічний діамін, вибраний з імідазолу; піразолу; піримідину; пурину; птеридину; хіноксаліну і їхніх похідних.

13. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 12, де циклічний діамін вибирають з: імідазоліну; етилен біс-імідазоліну; вініл імідазолу; етилімідазолу; етилпіразину; 2-аміно-4-метилпіримідину; 2-метил-2-імідазоліну; амінів/твердий алкіл/ацетатів і їх сумішей.

14. Спосіб відповідно до кожного з варіантів здійснення 1-8, де амін являє собою циклічний амін, вибраний із групи, яка складається з піролу; піридину; індолу; хіноліну і їхніх похідних.

15. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 14, де похідне піридину являє собою 2,2'-біпіридин; етилпіридин і їх суміші.

16. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 2, де полімер вибирають з полімеру, вибраного з групи, яка складається з: поліакрилату, поліакриламід, поліакрилової кислоти; співполімеру акриламід і акрилату; співполімеру алілсульфонові кислоти і малеїнового ангідриду; співполімеру малеїнового ангідриду і акрилової кислоти і їхніх похідних.

17. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 1, де реагент включає ароматичний діол, поліамін і циклічний амін.

18. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 17, де реагент включає катехол, поліетиленімін або їх похідне і вінілімідазол.

19. Спосіб відповідно до варіанта здійснення 18, де реагенти змішуються при відношенні 1:1:1.

20. Спосіб інгібування або усунення утворення відкладень протягом мокрого способу одержання фосфорної кислоти, що включає: додавання деякої інгібуючої утворення відкладень кількості реагенту, вибраного з: полідиметиламініепіхлоргідринетилендіаміну; полідіалілдиметиламонійхлориду; поліетиленіміну; силанфункціоналізованого поліаміну і їх сумішей.

Наступні приклади передбачаються, щоб допомогти фахівцю в даній галузі в додатковому розумінні варіантів здійснення даного винаходу. Ці приклади призначаються для цілей ілюстрації і не повинні розглядатися як обмежуючі рамки варіантів здійснення даного винаходу або формули винаходу, прикладеної до даного документа.

Розчини фосфорної кислоти, використовувані для дослідження реагентів, одержують з установок для одержання фосфорної кислоти, розташованих у Канаді (Установа А); Бельгії (Установа Р); і Флориді (Установа М), вони містять 28 %, 42 %, 52 % або 69 % P_2O_5 . Аналіз за допомогою ICP (індуктивно-зв'язаної плазми) і XRD (дифракції рентгенівського випромінювання) показує, що різні зразки сирової фосфорної кислоти сильно відрізняються по своїх компонентах металів, і це іноді приводить до труднощів при формуванні відкладень у межах розумних періодів часу. Відповідно, утворення відкладень іноді викликається за допомогою солей. У деяких випадках, додають солі, 0,1 %-10 % NaCl, KCl або $MgCl_2$, щоб викликати утворення конкретних відкладень. Ці сирі зразки містять 28 % і 69 % P_2O_5 від Установки А, 30 % і 54 % P_2O_5 від Установки Р і 30 % P_2O_5 від Установки М. Ці зразки використовують як є або розбавляють до відповідної концентрації за допомогою додавання води, або доводять до стану більш концентрованого розчину за допомогою додавання 86 % фосфорної кислоти комерційної якості. У деяких випадках, також додають солі NaCl, KCl або $MgCl_2$, 0,1%-3 %, щоб викликати утворення конкретних відкладень під час дослідження.

Утворення відкладень викликають у такий спосіб:

стадія 1: приготування кислоти - на цій стадії, сира фосфорна кислота виходить з установок для одержання фосфорної кислоти й обробляється відповідним чином (залишається як є, розведенням, концентруванням або додаванням солі як ініціатора утворення відкладень) перед поміщенням у хімічні склянки, обладнані нагрівальним кожухом (60 °C-80 °C), протягом 0,5-2 годин.

Стадія 2: збирання обладнання для досліджень і додавання хімікаліїв - після обробки, відповідні дози реагентів додаються до фосфорної кислоти і перемішуються з використанням магнітної мішалки у вигляді бруска при нагріванні за допомогою циркуляторного насоса для води, при 60-90 °С. У даний час, трубку з нержавіючої сталі 316Л вміщують у кожну хімічну склянку разом із кришкою і пластиковими патрубками для входу і виходу води. Альтернативно, може використовуватися графітова трубка або трубка з нержавіючої сталі 904Л, і температура трубки може складати від 110 °С до 130 °С.

Стадія 3: утворення відкладень - якщо використовується реагент для запобігання або зменшення утворення відкладень, він може додаватися безпосередньо перед кондиціонуванням (як правило, добавку використовують як розчин, що містить 1-10 % активного реагенту). Цей розчин виливають в оброблену фосфорну кислоту в хімічній склянці, обладнаній нагрівальним кожухом, і нагрівають при перемішуванні при 60-80 °С протягом 30 хвилин, перед тим як включають воду в трубі і витримують при цій температурі протягом 2-12 годин. За один раз здійснюють від двох до дев'яти таких досліджень (хімічних склянок). Наприкінці досліджень, трубку ретельно промивають і сушать у печі (80 °С) протягом 1-2 годин.

Стадія 4: зважування й аналіз відкладень - спостерігається значне утворення відкладень на сталевій трубі. Збільшення маси сталевих трубок є мірою кількості відкладень. Маса відкладень, що утворюються, виражається як відсоток середньої маси, яка утворюється на контролках (тобто, без використання реагенту), що складають частину цього ж набору досліджень. Подібним же чином, загальна кількість відкладень також є мірою активності проти утворення відкладень, і вона може бути виражена як відсоток від загальної маси, яка утворюється в контрольних експериментах, що є частиною цього ж набору досліджень. Відкладення також аналізують за допомогою ICP і XRD, на іони металів і для одержання інформації про компоненти.

Цей спосіб дослідження є переважним, оскільки інші способи досліджень збирають як відкладення, так і нерозчинні продукти, хоча нерозчинні продукти можуть вільно протікати в потоці кислоти в реальній установці, і таким чином, вони не вносять такого вже і значного внеску в ріст відкладень. У цьому дослідженні, відкладення збираються на зовнішній поверхні трубок з нержавіючої сталі. Трубки зважують і порівнюють із трубками без обробки реагентом для обчислення зміни утворення відкладень. Реагенти звичайно наготовлюють для досліджень у деіонізованій ("DI") воді при кінцевій концентрації 3 %. Якщо не затверджується іншого, концентрація реагенту в розчині для досліджень складає максимум 2000 м. ч.

Потрібно бути обережним, щоб забезпечити, що всі параметри, такі як, але, не обмежуючись цим, швидкість перемішування, температура трубки, температура кожуха, якість поверхні трубки, занурений об'єм трубки, розмір магнітної мішалки у вигляді бруска і якість кислоти, були близькими одне до одного, для того, щоб результат порівняння інгібування утворення відкладень з контрольним зразком був значимим.

Переважно вибирається сполука або суміш, що містить суміш сполук формули I, II і III, для одержання більшого інгібування утворення відкладень, ніж в інших реагентів під час дослідження. Під час кожного дослідження, завжди є присутньою контрольна хімічна склянка (без реагенту) для порівняння з іншими хімічними склянками, де присутні різні реагенти, для впливу з метою інгібування утворення відкладень.

Відкладення збираються на зовнішній поверхні трубок з нержавіючої сталі. Вони зважуються і порівнюються з трубками без обробки реагентом, для обчислення змін в утворенні відкладень. Реагенти звичайно приготують для досліджень у DI воді при кінцевій концентрації 3 %. Якщо не стверджується іншого, концентрація реагентів у розчині для досліджень складає максимум 2000 м. ч.

Приклад А - Ініціювання утворення відкладень

Чотири хімічні склянки, обладнані нагрівальним кожухом, розміщуються на алюмінієвому піддоні, заповненому DI-водою, і фіксуються заціпками по чотирьох кутах столиків, що нагріваються. Хімічні склянки з'єднані паралельно відносно потоку води з нагрівального циркуляційного насоса. Фосфорну кислоту (синтетичний зразок або зразок сирової кислоти з установки при 28 %) ретельно перемішують перед розділенням порівну на 4 хімічні склянки (450-700 г). Хімічні склянки перемішуються одночасно за допомогою брусків магнітних мішалок з однаковою швидкістю. Столик, що нагрівається, вмикають для нагрівання водяної бані до температури приблизно 90 °С. Після стабілізації перемішування в кожній хімічній склянці, вмикають нагрівальний циркуляційний насос. Коли температура циркуляційного насоса приблизно 50-60 °С, реагенти додають у кожну окрему хімічну склянку (звичайно в три з них, а одна залишається як контроль).

Чотири попередньо зважені U-подібні трубки, з'єднані послідовно з подачею водопровідної води занурюються потім у відповідні хімічні склянки. Коли пристрій з циркуляцією досягає приблизно 75 °C, включають подачу водопровідної води для охолодження U-подібних трубок. Кінцева температура водопровідної води, що виходить з останньої U-подібної трубки, складає приблизно 25 °C. Перемішування в кожній хімічній склянці продовжують і ретельно відслідковують протягом епізодичних зупинок. Усі сполуки водопровідної води і води для нагрівання часто перевіряють на можливе протікання і від'єднання.

Після двогодинної обробки (або доти, доки на трубках не утвориться видимих відкладень), нагрівання кожуха і подачу охолодної води для трубок відключають разом з перемішуванням і нагріванням для столика, що нагрівається. Трубки від'єднують і промивають у хімічній склянці з 500 мол DI води для видалення залишків фосфорної кислоти на трубках. Потім трубки сушать у печі протягом 1 години при 80 °C і прохолоджують до кімнатної температури перед тим, як вони зважуються, для знаходження маси відкладень на трубках за допомогою наступного рівняння: відсоток зменшення (збільшення) утворення відкладень = 100x (маса відкладень з реагентом - маса відкладень без реагенту)/(маса відкладень без реагенту). Використовують ICP і XRD аналіз для ідентифікації компонентів у кислотах і у відкладеннях.

Після завершення дослідження відкладень, хімічні склянки звільняють від прикріплених заціпок, і використані розчини кислоти виливають у контейнер для відходів. Хімічні склянки очищають і повертають у їхні вихідні положення для наступного дослідження. Трубки з нержавіючої сталі чистять, сушать у печі і зважують перед повторним використанням у наступному дослідженні.

Вибір реагентів і дослідження

Приклади 1-30

Реагенти можуть або купуватися з комерційних джерел, або синтезуватися в лабораторії.

Усі реагенти розчиняють у воді з одержанням 3 % розчину перед дослідженням.

Є 10 функціональних органічних сполук (A1-A10), 7 полімерів (B1-B7) і 7 сполук типу амінів (C1-C7), що перераховані нижче. Для дослідження їхніх властивостей при змішуванні, генерують довільні поєднання і відношення рядів A, B і C. Приклади реагентів, придатних при DOE перераховані в Таблиці 1.

Таблиця 1

Приклади реагентів і їхньої категоризації для експериментів по оптимізації суміші DOE

Номер реагенту	Функціональні органічні сполуки	Полімери	Аміни і циклічні аміни
	A	B	C
1	Катехол	PEI	Вінілімідазол
2	1-Гідроксіетан- (1,1-дифосфонова кислота) (HEDP)	Полідиметиламініепі-хлоргідринетилендіамін	Етилімідазол
3	Сульфобурштинова кислота (AeroDri 104)	Полі(діалілдиметиламоніхлорид)	Етилпіридин
4	Калієва сіль 3-сульфопропіл-акрилату	Поліакрилова кислота	Етилпіразин
5	Динатрієва сіль 4,5дигідрокси нафталін-2,7-дисульфонової кислоти	співполімер поліакриламід у акрилової кислоти	2-аміно-4-метилпіримідин
6	складний ефір фосфористої і дигалової кислот	(SASMAC) малеїновий ангідрид і алілсульфонова кислота	2-метил-2-імідазолін
7	Гідроксиполіетилен-іміносукцинат	поліMA-AA	аміни/твердий алкіл/ацетати
8	2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбонова кислота (PBTC)		
9	3,4-Дигідроксигідро-корична кислота		
10	Винна кислота		

Як зазначено нижче, сполуки формули A1, B1 і C1 змішані при відношенні 1:1:1, інгібують утворення будь-яких відкладень (-100 % у порівнянні з контрольним зразком) для сирової фосфорної кислоти. Суміші інгібіторів утворення відкладень (функціональні сполуки, полімери й аміни, представлені формулою A, B і C), що отримані від трьох ключових механізмів інгібування утворення відкладень (хелатування/граничне інгібування, модифікація морфології і дисперсанти), додатково досліджуються для знаходження оптимального поєднання і відношення змішування для інгібування утворення відкладень.

Результати досліджень з використанням реагентів A1, B1 і C1 перераховані нижче (Таблиця 2):

Таблиця 2

Результати дослідження з використанням суміші A1, B1, C1

Приклади	Реагент	Доза, мг/л	Відсоток інгібування утворення відкладень на трубці, % у порівнянні з контролем
1	Суміш формули A1, B1 і C1 (1:1:1)	100	-100
2	Формула A1, B1 і C1 (4:1:1) суміш	100	-48
3	Суміш формули A1, B1 і C1 (1:4:1)	100	-97
4	Суміш формули A1, B1 і C1 (1:1:4)	100	-33

Дослідження здійснюють, слідуючи дизайну експерименту (DOE). Результати приводяться в наступній таблиці (Таблиця 3):

Таблиця 3

Результати DOE для експериментів по оптимізації суміші. Всі суміші в цих прикладах містять функціональну органічну сполуку, полімер і циклічний амін.

Приклад	Функціональні органічні сполуки	Полімери	Аміни і циклічні аміни	Відношення A	Відношення B	Відношення C	% інгібування утворення відкладень в порівнянні з контролем
5	A4	B1	C7	0,45	0,10	0,45	-46
6	A7	B4	C1	0,44	0,31	0,25	-97
7	A2	B7	C2	0,8	0,1	0,1	-57
8	A2	B4	C3	0,1	0,8	0,1	-52
9	A4	B4	C4	0,1	0,38	0,52	-59
10	A6	B4	C7	0,8	0,1	0,1	-25
11	A10	B7	C5	0,31	0,1	0,59	-49
12	A9	B6	C6	0,45	0,45	0,1	-85
13	A3	B5	C6	0,52	0,1	0,38	-56
14	A4	B5	C5	0,34	0,34	0,32	-85
15	A7	B2	C6	0,4	0,1	0,8	-68
16	A2	B6	C1	0,38	0,1	0,52	-59
17	A8	B3	C5	0,1	0,8	0,1	-97
18	A1	B1	C5	0,1	0,45	0,45	-100
19	A5	B5	C2	0,45	0,45	0,1	-69
20	A8	B7	C3	0,35	0,27	0,38	-35
21	A9	B2	C2	0,1	0,52	0,38	-36
22	A1	B6	C2	0,1	0,8	0,1	-100
23	A5	B7	C1	0,1	0,8	0,1	-46
24	A6	B1	C4	0,33	0,42	0,25	-96

Продовження таблиці 3

25	A1	B1	C7	0,33	0,34	0,33	-96
26	A1	B1	C2	0,33	0,34	0,33	-83
27	A1	B1	C3	0,33	0,34	0,33	-97
28	A1	B2	C1	0,33	0,34	0,33	-90
29	A1	B2	C7	0,33	0,34	0,33	-89
30	A1	B2	C3	0,33	0,34	0,33	-99

Результати показують, що декілька сумішей можуть повністю інгібувати утворення відкладень від визначеної фосфорної кислоти з низькою концентрацією.

5 Фосфорна кислота, використовувана тут, являє собою сиру фосфорну кислоту з низькою концентрацією (28-33 % P_2O_5), і як ініціатори утворення відкладень використовують 10-29 % NaCl і KCl.

Приклади 31-34

10 Хлорид натрію або хлорид калію додають як ініціатори утворення відкладень у сиру кислоту (30 % P_2O_5), отриману з Установки М. Результати приводяться в Таблиці 4.

Таблиця 4

Робочі характеристики реагентів при утворенні відкладень, що ініціюється сіллю (доза 100 м. ч.)

Приклади	Реагент	Зміна кількості відкладень у порівнянні з контролем (%)
31	Полі(діалілдиметиламонійхлорид)	-34
32	Полідиметиламініепіхлоргідринетилендіамін (доступний як Superfloc® Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ)	-57
33	Поліетиленіміновий олігомер	-31
34	Силанфункціоналізований поліамін (доступний як MaxHT® 500 Cytec Industries Inc., Woodland Park NJ)	-29

Приклади 35-47

Додаткові дані з використанням інших змішуваних реагентів приведені нижче в Таблиці 5

15

Таблиця 5

Приклади	Суміш реагентів (1:1:1)	Зміна кількості відкладень у порівнянні з контролем (%)
35	Допамін HCl+PEI+вінілімідазол	-100
36	3,4-дигідроксикорична кислота+катехол+PEI	-100
37	Допамін+амідо PEI галової кислоти	-87
38	Дициклопентадієнілтитан хлорид+A1C1 ₃ +гексаамін CoCl	-85
39	Амідо PEI галової кислоти/вінілімідазол	-78
40	вінілімідазол+PEI+гексаметилтетраамін	-78
41	вінілімідазол+PEI+дипіридаць	-64
42	PEI+дипіридаць+дициклопентадієніл TiCl	-62
43	Амідо PEI галової кислоти/допаміно глюкоза	-57
44	трет-бутилфосфонова кислота+співполімер алілсульфонової кислоти і малеїнового ангідриду+Bardac 2050 (доступний від Lonza, Basel, Switzerland)	-56
45	Амідо PEI галової кислоти/допаміно глюкоза	-55
46	Винна кислота+катехол+пірогалол	-51
47	Хітозан+Тетраетилпентамін (TEPA)+Лактоза	-50

Приклад 48 - Оцінка інгібування утворення відкладень у вузлі фільтрування установки мокрого способу одержання при одержанні фосфорної кислоти.

Фосфатна руда і сірчана кислота взаємодіють у танку дигерування установки мокрого способу одержання при одержанні фосфорної кислоти. Потім побічний продукт відфільтровують у вузлі фільтрування установки, а потім спрямовують у вузли очисника і випарювання для одержання 42 %, 52 % і 70 % фосфорної кислоти.

Після фільтрування, але перед спрямуванням в очисник, реагент, що містить формулу відповідно до Прикладу 1, вводиться у відфільтрований розчин кислоти з боку входу насоса. Швидкість потоку реагенту встановлюється при 100 м. ч., або приблизно 100 мл реагенту/хв, установлюючи густину реагенту і швидкість потоку кислоти. Дослідження на установці здійснюють протягом 1 тижня.

Після дослідження, фланцеві труби, розташовані поверх очисника, зважують, оскільки кількість відкладень, що утворюється на фланцевих трубах, дає найбільш чіткий доказ утворення відкладень. Маса фланцевої труби для насоса #1 після дослідження складає 0,5 фунта для північного очисника і 4 фунти для південного очисника. Маса фланцевої труби для насоса #2 після дослідження складає 1 фунт для північного очисника і 1 фунт для південного очисника.

У порівнянні з масою фланцевих труб перед обробкою за допомогою реагентів відповідно до формули Приклада 1 (кожна фланцева секція містить приблизно 13 фунтів відкладень), маса фланцевих труб після обробки за допомогою реагенту показує, що реагент є ефективним при інгібуванні і/або зменшенні кількості відкладень, що утворюються під дією фосфорної кислоти.

В усій цій заявці згадуються різні джерела патентної і/або наукової літератури. Описи цих публікацій у всій їхній повноті тим самим включаються як посилання, як яби вони були уписані в даний документ до тієї міри, до якої такі описи не є несумісними з даним винаходом і з усіма видами юрисдикції, для яких таке включення як посилання дозволяється. З обліком приведенного вище опису і прикладів, фахівець у даній галузі зможе здійснити цей опис, як він заявляється, без непотрібних експериментів.

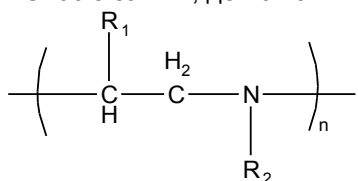
Хоча попередній опис показує, описує і виділяє фундаментальні нові ознаки даної концепції, буде зрозуміло, що різноманітні виключення, заміни і зміни у формі способів, як ілюструється, можуть бути пророблені фахівцями в даній галузі без відхилення від рамок даної концепції. Як наслідок, рамки даної концепції не повинні обмежуватися попереднім обговоренням, але повинні визначатися прикладеною формулою винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб зменшення або усунення відкладень протягом мокрого способу одержання фосфорної кислоти, який включає:

додавання на будь-яку стадію мокрого способу одержання фосфорної кислоти потоку реагенту, що містить полімер, який являє собою поліамін, в інгібуючій утворення відкладення кількості, що становить від 10 до 1000 грамів на тонну фосфорної кислоти.

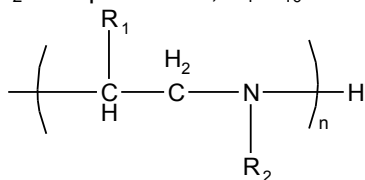
2. Спосіб за п. 1, де поліамін являє собою поліамін формули (II):



де

R_1 вибирають з H, C_1 - C_{12} алкілу або C_6 - C_{12} арилу,

R_2 вибирають з H, C_1 - C_{10} алкілу, C_6 - C_{10} арилу, або



де R_1 , R_2 і n мають значення, визначені тут, і

n = ціле число від 2 до 200.

3. Спосіб за п. 2, де поліамін формули (II) вибирають з групи, яка складається з поліалкіленімінів, в яких алкіленова група може являти собою аж до C_4 -алкілену, і їх сумішей.

4. Спосіб за п. 1, де поліамін вибирають з групи, яка складається з полідиметиламінієпіхлоргідринетилендіаміну; полідіалілдиметиламонійхлориду, силанфункціоналізованого поліаміну і їх сумішей.
5. Спосіб за п. 4, де поліамін являє собою полідіалілдиметиламонійхлорид.
- 5 6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, де зазначену стадію додавання здійснюють на одній або декількох стадіях, вибраних з групи, яка складається зі стадії подрібнення, стадії дигерирування, стадії фільтрування, стадії очищення і стадії конденсаування/випарювання вказаного способу одержання фосфорної кислоти.
- 10 7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому вид відкладень, утворення яких під час способу одержання фосфорної кислоти запобігається або інгібується, вибирають з групи, яка складається з Si_2F_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , $\text{CaSiF}_6+2\text{H}_2\text{O}$, CaF_2 , MgF_2 , $\text{CaSO}_4+2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSiF}_6+6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{1,5}\text{F}_6+\text{XH}_2\text{O}$, де X являє собою ціле число в межах від 2 до 10, $\text{MgH}_2\text{P}_6\text{O}_7$, CaSO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, NaK_2AlF_6 , $\text{Ca}_3(\text{AlF}_6)_2+4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNaAlF}_6+2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{SO}_4\text{AlSiF}_{13}+10\text{H}_2\text{O}$ і їх сумішей.
- 15 8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3 і 6-7, де поліамін являє собою поліетиленімін.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 2-3 і 5-8, де поліамін є розгалуженим.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 2, 8 і 9, де поліамін являє собою поліетиленімін, а значення n вибирають таким чином, що поліетиленамін має середньомолекулярну масу від 600 Дальтонів до 2500 Дальтонів.

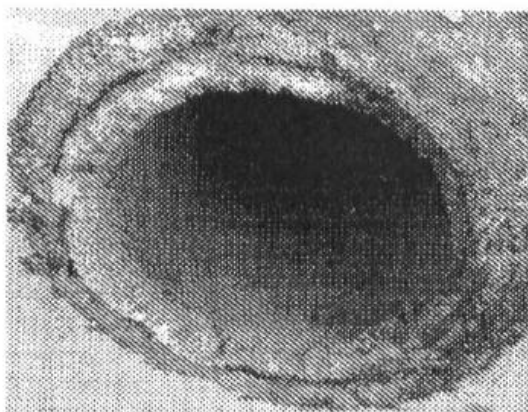


Fig. 1A

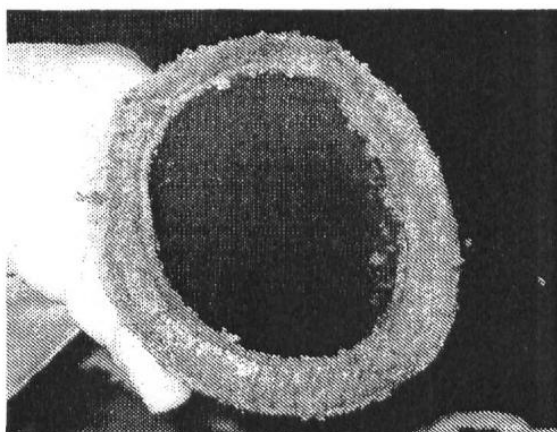


Fig. 1B

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601