

21 JUL 1965

31 421 4

P.- 29.509

VKF 3 Sp. III



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

formulada el 15 de Junio de 1.965, con el número 314.214

en

E S P A Ñ A

a nombre de VERENIGDE KUNSTMEESTFABRIEKEN MEKOG-ALBATROS N.V.,
entidad holandesa, establecida en 81, Maliebaan, Utrecht, Ho-
landa, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 309.110", solicitada el 8 de Febrero de 1.965, por: "Un
procedimiento para la limpieza de un equipo industrial".

El invento se refiere a un procedimiento para la limpieza
de un equipo industrial consistente total o parcialmente en me-
tal.

En la industria se hace frecuentemente uso de equipo, que
5 como consecuencia del medio con el que está en contacto, ha de
ser limpiado regularmente. Ejemplos de tal equipo son: calderas
de vapor de agua, tuberías, reactores, intercambiadores de ca-
lor, bombas, válvulas, columnas de destilación y similares.

En la solicitud de patente en tramitación nº 309.110 a nom-
10 bre del solicitante ya se propuso efectuar esta operación de



limpieza químicamente poniendo en contacto al equipo con un ácido orgánico o inorgánico inhibido que contiene además iones estannosos, por ejemplo en forma de cloruro estannoso. Por medio de este método de limpieza se obtiene una limpieza efectiva, mientras que el ataque corrosivo indeseable, que puede constituir un serio problema cuando se limpia con ácidos, es evitado completamente o de forma sustancialmente completa. Se estableció también que este método de limpieza química tiene una extensa aplicación y puede proporcionar también una solución en aquellos casos que son de importancia particular en la práctica, y en los que la aplicación del método "clásico" de limpieza química implicaba grandes dificultades. Así, se ha encontrado que incluso con altas velocidades de circulación del ácido de limpieza no hay ningún ataque corrosivo o sustancialmente ninguno; como resultado de esto es posible utilizar velocidades de circulación del ácido de limpieza por encima de 0,2 m/segundo, en general entre 0,5 y 3 m/seg. de manera que se obtiene una limpieza rápida y efectiva sin ningún ataque corrosivo apreciable. Además se ha encontrado que el ataque corrosivo es también suprimido en este procedimiento cuando se limpian equipos industriales que contienen combinaciones de metales nobles y menos nobles, una protección que hasta ahora sólo se había podido obtener por retirada u ocultación del metal más noble en cuestión antes de la operación de limpieza.

Una ventaja particular del fluido limpiador utilizado de acuerdo con dicho procedimiento es considerado que es el hecho de que incluso cuando se limpia a elevadas temperaturas por medio de este líquido limpiador no hay ataque corrosivo; esto proporciona la posibilidad de llevar a cabo la operación de limpieza a temperaturas de 50°C e incluso superiores, generalmente entre



la temperatura ambiente y 70°C (la temperatura a la que los inhibidores convencionalmente utilizados para el ácido limpiador comienzan a descomponerse).

Dependiendo de la naturaleza y de la cantidad de las impurezas a retirar, se varían la concentración del fluido limpiador y la cantidad de la sal estannosa. Cuando se utiliza ácido clorhídrico, como ácido limpiador y cloruro estannoso como sal estannosa, las concentraciones usuales del ácido clorhídrico están entre 5 y 25% y las del cloruro estannoso entre 10 y 50 g. y normalmente entre 10 y 30 g. por litro del ácido limpiador.

Se ha encontrado ahora que la cantidad de sal estannosa que se ha de utilizar para suprimir el ataque corrosivo se puede reducir considerablemente aplicando un fluido limpiador que además de un ácido orgánico o inorgánico inhibido y una sal estannosa soluble contiene también un compuesto que forma complejos específicamente con los iones férricos. Por razones de brevedad tal compuesto será denominado "agente complejador" o formador de complejos en esta memoria y reivindicaciones. Se ha encontrado que cuando se utiliza tal agente complejador en el fluido limpiador, la cantidad de sal estannosa se puede reducir considerablemente, incluso hasta una extensión tan marcada que cantidades menores del 10% de la cantidad de sal estannosa originalmente aplicada son suficientes para suprimir completamente o de forma sustancialmente completa el ataque corrosivo del metal a limpiar.

El invento se refiere por ésto a un procedimiento para la limpieza de equipo industrial consistente total o parcialmente en metal, que comprende tratar el equipo industrial con un fluido limpiador que comprende una solución acuosa de un ácido

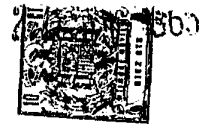


orgánico o inorgánico inhibido que, además, contiene una sal estannosa soluble en dicha solución y un compuesto que forma complejos específicamente con los iones férricos.

El agente complejador deberá ser específico para los iones férricos y puede no formar un complejo con los iones ferrosos; si se forma también un complejo con los iones ferrosos, resulta producirse también un serio ataque corrosivo y las ventajas del procedimiento de acuerdo con el presente invento se pierden completamente. Otro aspecto esencial del fluido limpiador utilizado de acuerdo con el invento consiste en que deberá contener invariablemente una cantidad de la sal estannosa soluble - si bien una cantidad considerablemente más pequeña que en ausencia de un agente complejador.

Ejemplos de agentes complejadores que se pueden utilizar son ácido fosfórico, ácido fluorhídrico o las sales de éste (fluoruros) que sean capaces de formar complejo específicamente con los iones férricos. Particularmente el bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) ha resultado ser altamente apropiado, pero en principio cualquier agente complejador que cumpla la anterior descripción es apropiado para el fin del invento.

Cuando se utiliza el líquido limpiador de acuerdo con el presente invento se retienen también por completo las ventajas del procedimiento descrito en la solicitud de patente 309.110 en tramitación antes mencionada, a nombre del solicitante. Así, es también posible en el presente procedimiento utilizar velocidades de circulación relativamente altas del fluido limpiador tales como entre 0,5 y 3 metros/segundo, para limpiar equipos industriales que contienen combinaciones de metales nobles y menos nobles, y también para limpiar a temperaturas elevadas, sin que se produzca un ataque corrosivo hasta un grado inadmi-



ble bajo estas severas condiciones de limpieza. Lo anterior se logra ahora con una concentración en sal estannosa en el flúido limpiador que es considerablemente más baja que en ausencia de un agente complejador.

5 Con la ayuda del potencial redox, las cantidades de sal estannosa y agente complejador se pueden ajustar y mantener fácilmente a un nivel tal que el ataque corrosivo sobre el metal a limpiar sea despreciable. En la práctica, las cantidades deseadas de sal estannosa y de agente complejador son controladas por ésto con efectividad por medio de un simple control
10 electrométrico continuo del flúido limpiador. De esta manera - y si es necesario por adición de sal estannosa y/o agente complejador durante la operación - la composición del ácido limpiador es mantenida a un nivel tal que durante todo el pro-
15 ceso de limpieza existe la certidumbre de que no aparece ninguna corrosión o sustancialmente ninguna. Así, cuando se mide con un electrodo de platino frente a un electrodo saturado de calomelanos-KCl, el potencial redox en presencia de una cantidad corrosiva de iones férricos en ácido clorhídrico inhibido
20 de concentración de 10% asciende a 200-400 mV, dependiendo de la cantidad de iones férricos; en la presencia de una cantidad de iones estannosos junto con un agente complejador, suficiente para contrarrestar la corrosión, el potencial redox está por debajo de 280 mV y en la práctica es aconsejable operar a un
25 potencial redox por debajo de 170 mV.

EJEMPLO

Este ejemplo ilustra la utilización de un agente complejador específico para iones férricos como aditivo en el flúido limpiador, y el considerable ahorro en sal estannosa obtenido
30 con éste con mantenimiento total de la eficacia del método de



limpieza.

INFLUENCIA DEL FLUORURO SOBRE EL POTENCIAL REDOX DE ACIDO CLORHIDRICO INHIBIDO CON PROPORCIONES VARIABLES DE SULFATO FERROSO Y

CLORURO FERRICO

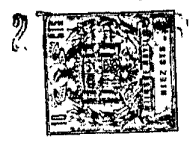
- 5 A. 1 litro de ClH al 7,5%
0,3% de inhibidor \times)
- B. 1 litro de ClH al 7,5%
0,3% de inhibidor \times)
30 g. de bifluoruro de amonio.

Otras adiciones según se indican.

- 10 Ambos ensayos discurren a 50°C; velocidad de circulación 0,2 m/seg.

\times) Un inhibidor comercialmente disponible a base de bases de amonio cuaternarios.

15 A. sin fluoruro		B. con fluoruro		
Tiempo, horas	Adición en g/l	Potencial redox	Adición en g/l	Potencial redox
	-	340	-	325
20	5 g ferroso	280	5 g ferroso	180
	0.22 g SnCl ₂ .2H ₂ O	40	0.22 g SnCl ₂ .2H ₂ O	28
	0.2 g férrico	310	0.2 g férrico	65
	-	344	-	142
	0.1 g férrico	334	0.1 g férrico	236
25	0.2 g férrico	338	0.2 g férrico	236
	0.2 g férrico	360	0.2 g férrico	268
	0.2 g férrico	364	0.2 g férrico	268
	0.2 g férrico	368	0.2 g férrico	280
	0.2 g férrico	370	0.2 g férrico	270
30				



Añadido en total:

5 g. de ferroso

1,3 g. de férrico

0,22 g. de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es decir, menos del 10% de la cantidad requerida en ausencia de fluoruro para mantener al fluido exento de iones férricos.

El baño sin fluoruro es corrosivo.

El baño con fluoruro es no corrosivo.

5

10

314214



EXPOSICION DE PLACAS DE ENSAYO DE ACERO SUAVE EN ACIDO CLORHI-
DRICO INHIBIDO CON IONES FERROSOS Y FERRICOS

Composición del fluido limpiador al comienzo del ensayo:

1,0 litros de ClH al 7,5%

5 Inhibidor *) 0,3%

bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), 10 g.

Cloruro estannoso ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), 1,0 g.

Temperatura 50°C; velocidad del fluido 0,2 m/seg.

*) Un inhibidor comercialmente disponible a base de bases

10 de amonio cuaternario.

Horas después del comienzo del ensayo	Adición de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ en g.	Potencial redox en mV	observaciones
0	-	-30	
15			1. Durante la totalidad de la exposición el potencial redox permaneció dentro del margen en el que no tenía lugar (en presencia del inhibidor) un ataque corrosivo.
Disolvió 10,4 g. de cascarilla de laminación presente sobre la chapa de acero dulce 1,15 min.	-	230	
20			2. El consumo total en $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ fué de 1,15 g. lo que es aproximadamente el 10% de la cantidad requerida en ausencia del agente complejador de ión férrico.
7 chapas de acero dulce colocadas en el baño 1.30 min	-	188	
2	0.11	50	
3	-	62	
4	-	96	
4.45 min	-	166	
5	0.02	96	
6	-	154	
7	0.02	120	
8	-	148	
25			
23	-	76	
24	-	90	

El ataque corrosivo medio de las placas de ensayo es de 0,24 mm. por año. Ninguna de las placas de ensayo mostró picadura.

30



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 309.110, solicitada el 8 de Febrero de 1965, por: "Un procedimiento para la limpieza de un equipo industrial", consistente total o parcialmente en metal, según las cuales se trata el equipo con un fluido limpiador que comprende una solución acuosa de un ácido orgánico o inorgánico inhibido, que, además, contiene una sal estannosa soluble en esta solución y un compuesto que forma complejos específicamente con los iones férricos.

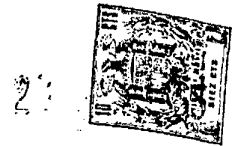
2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente formador de complejos es bifluoruro amónico.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque el fluido limpiador es hecho pasar a través del equipo a limpiar, a una velocidad de al menos 0,2 metros/segundo.

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque la velocidad de circulación de fluido limpiador está comprendida entre 0,5 y 3 metros/segundo.

5.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el fluido limpiador tiene una temperatura entre la temperatura ambiente y 70°C.

6.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque se controla la composición del líquido limpiador por medio de un control electrométrico



continuo.

7.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque se mantienen las concentraciones de la sal estannosa y del agente formador de complejos en el ácido limpiador a un nivel tal que el potencial redox del líquido limpiador, cuando es medido con un electrodo de platino frente a un electrodo de calomelanos-KCl saturado, está por debajo de 280 mV.

8.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 309.110", solicitada el 8 de Febrero de 1.965, por: "Un procedimiento para la limpieza de un equipo industrial".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

27 Jul 1965

P.A.

Alberto de Elzaburu
P. A. *[Handwritten signature]*

31551

A.F.A.

[Handwritten initials]