

357910

-6



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HALLIBURTON COMPANY

RESIDENCIA: DUNCAN, Oklahoma 73533 - EE.UU.

ENUNCIADO: "UN METODO DE ELIMINACION DE LAS  
INCRUSTACIONES QUE CONTIENEN CO-  
BRE Y OXIDO DE HIERRO DE UNA SUPER  
FICIE DE METAL FERREO".

Prioridad: Patente estadounidense 723.619 del 23-4-68.



RESUMEN DE LA MEMORIA

1 La redeposición y precipitación de cobre durante la  
separación de las incrustaciones de óxido de hierro que con-  
tienen cobre de las superficies de metales férreos, con una  
5 solución ácida, se evita poniendo en contacto la superficie  
del metal férreo con una solución acuosa ácida que contiene  
un compuesto que forma complejos con el cobre del grupo for-  
mado por monometiltiourea, monoetiltiourea y sus mezclas.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

10 En la limpieza industrial se encuentran frecuentemente  
incrustaciones de óxido de hierro que contienen cobre y óxi-  
do de cobre. Normalmente los métodos de eliminación de las  
incrustaciones requieren dos etapas, una etapa de separación  
del cobre y una etapa de separación del óxido de hierro. El  
15 óxido de hierro se separa con una solución acuosa de un áci-  
do como el clorhídrico. Incluso cuando se utiliza primero  
una etapa de separación del cobre, se encuentra normalmente  
presente cobre en la incrustación de óxido de hierro cuando  
se trata con ácido clorhídrico. Durante la disolución del  
20 óxido de hierro también se disuelve el cobre pero se deposi-  
ta de nuevo de la solución ácida y recubre la superficie de  
hierro que se está limpiando.

25 En la patente estadounidense 2.959.555 se describe un  
método de eliminación de las incrustaciones de óxido de hie-  
rro que contienen cobre, utilizando una solución ácida. De  
acuerdo con dicha patente, se evita la redeposición del co-  
bre tratando la incrustación de óxido de hierro que lo con-  
tiene con una solución ácida adecuada en la que se encuentra  
disuelto un derivado de urea seleccionado entre el grupo for-  
30 mado por tiourea, 1,3-dimetiltiourea, etilentiourea, 1,3-di-



1 etiltiourea y 1,3-di-isopropiltiourea. Aunque el uso de tiourea contribuye a impedir la redeposición de cobre, presenta una propiedad que constituye un grave inconveniente. En el uso práctico, la cantidad de tiourea con frecuencia es  
5 insuficiente para formar complejo con todo el cobre de la incrustación de la caldera. En ese caso se forma un precipitado que es una masa espesa y coagulada, descrita algunas veces como precipitado con aspecto de "requesón". La formación de este precipitado pesado es especialmente molesta cuando  
10 se están eliminando las incrustaciones del interior de una tubería, por ejemplo, porque deben utilizarse diversos medios para arrastrar o rascar mecánicamente este precipitado pesado y sacarlo de la tubería o de otra vasija en la que se forme.

15

RESUMEN DEL INVENTO

Por consiguiente, un objeto del presente invento es proporcionar un método para eliminar las incrustaciones de óxido de hierro que contienen cobre de las superficies de metales férreos.

20

Otro objeto de este invento es proporcionar una operación en una sola etapa en la que las incrustaciones de óxido de hierro conteniendo cobre pueden ser separadas de las superficies de metales férreos sin redeposición del cobre.

25

Otro objeto más del presente invento es proporcionar un método de separar las incrustaciones de óxido de hierro que contienen cobre de las superficies férreas, utilizando un material formador de complejo con el cobre que no forme un precipitado.

30

Otros objetos y ventajas se pondrán en evidencia en la siguiente descripción del invento.

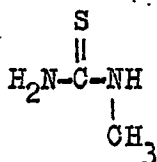


1 Los objetos de este invento se alcanzan tratando las  
superficies férreas con incrustaciones conteniendo cobre  
con una solución ácida que contiene un agente formador de  
complejo seleccionado entre el grupo formado por monometil  
5 tiourea, monoetilthiourea y sus mezclas.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

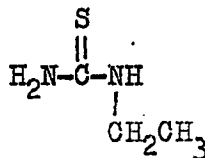
Los agentes formadores de complejo de este invento  
son la monometiltiourea de fórmula:

10



monoetilthiourea de fórmula:

15



y mezclas de ambas.

20

La solución ácida que contiene el agente formador  
de complejo puede ponerse en contacto con la superficie que  
se desea limpiar por cualquier medio adecuado, por ejemplo,  
mojadura, vertido, pulverización, etc. El invento es espe-  
cialmente adecuado para la limpieza del interior de las va-  
sijas de forma compleja en las que la formación de un preci-  
pitado puede presentar difíciles problemas de eliminación.  
Normalmente, la zona que se desea limpiar se pone en contac-  
25 to llenando la vasija con la solución ácida que contiene el  
agente formador de complejo de este invento. Se ha encon-  
trado que la eliminación del cobre puede mejorarse mucho  
por agitación mecánica o por otro medio adecuado de agita-  
ción durante la etapa de separación.

30

La disolución del cobre durante el tratamiento con áci



1 do puede ser el resultado de la oxidación del cobre por el  
hierro ferroso. A continuación se forma un complejo con los  
iones cuproso y/o cúprico resultantes para impedir la rede-  
5 posición que tendría lugar por reducción de los iones de co-  
bre y oxidación del hierro.

Debido a la acción corrosiva de la solución ácida eli-  
minadora de las incrustaciones con respecto a la superficie  
férrea, frecuentemente es necesario emplear un inhibidor de  
la corrosión en la etapa de tratamiento con ácido. Puede em-  
10 plearse cualquier inhibidor adecuado, incluidos los inhibi-  
dores de la corrosión nitrogenados.

El presente invento proporciona un método en una sola  
etapa para eliminar el hierro y el cobre en las incrustacio-  
nes encontradas en una superficie férrea. En algunas circuns-  
15 tancias, sin embargo, es conveniente tratar primero la super-  
ficie incrustada con una solución alcalina que contenga un  
agente oxidante. Este tratamiento alcalino inicial suele eli-  
minar una parte importante del cobre de la incrustación y  
garantizar así que el tratamiento con ácido posterior utili-  
20 zando el agente formador de complejo de este invento dará  
lugar a una eliminación prácticamente completa de todo el  
óxido de hierro y del cobre residual. Un método eficaz para  
separar el cobre es tratar la superficie cobreada con una so-  
lución caliente de amoníaco. La solución puede contener agen-  
25 tes oxidantes como bromato sódico, persulfato amónico, clora-  
to sódico, mezclas de estos compuestos, etc. El tratamiento  
es especialmente eficaz a temperaturas comprendidas entre  
unos 120 y 180°F (49 y 82°C).

Puede emplearse cualquier ácido capaz de disolver los  
30 óxidos de hierro y las incrustaciones que contienen cobre en



6 SEP 1968

1 una superficie de metal férreo. Los ácidos adecuados son el  
ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El  
ácido se utiliza normalmente como solución acuosa, encontrán  
5 dose las concentraciones adecuadas dentro del intervalo com  
prendido entre 3 % y 30 % aproximadamente. La concentración  
del agente formador de complejo de este invento puede va  
riar entre amplios límites. No obstante, se prefiere una re  
lación de unos 6 moles por mol de cobre, como mínimo, para  
una inhibición máxima de la precipitación. No obstante, tam  
10 bién son eficaces unas cantidades mucho menores. Así, se  
puede conseguir una eliminación eficaz del cobre si se en  
cuentran presentes alrededor de 2 moles de formador de com  
plejo por mol de cobre.

15 Para el tratamiento de la superficie férrea con la so  
lución ácida de este invento puede emplearse cualquier tem  
peratura conveniente. En general, se consigue una velocidad  
de eliminación mayor con las temperaturas más altas. Por lo  
tanto, la velocidad de eliminación de la incrustación puede  
ser aumentada empleando temperaturas elevadas, generalmente  
20 del orden de 120°F a 160°F (49°C a 71°C).

25 Los materiales formadores de complejo del presente  
invento proporcionan una prevención muy eficaz de la rede  
posición del cobre sin que aparezca el pesado precipitado  
inherente al uso de tiourea cuando la concentración de esta  
última no se controla cuidadosamente teniendo en cuenta la  
cantidad de cobre. Mientras que el precipitado formado quan  
do se emplea tiourea es pesado y, por lo tanto, difícil de  
arrastrar o rasar, prácticamente no se forma el precipita  
do utilizando los formadores de complejo del presente inven  
30 to y por lo tanto se evita el problema de retirar un preci



1 pitado de una zona difícilmente asequible.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar con más detalle el invento.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo ilustra la separación de cobre utilizando monoetilgliourea. Se cortan unas secciones de 4 pulgadas (101,6 mm) de longitud de una cañería, catálogo 40, de 2,5 pulgadas (63,5 mm) de diámetro interno, que después se limpian con chorro de arena para eliminar todos los depósitos de la superficie. Las muestras así cortadas y limpias se tapan por un extremo y se llenan con 230 ml de una solución de sulfato de cobre al 0,2 %. Se deja que el cobre se deposite sobre la superficie interna de la muestra hasta que se han depositado aproximadamente 100 mg. La cantidad exacta de cobre depositado sobre cada muestra se determina analizando la solución de cobreado antes y después de éste. Las muestras cobreadas se colocan después en un horno a 1100°F (593°C) y se tuestan en atmósfera de vapor de agua durante 30 minutos. Este tratamiento produce aproximadamente 1,5 a 2,0 g de magnetita en las paredes interiores de las muestras.

20 Se disuelven diversas cantidades de monoetilgliourea en 250 ml de HCl inhibido al 5 % y estas soluciones se vierten en las muestras preparadas por el procedimiento descrito. Las muestras conteniendo las soluciones formadoras de complejo se colocan durante 6 horas en un baño a 150°F (65,6°C). A continuación se determina por análisis químico la cantidad de cobre separado de cada muestra. Esta cantidad se compara con la cantidad original de cobre depositado sobre la muestra para determinar el porcentaje de eliminación de cobre. Los resultados se encuentran en la si-

25

30



1 siguiente Tabla I.

TABLA I

	Peso de cobre (mg)	Peso de formador de complejo, (g)	Relación molar formador de complejo/cobre	Peso de cobre eliminado (mg)	Porcentaje de cobre eliminado
5	129	0,63 METU	3:1	63	49 %
	129	0,84 METU	4:1	84	65 %
	129	1,04 METU	5:1	90	70 %
	132	1,29 METU	6:1	85	65 %
	137	1,79 METU	8:1	125	91 %
10	130	2,13 METU	10:1	147	100 % <sup>II</sup>

<sup>II</sup> La aparente eliminación de más cobre que el analizado originalmente como presente es debida a errores experimentales.

15

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la separación del cobre con monometiltiourea. Se siguen los procedimientos del Ejemplo 1 con los resultados indicados en la Tabla II.

TABLA II

	Peso de cobre (mg)	Peso de formador de complejo, (g)	Relación molar formador de complejo/cobre	Peso de cobre eliminado (mg)	Porcentaje de cobre eliminado
20	123	0,51 MMTU	3:1	20	16 %
	121	0,68 MMTU	4:1	29	24 %
	121	0,86 MMTU	5:1	50	41 %
25	122	1,03 MMTU	6:1	63	52 %
	123	1,37 MMTU	8:1	97	79 %
	121	1,71 MMTU	10:1	104	86 %

EJEMPLO 3

30 Este ejemplo ilustra la mejora obtenida, con respecto a la formación de precipitado, cuando se utilizan los for



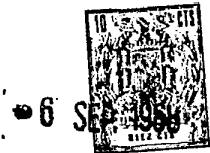
1 madores de complejos de este invento en lugar de tiourea. Se  
 pesan tres muestras de cloruro cuproso, de 1 g cada una, y  
 se disuelven en 14 ml de HCl concentrado. A continuación se  
 pesa tiourea, monometiltiourea y monoetiltiourea y se disuel  
 5 ve en 86 ml de agua. En cada caso se pesa una cantidad sufi  
 ciente de formador de complejo para representar una relación  
 molar de formador de complejo a cobre de 2:1. Las soluciones  
 se calientan a 150°F (65,6°C) y se añaden a las soluciones  
 de cloruro cuproso. En la siguiente Tabla III se indica la  
 10 naturaleza y el volumen de los precipitados.

TABLA III

<u>Formador de complejo</u>	<u>Relación molar</u>	<u>Naturaleza del precipitado</u>
Tiourea	2:1	Precipitado pesado, ma sa coagulada
15 Monometiltiourea	2:1	Sin precipitado
Monoetiltiourea	2:1	Sin precipitado

Los ejemplos anteriores son simplemente ilustrativos  
 de este invento y no deben ser considerados como limitativos  
 del alcance del mismo. Así, los agentes formadores de comple  
 20 jo pueden ser utilizados en cualquier proceso que implique  
 la eliminación de incrustaciones con soluciones ácidas cuan  
 do se encuentre presente cobre en la incrustación. Como pue  
 de verse en la descripción anterior, se puede emplear una  
 amplia gama de concentraciones y condiciones de tratamiento.  
 25 El invento, por lo tanto, es limitado solamente por el alcan  
 ce legal de las reivindicaciones del siguiente apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
 recaerá sobre las siguientes:



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un método de eliminación de las incrustaciones que contienen cobre y óxido de hierro de una superficie de metal férreo sin formación de un precipitado, cuyo método consiste en poner en contacto la superficie con una solución acuosa de un agente formador de complejo seleccionado entre el grupo formado por monometiltiourea, monoetiltiourea y mezclas de las mismas y un ácido capaz de disolver los óxidos de hierro y el cobre.

10

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que la solución se agita durante el contacto.

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que la temperatura está comprendida entre 120° y 160°F (49° y 71°C).

15

4. Un método según la Reivindicación 1, en el que el ácido está seleccionado entre el grupo formado por los ácidos clorhídrico, fosfórico y sulfúrico.

5. Un método según la Reivindicación 1, en el que la solución acuosa contiene también un inhibidor de la corrosión.

20

6. Un método según la Reivindicación 5, en el que el inhibidor es un inhibidor nitrogenado.

25

7. Un método según la Reivindicación 1, en el que la solución contiene como mínimo alrededor de 2 moles de agente formador de complejo por cada mol de cobre en la incrustación.

8. Un método según la Reivindicación 1, en el que la superficie que se va a tratar se encuentra en el interior de una vasija.

30

9. Un método según la Reivindicación 1, en el que el agente formador de complejo es monometiltiourea.

6 SEPT 1968



1            10. Un método según la Reivindicación 1, en el que el agente formador de complejo es monoetiltiourea.

5            11. Un método de eliminación de las incrustaciones que contienen cobre y óxido de hierro de una superficie de metal férreo sin formación de un precipitado pesado, cuyo método consiste en poner primero en contacto la superficie con una solución alcalina acuosa conteniendo un agente oxidante y después poner en contacto la superficie con una solución acuosa de agente formador de complejo seleccionado  
10            entre el grupo formado por monometiltiourea, monoetiltiourea y sus mezclas y un ácido capaz de disolver los óxidos de hierro y el cobre.

15            12. Un método según la Reivindicación 11, en el que el agente oxidante está seleccionado entre el grupo formado por bromatos, persulfatos, cloratos y sus mezclas.

20            13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN -- METODO DE ELIMINACION DE LAS INCRUSTACIONES QUE CONTIENEN -- COBRE Y OXIDO DE HIERRO DE UNA SUPERFICIE DE METAL FERREO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 setiembre 1.968  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

*Bme*

25

30