

401835



Int. Cl.: C23F

No. 401.835

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HALLIBURTON COMPANY

RESIDENCIA: 1015 Bois D'Arc Street, DUNCAN,

Oklahoma, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN METODO PARA ELIMINAR SIMULTANEAMEN-  
TE EL COBRE Y LAS INCRUSTACIONES DE HIE  
RRO DE LAS SUPERFICIES METALICAS.

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 138.410 del 29-4-71

401835

- 2 -



1                   Esta invención se refiere en general a composicio  
nes y métodos para eliminar las incrustaciones de óxido de  
hierro conteniendo cobre de una superficie metálica y se  
refiere más específicamente, aunque no a título limitativo,  
5                   a la separación del equipo industrial, como calderas, de las  
incrustaciones de óxido de hierro que contienen depósitos  
de cobre.

                  Las incrustaciones de óxido de hierro que contie-  
nen cobre y óxido de cobre se encuentran frecuentemente en  
10                   las limpiezas industriales. Recientemente se han descubierto  
formadores de complejos con el cobre para uso con soluciones  
ácidas que permiten la eliminación en una sola etapa del co-  
bre y del óxido de hierro de las superficies metálicas fé-  
rreas. Sin embargo, siempre que la relación de formador de  
15                   complejo con el cobre a cobre es baja, muchos de estos forma  
dores de complejos con el cobre forman un precipitado coagu  
lado adhesivo que finalmente puede dañar gravemente al equi  
po industrial que se desea limpiar. Algunos de los formado-  
res de complejos con el cobre previamente utilizados son efi  
20                   caces para pasar el cobre a solución, pero permiten que se  
redeposite sobre la superficie antes de terminar la opera-  
ción de limpieza. La red deposición del cobre de una solución  
limpiadora es generalmente indeseable en la limpieza indus-  
trial y puede producir irregularidades de transferencia de  
25                   calor, tales como "puntos calientes" en las calderas in-  
dustriales.

                  Los formadores de complejos con el cobre actualmen  
te utilizados requieren unas relaciones relativamente altas  
de formador de complejo a cobre con objeto de eliminar el co  
30                   bre en las incrustaciones de óxido de hierro sin formar un pre-



401835

1        cipitado indeseable. Se han buscado una composición y un  
      método que permitan el uso de cantidades menores de agente  
      separador del cobre por libra de cobre que haya de ser sepa  
5        rada, sin que se produzca redeposición y sin formación de  
      un precipitado indeseable. Se han utilizado formadores de  
      complejos con el cobre tales como tiourea, 1,3-dietiltio-  
      urea, etilentiourea, monometiltiourea y monoetiltiourea;  
      sin embargo, estos formadores de complejos tienen tendencia  
10        a formar precipitados adhesivos coagulados, indeseables,  
      cuando se utiliza una cantidad insuficiente del formador de  
      complejo con el cobre.

      Otros formadores de complejos con el cobre conoci  
      dos son la hexahidropirimidin-2-tiona, N-(2-hidroxietyl)etil-  
      lentiourea, dietanoltiourea y 4-metilimidazolidin-2-tiona.  
15        Aunque este último grupo de formadores de complejos con el  
      cobre evita los problemas de redeposición y de formación de  
      un precipitado indeseable, requieren el uso de relaciones re  
      lativamente altas de formador de complejo a cobre.

      Esta invención se refiere a una mezcla sinérgica  
20        de componentes que actúan juntos como secuestrador del cobre  
      para uso con soluciones ácidas acuosas, en la eliminación  
      de los depósitos de cobre y hierro de las superficies metáli-  
      cas, al mismo tiempo que evitan la redeposición del cobre y  
      la formación de un precipitado coagulado adhesivo y presen-  
25        tan una gran eficacia de separación del cobre a pequeñas re-  
      laciones de secuestrador a cobre, cuya mezcla comprende dos  
      o más componentes seleccionados entre el grupo formado por  
      tiourea, 1,3-dietiltiourea, etilentiourea, monometiltiourea,  
      monoetiltiourea, hexahidropirimidin-2-tiona, N-(2-hidroxietyl)  
30        etilentiourea, dietanoltiourea y 4-metilimidazolidin-2-tiona,



40 1835

1 encontrándose presente cada uno de estos componentes a una  
concentración no superior a alrededor del 90 % del peso del  
secuestrador total. Cuando en el secuestrador se encuentran  
5 más de dos componentes, dos de estos deben tener una concen-  
tración combinada de por lo menos alrededor del 10 % del  
peso total del secuestrador y este último debe encontrarse  
en una relación de cobre a secuestrador de 1:4 aproximada-  
mente, como mínimo. Dicho secuestrador se utiliza en solu-  
ción acuosa con un ácido o con un formador de ácido capaz  
10 de disolver el óxido de hierro de las superficies metálicas,  
donde dicho ácido o formador de ácido se encuentra a una con-  
centración de alrededor de 0,2 a 30 % del peso de dicha so-  
lución acuosa ácida. Pueden agregarse inhibidores de la co-  
rrosión a la solución ácida que contiene el secuestrador del  
15 cobre para retardar los efectos de la solución ácida contra  
la superficie metálica. También puede emplearse un oxidante  
para aumentar la eficiencia del proceso de eliminación del  
cobre.

20 La Figura 1 es una gráfica que muestra la eficien-  
cia comparativa en porcentaje de cobre eliminado de dos for-  
madores de complejos con el cobre conocidos y el secuestra-  
dor de cobre sinérgico preferido en esta invención, a re-  
laciones de agente eliminador del cobre a cobre de 10:1, 8:1  
y 6:1.

25 La Figura 2 muestra la eficiencia comparativa de los  
mismos agentes eliminadores del cobre mostrados en la Figura  
1, a unas relaciones de agente a cobre comprendidas entre  
5:1 y 25:1.

30 Se ha descubierto que puede utilizarse un secues-  
trador sinérgico del cobre que comprende por lo menos dos

401835

- 5 -



1 de los componentes antes citados, con una solución ácida  
acuosa, para separar las incrustaciones de óxido de hierro  
que contienen cobre de las superficies de metales férricos  
5 sin formación de un precipitado coagulado adhesivo a bajas  
relaciones de secuestrador a cobre y sin redeposición de co  
bre de la solución ácida acuosa sobre la superficie metálica  
férrica que ha de ser limpiada y con una mayor eficiencia de  
comportamiento en libras (kg) de cobre eliminado por libra  
(kg) de secuestrador usado, superior a la conseguida ante-  
10 riormente.

El sorprendente efecto de utilizar dicho sequestra  
dor de cobre en la solución ácida acuosa es que su efecto  
es sinérgico sobre la eficiencia de eliminación del cobre,  
expresada en libras (kg) de cobre eliminado por libra (kg)  
15 de secuestrador usado. Este secuestrador también proporci-  
ona las características de eliminar la redeposición del cobre  
durante la operación de separación del cobre y de eliminar  
la formación de un precipitado indeseable.

Los componentes de esta invención pueden ser seleo  
20 cionados entre el grupo formado por tiourea, 1,3-dietiltiourea,  
etilentiourea, monometiltiourea, monoetiltiourea, he-  
xahidropirimidin-2-tiona, N-(2-hidroxietil)etilentiourea,  
dietanoltiourea, 4-metilimidazolidin-2-tiona y mezclas de es-  
tos compuestos.

25 Cuando solamente se utilizan dos de estos componen-  
tes en el citado secuestrador de cobre, uno de ellos debe en  
contrarse a una concentración de alrededor del 10 % del peso  
de dicho secuestrador, como mínimo. Cuando se utilizan más  
de dos de estos componentes, dos de ellos deben encontrarse  
30 a una concentración combinada de por lo menos 10 % del peso



401835

1 de dicho secuestrador. Estos secuestradores del cobre a  
unas concentraciones de componentes inferiores a los valo-  
res mínimos indicados no presentan efectos sinérgicos so-  
bre los componentes individuales.

5 Ninguno de los componentes únicos requeridos en es-  
ta invención puede encontrarse a una concentración superior  
al 90 % aproximadamente del peso de dicho secuestrador. Las  
concentraciones de un componente único superiores a alrede-  
dor del 90 % del peso de dicho secuestrador no permiten con-  
10 centraciones suficientes de los restantes componentes para  
obtener el efecto sinérgico, es decir, por lo menos el  
10 % del peso de dicho secuestrador.

Es necesaria la presencia de por lo menos dos de  
estos componentes para obtener el efecto deseado. Se ha en-  
15 contrado que el efecto sinérgico también se obtiene cuan-  
do se encuentran presentes más de dos de estos componentes;  
sin embargo, los resultados considerablemente mejorados no  
son diferentes de los obtenidos cuando solamente se emplean  
dos de estos componentes.

20 Los componentes preferidos para uso en esta inven-  
ción son la hexahidropirimidin-2-tiona y la tiourea, cada  
uno de ellos a concentraciones comprendidas aproximadamente  
entre 20 % y 80 % del peso de dicho agente secuestrador. Las  
concentraciones más preferidas son 60 % de hexahidropirimidin-  
25 2-tiona y 40 % de tiourea, sobre el peso de dicho secuestra-  
dor.

La concentración del secuestrador preferido de esta  
invención puede ser expresada en el caso preferido como fun-  
ción del cobre que se desea eliminar, mediante la siguiente  
30 ecuación:

401835

- 7 -



1       Secuestrador sinérgico del cobre (% en peso) =  $0,2 + 5$   
(concentración de cobre, % en peso).

5       La fórmula que da la concentración preferida de  
tiourea o de hexahidropirimidin-2-tiona usadas solas, pue-  
de ser expresada como función del cobre que se desea elimi-  
nar, mediante la siguiente ecuación:

Concentración de un solo componente (% en peso) =  $0,25 + 7$   
(concentración de cobre, % en peso).

10       Una relación ponderal de secuestrador a cobre del  
orden de 4:1 o mayor puede eliminar el cobre de las incrus-  
taciones de hierro que contienen cobre sobre una superficie  
férica sin formar un precipitado indeseable. Las relaciones  
de dicho secuestrador inferiores a alrededor de 4 partes de  
15       secuestrador por cada parte de cobre pueden dar lugar a la  
formación de un precipitado floculento, fácilmente bombeable  
que no es coagulado ni adhesivo y que no se considera perju-  
dicial para la mayoría del equipo industrial que se desea  
limpiar. No existe ninguna cantidad máxima de dicho secues-  
20       trador que pueda ser utilizada para separar una cantidad da-  
da de cobre, salvo la cantidad máxima dictada por considera-  
ciones económicas.

25       Para evitar la turbidez de la solución de limpieza,  
la relación mínima de alrededor de 5 partes de dicho secues-  
trador por cada parte de cobre en el caso de la presente in-  
vención debe ser comparada con una concentración mínima de  
alrededor de 9 partes de agente formador de complejo por ca-  
da parte de cobre para la tiourea a concentraciones compara-  
bles. Una relación de formador de complejo a cobre, emplean-  
30       do tiourea, inferior a 9:1 aproximadamente puede dar lugar a



401835

1 un precipitado coagulado adhesivo que generalmente se con-  
sidera indeseable. En condiciones similares, la concentra-  
ción mínima de hexahidropirimidin-2-tiona que puede ser uti-  
lizada antes de la formación de un precipitado es alrededor  
5 de 8,5:1, aunque el precipitado formado empleando cantida-  
des insuficientes de hexahidropirimidin-2-tiona es un pre-  
cipitado flocculento y fácilmente bombeable que generalmente  
no se considera perjudicial.

Puede utilizarse cualquier solución ácida capaz de  
10 disolver las incrustaciones que contienen óxidos de hierro  
y cobre sobre una superficie metálica férrea. Las solucio-  
nes ácidas adecuadas son las de ácido clorhídrico, ácido  
fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido fosfó-  
rico y sus mezclas, aunque el ácido clorhídrico es el áci-  
15 do preferido para uso en la invención. Otros ácidos útiles  
son ácido cítrico, ácido acético, ácido glucónico, ácido  
fórmico hidroxiacético, otros ácidos orgánicos y mez-  
clas de los mismos. Se ha encontrado que por lo menos una  
realización de dicho secuestrador es operante con cada uno  
20 de los ácidos antes citados. El ácido es normalmente emplea-  
do en forma de solución acuosa, siendo las concentraciones  
adecuadas las comprendidas aproximadamente entre 0,2 % y  
30 %. Las concentraciones inferiores a alrededor de 0,2 % no  
suelen ser eficaces para disolver los óxidos de hierro que  
25 contienen cobre y las concentraciones superiores al 30 %  
aproximadamente con frecuencia producen una corrosión exce-  
siva de la superficie férrea que se desea limpiar.

Debido a que en algunos casos existe tendencia a la  
corrosividad de la solución ácida eliminadora de la incrus-  
30 tación respecto a la superficie férrea, frecuentemente es ne-



401835

1 cesario emplear un inhibidor de la corrosión como elemento  
opcional de la composición de esta invención. Puede utilizarse cualquier inhibidor de la corrosión comercial que sea adecuado para el ácido seleccionado.

5 Se ha encontrado que la presencia de un oxidante en la solución acuosa ácida aumenta considerablemente la velocidad a la cual el cobre se hace asequible al secuestrador. Se cree que el oxidante transforma el cobre metálico en cobre iónico (cuproso). El oxidante pueden ser los iones férricos que se producen naturalmente en las incrustaciones de hierro sobre la superficie férrea que se desea limpiar, el oxígeno en la solución ácida acuosa o cualquier otro oxidante capaz de transformar el cobre elemental en iones cuprosos.

15 En ensayos de laboratorio se ha encontrado que los componentes de esta invención no inter-reaccionan químicamente entre sí antes de eliminar el cobre. Sin embargo, cuando se utiliza el secuestrador, se forma un complejo mixto con el cobre que es diferente del producto de reacción formado cuando se utiliza solamente un componente. El complejo mixto formado con el cobre y el secuestrador tiene una estructura cristalina diferente de la del producto de reacción formado cuando solamente se emplea un componente.

25 La solución ácida que contiene dicho secuestrador puede ponerse en contacto con la superficie que ha de ser limpiada por cualquier medio adecuado; por ejemplo, remojo, vertido, pulverización, circulación, etc. La invención es especialmente adecuada para la limpieza del interior de las vasijas de formas complejas, donde la formación de un precipitado coagulado adhesivo puede plantear difíciles problemas

401835



1 de eliminación. Normalmente, la superficie que ha de ser  
limpiada se pone en contacto llenando la vasija con solución  
ácida que contiene el secuestrador sinérgico del cobre de  
esta invención. Se ha encontrado que la eliminación del co-  
5 bre puede ser favorecida especialmente por agitación o cual-  
quier otro medio adecuado de remover la mezcla durante la  
etapa de eliminación. También se ha descubierto que los gra-  
dos de corrosión del ácido clorhídrico normalmente inhibido  
sobre las superficies de metales férricos que han de ser lim-  
10 piadas es reducido cuando se utiliza la concentración pre-  
ferida de la composición de esta invención, en comparación  
con el grado de corrosión presentado por el ácido cuando se  
utiliza 100 % de hexahidropirimidin-2-tiona o 100 % de tio-  
urea.

15 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar con  
más detalle la invención.

EJEMPLO 1

20 Se disuelven 0,5 g de cada formador de complejo  
con el cobre indicado en la Tabla I y 80-90 ml de agua des-  
tilada. Cada una de las soluciones de formador de complejo  
con el cobre es valorada a 150°F (65,6°C) hasta un punto  
final en el que aparece turbidez, con una solución que con-  
tiene 0,15 g de cloruro cuproso por cada 25 ml de ácido  
25 clorhídrico concentrado de calidad reactivo. El punto final  
turbio se alcanza cuando deja de verse un sensor de tempera-  
tura térmistor en la solución valorada. Entonces se calcula  
la relación de agente formador de complejo a cobre en el  
punto final turbio.

30 Los datos resultantes, mostrados en la Tabla I si-  
guiente, indican que los secuestradores sinérgicos del co-

401835



1 bre operan consiguiendo la eliminación del cobre sin forma-  
 ción de un precipitado a unas relaciones de agente elimina-  
 dor del cobre a cobre inferiores a las observadas con los  
 formadores de complejos con el cobre, independientemente.

5

TABLA I

	<u>Agente eliminador del cobre</u>	<u>Peso,</u> <u>g</u>	<u>CuCl</u> <u>ml</u>	<u>Relación</u>
	1. Tiourea	0,5	14,2	9,1
	2. Monometiltiourea	0,5	16,6	7,82
10	3. Monoetiltiourea	0,5	20,8 <sup>xxx</sup>	6,2
	4. Hexahidropirimidin-2-tiona	0,5	15,1	8,6
	5. N-(2-hidroxietyl)-etilen- tiourea	0,5	9,1 <sup>xxx</sup>	14,2 <sup>xxxx</sup>
	6. Etilentiourea	0,5	13,0	9,99
15	7. 4-Metilimidazolidin-2-tiona	0,5	18,6	6,98
	8. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 4	0,5	27,2	4,77
	9. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 5	0,5	12,1	10,73
	10. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 6	0,5	22,2	5,85
	11. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 7	0,5	26,5	4,9
20	12. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 4	0,5	22,2	5,85
	13. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 5	0,5	14,0	9,27
	14. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 6	0,5	17,5	7,42
	15. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 7	0,5	21,9	5,9
	16. 50 % n <sup>o</sup> 3 + 50 % n <sup>o</sup> 4	0,5	24,4	5,32
25	17. 50 % n <sup>o</sup> 3 + 50 % n <sup>o</sup> 5	0,5	25,6	5,07
	18. 50 % n <sup>o</sup> 3 + 50 % n <sup>o</sup> 6	0,5	27,8	4,67
	19. 50 % n <sup>o</sup> 3 + 50 % n <sup>o</sup> 7	0,5	36,5	3,55
	20. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 2	0,5	27,7	4,9
	21. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 3	0,5	26,3	5,3
30	22. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 3	0,5	24,6	5,3

401835



1

TABLA I (continuación)

	Agente eliminador del cobre	Peso g	CuCl ml	Relación
	23. 50 % n <sup>o</sup> 5 + 50 % n <sup>o</sup> 6	0,5	16,1 <sup>xxx</sup>	8,1
5	24. 50 % n <sup>o</sup> 5 + 50 % n <sup>o</sup> 7	0,5	23,0 <sup>xxx</sup>	5,7
	25. 50 % n <sup>o</sup> 6 + 50 % n <sup>o</sup> 7	0,5	16,3	8,0
	26. 50 % n <sup>o</sup> 36 + 50 % n <sup>o</sup> 1	0,5	17,2	7,55
	27. 50 % n <sup>o</sup> 36 + 50 % n <sup>o</sup> 4	0,5	16,2	8,0
	28. 50 % n <sup>o</sup> 36 + 50 % n <sup>o</sup> 2	0,5	22,3	5,8
10	29. 50 % n <sup>o</sup> 36 + 50 % n <sup>o</sup> 3	0,5	34,3	3,78
	30. 50 % n <sup>o</sup> 36 + 50 % n <sup>o</sup> 6	0,5	20,4	6,37
	31. 50 % n <sup>o</sup> 36 + 50 % n <sup>o</sup> 7	0,5	35,1	3,7
	32. n <sup>o</sup> 3 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 4 <sup>1</sup>	0,5	27,8	4,67
	33. n <sup>o</sup> 6 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 4 <sup>1</sup>	0,5	20,2	6,4
15	34. n <sup>o</sup> 2 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 4 <sup>1</sup>	0,5	26,6	4,88
	35. n <sup>o</sup> 7 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 4 <sup>1</sup>	0,5	21,5	6,04
	36. 1,3-dietiltiourea	0,5	8,7	14,9
	37. Mezcla <sup>2</sup>	0,5	25,9	5,1
20	<del>xxx</del> Punto final lento, agregar 1 ml, esperar 15 segundos, observar la solución y si aparece una ligera turbidez, esperar. Si no aparece ligera turbidez, continuar valorando mediante la adición de 1 ml, esperando 30 segundos después de cada adición.			
	<del>xxxx</del> No precipita, solución ligeramente turbia, punto final difícil de determinar.			
25	1 0,165 g del primer producto químico + 0,135 g de tiourea + 0,2 g de hexahidropirimidin-2-tiona			
	2 Mezcla - Pesos iguales de hexahidropirimidin-2-tiona, tiourea, monometiltiourea, monoetiltiourea, etilentiourea, 4-metilimidazolidin-2-tiona, dietiltiourea y N-(2-hidroxi)etilentiourea.			
30	- -			



401835

1

EJEMPLO 2

Se pesan 0,5 g de cada componente descrito en la Tabla II dada a continuación y se disuelven en 80 o 90 ml de agua destilada, valorando con una solución que contiene 0,15 g de  $Cu_2Cl_2$  por cada 25 ml de HCl concentrado, a 150°F (65,6°C), con agitación constante. Se anota la relación de agente eliminador de cobre a cobre a la cual se observa una turbidez definida. La Tabla II y las Figuras 1 y 2 indican que la composición secuestradora preferida es 60 % de hexahidropirimidin-2-tiona y 40 % de tiourea, a una relación de secuestrador a cobre de 5,2:1.

5

10

Se obtienen resultados similares cuando se sigue el procedimiento de ensayo anterior empleando dietanoltiourea con monometiltiourea.

15

TABLA II

Composición de agente formador de complejo		Relación de agente eliminador del cobre:cobre
Tiourea, %	Hexahidropirimidin-2-tiona, %	
100	0	9,1
80	20	5,9
60	40	5,4
40	60	5,2
20	80	6,5
0	100	8,6

20

25

EJEMPLO 3

Se preparan agentes formadores de complejos con el cobre y secuestradores sinérgicos del cobre de acuerdo con la siguiente Tabla III. Cada agente eliminador de cobre es ensayado mezclándolo con HCl al 5,0 % que contiene un in-

30



1 hibidor de la corrosión del ácido y colocándolo en una bo-  
 quilla de acero dulce que ha sido cobreada. Se agrega magne-  
 5 tita en polvo a la solución ácida. La solución se mantiene  
 a 150°F (65,6°C) durante 5 horas, con suave agitación de la  
 solución ácida. La eficiencia de eliminación de cada solu-  
 ción eliminadora de cobre se observa a una relación de agen-  
 te eliminador del cobre a cobre de 10:1 y 6:1, para determi-  
 10 nar las eficiencias comparativas de los secuestradores si-  
 nergéticos del cobre y de los agentes formadores de comple-  
 jo separados.

Los resultados de los ensayos mostrados en la Ta-  
 15 bla III indican que dichos secuestradores son generalmente  
 más eficientes que los formadores de complejo separados, es-  
 pecialmente a valores bajos de la relación de agente elimi-  
 nador del cobre a cobre.

TABLA III

Datos sobre diversos agentes eliminadores de cobre en HCl  
al 5 % conteniendo 0,2 % de inhibidor de la corrosión del  
ácido a 150°F (65,5°C), durante 5 horas, 0,1 % de cobre so-  
 20 bre el manguito, con una relación 10:1 y 6:1 de agente eli-  
minador del cobre a cobre

Agente eliminador del cobre	% de eliminación	
	10:1	6:1
1. Hexahidropirimidin-2-tiona	100	79
2. Tiourea	100	79
25 3. Monoetiltiourea	97	93
4. Monometiltiourea	-	63
5. N-(2-hidroxietil)etilentiourea	12	6
6. Etilentiourea	65	39
30 7. 4-Metilimidazolidin-2-tiona	82	43

401835

- 15 -



TABLA III (continuación)

1	<u>Agente eliminador del cobre</u>	<u>% de eliminación</u>	
		10:1	6:1
	8. 1,3-Dimetiltiourea	12	4
	9. 1,3-Dietiltiourea	31	35
5	10. 60 % n <sup>o</sup> 1 + 40 % n <sup>o</sup> 2	100	92
	11. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 3	99	103
	12. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 4	100	91
	13. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 5	84	55
	14. 50 % n <sup>o</sup> 1 + 50 % n <sup>o</sup> 6	89	70
10	15. 50 % n <sup>o</sup> 9 + 50 % n <sup>o</sup> 1	93	92
	16. n <sup>o</sup> 2 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 3 <sup>1</sup>	99	90
	17. n <sup>o</sup> 2 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 6 <sup>1</sup>	96	77
	18. n <sup>o</sup> 2 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 4 <sup>1</sup>	94	89
	19. n <sup>o</sup> 2 + n <sup>o</sup> 1 + n <sup>o</sup> 7 <sup>1</sup>	97	85
15	20. Mezcla (la misma que en la Tabla I) a 7:1	86	
	21. 50 % n <sup>o</sup> 6 + 50 % n <sup>o</sup> 2	99	92
	22. 50 % n <sup>o</sup> 7 + 50 % n <sup>o</sup> 2	100	80
	23. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 4	100	81
	24. 50 % n <sup>o</sup> 2 + 50 % n <sup>o</sup> 5	86	48
20	25. 50 % n <sup>o</sup> 9 + 50 % n <sup>o</sup> 2	86	81
	26. 50 % n <sup>o</sup> 6 + 50 % n <sup>o</sup> 4	100	30
	27. 50 % n <sup>o</sup> 7 + 50 % n <sup>o</sup> 4	98	89
	28. 50 % n <sup>o</sup> 5 + 50 % n <sup>o</sup> 4	-	62
	29. 50 % n <sup>o</sup> 3 + 50 % n <sup>o</sup> 4	92	81
25	30. 50 % n <sup>o</sup> 9 + 50 % n <sup>o</sup> 4	80	82
	31. 50 % n <sup>o</sup> 6 + 50 % n <sup>o</sup> 3	100	87
	32. 50 % n <sup>o</sup> 7 + 50 % n <sup>o</sup> 3	98	90
	33. 50 % n <sup>o</sup> 5 + 50 % n <sup>o</sup> 3	75	59
	34. 50 % n <sup>o</sup> 9 + 50 % n <sup>o</sup> 3	74	58
30	35. n <sup>o</sup> 5 + n <sup>o</sup> 7 + n <sup>o</sup> 6 <sup>1</sup>	62	53
	36. 50 % n <sup>o</sup> 6 + 50 % n <sup>o</sup> 7	88	25

401835

-16-



1

TABLA III (continuación)

	% de eliminación	
	10:1	6:1
<u>Agente eliminador del cobre</u>		
37. 50 % n <sup>o</sup> 9 + 50 % n <sup>o</sup> 6	77	62
5 38. 50 % n <sup>o</sup> 5 + 50 % n <sup>o</sup> 7	89	93
39. 50 % n <sup>o</sup> 9 + 50 % n <sup>o</sup> 7	98	57

1

0,165 g del primer producto químico + 0,135 g de tiourea + 0,2 g de hexahidropirimidin-2-tiona.

EJEMPLO 4

10

Para examinar si el secuestrador sinérgico de cobre forma con el cobre un complejo diferente que los componentes separados, se realizaron estudios de difracción de rayos X de los cristales formados por evaporación de las soluciones de los complejos de cobre. Los cristales se preparan a partir del complejo de cobre con 60 % de hexahidropirimidin-2-tiona/40 % de tiourea, cobre con hexahidropirimidin-2-tiona y cobre con tiourea.

15

20

Las Tablas IVa, IVb y IVc, dadas a continuación, contienen el análisis químico, las relaciones atómicas y las relaciones molares deducidas a partir del estudio de difracción de rayos X antes descrito. Los resultados de los ensayos indican claramente que el complejo formado por el cobre con dicho secuestrador es diferente de los complejos formados por el cobre con los componentes separados.

25

30



1

TABLA IVa

Relación de agente eliminador de cobre a cobre	Análisis de los cristales						
	Formador de complejo	Porcentaje en peso					
		Cu	S	N	C	H	
5	10:1	Mezcla 60:40	16,1	24,8	23,4	18,9	4,1
	10:1	Tiourea	13,9	25,4	-	-	-
	10:1	Hexahidropirimidin-2-tiona	16,7	18,2	-	-	-
	6:1	Mezcla 60:40	15,6	23,4	22,7	22,5	4,9
10	6:1	Tiourea	17,3	27,5	-	-	-
	6:1	Hexahidropirimidin-2-tiona	18,6	17,2	-	-	-

TABLA IVb

Relación de agente eliminador de cobre a cobre	Relaciones atómicas calculadas en los cristales						
	Formador de complejo	Relación atómica del elemento en el compuesto					
		Cu	S	N	C	H	
15	10:1	Mezcla 60:40	1	3,1	6,6	6,2	16
	10:1	Tiourea	1	3,6	-	-	-
	10:1	Hexahidropirimidin-2-tiona	1	2,2	-	-	-
20	6:1	Mezcla 60:40	1	3,0	6,6	7,6	20
	6:1	Tiourea	1	3,2	-	-	-
	6:1	Hexahidropirimidin-2-tiona	1	1,8	-	-	-

25

30



TABLA IVc

Relación de agente eliminador de cobre a cobre	Relaciones moleculares calculadas en las soluciones de cristalización originales			
	Moles de formador de complejo		Moles de cobre	
	Formador de complejo	Tiourea	Hexahidropirimidin-2-tiona	Total
10:1	Mezcla 60:40	3,35	3,29	6,63
10:1	Tiourea	8,36	-	8,36
10:1	Hexahidropirimidin-2-tiona	-	5,48	5,48
6:1	Mezcla 60:40	2,01	1,97	3,98
6:1	Tiourea	5,02	-	5,02
6:1	Hexahidropirimidin-2-tiona	-	3,29	3,29

EJEMPLO 5

Se realizaron ensayos para determinar la eficacia de los secuestradores sinérgicos del cobre en soluciones ácidas distintas del ácido clorhídrico. Los componentes separados y los secuestradores citados en la Tabla V se utilizan para eliminar el cobre en las soluciones ácidas mencionadas en dicha tabla. Los resultados de la prueba indican que dicho secuestrador elimina el cobre en los ácidos ensayados mientras que los componentes individuales ensayados generalmente no eliminan el cobre con tanta eficiencia.



TABLA V

Datos sobre la eficiencia de hexahidropirimidin-2-tiona:tio-  
 urea 60:40, dietiltiourea y tiourea en diversos ácidos, du-  
 rante 5 horas, sobre manguitos de acero cobreado y diversas  
 relaciones de agente eliminador de cobre a cobre, al 0,05 %  
 de cobre

Disolvente	Relación for- mador de com- plejo: cobre	Temp. OF (°C)	% de eliminación del cobre		
			Hexahidropirimi- din-2-tiona:tio- urea 60:40	Tiourea	Dietil- tiourea
A	10:1	175 (79)	42	-	7,3
B	10:1	175 (79)	69	-	6,8
C	10:1	175 (79)	43	-	20
D	10:1	175 (79)	6,9	-	4,4
E	10:1	175 (79)	77	-	19
F	8:1	140 (60)	70	-	64
	10:1	140 (60)	82	-	60
G	10:1	175 (79)	46	-	8
H	10:1	175 (79)	48	-	10
I	10:1	175 (79)	50	-	8
J	10:1	175 (79)	47	-	6
K	10:1	150 (65)	89	60	-
L	10:1	150 (65)	94	50	-
M	10:1	150 (65)	90	57	-
N	10:1	150 (65)	54	42	-



1

## TABLA V (continuación)

- A -  $\text{NaHSO}_4$  al 4,75 %
- B -  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  al 4,75 %
- C - Acido cítrico al 4,75 %
- 5 D - pH 3,5, ácido cítrico al 4,75 %
- E - Acido sulfámico al 4,75 %
- F - Mezcla al 4,75 % de una mezcla de 89 partes de ácido sulfámico + 6 partes de ácido cítrico
- G -  $\text{NaHSO}_4$  al 3,56 % + ácido cítrico al 1,19 %
- H -  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  al 3,56 % + ácido cítrico al 1,19 %
- 10 I -  $\text{NaHSO}_4$  al 4,7 % + ácido cítrico al 0,05 %
- J -  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  al 4,7 % + ácido cítrico al 0,05 %
- K -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 5 %
- L - Acido sulfámico al 5 %
- M -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 10 %
- 15 N - HF al 3 %

EJEMPLO 6

Se mezclan unas soluciones que contienen 5 % de ácido clorhídrico inhibido y 0,52 % de cloruro cuproso más

20 1,33 % de magnetita con varias concentraciones de tiourea y hexahidropirimidin-2-tiona y con el secuestrador preferido de esta invención, a diversas relaciones de componentes. A cada solución se agrega un trozo de acero y las soluciones se mantienen a 150°F (65,6°C) durante 6 horas, en un baño a

25 temperatura constante. Al final del periodo de ensayo, las soluciones y los trozos de acero se inspeccionan visualmente para determinar la presencia de un depósito de cobre sobre el trozo de acero y de un precipitado en la solución. La Tabla VI dada a continuación indica que con la realización preferida de esta invención se consigue la ausencia de depósito

30 de cobre y de precipitado coagulado adhesivo indeseable a

401835

- 21 -



1 unas relaciones de secuestrador a cobre de 4:1 aproximada-  
mente y mayores. Se obtienen resultados similares cuando  
se sigue el procedimiento anterior de ensayo empleando di-  
etanoltiourea con monometiltiourea.

5

TABLA VI

	Conc. del agente aliminador del cobre, % en peso	Relación		Estado del trozo de acero	Estado de la solu- ción
		Tiourea	Hexahidropi- rimidin-2- tiona		
	0,53	100	-	N	M
10	0,60	100	-	N	M
	0,67	100	-	DL	M
	0,73	100	-	DL	M
	0,87	100	-	DL	M
	0,93	100	-	DL	M
15	1,86	100	-	DL	M
	2,00	100	-	DL	M
	2,06	100	-	DL	M
	2,20	100	-	DL	S
20	0,53	80	20	DL	CMG
	0,60	80	20	DL	CG
	0,67	80	20	DL	CG
	0,73	80	20	DL	CG
	0,87	80	20	DL	M
	0,93	80	20	DML	M
25	1,86	80	20	DML	S
	2,00	80	20	N	S
	2,06	80	20	N	S
	2,20	80	20	N	S
30	0,53	60	40	DM	G

401835

- 22 -



1

TABLA VI (continuación)

	Conc. del agente eliminador del cobre, % en peso	Relación		Estado del trozo de acero	Estado de la solu- ción
		Tiourea	Hexahidropi- rimidin-2- tiona		
5	0,60	60	40	DL	CG
	0,67	60	40	DL	M
	0,73	60	40	DL	M
	0,87	60	40	DL	H
	0,93	60	40	N	CG
10	1,86	60	40	N	S
	2,00	60	40	N	S
	2,06	60	40	N	S
	2,20	60	40	N	S
15	0,53	40	60	DM	CMG
	0,60	40	60	DM	CMG
	0,67	40	60	DL	CMG
	0,73	40	60	DL	CG
	0,87	40	60	DL	CG
20	0,93	40	60	DL	CG
	1,86	40	60	N	S
	2,00	40	60	N	S
	2,06	40	60	N	S
	2,20	40	60	N	S
25	0,53	30	70	DM	G
	0,60	30	70	DL	CMG
	0,67	30	70	DL	CMG
	0,73	30	70	DL	CMG
	0,87	30	70	DML	GMG
30	0,93	30	70	DML	G

401835

-23-



1

TABLA VI (continuación)

	Conc. del agente eliminador del cobre, % en peso	Relación			
		Tiourea	Hexahidropirimidin-2-tiona	Estado del trozo de acero	Estado de la solución
5	1,86	30	70	N	S
	2,00	30	70	N	S
	2,06	30	70	N	S
	2,20	30	70	N	S
10	0,53	20	80	DM	G
	0,60	20	80	DM	CMG
	0,67	20	80	DL	CG
	0,73	20	80	DML	CG
	0,87	20	80	N	CG
15	0,93	20	80	N	S
	1,86	20	80	N	S
	2,00	20	80	N	S
	2,06	20	80	N	S
	2,20	20	80	N	S
20	0,53	-	100	DM	M
	0,60	-	100	DM	M
	0,67	-	100	DM	M
	0,73	-	100	DL	CG
	0,87	-	100	DL	CG
25	0,93	-	100	N	PC
	1,86	-	100	N	PC
	2,00	-	100	N	PC
	2,06	-	100	N	PC
	2,20	-	100	N	PC
30					



TABLA VI (continuación)

Explicación de los símbolos

N = No se deposita cobre sobre el trozo de acero

DM = Depósito moderado de cobre

DL = Depósito ligero de cobre

DML = Depósito muy ligero de cobre

G = Solución gelificada

CMG = Cantidad muy grande de precipitado (mayor del 80 % del volumen de la solución)

CG = 60-80 % del volumen de la solución como precipitado

M = 25-50 % del volumen de la solución como precipitado

S = Solución turbia

PC = Pequeña cantidad (inferior al 5 %) de precipitado en el fondo de la vasija.

EJEMPLO 7

Se realiza un ensayo para determinar el efecto de un oxidante sobre la acción de los agentes eliminadores del cobre. Se preparan soluciones de ácido clorhídrico al 5 % y se calientan a 150°F (65,6°C). Un tercio de las soluciones se saturan con nitrógeno, un tercio se satura con oxígeno y un tercio se deja sin tratar. Unas muestras de lámina de cobre, acero dulce y agente eliminador de cobre se introducen en las muestras de ácido clorhídrico, como se indica en la Tabla VII. Se observa la cantidad de cobre disuelta y se registra en mg/100 ml en la Tabla VII. Los resultados del ensayo indican que un oxidante aumenta considerablemente la eficiencia del agente eliminador del cobre.

Se obtienen resultados similares cuando se ensayan los secuestradores y otros componentes individuales.

1

.

5

10

15

20

25

30



TABLA VII

Solubilidad del cobre en HCl al 5 % a 150°F (65,6°C), durante 6 horas, bajo diversas atmósferas de ensayo en frascos

Condiciones del ensayo	de vidrio		
	Solución de tratamiento		
	Nitrógeno	Oxígeno	Estática <sup>1</sup>
	mg de Cu disuelto/100 ml HCl		
Lámina de cobre	0,0	430	21
	0,0	230	22
Lámina de cobre + acero dulce	0,0	1,4	0,5
	0,0	0,4	0,1
Lámina de cobre + hexahidropirimidin-2-tiona	16	160	19
	17	130	20
Lámina de cobre + hexahidropirimidin-2-tiona + acero dulce	80	140	77
	80	120	76

Nota 1 - Estática = no se agrega gas ni se agita.

Los ejemplos anteriores son simplemente ilustrativos de la invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma. Así, el secuestrador sinérgico de cobre puede ser utilizado en cualquier procedimiento que implique la eliminación de incrustaciones con soluciones ácidas, cuando la incrustación contiene cobre. Como puede observarse en la descripción anterior, se puede emplear una amplia variedad de concentraciones y condiciones de tratamiento. Por lo tanto, esta invención está limitada solamente por el alcance legal de las reivindicaciones del siguiente apéndice.

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

401835<sup>26-</sup>



REIVINDICACIONES

1           1 . Un método para eliminar simultáneamente el  
cobre y las incrustaciones de hierro de las superficies me-  
tálicas, evitando al mismo tiempo la redeposición de cobre  
y la formación de un precipitado coagulado adhesivo, cuyo  
5 método consiste en:

poner en contacto la superficie metálica que se  
desea limpiar con una solución acuosa ácida que contiene:

- 10 (a) un ácido acuoso seleccionado entre el grupo formado por  
ácidos orgánicos e inorgánicos, encontrándose dichos áci-  
dos en la solución acuosa ácida a una concentración com-  
prendida aproximadamente entre 0,2 % y 30 % en peso y  
15 (b) por lo menos dos componentes seleccionados entre el gru-  
po formado por tiourea, 1,3-dietiltiourea, etilentiourea,  
monometiltiourea, monoetiltiourea, hexahidropirimidin-2-  
tiona, N-(2-hidroxietil)etilentiourea, dietanoltiourea  
y 4-metilimidazolidin-2-tiona, encontrándose presente ca-  
da uno de estos componentes seleccionados a una concen-  
tración no superior al 90 % en peso aproximadamente y te-  
niendo dos de estos componentes seleccionados una concen-  
20 tración combinada de alrededor del 10 % en peso como mí-  
nimo, presentando dichos componentes seleccionados una  
relación ponderal combinada respecto al cobre que se desea elimi-  
nar de 4:1 aproximadamente, como mínimo.

25 2 . El método de la Reivindicación 1 , en el que  
el ácido está seleccionado entre el grupo formado por ácido  
clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sul-  
fámico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido acético, ácido  
glucónico, ácido fórmico hidroxiacético , y mezclas de  
los mismos.

30 3.. El método de la Reivindicación 1 , en el que



1 los componentes seleccionados son hexahidropirimidin-2-tio-  
na y tiourea.

4. El método de la Reivindicación 3, en el que la  
relación de hexahidropirimidin-2-tiona a tiourea es alrede-  
5 dor de 60:40.

5. El método de la Reivindicación 1, caracteriza-  
do además por la adición de un inhibidor de la corrosión -  
causada por el ácido.

6. El método de la Reivindicación 1, caracteriza-  
do además por la presencia de un oxidante.  
10

7. Se reivindica por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO PARA ELIMINAR SIMULTANEAMENTE EL COBRE Y LAS IN-  
CRUSTACIONES DE HIERRO DE LAS SUPERFICIES METALICAS.

15 Todo tal y como queda descrito y reivindicado en  
la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete -  
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 17, de abril de 1972.

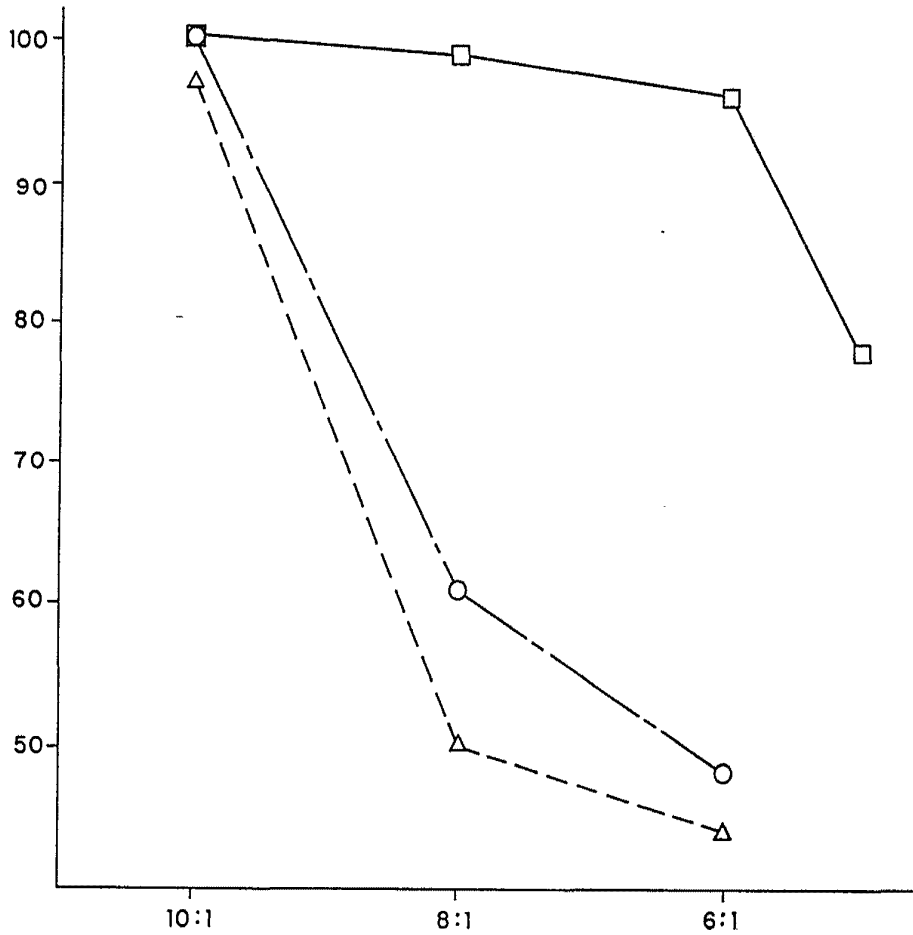
BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

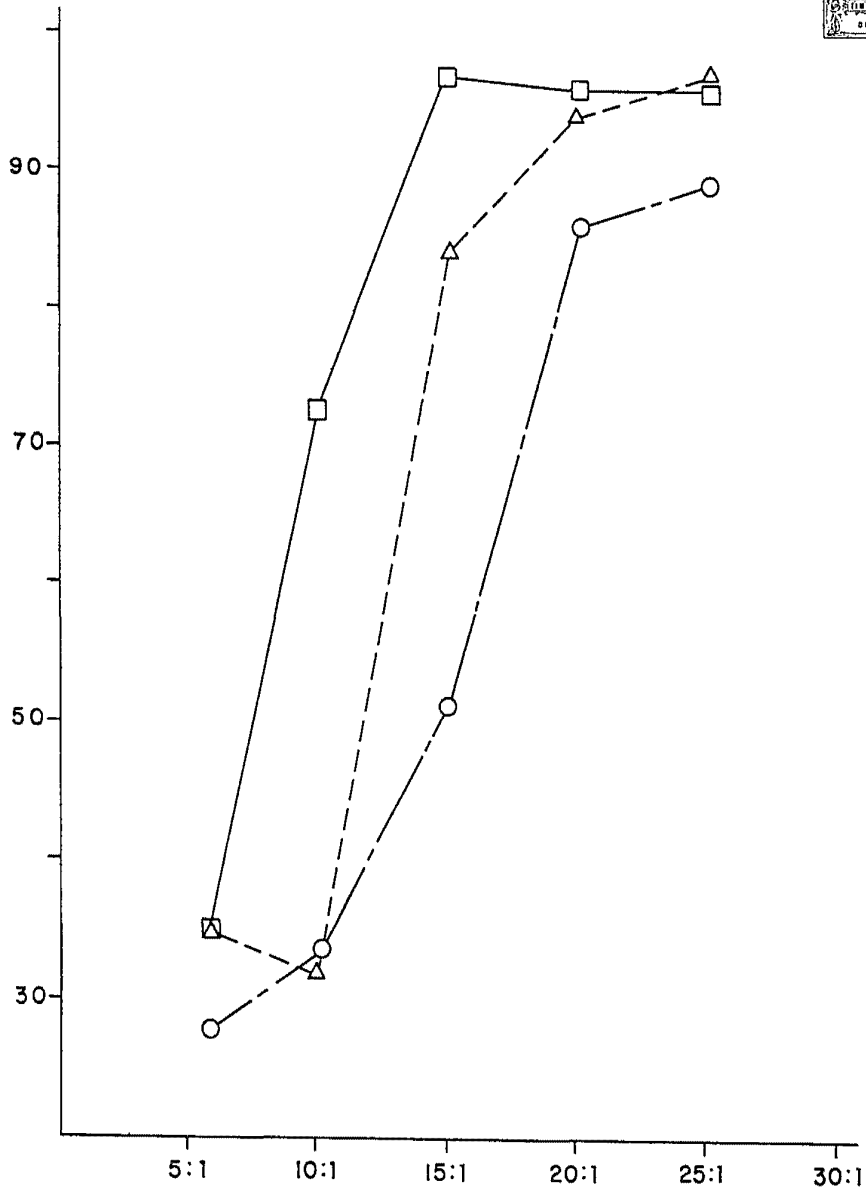
25

30



**FIG. 1.**

ESCRITA VARIABLE  
MADRID, 17 DE Abril DE 1972  
BERNARDO UNGRÍA  
P. E.



**FIG. 2.**

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 17 de Abril DE 1972  
BERNARDO UNGRÍA  
P. E.