



419302

419302

Int. Cl. <sup>2</sup> : C23G, C07F
B01F

· M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE MONSANTO CHEMICALS LIMITED, DE NACIONALIDAD INGLESA, RESIDENTE EN LONDRES SW1H ONQ (Inglaterra) 10-18 Victoria Street.

S   o   b   r   e

METODO DE OBTENCION DE UNA SOLUCION PARA LA LIMPIEZA DE TUBERIAS DE CALDERAS DE GRAN CAPACIDAD.



Este invento se refiere a las fórmulas de desincrustación y a un método para la limpieza de las tuberías de las calderas de gran capacidad.

5.- La deposición de las escamas de incrustación procedentes de soluciones acuosas en las superficies de termotransferencia, constituye un serio problema industrial.

10.- La incrustación depositada, procedente del agua ordinaria de alimentación de la caldera, está compuesta en su mayor parte de carbonatos cálcico y magnésico, dependiendo la intensidad de la deposición del grado de dureza del agua. Tal incrustación, tiene un efecto tan adverso, en las proporciones de termotransferencia y en la eficiencia de la caldera, que para aquellas de gran capacidad resulta económico, un pretratado del agua de alimentación de la caldera para suprimir los ingredientes de este tipo, formadores de incrustaciones.

15.- Se ha descubierto que, incluso con este agua "suavizada" las tuberías de la caldera, llegan a recubrirse de incrustación. Sin embargo, este recubrimiento, está compuesto en gran manera, por óxidos de hierro y cobre junto con indicios de óxidos de otros metales. Estos últimos, tienen su origen en la lenta interacción del agua, con los metales que constituyen la estructura de la caldera. Después de un período de tiempo, el recubrimiento alcanza un espesor - típicamente alrededor de 10 micras - en cuyo momento se produce una apreciable reducción de la eficiencia de la caldera, que necesita pararse y ser sometida a limpieza.

20.- Hasta el presente se han propuesto varios métodos de limpieza. Uno de tales métodos, implica la utilización de ácido hidroc্লórico inhibido, pero éste es un material de manejo arriesgado. Además, es preciso seguir la inhibición del ácido mediante

30.-



un enjuagado a conciencia y, corrientemente, se considera deseable, incluir un tratamiento con una solución alcalina.

5.- Otro método, comprende el empleo de una solución de un ácido policarboxílico, tal como ácido cítrico inhibido y -  
adicionado de amoníaco, hasta alcanzar un pH de 3,5 para disolver los óxidos de hierro. El pH, se eleva posteriormente hasta 9-10, mediante la adición de amoníaco, seguida de la adición de nitrito sódico y ventilación para disolver los óxidos de cobre. Por último, el sistema se vacía y se limpia con descarga de agua, después de un tiempo total de tratamiento de hasta 24 horas.

15.- Un método para suprimir los depósitos de óxidos de hierro/cobre en las tuberías de las calderas de gran capacidad por medio de un tratamiento en una sola etapa y que evitara el empleo de ácidos fuertemente corrosivos, representaría, por tanto, una mejora de los métodos disponibles hasta hoy en día. Tal método lo proporciona el presente invento.

20.- El método del invento, comprende el poner en contacto las tuberías de la caldera revestidas de incrustación con una solución acuosa neutra o alcalina de un fosfonato alifático y una sal inorgánica de amoníaco.

25.- El invento proporciona además una solución acuosa neutra o alcalina de un fosfonato alifático y una sal inorgánica de amoníaco.

30.- Preferiblemente, la concentración del fosfonato alifático en la solución del invento y en la solución utilizada en el método del invento, es por lo menos de 10 gramos por litro.

Los fosfonatos alifáticos adecuados para ser empleados en el presente invento, incluyen las sales de ácidos fosfó



nicos alifáticos y sales de esteros parciales de ácidos fosfónicos alifáticos, por ejemplo, esteros parciales con alcoholes alifáticos, que tengan de 1 a 4 átomos de carbono por molécula. En todos los casos, la sal es una derivada por la neutralización sustancialmente completa de los grupos ácidos del ácido correspondiente ó ester parcial, pero ésto no es esencial, siempre que la solución de la sal, tenga un pH de por lo menos 7. Las sales son preferentemente de un metal alcalino, sales amoniacales, ó amínicas, por ejemplo, sodio, potasio, dimetilamonio ó dietanolamonio. Los fosfonatos alifáticos de determinados otros metales, por ejemplo, los metales terrosos alcalinos y el zinc, son, no obstante, solubles en agua y pueden por lo tanto ser utilizados en el presente invento.

El fosfonato alifático, es preferentemente uno que contenga dos ó más, por ejemplo 2, 3 ó 4, grupos fosfonato por molécula, teniendo cada uno de ellos el átomo de fósforo del grupo fosfonato, unido a un átomo de carbono alifático.

Una clase de fosfonatos alifáticos adecuada para su empleo en el presente invento, son las sales ó sales de esteros parciales, de ácidos fosfónicos alifáticos que sean derivados del amoniaco, mono ó diaminas alifáticas, que tengan por lo menos un grupo de la fórmula:



unido a un átomo de nitrógeno, en donde Y y Y<sup>1</sup> en la fórmula representan cada uno un grupo hidrógeno o grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, y R y R<sup>1</sup>, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo esterificador o un catión de hidrodisolución, siempre que en la molécula, como conjunto, un nú-



- moro suficiente de grupos R y R<sup>1</sup> representen cationes de hidrógeno en solución, que el compuesto sea soluble en agua y su solución tenga un pH, por lo menos de 7. Ejemplos de tales fosfonatos, son los amino tri(metilenofosfonatos), etilendiamina-N, N, N', N' -tetra(metilenofosfonatos) y exametilenodiamina-N, N, N', N' -tetra(metilenofosfonatos). Los fosfonatos alifáticos afines, son aquellos derivados, por la sustitución-N de grupos de la fórmula anterior, partiendo de las poliaminas, tal como la pentamina de tetrametileno.
- 5.-
- 10.- Una segunda clase de fosfonatos alifáticos, adecuada para ser utilizada en el presente invento, son los bifosfonatos de alquilodieno y los de hidroxio o amino-sustituido alquilodieno, por ejemplo, 1-hidroxietildieno, 1 bifosfonatos. El grupo alquilodieno en tales compuestos, puede, por ejemplo, contener hasta 6 átomos de carbono.
- 15.- Más ejemplo de fosfonatos alifáticos, son los bifosfonatos de alquilodieno, tales como el etileno-1, 1-bifosfonato y alquileno- $\omega$ -di y tetrafosfonatos y derivados hidroxio-amino-sustituidos de aquellos, por ejemplo, bifosfonatos de tetrametileno y 1,6-diaminooxano-1, 1, 6, 6, tetrafosfonatos.
- 20.- Los fosfonatos alifáticos, para ser utilizados en el invento, son, preferentemente, los derivados del amoníaco y las diaminas alifáticas a que se ha hecho referencia anteriormente, y los bifosfonatos 1-hidroxiletildieno-1,1-.
- 25.- Puede utilizarse la mezcla de más de un tipo de fosfonato alifático.
- 30.- Las sales inorgánicas de amoníaco, que pueden ser utilizadas en el presente invento, incluyen los haluros de amoníaco, por ejemplo, cloruro amónico y bromuro amónico, carbonato amónico, sulfato amónico, persulfato amónico, sulfamato amó



nico, nitrito amónico, nitrato amónico y diversos fosfatos amoniacales, por ejemplo, metafosfatos, ortofosfatos y pirofosfatos. De éstos, el preferido es el nitrato amónico. Puede utilizarse la mezcla de diferentes sales amoniacales.

5.- La proporción de sal amónica a fosfonato alifático, en una solución del invento, generalmente no debe exceder de una parte, por peso por parte de fosfonato alifático, y, preferiblemente, la relación de peso no deberá exceder de 0,5:1.

10.- Cuando se utilizan mezclas de diferentes fosfonatos alifáticos y/o mezclas de diferentes sales inorgánicas amoniacales, éstas relaciones, se aplican al total de sal amónica y fosfonato alifático presentes.

15.- Las soluciones pueden contener, por ejemplo, de 10 a 100 gramos por litro de fosfonato, aunque concentraciones inferiores, por ejemplo, de 1 grano por litro, pueden ser efectivas, cuando es posible aplicar un tratamiento prolongado. -

20.- La concentración es, generalmente, de 15 a 75 gramos por litro y, preferiblemente, de 20 a 40 gramos por litro. La concentración de sal amónica, puede ser, por ejemplo, de 1 a 10 gramos por litro y, preferiblemente, si se mantiene en el margen, de 2 a 7 gramos por litro. Cuando se emplean mezclas de diferentes fosfonatos alifáticos y/o mezclas de diferentes sales inorgánicas amoniacales, éstas concentraciones se aplican al total de fosfonato alifático y sal amoniacal inorgánica presentes.

25.- Las soluciones del invento incluyen soluciones neutras y alcalinas. Las soluciones pueden prepararse, por ejemplo mediante la adición gradual de hidróxido sódico ó hidróxido amónico a una solución de un ácido fosfónico alifático, en lo cual, el ácido libre se convierte progresivamente en la sal normal mediante una siere de sales ácidas, con un incremento progre

30.-



sivo del pH. La sal amoniacal inorgánica, puede entonces, añadirse a la solución obtenida de esta forma.

Como alternativa, la solución puede prepararse por medio de la conneutralización de una solución de un ácido fosfórico alifático y un ácido inorgánico con amoníaco.

5.-

Las soluciones pueden contener un exceso de álcali y la efectividad de las soluciones, como supresores de la incrustación, depende de hecho del pH. Las variaciones en el valor del pH, afectan a los distintos metales de manera diferente, no obstante, un incremento del pH, en valores de pH, superiores a 8, tiende a favorecer la absorción de cobre, a expensas del hierro. Por lo tanto, es posible regular el pH (así como las otras variables en la formulación de la solución) de acuerdo con la

10.-

composición de la incrustación, para conseguir la máxima efectividad. No obstante, y de una manera general, el pH de la solución, no deberá ser superior a 10, y la máxima efectividad, se encuentra corrientemente dentro de los márgenes de pH 7,0-9,0 ó 7,0-9,5.

15.-

Otro ingrediente que puede incluirse en una solución del presente invento, es un agente oxidante o reductor soluble en agua, corrientemente en una concentración comprendida dentro del margen de los 0,5 a 5 gramos por litro de solución. Ejemplos típicos de agentes oxidantes, son el peróxido de hidrógeno y los persulfatos y ejemplos típicos de agentes reductores, son los sulfitos y la hidrazona. Un agente reductor tiende a debilitar la absorción de cobre, pero puede incrementar de manera notable la absorción de hierro. En el método del invento, que comprende el poner en contacto los tubos de la caldera revestidos de incrustación con una solución del invento, el método preferido para establecer dicho contacto, es hacer pasar la solución a

20.-

25.-

30.-



través de las tuberías con recirculación, hasta desprender la incrustación. De una manera alternativa, el contacto puede ser estático ó principalmente estático con circulación intermitente.

- 5.- Es preferible actuar a la máxima temperatura, compatible con la estabilidad de la solución, y aquella está a menudo comprendida dentro del margen de temperatura 90-100°C. - En algunos casos , la limpieza puede ser llevada a cabo a temperaturas superiores, por ejemplo, de hasta 150°C, siempre -
- 10.- que se haga en un sistema cerrado sometido a presión.

El invento se esclarece, por medio de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

- 15.- Diversas soluciones conteniendo un fosfonato alifático amoniacal y nitrato amónico, y teniendo las características indicadas en la tabla que aparece a continuación, fueron preparadas al añadir una solución de un ácido fosfónico alifático y nitrato amónico, en agua destilada. A, en la tabla indica 1-hidroxiletildieno-1, 1-bifosfonato, y B, indica amino-tri(metilenofosfonato) amoniacales.
- 20.-

Número de la solución	Fosfonato alifático		Nitrato amónico	pH de la solución
	Tipo	Gramos/litro	Gramos/litro	
1	A	26	5	8.0
25.- 2	A	26	-	8.0
3	B	33	5	8.0
4	B	33	5	9.0

EJEMPLO 2

- 30.- Una evaluación preliminar de la efectividad que podía esperarse de las soluciones 1 a 4, para eliminar las esca



mas de incrustación de óxido de cobre y óxido de hierro, se obtuvo al añadir 500 ml. de la solución, a una mozoleta de 5 gramos de  $Fe_3O_4$  y 0,5 gramos  $Cu_2O$  en forma de polvo, en un frasco haciendo hervir la solución a reflujo, durante 6 horas. Al final de éste período, el líquido se filtró en caliente, y se examinaron las muestras, analizándolas, para descubrir su contenido en hierro y cobre por espectrofotometría de absorción atómica.

5.-

Los resultados obtenidos, se indican en la siguiente

10.-

tabla:

Solución	Contenido de metal en ppm después de efectuado el reflujo	
	Cu	Fe
1	880	2975
15.- 2	800	1288
3	600	4000
4	900	2800

La comparación de los resultados obtenidos con las soluciones 1 y 2, muestra que la presencia de nitrato amónico, tuvo un efecto señalado en la absorción de hierro, en tanto, que debilitaba descuidadamente, la absorción de cobre. La comparación de los resultados obtenidos con las soluciones 3 y 4, muestran la sensibilidad del sistema a los cambios en el valor del pH.

20.-

25.-

EJEMPLO 3

La superficie exterior de un tubo de caldera de corta longitud, con un diámetro interior de 0,0381 m, que había desarrollado una escama de incrustación de  $Fe_3O_4/Cu_2O$  on su superficie interior durante el funcionamiento, fué provista de un revestimiento protector. El tubo se sumergió entonces, en -

30.-

419302



5.- la solución identificada como Solución 4 en el ejemplo 2, durante 6 horas, a una temperatura de 98°C. Se extrajo entonces el tubo de la solución, se limpió con una descarga de agua limpia y se inspeccionó. Se observó, que la escama de incrustación, había sido completamente eliminada, de la superficie interior del tubo.

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

10.- 1ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, caracterizado, porque la solución es una solución neutra o alcalina de un fosfonato alifático y una sal inorgánica amoniacal.

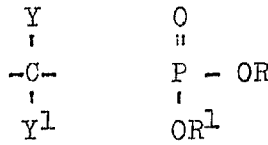
15.- 2ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según la reivindicación primera, caracterizado, porque el fosfonato alifático es una sal de metal alcalino, amoniaco ó amina.

20.- 3ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera ó segunda, caracterizado porque el fosfonato alifático contiene dos o más grupos fosfonato por molécula, teniendo cada uno el átomo fósforo del grupo fosfonato unido a un átomo de carbón alifático.

25.- 4ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado, porque el fosfonato alifático es un derivado del amoniaco ó un alifático mono- ó diamina que tenga por lo menos un grupo de la fórmula

30.-

*De*



- 5.- unido a un átomo de nitrógeno, en donde Y e Y<sup>1</sup> representan cada uno un grupo hidrógeno ó un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono y R y R<sup>1</sup>, representan cada uno de ellos, un átomo de hidrógeno, un grupo esterificador ó un catión de hidrodisolución, siempre que en la molécula como conjunto, un número suficiente de grupos R y R<sup>1</sup> representen cationes de hidrodisolución, que el compuesto sea soluble en agua y que la solución tenga por lo menos un pH de 7.

- 10.- 5ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según la reivindicación cuarta, caracterizado, porque el fosfonato es un amino tri(metilenofosfonato), un etilenodiamino-N, N, N', N'-tetra(metilenofosfonato) o un exametilenodiamina-N, N, N', N',-tetra(metilenofosfonato).

- 15.- 6ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado, porque el fosfonato alifático es un alquilodieno o hidroxi- ó amino-sustituido bifosfonato de alquilodieno, un bifosfonato de alquilodieno, un alquilodieno- $\alpha, \omega$ - di- ó tetrafosfonato ó un hidroxi- o amino-sustituido alquilodieno- $\alpha, \omega$ - di- ó tetrafosfonato.

- 20.- 7ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según la reivindicación sexta, caracterizado, porque el fosfonato alifático es un 1-hidroxi-1,1-dietildieno-1, 1-bifosfonato.

- 25.- 8ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según la reivindicación séptima, caracterizado, porque el fosfonato alifático es un 1-hidroxi-1,1-dietildieno-1, 1-bifosfonato.

30.-

30/07/1973



pieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera a séptima, caracterizado, porque la sal inorgánica amoniaca es nitrato amónico.

5.- 9ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera a séptima, caracterizado, porque la sal inorgánica amoniaca es un fosfato amónico.

10.- 10ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera a novena, caracterizado, porque la proporción de sal amónica a fosfonato alifático, en la solución, no debe exceder de 0,5:1:

15.- 11ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según cualquiera de las reivindicaciones primera a décima, caracterizado, porque contiene de 10 a 100 gramos por litro de fosfonato alifático.

20.- 12ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según la reivindicación once, caracterizado porque contiene de 15 a 75 gramos por litro de fosfonato alifático y de 2 a 7 gramos por litro de sal inorgánica amoniaca.

25.- 13ª.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, según las reivindicaciones primera a doce, caracterizado, porque tiene un pH a 20°C de 7,0 a 9,0.

30.- 14.- Método de obtención de una solución para la limpieza de tuberías de calderas de gran capacidad, que han adquirido previamente un depósito, que comprende óxido de hierro y/o óxido de cobre, caracterizado, por ponerse en contac-

*Rg*

419302

3 OCT 1973



to las tuberías con la solución de las reivindicaciones anteriores, a una temperatura, comprendida entre los 90 y 100°C.

15ª.- METODO DE OBTENCION DE UNA SOLUCION PARA LA LIMPIEZA DE TUBERIAS DE CALDERA DE GRAN CAPACIDAD.

5.-

Según se describe en la presente memoria que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 3 OCT. 1973