

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 689**

51 Int. Cl.:

**C23F 11/167** (2006.01)

**C02F 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013 PCT/US2013/040123**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13169894**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013 E 13787749 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2847365**

54 Título: **Control de incrustaciones de sulfato en sistemas acuosos de pH bajo**

30 Prioridad:

**09.05.2012 US 201261644529 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.10.2018**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.  
(100.0%)  
Mühlentalstrasse 38  
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BORKAR, SACHIN;  
BLUEMLE, MICHAEL, JAMES y  
ANDERMANN, LAWRENCE, J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 684 689 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Control de incrustaciones de sulfato en sistemas acuosos de pH bajo

### Antecedentes de la invención

#### Campo de la invención

5 La invención se refiere a la inhibición de la formación de depósitos adherentes y duros de sales metálicas insolubles, particularmente sulfatos de metales tales como calcio y/u otros metales alcalinotérreos, en presencia de metales de transición tardía en sistemas acuosos de bajo pH, es decir, sistemas acuosos altamente ácidos. En particular, se usan fosfonatos orgánicos, ya sea en solitario o con fosfonatos inorgánicos y/o dispersantes poliméricos para el control de incrustaciones en sistemas acuosos.

#### 10 La técnica relacionada

Los costes de mantenimiento aumentados, la capacidad de producción de la planta disminuida, el tiempo muerto del equipo y la seguridad son algunos de los problemas asociados con el depósito de incrustaciones en procesos industriales. El depósito y acumulación de sales inorgánicas sobre superficies, debido a cambios en la temperatura, presión o pH, reduce la eficiencia del equipo y facilita los procesos corrosivos. En muchos casos, estos depósitos son duros y tienen que retirarse manualmente, lo que crea preocupaciones de seguridad adicionales y también añade un coste significativo debido al tiempo muerto en la producción. En los últimos años, ha habido una demanda creciente de productos químicos para eliminar sales solubles, suprimir la precipitación o alterar la morfología del cristal para evitar el depósito.

Se han usado ciertos fosfonatos orgánicos e inorgánicos, ya sea en solitario o con polímeros, como agentes de control o inhibición de incrustaciones, aunque la efectividad de tales fosfonatos está limitada a sistemas que tienen un pH por encima de 4 o 5. Adicionalmente, los agentes de control de incrustaciones poliméricos de bajo peso molecular, incluyendo aquellos que llevan una funcionalidad ácido carboxílico o ácido sulfónico, típicamente se comportan muy pobremente en sistemas de pH bajo, lo que puede atribuirse a las bajas constantes de disociación (pKa) de tales polímeros. Debido a que los agentes de control de incrustaciones convencionales tienen límites operacionales con respecto al pH, los agentes basados en fosfonato incluyen aquellos que comprenden fosfonato y polímero, para su uso en sistemas altamente ácidos, tales como aquellos que tienen un pH menor de aproximadamente 4, para suprimir el depósito de incrustaciones, incluyendo por inhibición del umbral o modificación del hábito cristalino, son altamente deseados. Tales agentes de control de incrustaciones serían útiles en aplicaciones mineras que implican amplios intervalos de pH, temperatura y presión, dependiendo del tipo de mena sometida a procesamiento del mineral.

El documento US2002/094299 describe el uso de agentes de control de incrustaciones que comprenden fosfonatos orgánicos para inhibir la formación o depósito de incrustaciones en sistemas acuosos ácidos.

#### Compendio de la invención

Se aplican agentes de control de incrustaciones que comprenden ácido bis(hexametilentriaminapenta (metilfosfónico)) (BHMTAP) para inhibir la formación de depósitos adherentes y duros de sales metálicas insolubles, particularmente sulfatos de metales tales como calcio y/u otros metales alcalinotérreos en presencia de metales de transición tardía. Estos agentes pueden aplicarse sobre filtros prensa, líneas de drenaje para lixiviado en pilas, tuberías, vasijas de contención, evaporadores, intercambiadores de calor, torres de refrigeración, calderas, autoclaves u otros sitios que incluyen formación de depósitos de incrustaciones en procesos industriales.

El agente de control de incrustaciones comprende ácido bis(hexametilentriaminapenta (metilfosfónico)) (BHMTAP), ya sea en solitario o en combinación con fosfatos inorgánicos y/o dispersantes poliméricos. El agente de control de incrustaciones puede comprender, además, polímeros tales como dispersantes poliméricos de bajo peso molecular. Estos aditivos son eficaces para el control de incrustaciones, tales como la inhibición de nucleación de sulfato metálico en sistemas acuosos altamente ácidos, que podría tener también altas concentraciones de dureza, cloruro, sulfato, compuestos orgánicos, metales de transición disueltos o inhibidores de corrosión o sólidos insolubles o funcionar a la alta temperatura y presión. Estos agentes suprimen el depósito de sulfato de calcio a través de la inhibición del umbral y también alterando la morfología del cristal. La invención se refiere también a procesos para inhibir y/o eliminar incrustaciones de la superficie de un sustrato, tal como un equipo de proceso, que comprende añadir el agente de control de incrustaciones a un sistema acuoso altamente ácido en una cantidad eficaz para inhibir la formación o depósito de incrustaciones sobre una superficie en contacto con el sistema acuoso altamente ácido. Como se usa en esta memoria descriptiva, la expresión "sistemas acuosos de pH bajo" o "sistemas acuosos altamente ácidos" se refiere a aquellos sistemas acuosos que tienen un pH de menos de 2, incluyendo menos de 1; incluyendo todos los puntos dentro de estos intervalos especificados.

Todas las partes y porcentajes expuestos en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas están en una base en peso, a menos que se especifique de otra manera.

### Descripción de los dibujos

La **Fig. 1** es un gráfico que muestra el efecto de la dureza del agua sobre el rendimiento del ácido bis(hexametilentriaminapenta (metileno-fosfónico)) BHMTAP.

5 La **Fig. 2** es una imagen del microscopio electrónico de barrido de la morfología del cristal de sulfato de calcio sin tratamiento con aditivos.

La **Fig. 3** es una imagen del microscopio electrónico de barrido de la morfología del cristal de sulfato de calcio tratado con 100 partes por millón (ppm) de BHMTAP, según una realización de la invención.

10 La **Fig. 4** es una imagen del microscopio electrónico de barrido de la morfología del cristal de sulfato de calcio tratado con 50 ppm del agente de control de incrustaciones, según una realización de la invención, que comprende el polímero KEMGUARD® 269 (disponible en Kemira, Helsinki, Finlandia) y BHMTAP (Aditivo C).

La **Fig. 5** es una imagen del microscopio electrónico de barrido de la morfología del cristal de sulfato de calcio tratado con 50 ppm del agente de control de incrustaciones, según una realización de la invención, que comprende polímero de ácido acrílico/ácido maleico (poli(AA/MA) y BHMTAP (Aditivo A).

### Descripción detallada de la invención

15 La invención se refiere al uso de ácido bis(hexametilentriaminapenta (metileno-fosfónico)) (BHMTAP) para la inhibición de incrustaciones en sistemas acuosos altamente ácidos, tal como aguas de proceso que tienen metales de transición solubles, a altas concentraciones de dureza, sulfatos, cloruros, compuestos orgánicos y sales. Típicamente, los agentes de control de incrustaciones comprenden ácido bis(hexametilentriaminapenta (metileno-fosfónico)) (BHMTAP) y polímero, y pueden comprender opcionalmente fosfonato inorgánico. La invención  
20 se refiere además a procesos para la inhibición y/o retirada de depósitos de incrustaciones, tales como LA incrustación de sulfato de calcio, que comprende añadir el agente de control de incrustaciones a un sistema altamente ácido, que tiene un pH de 2 o menor en una cantidad eficaz para inhibir la formación de la incrustación sobre una superficie en contacto con el sistema acuoso altamente ácido. Típicamente, el fosfonato orgánico se añade al sistema altamente ácido en cantidades de 10 partes por millón (ppm) a 100 ppm, preferiblemente de  
25 10 ppm a 50 ppm y puede añadirse en cantidades de 5 ppm a 25 ppm.

El fosfonato orgánico usado en el agente de control de incrustaciones es el ácido bis(hexametilentriaminapenta (metileno-fosfónico)) (BHMTAP). El dispersante polimérico de bajo peso molecular típicamente comprende polímeros derivados de monómeros insaturados que llevan una o más de las siguientes funcionalidades: ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, alcohol o amida y sus sales respectivas.

### 30 Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se emplearon fosfonatos orgánicos que llevaban un espaciador de alquilamina en solitario y en combinación con dispersantes poliméricos de bajo peso molecular, para inhibir la formación o depósito de incrustaciones de sulfato de calcio. Se estudió la eficacia de los fosfonatos orgánicos y los resultados se muestran en la Tabla 1. Las eficacias de  
35 los fosfonatos en solitario se ensayaron usando agua de proceso que simulaba un agua altamente ácida que tenía 5.000 ppm de calcio (como CaCO<sub>3</sub>), 20.000 ppm de sulfato y 3.700 ppm de ión cloruro. Se preparó la Disolución A disolviendo 14,7 g de cloruro de calcio dihidrato y 0,713 g de cloruro de sodio anhidro a un volumen total de 1 litro usando agua desionizada (DI). Se preparó la Disolución B disolviendo 14,306 g de sulfato de sodio anhidro y 31,32 g de ácido sulfúrico concentrado a un volumen total de 1 litro usando agua desionizada ("DI"). Para el ensayo del  
40 control de incrustaciones, se añadió una cantidad apropiada del aditivo de control de incrustaciones a 50 ml de la disolución A y se mezcló minuciosamente. El pH del agua de ensayo se mantuvo entre 0,9-1,1. A esta mezcla, se le añadieron 50 ml de la disolución B y se mezcló durante 2 horas a la temperatura deseada. Tras la finalización, las disoluciones se filtraron y el filtrado se valoró con una disolución de EDTA-Na<sub>4</sub> 0,2 M usando CalVer 2 como indicador para determinar la concentración de calcio soluble.

45 En la Tabla 1 se resumen los resultados de estos ensayos.

Tabla 1: Efecto de los fosfonatos orgánicos sobre la inhibición de incrustaciones de sulfato de calcio

N.º	Aditivo	Dosis, ppm	Temperatura, °C	% de inhibición
1	Blanco	0	50	48
2*	ATMP	100	50	52
3*	ATMP	200	50	56
4*	DETPMPA	10	50	55
5*	DETPMPA	25	50	69

N.º	Aditivo	Dosis, ppm	Temperatura, °C	% de inhibición
6*	HMDTMPA	10	50	78
7*	HMDTMPA	25	50	99
8*	BHMTAP	5	50	90
9	BHMTAP	10	50	99

\* Ejemplo de referencia

Los ensayos realizados sin aditivo de control de incrustaciones dieron como resultado la formación de un precipitado de sulfato de calcio. El ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) que lleva tres grupos ácido fosfónico mostró un aumento de la inhibición en comparación con el blanco de control pero tenía una menor inhibición que los otros ácidos ensayados. El ácido dietilentriaminapentakis (metilfosfónico) (DETPMPA), que contiene cinco funcionalidades ácido metilfosfónico separadas por unidades etilendiamina, mostró el mejor rendimiento cuando se comparó con ATMP y el blanco de control. El uso de fosfonatos, ácido hexametilendiamina tetra (metilfosfónico) (HMDTMPA) y ácido bis(hexametilendiaminapenta (metilfosfónico)) (BHMTAP), que tiene una longitud de seis espaciadores de carbono, mostró el mejor rendimiento. Aunque no se ha elucidado el mecanismo de inhibición de incrustaciones mediante el uso de fosfonato orgánico, los inventores, sin desear quedar ligados a una teoría, proponen que la eficacia de los aminofosfonatos orgánicos depende de la longitud del espaciador de alquilo entre el átomo de nitrógeno y de fósforo, y también del número de grupos ácido metilfosfónico.

Ejemplo 2

Se estudió la eficacia de DETPMPA, HMDTMPA y BHMTAP en aguas que simulan un entorno altamente ácido que contienen una disolución acidificada de sulfatos de metal de transición (Al, Cu, Fe, Mn, etc.). La disolución C se preparó disolviendo 14,7 g de cloruro de calcio dihidrato y 12,2 g de ácido clorhídrico 1 N a un volumen total de 1 litro usando agua DI. La disolución D mezclada con agua elemental se preparó disolviendo 0,7 g de sulfato metálico de sulfato de hierro heptahidrato, 0,33 g de sulfato de aluminio octadecilhidrato, 2,72 g de sulfato de cobre pentahidrato, 0,22 g de sulfato de manganeso monohidrato y 40,32 g de ácido sulfúrico concentrado a un volumen total de 1 litro usando agua DI. Para el ensayo de control de incrustaciones, se añadió una cantidad apropiada del aditivo de control de incrustaciones a 50 ml de la disolución C y se mezcló minuciosamente. El pH del agua de ensayo se mantuvo entre 0,9-1,1. A esta mezcla, se añadieron 50 ml de la disolución D y se mezcló durante 2 horas a la temperatura deseada. Tras la finalización, las disoluciones se filtraron a través de un filtro de jeringa de 45 micrómetros y los filtrados se analizaron usando espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). La inhibición umbral se calculó usando la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje Inhibición Umbral (\%Inb.)} = \left( \frac{Ca_{SITU} - Ca_{BLANCO}}{Ca_{TOTAL} - Ca_{BLANCO}} \right) \cdot 100\%$$

Donde,  $Ca_{SITU}$  es la cantidad de calcio en el filtrado

$Ca_{BLANCO}$  es la cantidad de calcio medida para el filtrado obtenido sin tratamiento con aditivo

$Ca_{TOTAL}$  es la cantidad de calcio en el agua de ensayo

Tabla 2: Efecto del fosfonato sobre la inhibición de incrustaciones usando agua elemental mixta y técnica de medición ICP-AES

N.º	Aditivo	Dosis, ppm	Temperatura, °C	% de inhibición
1*	DETPMPA	25	50	10
2*	DETPMPA	50	50	27
3*	HMDTMPA	25	50	17
4*	HMDTMPA	100	50	76
5	BHMTAP	10	50	82
6	BHMTAP	100	50	92

\* Ejemplo de referencia

La Tabla 2 muestra el rendimiento de estos fosfonatos en presencia de sulfatos de metal de transición presentes en un agua simulada. En las condiciones mostradas en la Tabla 2, DETPMPA y HMDTMPA experimentaron un efecto en el rendimiento cuando se evaluó con aguas simuladas que contenían sales solubles de metales de transición.

Mientras tanto, cambiando la química del agua del agua de ensayo simulada, la eficacia de BHMTAP no cambió significativamente.

### Ejemplo 3

Se evaluó el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de BHMTAP. La disolución E se preparó disolviendo 14,7 g de cloruro de calcio dihidrato y 0,713 g de cloruro de sodio anhidro a un volumen total de 1 litro usando agua DI. La disolución F se preparó disolviendo 14,306 g de sulfato de sodio anhidro y 31,32 g de ácido sulfúrico concentrado a un volumen total de 1 litro usando agua DI. Para el ensayo de control de incrustaciones, se añadió una cantidad apropiada del aditivo de control de incrustaciones a 50 ml de la disolución E y se mezcló minuciosamente. El pH del agua de ensayo se mantuvo entre 0,9-1,1. A esta mezcla, se le añadieron 50 ml de la disolución F y se mezcló durante 2 horas a la temperatura deseada. Tras la finalización, las disoluciones se filtraron y el filtrado se valoró con una disolución de EDTA-Na<sub>4</sub> 0,2 M usando CalVer2 como indicador para determinar la concentración de calcio soluble. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Efecto de la temperatura sobre el rendimiento de BHMTAP

N.º	Aditivo	Dosis, ppm	Temperatura, °C	% de inhibición
1	Blanco	0	25	39
2*	BHMTAP	5	25	45
3	BHMTAP	10	25	79
4	BHMTAP	25	25	99
5	Blanco	0	50	48
6*	BHMTAP	5	50	90
7	BHMTAP	10	50	99
8	Blanco	0	70	66
9*	BHMTAP	5	70	90
10	BHMTAP	10	70	99

\* Ejemplo de referencia

La solubilidad del sulfato de calcio en agua es dependiente de la temperatura. Cuanto menor sea la temperatura ensayada en estas condiciones, más fuerte es la fuerza impulsora termodinámica para la precipitación. Por lo tanto, se observaron cantidades crecientes de precipitación del sulfato de calcio con la disminución de la temperatura. Cuando las disoluciones se cargaron con 10 ppm de aditivo a 25 °C, se observó una pequeña cantidad de precipitado después de 2 horas. Análogamente, las valoraciones realizadas sobre el filtrado sugirieron que un 79 % del calcio permanecía en la disolución. Un aumento adicional en la concentración de aditivo a 25 ppm no mostró formación de precipitado durante 2 horas y la valoración del filtrado muestra también un 99 % de inhibición (Tabla 3). Además, cuando se realizó un experimento similar a 70 °C, temperatura a la cual el sulfato de calcio es más soluble que a temperatura ambiente, fueron suficientes 10 ppm del aditivo BHMTAP para conseguir una inhibición cuantitativa en 2 horas.

### Ejemplo 4

Se estudió el efecto de la dureza variando la concentración de ión calcio en el agua. La concentración de ión calcio, cloruro y sulfato en las disoluciones G y H se mantuvo de tal manera que al mezclar 50 ml de cada disolución podía conducir a una concentración del ión individual y pH deseados en el agua de ensayo. Para el ensayo de control de incrustaciones, se añadió una cantidad apropiada del aditivo de control de incrustaciones a 50 ml de la disolución G y se mezcló minuciosamente. A esta mezcla, se le añadieron 50 ml de la disolución H y se mezcló durante 2 horas a la temperatura deseada. Tras la finalización, las disoluciones se filtraron y el filtrado se valoró con una disolución 0,2 M de EDTA-Na<sub>4</sub> usando CalVer2 como indicador para determinar la concentración de calcio soluble. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Fig. 1, que muestra la representación de la concentración de BHMTAP como una función de la inhibición umbral para agua con tres niveles diferentes de dureza. Aumentar la concentración de ión calcio de 5.000 ppm a 8.800 ppm demanda una dosis significativamente mayor de aditivo para conseguir una inhibición cuantitativa. Los ensayos realizados usando agua con una concentración aumentada de calcio y una concentración reducida de sulfato requieren también 25 ppm de aditivo para alcanzar una inhibición del 97 %.

### Ejemplo 5

Se estudió el efecto de los iones de metal de transición sobre el rendimiento de BHMTAP. Se prepararon aguas simuladas con 5.000 ppm de calcio como carbonato de calcio, 20.000 ppm de sulfato y 7.000 ppm de cloruro. La disolución J se preparó disolviendo 14,7 g de cloruro de calcio dihidrato y 0,713 g de cloruro de sodio anhidro a un volumen total de 1 litro usando agua DI. La disolución K se preparó disolviendo 14,306 g de sulfato de sodio anhidro

y 31,32 g de ácido sulfúrico concentrado a un volumen total de 1 litro usando agua DI. Se prepararon disoluciones al 1 % del sulfato metálico deseado (Al, Cu, Fe, Mn y Zn) disolviendo la cantidad respectiva de sulfato metálico en 100 ml de agua DI. Para el ensayo de control de incrustaciones, se añadió una cantidad apropiada del aditivo del contrato de incrustaciones (10 ppm) y de disolución de sulfato metálico a 50 ml de la disolución J y se mezcló minuciosamente. El pH del agua de ensayo se mantuvo entre 0,9-1,1. A esta mezcla, se le añadieron 50 ml de la disolución K y se mezcló durante 2 horas a la temperatura deseada. Tras la finalización, las disoluciones se filtraron a través de un filtro de jeringa de 45 micrómetros y los filtrados se analizaron usando espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). La inhibición umbral se calculó usando la fórmula aplicada en el Ejemplo 2.

Tabla 4: Efecto de los sulfatos metálicos sobre el rendimiento de BHMTAP a 50 °C

Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		Experimento 4		Experimento 5	
Al (ppm)	% I	Fe (ppm)	% I	Cu (ppm)	% I	Zn (ppm)	% I	Mn (ppm)	% I
0	99	0	99	0	99	0	99	0	99
25	98	100	99	1000	82	100	99	50	99
50	96	200	99	1500	81	250	99	100	99
100	98	500	39		-	500	99	200	89

Como se muestra en la tabla 4, se añadieron disoluciones individuales de sales de sulfato metálico al agua simulada analizada anteriormente para obtener una disolución con la concentración deseada de cada metal. La cantidad de aditivo añadida para cada experimento se mantuvo a 10 ppm. Los datos presentados en la tabla 4 sugieren que concentraciones mayores de hierro y cobre afectaban al rendimiento de aditivo. Mientras tanto, el aluminio, manganeso y zinc no demostraron un cambio apreciable en el rendimiento de BHMTAP.

#### Ejemplo 6

Se evaluó el rendimiento de un dispersante polimérico de bajo peso molecular y de BHMTAP. Se sintetizaron los polímeros de bajo peso molecular derivados de uno o más de uno de los siguientes monómeros vinil sulfonato (SVS), alil sulfonatos (SAS), ácido acrílico (AA), ácido vinil fosfónico y ácido maleico (MA) o sus sales. Se prepararon combinaciones de los polímeros mencionados anteriormente o el polímero comercial KEMGUARD® 269 con BHMTAP con tres proporciones diferentes de 1:3, 1:1 y 3:1 p/p y su rendimiento se evaluó usando agua de proceso simulada con 8.800 ppm de Ca como CaCO<sub>3</sub>, 20.000 ppm de sulfato y 7.400 ppm de ión cloruro. La disolución L se preparó disolviendo 25,1 g de cloruro de calcio dihidrato y 4,28 g de cloruro de sodio anhidro a un volumen total de un 1 litro usando agua DI. La disolución M se preparó disolviendo 14,31 g de sulfato de sodio anhidro y 31,32 g de ácido sulfúrico concentrado a un volumen total de 1 litro usando agua DI. Para el ensayo de control de incrustaciones, se añadió una cantidad apropiada del aditivo de control de incrustaciones a 50 ml de la disolución L y se mezcló minuciosamente. El pH del agua de ensayo se mantuvo entre 0,9-1,1. A esta mezcla se le añadieron 50 ml de la disolución M y se mezcló durante 2 horas a la temperatura deseada (50 °C), a la finalización, las disoluciones se filtraron y el filtrado se valoró con una disolución 0,2 M de EDTA-Na<sub>4</sub> usando CalVer2 como indicador para determinar la concentración de calcio soluble. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Efecto de la combinación de dispersante de polímero de bajo peso molecular y BHMTAP

N.º	Aditivo	Dosis, ppm	% de inhibición
1		0	40 %
2*	BHMTAP	2	42 %
3*	BHMTAP	5	44 %
4	BHMTAP	10	49 %
5	BHMTAP	25	58 %
6	BHMTAP	50	82 %
7*	Aditivo A	2	41 %
8*	Aditivo A	0	43 %
9*	Aditivo A	10	44 %
10	Aditivo A	25	51 %
11	Aditivo A	50	68 %
12*	Aditivo B	2	41 %

N.º	Aditivo	Dosis, ppm	% de inhibición
13*	Aditivo B	5	42 %
14*	Aditivo B	10	44 %
15	Aditivo B	25	53 %
16	Aditivo B	50	68 %
17*	Aditivo C	2	41 %
18*	Aditivo C	5	43 %
19*	Aditivo C	10	44 %
20	Aditivo C	25	56 %
21	Aditivo C	50	83 %

Aditivo A = poli(AA/MA) + BHMTAP (1:3 p/p), Aditivo B = poli(SVS) + BHMTAP (1:3 p/p) y Aditivo C = KEMGUARD® 269 (de Kemira) + BHMTAP (1:3 p/p)

\* Ejemplo de referencia

#### Ejemplo 7

5 Se estudió el efecto de BHMTAP y sus combinaciones con dispersantes poliméricos como modificadores del hábito cristalino forzando la formación de incrustaciones con y sin tratamiento con aditivo. La formación de incrustaciones con tratamiento con aditivo se potenció usando agua simulada con elementos de transición mixtos y ampliando el tiempo experimental. La morfología del cristal de la incrustación obtenida se observó al microscopio electrónico de barrido y las imágenes se muestran en las **Figs. 2-5**. La incrustación obtenida para el experimento con el blanco (sin ningún tratamiento con aditivo) mostró cristales con forma de varilla (**Fig. 2**), mientras que la incrustación obtenida con el tratamiento con 100 ppm de BHMTAP mostró un cambio significativo en la morfología del cristal (**Fig. 3**). Análogamente, la incrustación obtenida usando 50 ppm del Aditivo C del Ejemplo 6 (combinación 1:3 p/p de KEMGUARD® 269 y BHMTAP) (**Fig. 4**) o el Aditivo A del Ejemplo 6 (poli(AA/MA) y BHMTAP) (**Fig. 5**) mostró cristales más pequeños. Esta incrustación de tipo lodo es menos susceptible de acumularse y adherirse sobre la superficie o de formar depósitos.

Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido pueden sostenerse adicionalmente en el tamaño de partícula y los datos de medición de la relación de aspecto mostrados en la tabla 6. Estos datos sugieren adicionalmente que, con el aumento de la dosificación de BHMTAP, disminuye el tamaño de partícula mínimo del yeso.

20 Tabla 6: Mediciones de la morfología G3i sobre la incrustación de sulfato de calcio obtenida con tratamiento con BHMTAP

	Blanco	5 ppm BHMTAP*	50 ppm BHMTAP*
Longitud mínima (µm)	6,74	6,11	6,09
Longitud máxima (µm)	681,57	830,42	905,52
Longitud media (µm)	54,7	46,54	41,75
90 % de partículas son < (µm)	116,38	103,69	99,50
Relación de aspecto promedio	0,352	0,442	0,508

\*Ejemplo de referencia

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de un agente de control de incrustaciones para inhibir la formación de incrustaciones o el depósito en sistemas acuosos altamente ácidos, comprendiendo el agente de control de incrustaciones fosfonato orgánico, en donde el fosfonato orgánico es ácido bis(hexametilentriaminapenta (metilfosfónico)) (BHMTAP) y el fosfonato orgánico está en una cantidad de 10 ppm a 100 ppm del sistema acuoso total; y en donde el sistema acuoso altamente ácido tiene un pH menor de 2.
2. El uso de la reivindicación 1 en donde el agente de control de incrustaciones comprende, además, fosfonatos inorgánicos.
3. El uso de la reivindicación 1 en donde el agente de control de incrustaciones comprende, además, un polímero.
- 10 4. El uso de la reivindicación 3 en donde el polímero es un dispersante polimérico de bajo peso molecular y comprende una o más de una funcionalidad seleccionada del grupo que consiste en ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido fosfónico, alcohol, amida y sales de los mismos.
- 15 5. Un proceso para inhibir o prevenir la formación de incrustaciones sobre un sustrato que tiene al menos una superficie en contacto con un sistema acuoso altamente ácido, que comprende añadir un agente de control de incrustaciones al sistema acuoso altamente ácido en una cantidad eficaz para inhibir la formación de incrustaciones sobre la superficie, en donde un fosfonato orgánico que está contenido en el agente de control de incrustaciones es ácido bis(hexametilentriaminapenta (metilfosfónico)) (BHMTAP), y se añade al sistema acuoso altamente ácido en una cantidad de 10 ppm a 100 ppm, y en donde el sistema acuoso altamente ácido tiene un pH menor que 2.
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde la incrustación comprende sulfato de calcio
- 20 7. El proceso de la reivindicación 5 en donde el agente de control de incrustaciones comprende, además, un fosfonato inorgánico.
8. El proceso de la reivindicación 5 en donde el agente de control de incrustaciones comprende, además, un polímero.
- 25 9. El proceso de la reivindicación 8 en donde el polímero comprende una funcionalidad seleccionada del grupo que consiste en ácido carboxílico, ácido sulfónico, alcohol, amida y sales de los mismos.



Efecto de la dureza del agua sobre el rendimiento de BHMTAP

Temp = 50°C, Tiempo = 2 h, Método de valoración

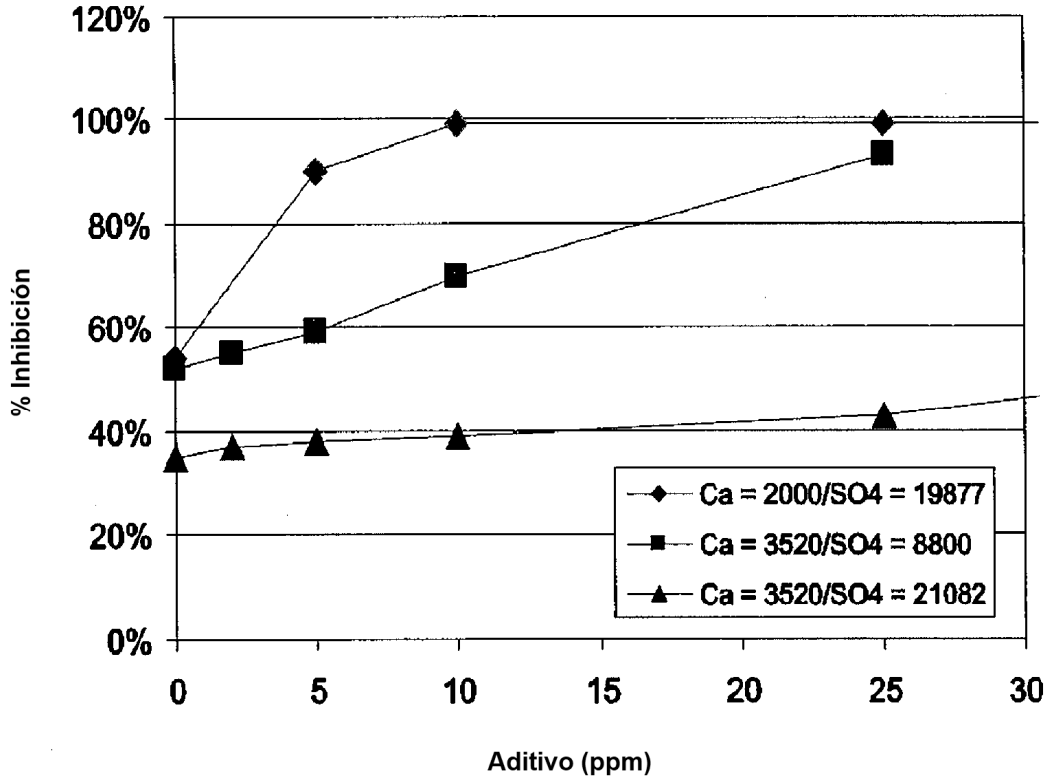


FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3

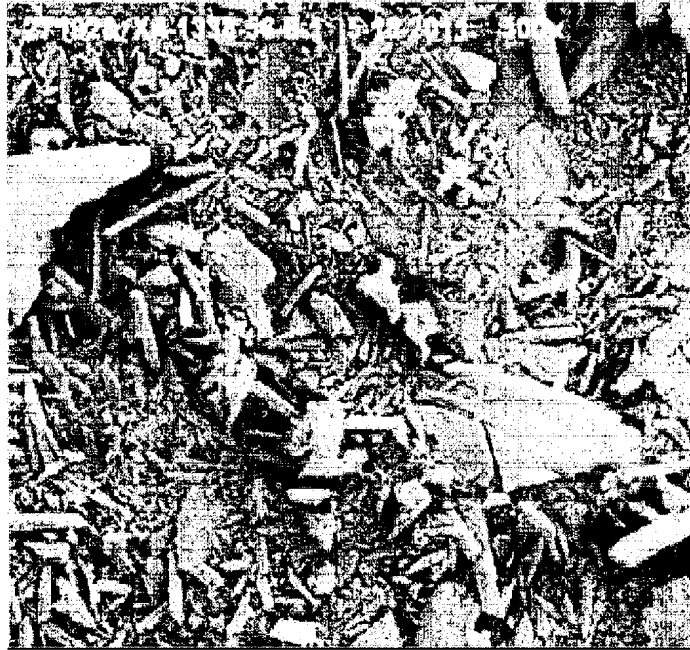


FIG. 4



FIG. 5