

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 358**

51 Int. Cl.:
C23C 22/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04728143 .1**
96 Fecha de presentación: **19.04.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1631699**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **PASIVACIÓN DE LA SUPERFICIE DE ACERO PARA REDUCIR LA FORMACIÓN DE COQUE.**

30 Prioridad:
29.04.2003 US 425544

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
AVENUE DE LA GARE 12
1700 FRIBOURG, CH

72 Inventor/es:
CAI, Haiyong;
OBALLA, Michael, C.;
BENUM, Leslie, Wilfred y
KRZYWICKI, Andrzej

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 374 358 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

CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para tratar acero haciéndolo más resistente a la formación de coque en procesos de hidrocarburo.

- 5 Específicamente, el procedimiento implica un proceso de tratamiento de la superficie utilizado en intercambiadores en línea de transferencia de craqueo a vapor para la producción de etileno y en reactores e intercambiadores de calor de procesos de refinería. Típicamente, tales equipos en contacto con corrientes de hidrocarburo funcionan a temperaturas de entre 200°C a 900°C.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

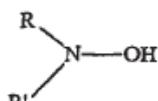
- 10 [0002] En la industria petroquímica y de la refinería, los materiales utilizados más comúnmente en reactores e intercambiadores de calor son aceros de carbono debido a los costes. A menudo, se utilizan aceros de baja aleación solo para procesos de hidrocarburo donde otros requisitos como la corrosión o la temperatura de funcionamiento pueden representar un problema. Se sabe que el hierro y sus óxidos presentes en las superficies de acero podrían actuar como promotores para la formación de coque.

- 15 [0003] La formación de coque en la superficie de los equipos podría causar problemas en el funcionamiento del proceso. Entre ellos, dos problemas que se presentan a menudo con la transferencia de calor reducida (distorsionada) por las paredes del equipo debido a la formación de depósitos de coque con una conductividad térmica escasa, y la caída de la presión aumentada debido al depósito de coque acumulado que puede reducir substancialmente la abertura al proceso de flujo y que también aumenta la rugosidad de la superficie en contacto
20 con la corriente de hidrocarburo. Ambos de estos efectos pueden afectar al rendimiento diseñado de un equipo concreto. Otros problemas relacionados con la formación de coque en equipos de procesamiento de hidrocarburos incluyen la pérdida del tiempo de funcionamiento y el coste de mantenimiento necesario para eliminar el coque utilizando procedimientos dentro o fuera de la línea. Por ejemplo, en intercambiadores de transferencia de línea utilizado para apagar la corriente efluente de craqueo a vapor, la formación de coque a menudo se convierte en un
25 problema importante que limita la velocidad del horno, especialmente en el craqueo de nafta. Teniendo nuevas tecnologías para una mayor velocidad del horno, la formación de coque en los intercambiadores en línea de transferencia es un problema que debe tratarse.

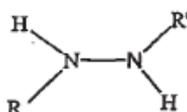
- [0004] Hay un número de propuestas para el tratamiento de aceros con tal de reducir su tendencia a coque, cuando
30 están expuestos a hidrocarburos a temperaturas elevadas. En general, estas propuestas de la técnica anterior podrían dividirse en dos categorías: el uso de compuestos o mezclas inhibidores de coque para que reaccionen con la superficie del acero y formen una superficie inerte antes de su exposición a los hidrocarburos del proceso y/o durante el procesamiento de hidrocarburos, y el pasivación de la superficie mediante un tratamiento que utiliza gases como hidrógeno, dióxidos de carbono, aire o vapor antes de su exposición a los hidrocarburos.

- [0005] La inyección de compuestos o mezclas inhibidores de coque o se ha convertido en un enfoque muy popular
35 para el desarrollo de la tecnología y hasta cierto punto para su práctica en plantas.

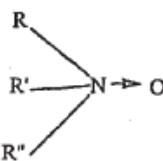
- [0006] La solicitud de Patente de Estados Unidos 20020029514 publicada el 14 de marzo de 2002, asignada a
40 Atofina Chemicals Inc. muestra el tratamiento de un horno, preferiblemente inyectando conjuntamente vapor con dos o más compuestos de la fórmula R-Sx-R', donde x es un número entero de 1 a 5 y R y R' se seleccionan del grupo compuesto por un átomo de hidrógeno y C1-24 de radicales aril ramificados o de cadena lineal, y uno o más compuestos de la fórmula: “



hidroxilamina



hidrazina



Óxidos de amina

donde R, R' y R'' se seleccionan del grupo formado por radical de aril lineales o ramificados C1-24. La presente invención no solo ha eliminado las hidroxilaminas, las hidracinas y los óxidos de amina requeridos en la técnica anterior, sino que

5 también ha identificado etapas adicionales pero esenciales para hacer que la pasivación de la superficie del acero sea más estable.

[0007] La patente de Estados Unidos 4.636.297 publicada el 13 de enero de 1987 por Uchiyama et al., asignada a Hakuto Chemical Co., Ltd. muestra la aplicación de una mezcla de dialquil tioureas y mono y/o disulfitos de tiurama en una cantidad de 10 a 5.000 ppm en la superficie de un reactor propenso a la formación de coque. La referencia no muestra los componentes específicos utilizados en la presente invención no describe la reducción preliminar ni las etapas de curado requeridos en la presente invención.

[0008] La patente de Estados Unidos 5.777.188 publicada el 7 de julio de 1998 por Reed et al., asignada a Phillips Petroleum Company describe la adición de una fuente de alimentación de un craqueo a vapor con vapor como gas portador y una mezcla de polisulfidos de la fórmula R-Sx-R' en la que R y R' son radicales de hidrocarburos independientes que tienen de 1 a 30 átomos de carbono y x es un número de aproximadamente 3 a 10. La relación de peso propuesta de polisulfuros/vapor está en el rango de aproximadamente 0,00002:1 a aproximadamente 1: 1. De nuevo, la referencia no muestra los componentes específicos utilizados en la presente invención ni describe la reducción preliminar ni las etapas de curado requeridas en la presente invención.

[0009] Además, hay muchos otros productos químicos o mezclas de los mismos que se podrían utilizar para reducir la formación de coque en condiciones de craqueo y TLE. Tong et al han reivindicado un número de compuestos fosforosos orgánicos (U.S. 5.354.450; U.S. 5.779.881; U.S. 5.360.531 y U.S. 5.954.943, asignadas a Nalco/Exxon) que se pueden utilizar como inhibidores de coque para la reducción de coque en condiciones de TLE. Una combinación de galio, estaño, silicona, antimonio y aluminio también se ha reivindicado en la técnica anterior (U.S. 4.687.567; U.S. 4.692.234; y U.S. 4.804.487),

asignada a Phillips Petroleum. Adicionalmente, algunas sales inorgánicas, una mezcla de sales metálicas del Grupo IA e IIA y un ácido bórico (U.S. 5.358.626) asignada a Tetra internacional, han sido reivindicados como efectivas en la reducción de coque en condiciones de bobina. De nuevo, estas referencias no muestran los componentes específicos utilizados en la presente invención ni describen la reducción preliminar ni las etapas de curado requeridas en la presente invención.

[0010] El otro grupo de procedimientos o procesos disponibles en la técnica anterior muestra el uso de gases, como H₂, óxidos de carbono, vapor y aire para tratar superficies de acero antes de su exposición a corrientes de procesos de hidrocarburos para minimizar la posibilidad de formación de coque en superficies de acero.

[0011] La patente de Estados Unidos 5.501.878 publicada el 26 de marzo de 1996, asignada a Mannesmann Aktiengesellschaft; KTI Group B.V, muestra el tratamiento de la superficie de un intercambiador de calor que entra en contacto con hidrocarburos con una mezcla de vapor y de 5 a 20 de porcentaje en peso de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 400°C a 550°C de 1 a 6 horas para reducir Fe₂O₃, que es catalíticamente activo para producir coque, a Fe₃O₄, que no es tan activo para producir coque. La presente invención utiliza una menor cantidad de hidrógeno que el que se especifica en la referencia e incluye más etapas no descritas en la referencia.

5 [0012] La patente de Estados Unidos 6.436.202 presentada el 20 de agosto de 2002, asignada a NOVA Chemicals muestra un proceso para tratar acero inoxidable que incluye de 13-50 de porcentaje en peso Cr, 20-50 de porcentaje en peso de Ni y al menos 0,2 de porcentaje en peso de Mn en la presencia de una atmósfera oxidante baja, que
10 comprende de 0,5 a 1,5 de porcentaje en peso de vapor, de 10 a 99,5 de porcentaje en peso de uno o más gases seleccionados del grupo formado por hidrógeno, CO y CO₂ y de 0 a 88 de porcentaje en peso de un gas inerte seleccionado del grupo formado por nitrógeno, argón y helio. En una patente de Estados Unidos anterior 5.630.887, se nuevo asignada a NOVA Chemicals (previamente NOIVACOR Chemicals) se propuso un proceso similar para el tratamiento de tubos de hornos de acero inoxidable que se utilizan en la industria petroquímica. Este tratamiento implicaba exponer el acero inoxidable a una atmósfera que contenía una baja cantidad de oxígeno a temperaturas de hasta 1.200°C durante hasta 50 horas. El acero inoxidable tratado según tal proceso tendía una menor tendencia a la formación de coque durante el uso. Sin embargo, estos tratamientos no se recomiendan para aceros con un contenido en Cr inferior al 13 % en peso, por ejemplo, acero de carbono, que incluye típicamente menos de un 5 % en peso de Cr. Además, el uso requerido de los compuestos inhibidores de coque de la presente invención y la etapa de curado no se han descrito en estas referencias.

15 [0013] La presente invención busca proporcionar un procedimiento efectivo para tratar un acero, preferiblemente pero no limitado a aceros de carbono, sujeto a dos condiciones en las que es probable que se reduzca la formación de coque, respectivamente: un proceso para reducir la formación de coque en superficies de acero en contacto con hidrocarburos caliente y particularmente en intercambiadores de línea de transferencia en hornos de craqueo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

20 [0014] La presente invención proporciona un proceso para tratar un acero que comprende no menos de 35 % en peso de Fe, comprendiendo:

25 (i) reducir la superficie del acero poniéndolo en contacto con una mezcla que comprende de 0,001 a 4,9 % en peso de H₂ y 99,999 a 95,1 % en peso de uno o más gases seleccionados del grupo formado por gases inertes (como argón, nitrógeno, helio, etc.) y vapor a una temperatura de 200°C a 900°C y una presión de 0,1 a 500 psig durante un período de 10 minutos a 10 horas;

(ii) tratar la superficie reducida del acero con una composición que comprende:

(a) de 5 a 80 % en peso de disulfuro de dimetilo;

(b) de 10 a 70 % en peso de poli sulfuro tetra butil;

(c) de 2 a 15 % en peso de tetrakis del pentaerythritol (3-mercaptopropionato);

30 (d) opcionalmente de 0 a 10 % en peso de 2-mercaptopropionato de etilo;

(e) de 0,1 a 10 % en peso de metilfosfonato de dimetilo; y

(f) de 0,2 a 5 % en peso de disulfiram,

35 estando la suma de los componentes (a) a (f) ajustada a un total de 100% en peso, en una cantidad de 10 a 10.000 ppm en un gas portador seleccionado del grupo formado por vapor, gases inertes e hidrocarburos a una temperatura de 400°C a 850°C durante un período de 10 minutos a 10 horas; y

(iii) curar la superficie resultante en un gas portador seleccionado del grupo formado por vapor y gases inertes (como argón, nitrógeno y helio), o una mezcla de los mismos durante un periodo de 0,1 a 50 horas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015]

40 La figura 1 es una vista esquemática de la unidad de pruebas termogravimétrica (TGTU) utilizada en los ejemplos.

La figura 2 es un dibujo esquemático del craqueo tubular y reactor de apagado (TCQR) utilizado en los ejemplos.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

45 [0016] La presente invención se refiere al tratamiento de aceros, particularmente pero no limitada a aceros de carbono, incluyendo aceros con una composición de Fe de al menos un 35% en peso (es decir, de 35 a 100 % en peso de Fe), preferiblemente de 60 a 100 % en peso,

más preferiblemente de 80 a 100 % en peso de Fe. Esto incluiría aleaciones de acero Hk, Hp, pero no aleaciones de acero de mayor grado. La clasificación de composición de tales aceros es conocida por aquellos expertos en la materia.

[0017] Un tipo de acero inoxidable que se puede utilizar según la presente invención incluye generalmente:

- de 10 a 45, preferiblemente de 12 a 35 % en peso de cromo y al menos de 0,2 % en peso, hasta 3% en peso preferiblemente no más del 2% en peso de Mn; de 20 a 50, preferiblemente de 25 a 48 % en peso de Ni; de 0,3 a 2%, preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso de Si; menos de 5, típicamente menos de 3% en peso de titanio, niobio y otros metales traza; y carbono en una cantidad inferior a 0,75 % en peso. El equilibrio del acero inoxidable es substancialmente hierro.
- 5
- [0018] Un proceso de tratamiento completo incluye una etapa de reducción preliminar de la superficie de acero, una etapa de pasivación que implica el uso de compuestos inhibidores de coque y sus mezclas, y un período de curado que utiliza vapor y uno o más gases inertes para estabilizar las superficies de aceros ya pasivizadas. Este proceso de tratamiento se puede realizar en el acero in situ (p. ej., en un craqueo o reactor para un proceso de hidrocarburos) así como externamente como un tratamiento en otro lugar.
- 10
- [0019] En la primera etapa de la presente invención, el acero se reduce típicamente utilizando H₂ mezclado con uno o más gases seleccionados del grupo formado por gases inertes como argón, nitrógeno, helio, etc., y vapor y mezclas de los mismos. Preferiblemente el gas es vapor. Generalmente, la superficie de acero es tratada con hidrógeno en vapor solo u opcionalmente junto con algo del gas portador inerte como argón, nitrógeno, helio, etc. El hidrógeno puede estar presente en el gas portador en una cantidad de 0,001 a 4,9, preferiblemente de 0,01 a 2, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso.
- 15
- [0020] El tratamiento se realiza a temperaturas que van de 200°C a 900°C, preferiblemente de 300°C a 800°C, más preferiblemente de 300°C a 700°C; y a presiones que van de 0,1 (0,689 kPa) a 500 psig (3,447x10³ kPa), preferiblemente de 0,1 a 300 psig (2,068x10³ kPa), más preferiblemente de 0,1 to 100 psig (6,89X10² kPa) durante un periodo de 10 minutos a 10 horas, preferiblemente de 30 minutos a 5 horas, más preferiblemente de 1 a 3 horas.
- 20
- [0021] Durante la segunda etapa del presente proceso de tratamiento, se pueden utilizar diferentes compuestos inhibidores de coque y mezclas de los mismos para pasivizar la superficie de acero, de tal modo que el acero tratado tenga menos tendencia a la formación de coque. La composición de los compuestos inhibidores de coque utilizados comprende:
- 25
- (a) de 5 a 80 %, preferiblemente de 25 a 50% en peso de disulfuro de dimetilo;
- (b) de 10 a 70 %, preferiblemente de 20 a 40% en peso de polisulfuro tetra-butil;
- (c) de 2 a 15 %, preferiblemente de 5 a 10% en peso de tetrakis del pentaeritritol (3-mercaptopropionato);
- (d) opcionalmente de 0 a 10 %, preferiblemente de 3 a 8% en peso de 2-mercaptopropionato de etilo;
- (e) de 0,1 a 10 %, preferiblemente de 1 a 5% en peso de metilfosfonato de dimetilo; y
- 30
- (f) de 0,2 a 5, preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso de disulfarim, ajustando la suma de componentes (a) a (f) a un total de 100% en peso.
- [0022] Estos compuestos inhibidores de coque o mezclas de los mismos pueden ser llevados a la superficie de acero por un medio portador seleccionado del grupo formado por gases inertes como argón o nitrógeno, o vapor, o hidrocarburos ligeros como metano o etano, o mezclas de los mismos, en una cantidad de 10 a 10.000 ppm (peso) a una temperatura de 300°C a 850°C durante un período de 10 minutos a 10 horas, preferiblemente en una cantidad de 20 a 5.000 ppm (en peso), más preferiblemente en una cantidad de 30 a 2.000 ppm (en peso) preferiblemente a una temperatura de 300 a 800°C durante de 30 minutos a 5 horas.
- 35
- [0023] Según la presente invención, la superficie de acero resultante debería tratarse adicionalmente siguiendo un proceso de curado, que puede consistir en pasar vapor solo o vapor mezclado con uno o más gas inertes como argón o nitrógeno en una concentración de vapor no inferior a un 2% en peso. Este proceso de curado se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 200°C y 900°C, preferiblemente de 300°C a 800°C durante un periodo de 0,1 a 50 horas, preferiblemente de 0,5 a 20 horas a presiones parciales de vapor desde 0,1 (0,689 KPa) a 100 psig (68,95 KPa), preferiblemente de 0,1 a 60 psig (413,7 KPa), más preferiblemente de 0,1 a 30 psig (206,8 KPa).
- 40
- [0024] Los aceros tratados según la presente invención se pueden utilizar en el procesamiento de un número de tipos de hidrocarburos incluyendo alcanos C1-8, como etano, propano, butano, nafta, gasóleo en vacío,
- 45
- gasóleo atmosférico y petróleo. Preferiblemente, los hidrocarburos incluirán una cantidad significativa (p. ej. superior al 60% en peso) de alcanos C1-8, más preferiblemente seleccionado del grupo formado por etano, propano, butano y nafta.
- [0025] Los aceros tratados según la presente invención se pueden utilizar en un número de aplicaciones en las que
- 50
- el hidrocarburo estará expuesto al acero a temperaturas relativamente suaves, típicamente en temperaturas de 300°C a 800°C. Un uso de los aceros tratados según la presente invención se da en el intercambiado de línea de transferencia (TLE) en la salida de una bobina de un horno de craqueo al vapor.

[0026] La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

[0027] En los ejemplos se puede utilizar una unidad de pruebas termogravimétrica (TGTU) utilizada en los ejemplos y un reactor de craqueo tubular y de apagado (TCQR).

5 [0028] La unidad de pruebas termogravimétrica (TGTU) se muestra en la figura 1. En la TGTU se introduce un flujo controlado de uno de los gases de alimentación (C_2H_6 , N_2 , H_2 o aire) en unidad a través de la entrada 1 antes de entrar en el tubo 5 de horno de la TGTU a través de una ruta seca 2 o a través de una ruta húmeda 3. La ruta húmeda 3 consiste en un saturador de vapor de agua 4 que se mantiene a aproximadamente $60^\circ C$. La TGA es un instrumento comercial de Setaram, Francia, que tiene la capacidad de calentar muestras hasta $1.200^\circ C$ con varios gases. El horno de TGA 5 está hecho de un tubo aluminoso con un diámetro interno de 20 mm en la sección media 7 (zona de temperatura homogénea), mientras que el alojamiento está hecho de una aleación resistente al calor que proporciona el enfriamiento del agua para controlar la temperatura. Una muestra de interés se puede colocar en un crisol de cuarzo 6 o simplemente como una probeta de metal 6, que está acoplada a un lado de los brazos de equilibrio 8. El peso de muestra puede ser de 2 mg a 20 gramos, contrabalanceado por un peso personalizado 9. Durante cada prueba, un gas de alimentación saturado con vapor de agua a $60^\circ C$ (o sin pasar por la entrada seca 2) pasa por la zona de craqueo 7 y el gas craqueado (o inerte) es enfriado en la sección superior del tubo de horno antes de entrar en la tubería de ventilación 10. El perfil de temperatura de esta sección de horno superior se conoce por estar basada en calibraciones bajo las condiciones de funcionamiento de TGA. Por tanto, también fue posible colocar una muestra o una probeta de metal en posiciones de varias temperaturas aplicables en el funcionamiento de TLE.

20 [0029] El esquema de TCQR se muestra en la figura 2, en la que el paso de hidrocarburos es introducido dentro del reactor a través de un sistema de control del flujo 11. Una bomba dosificadora 12 suministra el agua necesaria para la generación de vapor en un precalentador 13 que funciona de $250^\circ C$ a $300^\circ C$. El vapor de hidrocarburo vaporizado entra después en un tubo reactor de cuarzo tubular 14 calentado a $900^\circ C$ para el craqueo de etano o a $850^\circ C$ para el craqueo de nafta, en el que el craqueo de vapor del vapor de hidrocarburo se produce para hacer productos de pirólisis. El vapor de producto entra después en el tubo de cuarzo 15, que simula el funcionamiento de un intercambiador de línea de transferencia o enfriador de apagado de craqueadores de vapor industriales. El intercambiador de línea de transferencia fue diseñado y calibrado de tal modo que las probetas de metal 16 se pueden colocar en ubicaciones exactas donde ya se conocen las temperaturas. Típicamente, tales probetas de metal están ubicadas en posiciones en las que la temperatura es de $650^\circ C$, $550^\circ C$, $450^\circ C$ y $350^\circ C$. Las probetas se pesan antes y después de un experimento para determinar los cambios de peso y las superficies de las probetas se pueden examinar mediante varios instrumentos para conocer su morfología y composición de la superficie. Después del intercambiador de línea de transferencia 15, el vapor de proceso 17 entra en una columna separadora de producto donde los efluentes de gas y líquido se pueden recoger para un análisis o ventilación adicional. En la unidad de reactor, se utiliza otra bomba dosificadora 18 para suministrar un inhibidor de coque en velocidades de flujo precisas y un sistema de control de gas 19 para atomizar la solución inhibidora de coque de tal modo que se logra una atomización óptima en la entrada del intercambiador de línea de transferencia 15.

Ejemplo 1

40 [0030] Una serie de polvos de muestra de Fe que contienen compuestos (indicados en la Tabla 1) se probaron bajo condiciones de craqueo de etano simuladas a $840^\circ C$ en la TGTU. Inicialmente, el horno de TGTU fue calentado a un ratio de $15^\circ C/min$ en un flujo de barrido N_2 a 25 sccm (centímetros cúbicos por minuto). Cuando la temperatura alcanzó los $840^\circ C$, el etano fue admitido mediante la ruta húmeda a 15 sccm y craqueado en la zona de craqueo (7 de figura 1). El ratio de formación de coque de una muestra de polvo (típicamente con un peso de alrededor de 20 mg, y con un tamaño de partícula de alrededor de 200 Pm), colocada en la posición de $600^\circ C$ en la sección superior del tubo de horno de TGTU, fue supervisado durante un periodo de 60 minutos. Los resultados para los compuestos de Fe seleccionados se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Polvo de muestra	Velocidad de coquización	(mg/mgFe-hr)	Nota
	Promedio	máximo	
Fe ₂ O ₃	10.9	24.1	Descomposición ligera en gas de craqueo
Fe ₃ O ₄	3.5	8.5	Descomposición ligera en gas de craqueo
FeSO ₄ -7H ₂ O	2.8	7.8	Descomposición producida a 100-600°C (probablemente en forma de FeO)
Fe	0.7	1.9	Fe preparado a partir de Fe ₂ O ₃ mediante reducción de H ₂
FeS ₂	0.2	0.3	Parcialmente descompuesto en FeS a < 600°C
FeS	0.1	0.2	Muestra estable

5 [0031] Los resultados muestran que los sulfitos tienen las menores velocidades de coquización, mientras que los óxidos muestran velocidades de coquización substancialmente superiores

en las mismas condiciones de prueba. La máxima formación de coque de estos compuestos se produce típicamente al principio del craqueo de etano.

10 Ejemplo 2

15 [0032] Se realizaron una serie de pruebas de reducción de H₂ utilizando la TGTU. Las mismas muestras de polvo, colocadas en la zona de temperatura homogénea (7 en la figura 1), se calentaron a 15°C/min a 900°C en el horno y después se mantuvieron durante 30 minutos. Se admitió un flujo de H₂ a través de la ruta húmeda (3 en la figura 1) a 25 sccm. Los cambios de peso de estas muestras fueron supervisados y se proporcionan en la tabla 2.

TABLA 2

Compuesto	Reducción de temperatura (°C) Cambio de peso relativo (wt %)	Intermedio probable y compuesto final
Fe ₂ O ₃	290 - 350, 520 - 580, 580 - 680	Fe ₃ O ₄ , FeO ⇒ Fe
	-3.3, -5.5, -23.5	
Fe ₃ O ₄	350 - 420, 570 - 900	FeO ⇒ Fe
	-0.5, -27.0	
FeSO ₄ -7H ₂ O	80 - 350, 430 - 500, 500 - 900	FeSO ₄ , FeS ⇒ Fe
	-33.3, -44.7, -35.7	
Fe	no determinado	Fe
FeS ₂	500 - 650, 650 - 900+	FeS ⇒ Fe
	-24.5, -17.7 (incompleto)	
FeS	~350 - 900+	⇒ Fe
	-20.6 (incompleto)	

20 [0033] Estos resultados muestran que los óxidos de Fe se pueden reducir más fácilmente utilizando H₂ húmedo que los sulfitos, que tienen generalmente menores temperaturas que los óxidos que los sulfitos. En los dos sulfitos

probados, las reacciones de reducción no alcanzaron aparentemente una temperatura superior a 900°C y con 30 minutos de tiempo de exposición. Adicionalmente, se observó que Fe₃O₄ también llegó a los 900°C en una reducción completa. Tal diferencia se podría atribuir a posibles diferencias en la estructura cristalina entre la muestra Fe₃O₄ y el producto intermedio Fe₃O₄ convertido a partir de Fe₂O₃.

Ejemplo 3

[0034] A modo de comparación, se realizaron tres experimentos en la TGTU utilizando probetas de acero de carbón (A387F22) de tamaño 0.187"x0.48"x0.96". Las probetas con superficies frescas pulidas a 600 se colocaron en la posición de 600°C en el horno de TGTU que se mantuvo a 840°C con un flujo de gas de alimentación a través de la ruta húmeda durante los experimentos. En uno de los experimentos, uno de las probetas se calentó en N₂ húmedo a 600°C (temperatura de horno de 840°C) y un flujo de aire de 50 sccm fue introducido en el horno para oxidar la superficie de la probeta durante 1 hora, para estimular una decoquización húmeda en planta de etileno. Después, se condujo vapor de dimetil de sulfuro mediante desgasado de N₂ a 50 sccm a través de la ruta húmeda para sulfidizar la superficie de la probeta. Después se introdujo etano en el horno para el craqueo a vapor durante 1 hora para determinar la velocidad de coquización. Con la otra probeta, se realizó una etapa de reducción de H₂ tras la oxidación durante 1 hora y una etapa de curado a vapor se realizó después de la sulfidización durante otra hora. Los resultados de ambos experimentos se indican en la tabla 3.

TABLA 3

Etapa	Cambio de peso (wt %)		
	Base de línea	Sulfidización solo	Reducción-Sulfidización-Curado
Calentamiento en N ₂ húmedo	0.021	0.020	0.021
Oxidación en aire húmedo	0.028	0.029	0.026
Reducción en H ₂ húmedo	X(*)	X	-0.004
Sulfidización en N ₂ húmedo	X	0.036	0.033
Curado al vapor	x	x	0.033
Velocidad de coquización en craqueo de etano (mg/hr-cm ²)	0.97	0.31	0.05

Nota: (*) etapa no realizada
 (**) La concentración S en la alimentación de gas al horno de TGTU es de aproximadamente 0,45 % en peso.

[0035] Los resultados muestran que se puede lograr una reducción significativa (68%) en la velocidad de coquización mediante la sulfidización solo en una concentración S elevada. Sin embargo, añadir la reducción de H₂ antes de la sulfidización y el curado de vapor tras la sulfidización puede reducir la formación de coque en hasta un 95%.

Ejemplo 4

[0036] Las pruebas de craqueo al vapor de etano se realizaron en la TCQR con probetas de acero de carbono A387F11 colocadas en la sección TLE, en posiciones descritas previamente. El etano fue craqueado al vapor en el horno a 900°C (temperatura de las paredes) con un tiempo de residencia de aproximadamente 1 segundo. El ratio de vapor a hidrocarburo se mantuvo a 0,3 (w/w) y las pruebas duraron 10 horas. Según los análisis de producto de una cromatografía de gas, la conversión del etano fue de aproximadamente 65% en peso, en el periodo de experimentación de 10 horas. Un inhibidor de coque formado por 10% en peso de DMDS, 70% en peso de PTMP y 10% en peso de DMP fue inyectado en la entrada TLE simulada en diferentes concentraciones. Los resultados se muestran en la tabla 4. A modo de comparación, se han incluido también resultados de dos líneas de base.

[0037] Los resultado de la tabla 5 muestran que mediante la utilización de un proceso de pasivación (reducción de H₂, inyección de modificador de superficie

y curado al vapor), la reducción en el coque total formado en la sección TLE simulada están en un rango de hasta 76,99 % en peso.

Se ha observado que los inhibidores inyectados en concentraciones superiores provocan más formación de coque en las secciones con temperaturas inferiores (como 550°C) y, por tanto, la reducción en la formación de coque total

se ve afectada. Por el contrario, se ha hallado que los inhibidores inyectado en una concentración entre 300 y 650 wppm durante alrededor de 1 hora dan los mejores resultado en la reducción de coque.

Ejemplo 5

5 [0038] Se llevaron a cabo tres experimentos en la TCQR utilizando una alimentación de nafta recogida en una plana de NOVA Chemicals en Corunna. Este nafta fue alimentado en el TCQR a 0,19 Kg/hr con vapor alimentado al 50% en peso de la alimentación de nafta. El horno de craqueo se mantuvo a 850°C con un tiempo de residencia de aproximadamente 1 segundo. En tales condiciones, la conversión de nafta fue de aproximadamente 65% en peso según los análisis de cromatografía de gas. El tiempo de reacción total para cada experimento se mantuvo durante 6 horas. En cada experimento, se colocaron cuatro probetas de acero de carbono fresco (A387F22) en la sección TLE simulada en posiciones descritas previamente. Cuando al horno de craqueo alcanzó los 850°C en un barrido de N₂, se realizó una etapa de incremento del vapor para calentar la sección TLE hasta su perfil de temperatura deseado. A continuación, se realizó una etapa de oxidación con el barrido N₂ reemplazado por aire a 60 minutos. Esta etapa se realizó para crear una capa de óxido en las superficies de la probeta, simulando una operación de decoquización de planta. Después, las probetas pasaron por las etapas de reducción, inyección de inhibidor y curado al vapor como se muestra en la tabla 5. A modo de comparación se ha llevado a cabo una línea base de ejecución son estas tres etapas.

20 [0039] Los resultados (tabal 5) muestran que la reducción total de coque fue de 29,9% en peso y 17,2% en peso en las pruebas 1 y 2 respectivamente, que son inferiores a la reducción de coque observada en los experimentos de craqueo de etano (ejemplo 4). Sin embargo, también cabe indicar que las reducciones en la formación de coque en temperaturas superiores son mucho mayores que las realizadas en temperaturas inferiores. Por ejemplo, a 650°C, la reducción de coque es de aproximadamente 75% en peso, mientas que los números para 500°C son 69,7% en peso y 54,5% en peso, respectivamente. A 350°C, hay muy poca reducción, si la hay, en la formación de coque. Este fenómeno es probablemente un reflejo de la diferencia entre el coque formado a temperaturas altas y a temperaturas bajas. A menudo se piensa que el coque de condensación se forma en temperaturas bajas, como 350°C, y la velocidad de formación de tal coque no depende de las propiedades de la superficie. Sin embargo, en temperaturas superiores, se piensa que el coque forma mecanismos catalíticos y por tanto la velocidad de formación es sensible a las propiedades de la superficie, como la presencia de óxidos potenciadores de coque.

TABLA 4

Coque TLE formado (mg/hr-cm₂)

ID	Reducción de H ₂ (wppm/hr)	Inyección de Inhibidor (wppm/hr)	Curado al Vapor (Vapor/N ₂ , w/w)	350°C	450°C	550°C	650°C	Reducción total de coque (wt %)
Línea de base-1				0.03	0.01	0.03	5.99	0
Línea de base-2				0.02	0.01	0.02	5.82	0
Prueba-1	1812 / 1	657 / 1	0.49; 1 hr	0	0.01	0.07	1.38	75.5
Prueba-2	1812 / 1	325 / 1.5	0.49; 1 hr	0	0.01	0.08	1.29	76.9
Prueba-3	1812 / 1	3236 / 1	0.49; 1 hr	0	0.02	0.98	1.50	58.1
Prueba-4	1812 / 1	488/0.5	0.49; 2 hrs	0.02	0.02	0.04	2.06	64.2
Prueba-5	1812 / 1	423/2.4	0.49; 2 hrs	0.01	0.01	0.03	1.89	67.5
Prueba-6 (*)	1812 / 1	4500 / 1.5	0.49; 2hrs.	0.01	0.02	0.41	1.84	61.8

35 Nota: (*) el inhibidor utilizado para esta prueba contenía 5 wt % DSFM, 5 wt % DMP, 20 wt % DMDS, 50 wt % TBPS y 10 wt % PTMP.

TABLA 5

Coque TLE formado (mg/hr-cm₂)

ID	Reducción de H ₂ (wppm/hr)	Inyección de Inhibidor (wppm/hr)	Curado al Vapor (Vapor/N ₂ , w/w)	350°C	450°C	550°C	650°C	Reducción total de coque (wt %)
Línea de base-1				3.74	0.33	0.38	0.74	0
Prueba-1	1812 / 1	657 / 1	0.49; 1 hr	3.19	0.15	0.11	0.19	29.9
Prueba-2	1812 / 1	325 / 1.5	0.49; 1 hr	3.86	0.15	0.12	0.17	17.2

REIVINDICACIONES

1. Proceso para tratar un acero que comprende no menos de 35 % en peso de Fe, comprendiendo:
- 5 (i) reducir la superficie del acero poniéndolo en contacto con una mezcla compuesta por de 0,001 a 4,9 % en peso de H₂ y de 99,9 a 95,1 % en peso de uno o más gases seleccionados del grupo formado por vapor y gases inertes a una temperatura de 200°C a 900°C y una presión de 0,1 a 500 psig durante un periodo de 10 minutos a 10 horas;
- (ii) tratar la superficie reducida del acero con una composición que comprende:
- 10 (a) de 5 a 80 % en peso de disulfuro de dimetilo;
- (b) de 10 a 70 % en peso de poli-sulfuro tetra-butil;
- (c) de 2 a 15 % en peso de tetrakis del pentaerythritol (3-mercaptopropionato);
- (d) opcionalmente de 0 a 10 % en peso de 2-mercaptopropionato de etilo;
- (e) de 0,1 a 10 % en peso de metilfosfonato de dimetilo;
- y
- 15 (f) de 0,2 a 5 % en peso de disulfiram,
- estando la suma de los componentes (a) a (f) ajustada a un total de 100% en peso, en una cantidad de 10 a 10.000 ppm en un gas portador seleccionado del grupo formado por vapor, gases inertes e hidrocarburos a una temperatura de 400°C a 850°C durante un período de 10 minutos a 10 horas; y
- 20 (iii) curar la superficie resultante en un gas portador seleccionado del grupo formado por vapor y gases inertes o una mezcla de los mismos durante un periodo de 0,1 a 50 horas.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el acero comprende al menos 50% en peso de Fe.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 2, en el que los gases inertes se seleccionan del grupo formado por argón, nitrógeno y helio.
4. Proceso según la reivindicación 3, en el que en la etapa (i) el ratio de hidrógeno de dicho uno o más gases seleccionado del grupo formado por vapor y gases inertes es de 0,01 a 2% en peso de H₂ y el equilibrio de dicho uno o más gases; la temperatura va de 300°C a 800°C; y la presión va de 0,1 psig a 300 psig y el tiempo va de 30 minutos a 5 horas.
- 30 5. Proceso según la reivindicación 4, en el que el hidrocarburo se selecciona del grupo formado por etano, propano, butano, nafta, gasóleo en vacío, gasóleo atmosférico y petróleo.
- 35 6. Proceso según la reivindicación 5, en el que la etapa (ii) en la que dicha composición se presenta en dicho gas portador en una cantidad de 20 a 5.000 ppm y la etapa se realiza a una temperatura de 300°C a 850°C durante un periodo de 30 minutos a 5 horas.
- 40 7. Proceso según la reivindicación 6, en el que el gas portador comprende vapor en una concentración no inferior al 2% en peso y el equilibrio de uno o más gases inertes, a una temperatura entre 200 y 900°C, a presiones parciales de vapor de 0,1 a 100 psig, durante un periodo de tiempo de 0,5 a 20 horas.
- 45 8. Proceso según la reivindicación 7, en el que en la etapa (ii) la composición comprende:
- (a) de 25 a 50 % en peso de disulfuro de dimetilo;
- (b) de 20 a 40 % en peso de poli-sulfuro tetra-butil;
- (c) de 5 a 10 % en peso de tetrakis del pentaerythritol (3-mercaptopropionato);
- (d) de 3 a 8 % en peso de 2-mercaptopropionato de etilo;
- 50 (e) de 1 a 5 %, en peso de metilfosfonato de dimetilo; y
- (f) de 0,5 a 1.5 % en peso de disulfiram,
- estando la suma de los componentes (a) a (f) ajustada hasta un total de 100% en peso.
- 55 9. Proceso según la reivindicación 8, en el que en la etapa (i) en la que dicho uno o más gases seleccionado del grupo formado por vapor y gases inertes es vapor y el ratio de hidrógeno a vapor va de 0,1 a 1% en peso de H₂ y el vapor de equilibrio; la temperatura va de 300°C a 700°C; y la presión va de 0,1 psig a 100 psig y el tiempo va de 1 a 3 horas.
- 60 10. Proceso según la reivindicación 9, en el que la etapa (ii) en la que dicha composición se presenta en dicho gas portador en una cantidad de 30 a 2.000 ppm y la etapa se realiza a una temperatura de 500°C a 700°C durante un periodo de 1 minutos a 3 horas.
- 65 11. Proceso según la reivindicación 10, en el que el curado se produce durante un periodo de 1 a 10 horas.
12. Proceso según la reivindicación 11, en el que el acero tiene un contenido de Fe superior al 60% en peso.

13. Acero de baja coquización tratado según la reivindicación 1.

14. Intercambiador de calor en línea de transferencia utilizando un acero de baja coquización según la reivindicación 13.

5

15. Recipiente o reactor químico hecho utilizando un acero de baja coquización según la reivindicación 13.

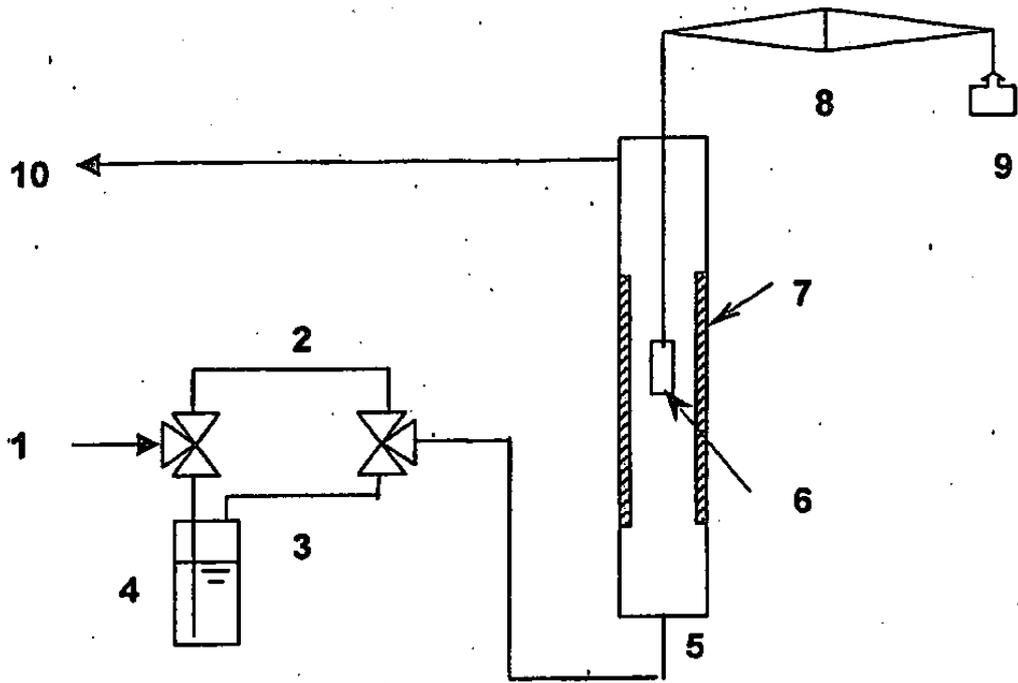


FIGURA 1

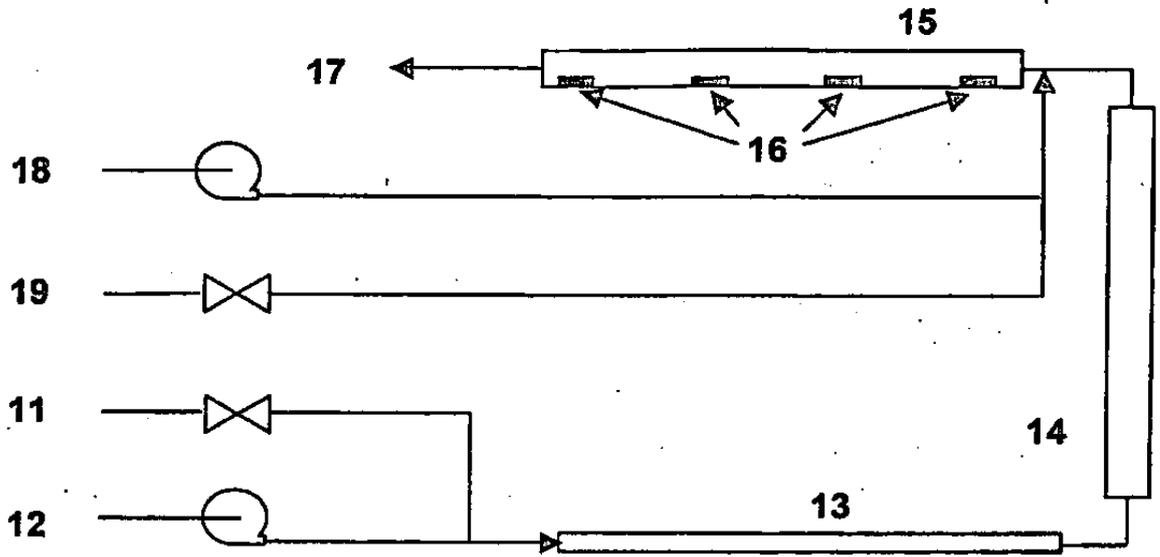


FIGURA 2