

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 580**

51 Int. Cl.:

C10G 9/18 (2006.01)
C10G 9/20 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/02 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2011** E 11167508 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** EP 2390302

54 Título: **Craqueo de hidrocarburos en un reactor con una superficie interna que comprende un material de perovskita para reducir la acumulación de depósitos de coque**

30 Prioridad:

31.05.2010 CN 201010192512

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

19.01.2017

73 Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

72 Inventor/es:

WANG, SHIZHONG;
PENG, WENQING;
FU, QIJIA;
DENG, ZHIGANG;
WU, ZHAOPING;
LIN, CHUAN;
GU, YANFEI;
ZHANG, XIAO y
KOOL, LAWRENCE BERNARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 597 580 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

Craqueo de hidrocarburos en un reactor con una superficie interna que comprende un material de perovskita para reducir la acumulación de depósitos de coque

Antecedentes

5 La invención se refiere a procedimientos y reactores para el craqueo de hidrocarburos, en los que no se desea la acumulación de depósitos de coque.

10 En la industria petroquímica, los hidrocarburos tales como el etano, propano, butano y nafta se craquean en reactores, en presencia de aproximadamente el 30 al 70 por ciento en peso de vapor de agua, a temperaturas de aproximadamente 700 °C a 870 °C con el fin de producir olefinas ligeras tales como etileno y propileno. A veces, los hidrocarburos tales como las fracciones pesadas de la destilación atmosférica y de vacío de petróleo crudo se craquean en reactores a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 480 °C a aproximadamente 600 °C en presencia de aproximadamente el 1 % en peso al 2 % en peso de vapor.

15 Durante los procedimientos de craqueo de hidrocarburos, suele ocurrir la acumulación de depósitos carbonosos (es decir, depósitos de coque) sobre las superficies internas de los componentes del reactor, por ejemplo, las superficies internas de los tubos radiantes de los equipos del horno. Las superficies internas de los tubos radiantes se recubren gradualmente con una capa de coque que eleva la temperatura del metal del tubo radiante (TMT) y aumenta la caída de temperatura a través de las bobinas radiantes. Además, la acumulación de coque afecta negativamente a las características físicas de los componentes del reactor, tales como los tubos radiantes, por el deterioro de propiedades mecánicas tales como la rotura por tensión, la fatiga térmica, y la ductilidad.

20 Con el fin de eliminar el coque de los componentes del reactor, el reactor se tiene que detener periódicamente. Normalmente, la eliminación de coque se lleva a cabo mediante la combustión de los depósitos de coque con vapor de agua/aire a temperaturas de hasta 1000 °C. Dichas operaciones de descoquización son necesarias cada 10 a 80 días aproximadamente, dependiendo del modo de funcionamiento, los tipos de hidrocarburos y el rendimiento de los hidrocarburos, y dan como resultado la pérdida de producción puesto que la alimentación de hidrocarburos se debe detener para dicha operación de eliminación de coque.

25 Se han considerado una variedad de procedimientos con el fin de superar las desventajas de la acumulación de coque en los componentes del reactor, tales como las superficies internas del tubo de horno. Estos enfoques incluyen: mejora de la metalurgia a aleaciones con mayor contenido de cromo de los sustratos metálicos usados en los hornos; la adición de aditivos tales como azufre, sulfuro de dimetilo (DMS), disulfuro de dimetilo (DMDS) o sulfuro de hidrógeno al material de alimentación; el aumento de la dilución de vapor de la materia prima, y un mejor control del procedimiento; el tratamiento previo de forma selectiva de la superficie interna de las bobinas; el recubrimiento de la superficie inerte; y la gasificación catalítica del coque para producir CO/CO₂ e hidrógeno.

30 Aunque algunos de los procedimientos y sistemas mencionados anteriormente tienen uso general en la industria petroquímica, es deseable proporcionar un procedimiento y un reactor que eviten y mitiguen las deficiencias de la técnica anterior y reduzcan o eliminen con éxito la acumulación de depósitos de coque.

35 "Actividades catalíticas y de resistencia al coque de Ni/perovskitas en el reformado con vapor de metano", Urasaki y col., Applied Catalysis A, General, Elsevier Science, Amsterdam, NL, vol. 286, 2005, páginas 23-29, XP025332720, desvela el reformado con vapor de metano con el fin de producir hidrógeno realizado usando catalizadores de níquel soportados en una variedad de perovskitas, incluyendo LaAlO₃, LaFeO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, La_{0.4}Ba_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, para comparar la actividad catalítica y la resistencia a la coquización de estos catalizadores a las del catalizador convencional de Ni/α-Al₂O₃. El Ni/LaAlO₃ y el Ni/SrTiO₃ mostraron altas actividades catalíticas entre las Ni/perovskitas y mayores estabildades a largo plazo que el catalizador convencional.

40 El documento de Estados Unidos 2004/0188323 desvela un recubrimiento activo para reducir o eliminar la acumulación de depósitos de coque sobre una superficie metálica de un componente de un reactor. El recubrimiento comprende un sistema catalítico y un promotor de la adhesión/activación. El sistema catalítico comprende al menos un primer compuesto y un segundo compuesto. El primer compuesto se selecciona de uno de los siguientes grupos de compuestos: (a) una sal metálica del Grupo IA, (b) una sal metálica del Grupo IIA, y (c) un óxido metálico de las tierras raras, con el segundo compuesto que se selecciona de un grupo diferente del primer compuesto. El promotor de la adhesión/activación comprende al menos un primer óxido y un segundo óxido. El primer óxido se selecciona de uno de los siguientes grupos de óxidos: (d) un óxido del Grupo IIA, (e) un óxido del Grupo IIIA, y (f) un óxido del Grupo IVA, y el segundo óxido se selecciona de un grupo diferente al del primer óxido.

45 El documento de Estados Unidos 2008/0184915 desvela un procedimiento para convertir una composición de alimentación que comprende uno o más hidrocarburos en un producto que comprende uno o más hidrocarburos insaturados, el procedimiento que comprende: hacer fluir la composición de la alimentación y el vapor en contacto entre sí en un reactor de microcanales a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 1200 °C para convertir la composición de la alimentación en el producto, el procedimiento que está caracterizado por la ausencia de catalizador para la conversión de los uno o más hidrocarburos a uno o más

hidrocarburos insaturados. El hidrógeno y/u oxígeno se pueden combinar con la composición de la alimentación y el vapor.

Breve descripción

5 En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de reducción o eliminación de la acumulación de depósitos de coque durante el craqueo de hidrocarburos según la reivindicación 1.

En otro aspecto, la invención se refiere a un reactor de craqueo de hidrocarburos de acuerdo con la reivindicación 3.

Dibujos

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor cuando se lea la siguiente descripción detallada en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

10 La FIG. 1 muestra los porcentajes de reducción del peso del negro de humo en la muestra 1 y la muestra 2 después de que la muestra 1 y la muestra 2 se hayan expuesto a la mezcla de helio y vapor de agua en comparación con antes de la exposición a diferentes temperaturas;

La FIG. 2 muestra la concentración de dióxido de carbono generado después de que la muestra 1 y la muestra 2 se hayan expuesto a la mezcla de helio y vapor de agua a diferentes temperaturas; y

15 La FIG. 3 muestra los porcentajes de reducción del peso de negro de humo en las muestras 3-13 después de que las muestras 3-13 se hayan expuesto a la mezcla de helio y vapor de agua con respecto a antes de la exposición a diferentes temperaturas.

Descripción detallada

20 En un aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de reducción o eliminación de la acumulación de depósitos de coque durante el craqueo de hidrocarburos según la reivindicación 1.

En otro aspecto, la invención se refiere a un reactor de acuerdo con la reivindicación 3.

25 El procedimiento se opera a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 870 °C, la relación ponderal de vapor de agua a hidrocarburo que está en un intervalo de aproximadamente 3:7 a aproximadamente 7:3, y el hidrocarburo comprende al menos uno de etano, heptano, gas licuado de petróleo, nafta y gasóleo; o

el procedimiento se opera a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 480 °C a aproximadamente 600 °C, en el que el hidrocarburo comprende fracciones pesadas de la destilación atmosférica y de vacío de petróleo crudo y la mezcla comprende de aproximadamente el 1 % en peso al 2 % en peso de vapor.

En algunas formas de realización, el material de perovskita es $\text{SrZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$.

30 En algunas formas de realización, el material de perovskita es $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$.

En algunas formas de realización, el material de perovskita es $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$.

En algunas formas de realización, el material de perovskita es $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$.

El material de perovskita puede ser un recubrimiento aplicado utilizando diferentes procedimientos, por ejemplo, pulverización de plasma de aire, recubrimiento de suspensión, recubrimiento de sol-gel, y recubrimiento en solución.

35 En algunas formas de realización, el material de perovskita se recubre utilizando el procedimiento de pulverización de plasma de aire. El reactor puede ser cualquier reactor en el que se craqueen hidrocarburos. En algunas formas de realización, el reactor comprende al menos uno de un tubo de horno, un empalme de tubos, un recipiente de reacción, y un tubo radiante.

Definiciones

40 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "reactor" se refiere, pero no se limita a al menos uno de un tubo de horno, un empalme de tubos, un recipiente de reacción, y un tubo radiante, utilizados en procedimientos petroquímicos.

45 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "craqueo de hidrocarburos" se refiere, pero no se limita a procedimientos en los que se craquean hidrocarburos tales como etano, propano, butano y nafta en reactores, en presencia de aproximadamente el 30 al 70 por ciento en peso de vapor de agua, a temperaturas de aproximadamente 700 °C a 870 °C con el fin de producir olefinas ligeras tales como etileno y propileno. A veces, los hidrocarburos tales como las fracciones pesadas de la destilación atmosférica y de vacío de petróleo crudo se craquean en los reactores a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 480 a aproximadamente 600 °C en presencia de aproximadamente el 1 % en peso al 2 % en peso de vapor.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "coque" se refiere, pero no se limita a un sólido o líquido o partículas o macromoléculas carbonosas que forman el sólido o líquido carbonoso, que se derivan del carbón, petróleo, madera, hidrocarburos y otros materiales que contienen carbono y que incluyen, por ejemplo, negro de humo, alquitrán y coque pirolítico que existen en hornos de craqueo de hidrocarburos.

5 Todo valor numérico indicado en la presente invención incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior en incrementos de una unidad siempre que exista una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente o un valor de una variable de un procedimiento tales como, por ejemplo, la temperatura, la presión, el tiempo y similares es, por ejemplo, de 1 a 90, preferentemente de 20 a 80, más preferentemente de 30 a 70, se pretende que expresamente en esta memoria se enumeren valores tales como de 15 a 85, de 22 a 68, de 43 a 51, de 30 a 32, etc. Para valores que sean menores que uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 según corresponda. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente y ha de considerarse que todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados están indicadas expresamente en esta solicitud de una manera similar.

15 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una orientación adicional para los expertos en la técnica en la práctica de la invención reivindicada. Por consiguiente, estos ejemplos no limitan la invención definida en las reivindicaciones adjuntas.

20 Se construyó un horno de craqueo de hidrocarburos a escala de laboratorio. Debido a la similitud de la estructura a la nafta, se utilizó heptano como fuente de hidrocarburos.

Se colocaron muestras sobre soportes de muestra de cuarzo en la región de temperatura constante del horno de craqueo. A continuación, la puerta del horno se cerró. Se introdujo gas argón en el horno a un caudal de 100 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). El horno de craqueo se calentó a 880 °C con un gradiente de 20 °C/min. Se calentó un vaporizador a 350 °C en 30 minutos.

25 Cuando la temperatura del horno de craqueo alcanzó los 880 °C y la temperatura del vaporizador alcanzó 350 °C, el agua se bombeó usando una bomba de pistón en el vaporizador con un caudal de 1,58 ml/min. Se detuvo la alimentación de gas argón. Después de 5 minutos, se bombeó heptano usando una bomba de pistón en el vaporizador con el caudal de 2,32 ml/min que se vaporiza y se mezcla con el vapor de agua en el vaporizador en una relación ponderal de 1:1. La temperatura del horno de craqueo se mantuvo a la temperatura deseada, por ejemplo, 800 +/- 5 °C o 860 +/- 5 °C durante el tiempo deseado antes de detener el bombeo del heptano y el agua. El tiempo de residencia del heptano y del vapor en el horno de craqueo fue de 1,5 segundos, a menos que se especifique lo contrario. Se introdujo de nuevo gas argón a un caudal de 100 sccm antes de que el horno de craqueo y el vaporizador se parasen. Cuando el horno de craqueo se hubo enfriado, se detuvo alimentación de gas argón y la puerta del horno se abre para sacar los soportes de muestra.

35 **Ejemplo comparativo**

40 Como muestras se utilizaron gránulos cuadrados cada uno con unas dimensiones de 6 x 6 x 1 mm³ fabricados de materiales utilizados habitualmente en reactores de craqueo de hidrocarburos, es decir, 310S, Incoloy 800HT, Incoloy 825, Al₂O₃, SiN_x, SiC y SiO₂. Las composiciones de los gránulos de aleación, es decir, 310S, Incoloy 800HT, e Incoloy 825 se muestran en la Tabla 1 a continuación. Se utilizó el equilibrio eléctrico para medir el peso de cada gránulo antes y después del experimento de craqueo. Los pesos de los coques depositados sobre los gránulos cambian con el tiempo y se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 1

	Cr (% en peso)	Ni (% en peso) <	Fe (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	S (% en peso)	P (% en peso)	Cu (% en peso)	Mo (% en peso)	Al (% en peso)	Ti (% en peso)	C (% en peso)
310S	25,6	18,9	52	1,6	0,4	-	-	-	-	-	-	1,5
Incoloy 800HT	20,62	30,76	45,57	0,89	0,65	0,005	-	0,29	-	0,57	0,56	0,082
Incoloy 825	20,80	41,07	31,22	0,51	0,32	0,003	0,020	2,02	2,95	0,20	0,89	0,015

Tabla 2

Tiempo (hora (s))	310S (g)	Incoloy 800HT (g)	Incoloy 825 (g)	Al ₂ O ₃ (g)	SiN _x (g)	SiC (g)	SiO ₂ (g)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,23	0,35	0,29				
2,5				0,17	0,18	0,16	0,17
4	0,38	0,50	0,45				
4,5				0,31	0,34	0,30	0,29
6	0,59	0,74	0,80				
8	0,81	0,98	0,75	0,56	0,58	0,62	
10	0,90	1,05	0,97	0,65	0,77	0,70	

Ejemplo 1

5 Los materiales de perovskita se prepararon por el procedimiento de reacción en estado sólido. Usando BaZr_{0,3}Ce_{0,5}Y_{0,2}O₃ como ejemplo, se mezclaron cantidades estequiométricas de polvos de alta pureza de carbonato de bario, óxido de circonio, óxido de cerio, y óxido de itrio (todos de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. (SCRC), Shanghai, China) en etanol y en un molino de bolas durante 12 horas. Las mezclas resultantes se secaron y se calcinaron a 1100 °C al aire durante 6 horas para formar el polvo de perovskita. El polvo se comprimió iso-
10 estáticamente a 274,6 MPa durante 10 minutos hasta convertirse en un disco. A continuación, el disco se sinterizó a 1400 °C durante 6 horas al aire. El disco sinterizado se pulió hasta tener un espesor de 1 mm. La fase de perovskita se confirmó usando un difractor de rayos X (D8 Advance, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemania).

Ejemplo 2

15 Se utilizaron discos fabricados de SrCeO₃, SrZr_{0,7}Ce_{0,7}O₃, BaMnO₃, BaCeO₃, BaZr_{0,3}Ce_{0,7}O₃, y Al₂O₃ y que tienen un espesor de 1 mm y un diámetro de 10 mm como muestras y se dejaron en el horno de craqueo a 800 °C +/- 5 °C durante 2 horas. No se observaron depósitos de coque sobre las superficies del disco de SrCeO₃, del disco de SrZr_{0,3}Ce_{0,7}O₃, del disco de BaMnO₃, del disco de BaCeO₃, y del disco de BaZr_{0,3}Ce_{0,7}O₃ mientras que se observó la deposición de coque sobre el disco de Al₂O₃.

Los resultados de difracción de rayos X (XRD) del disco de BaZr_{0,3}Ce_{0,7}O₃ antes y después del experimento demuestran que este material es bastante estable en el experimento.

Ejemplo 3

20 Se utilizaron como muestras discos de 1 mm de espesor y 10 mm de diámetro fabricados de BaCO₃, BaTiO₃, la mezcla de CeO₂ y BaCO₃, y Al₂O₃, respectivamente, y se dejaron en el horno de craqueo a 800 °C durante 2 horas. Se encontró que aparecía una pequeña cantidad de coque sobre la superficie del disco de BaCO₃, se depositaron relativamente más coques sobre los discos de BaTiO₃ y Al₂O₃, y no se depositó coque sobre el disco de mezcla de
25 CeO₂ y BaCO₃. La caracterización de XRD muestra que se forma material de perovskita BaCeO₃ a partir de la mezcla de CeO₂ y BaCO₃ *in situ* durante el experimento. Se sugiere que el material de perovskita BaCeO₃ con Ba sobre un sitio A y Ce sobre un sitio C tiene un rendimiento anti-coque superior a BaCO₃, BaTiO₃ y Al₂O₃.

Ejemplo 4

30 Se utilizó como sustrato un cupón de aleación de 310S con unas dimensiones de 10 x 30 x 1 mm³. Antes del recubrimiento, el sustrato se limpia cuidadosamente de la siguiente manera: agitación ultrasónica en acetona y etanol durante 30 minutos, respectivamente, para eliminar los contaminantes orgánicos, agitación ultrasónica en solución acuosa de HCl (3,3 % en peso) durante 30 minutos para atacar químicamente la superficie del sustrato, aclarado por ultrasonidos en agua DI, y finalmente secado completo por aire comprimido. Después de la molienda con bolas y el procedimiento de granulación para hacer que el tamaño medio de los polvos de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O₃ sea
35 de aproximadamente 20 micrómetros, los polvos se introdujeron en un sistema de pulverización de plasma de aire para depositar un recubrimiento de BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O₃ sobre el sustrato 310S completamente limpio. Los resultados de la XRD identifican la fase perovskita de BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O₃ en el recubrimiento.

Ejemplo 5

A continuación se utiliza como muestra el cupón de aleación revestido obtenido en el ejemplo 4 y se mantiene en el

horno de craqueo a 860 °C durante 8 horas en la mezcla de heptano/vapor (1:1 en peso). Se observó que no se formaba coque en la película de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$. Se realizó un análisis de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) después del experimento y se confirmó que no se puede identificar carbono sobre la superficie de la película de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$. Sin embargo, se observó el negro de humo sobre la sección en blanco del sustrato de aleación sin la película de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$. Este experimento sugiere que la película de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$ es efectiva para la anti-coquización.

Ejemplo 6

Se analizaron polvos de la muestra 1 (la mezcla de negro de humo y $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$ con una relación ponderal de 1:10, peso total: 330 mg) y de la muestra 2 (el polvo de negro de humo, 30 mg) de una mezcla 50:50 (vol) de helio:vapor de agua usando un analizador termogravimétrico (TGA) (TG 151, de Cahn Instruments, Inc., Cerritos, CA, EE.UU.). La velocidad de calentamiento del TGA era de 5 °C/min, y el intervalo de temperatura era de 400 °C a 950 °C. Los pesos de las muestras se midieron a diferentes temperaturas. Se calcularon los porcentajes de reducción del peso de negro de humo en las muestras y se muestran en la FIG. 1. Se utilizó un espectrómetro Nicolet™ 380 FT-IR de Thermo Electron Scientific Instruments Corp., Madison, WI. EE.UU. para analizar la concentración de dióxido de carbono generado a diferentes temperaturas. Las concentraciones de dióxido de carbono a diferentes temperaturas se muestran en la FIG. 2.

La FIG. 1 muestra que se consumía más negro de humo en la muestra 1 que en la muestra 2, especialmente cuando la temperatura es de alrededor y superior a 800 °C. La FIG. 2 muestra que se genera más dióxido de carbono a partir de la muestra 1 que de la muestra 2. El experimento sugiere que el $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$ se puede usar en el intervalo de temperatura de 400 °C a 950 °C cuando no se desea la formación/existencia de coque.

Ejemplo 7

Las muestras 3-13 se analizaron en una mezcla 50:50 (vol) de helio:vapor de agua usando TGA. Las muestras 3-5 y 7-13 son mezclas de polvo de negro de humo con $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3$, BaZrO_3 , $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_3$, BaCO_3 , $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, respectivamente (relación ponderal de 1:10, peso total: 330 mg). La muestra 6 era polvo de negro de humo (30 mg). La velocidad de calentamiento del TGA fue de 5 °C/min, y el intervalo de temperatura era de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 950 °C. Se calcularon los porcentajes de reducción de peso del negro de humo en las muestras y se muestran en la FIG. 3.

La FIG. 3 muestra que se consumía más negro de humo en las muestras 3-5 y 7-13 que en la muestra 6, especialmente cuando la temperatura es de alrededor y superior a 785 °C. Se sugiere que se puede usar $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3$, BaZrO_3 , $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_3$, BaCO_3 , $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$ y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$ en el intervalo de temperatura de 400 °C a 950 °C cuando no se desea la formación/existencia de coque.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de reducción o eliminación de la acumulación de depósitos de coque durante el craqueo de hidrocarburo, que comprende:
proporcionar vapor e hidrocarburo; y
- 5 alimentar vapor e hidrocarburo en un reactor que tiene una superficie interna accesible al hidrocarburo, comprendiendo la superficie interna un material de perovskita seleccionado entre SrCeO_3 , $\text{SrZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, BaMnO_3 , BaCeO_3 , y $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, BaZrO_3 , $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_3$, y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$; siendo operado el reactor a una temperatura en un intervalo de 700 °C a 870 °C y en el que la relación ponderal de vapor de agua a hidrocarburo en la mezcla se encuentra en el
- 10 intervalo de 3:7 a 7:3, en el que el hidrocarburo comprende al menos uno de etano, heptano, gas licuado de petróleo, nafta y gasóleo; o el reactor se opera a una temperatura en un intervalo de 480 a 600 °C, en el que el hidrocarburo comprende fracciones pesadas de la destilación atmosférica y de vacío de petróleo crudo y el porcentaje en peso del vapor de agua en el vapor y el hidrocarburo es del 1 % en peso al 2 % en peso.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de perovskita se selecciona de $\text{SrZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$.
3. Un reactor de craqueo de hidrocarburos, en el que se reducen o se eliminan depósitos de coque que tienen una superficie interna accesible al hidrocarburo, comprendiendo la superficie interna un material de perovskita seleccionado entre SrCeO_3 , $\text{SrZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, BaMnO_3 , BaCeO_3 , y $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_3$, y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$.
- 20 4. El reactor de la reivindicación 3, en el que el material de perovskita se selecciona de $\text{SrZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,3}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$, y $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$.
5. El reactor de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, que comprende al menos uno de un tubo de horno, un empalme de tubos, un recipiente de reacción, y un tubo radiante.

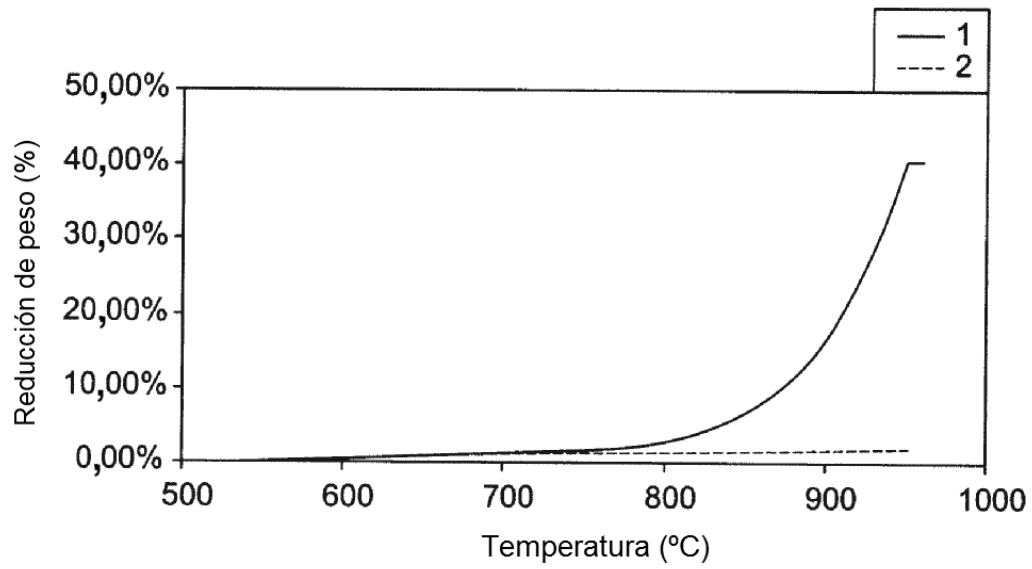


FIG. 1

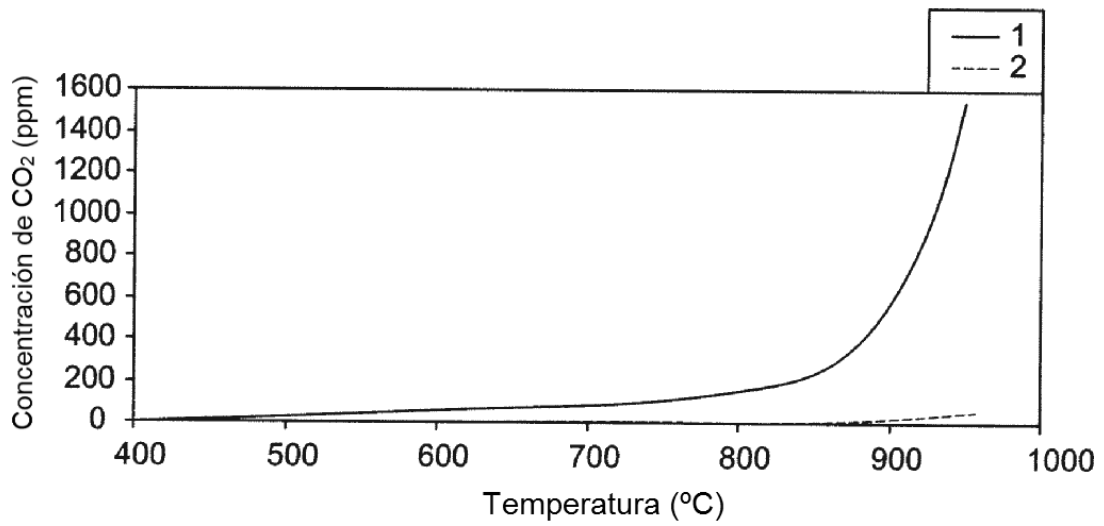


FIG. 2

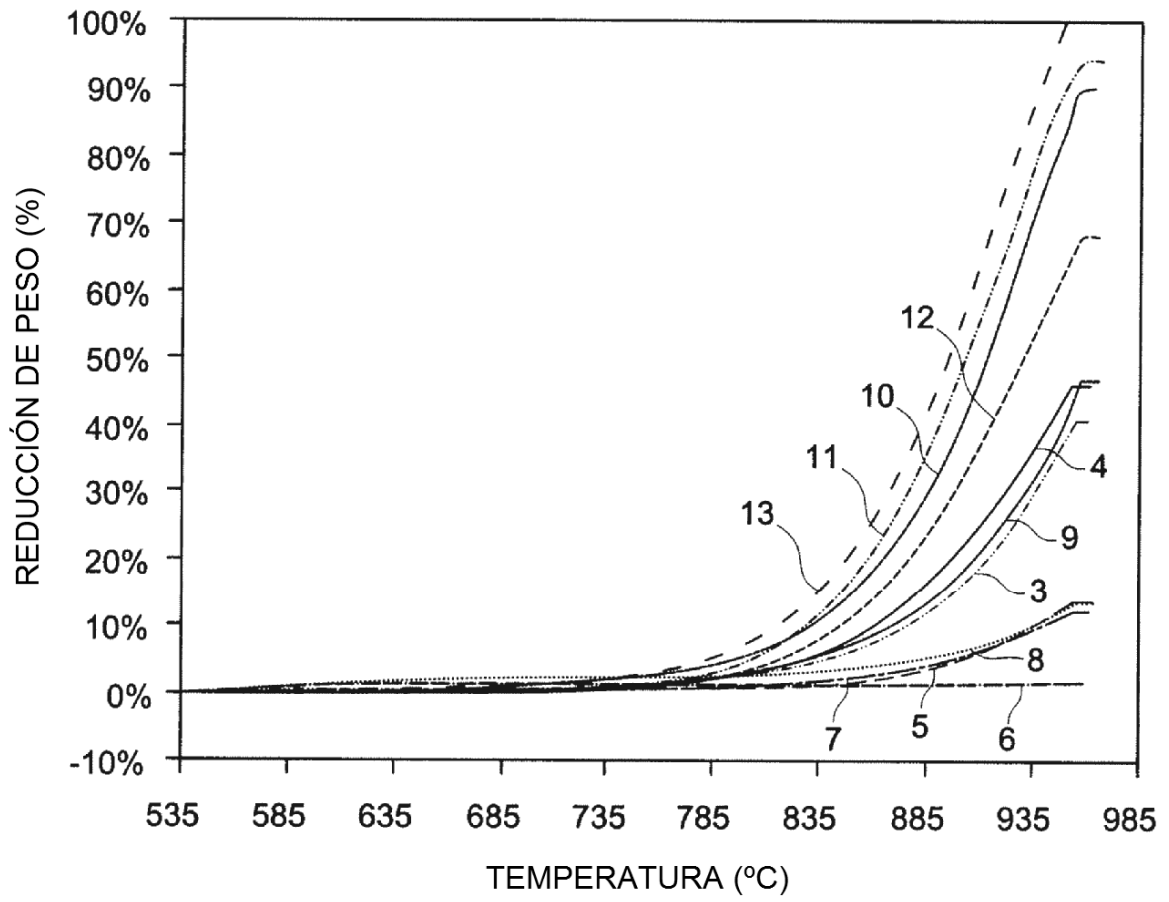


FIG. 3