

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 243**

51 Int. Cl.:

F28D 9/00 (2006.01)
F28F 3/00 (2006.01)
F28F 3/08 (2006.01)
F28F 19/02 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
F28F 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2011 PCT/SE2011/050654**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12018296**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2011 E 11728966 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2577209**

54 Título: **Placas intercambiadoras de calor con propiedades antisuciedad**

30 Prioridad:

26.05.2010 SE 1050525

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2018

73 Titular/es:

**ALFA LAVAL CORPORATE AB (100.0%)
PO Box 73
221 00 Lund, SE**

72 Inventor/es:

ANEHAMRE, JONAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 650 243 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

Placas intercambiadoras de calor con propiedades antisuciedad

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una placa para un intercambiador de calor de placas, un relleno de placas, un intercambiador de placas y un método para producir una placa para un intercambiador de calor de placas para mejorar las propiedades antisuciedad y facilitar la limpieza de intercambiadores de calor de placas.

10

Antecedentes

En muchos procesos industriales, es preocupante el ensuciamiento de los equipos de transferencia de calor. Para mantener un rendimiento satisfactorio del equipo con un servicio y una limpieza regulares, es necesario eliminar la acumulación de depósitos en las placas de transferencia de calor. Los depósitos surgen, por ejemplo, de los fluidos en el equipo, el crecimiento microbiano y/o la suciedad.

Los intercambiadores de calor de placas (ICP) en uso pueden ensuciarse con el tiempo, lo que da lugar a una menor transferencia de calor y a una mayor caída de presión, y de este modo da lugar a un rendimiento general reducido del intercambiador de calor. Por lo tanto, los intercambiadores de calor que no están unidos permanentemente deberán abrirse y limpiarse. Dependiendo, por ejemplo, de los fluidos usados en las placas del intercambiador de calor pueden ensuciarse seriamente y dificultar su limpieza, requiriendo así detergentes fuertes y/o una limpieza mecánica potente durante un período de tiempo sustancial para restaurar el rendimiento del intercambiador de calor. La limpieza de ICP puede ser lenta y costosa. Además, el proceso al que normalmente está conectado el ICP puede tener que cerrarse durante dicha limpieza del ICP.

Las placas de intercambiadores de calor están hechas de láminas metálicas. El material base, es decir, los metales usados, tienen una alta energía libre de superficie que da como resultado que la mayoría de los líquidos mojen fácilmente la superficie de las láminas.

30

Además, cuando se producen placas intercambiadoras de calor, la operación de formación de la lámina metálica aumenta la rugosidad superficial que a menudo está asociada a una acumulación más rápida de depósitos de suciedad.

El documento JP H09 178392 A se refiere a una placa para un intercambiador de calor de placas que tiene un recubrimiento que comprende un óxido de Zr, Ti, Hf o Al, cuyo recubrimiento se preparó por procesamiento de sol-gel, aplicado a al menos parte de la placa, secado y curado, para mejorar la resistencia a la corrosión.

El documento GB 2 428 604 A describe un intercambiador de calor con un recubrimiento para reducir el ensuciamiento causado por la adherencia de partículas a las superficies del intercambiador de calor. El recubrimiento comprende una red basada en siloxano, la red que comprende átomos de silicio, átomos de oxígeno y grupos alquilo fluorados.

El documento WO2009034359 describe la provisión de un recubrimiento para reducir la biosuciedad de superficies en entornos acuáticos en donde el recubrimiento se aplica mediante el uso de deposición de vapor químico asistido por plasma (PACVD).

El documento US20090123730 describe una superficie de un intercambiador de calor que se va a soldar por medio de un fundente, y dicha superficie, además del flujo, también está provista de al menos una capa más que contiene un aditivo. El aditivo se hace reaccionar para modificar la superficie durante la soldadura.

El documento WO2008119751 describe la producción de un recubrimiento hidrófobo para condensadores en el que el recubrimiento comprende materiales de sol-gel basados, por ejemplo, en sol de óxido de silicio

El documento JP2000345355 se refiere a la mejora de la resistencia a la corrosión y describe una película que consiste en el 55-99 % en peso de SiO₂ y el 45-1 % en peso de ZrO₂, película que se forma usando el procesamiento de sol-gel.

El documento US2006/0196644 describe un intercambiador de calor provisto de un recubrimiento de superficie hidrófilo que comprende un gel producido por procesamiento de sol-gel.

Sería deseable encontrar nuevas formas de asegurar un menor ensuciamiento de los intercambiadores de calor y sus placas con el fin de mantener los intercambiadores de calor en funcionamiento durante periodos de tiempo más largos, así como intercambiadores de calor y placas más fáciles de limpiar. Además, sería deseable un tiempo de parada reducido para los procesos en los que están implicados los ICP.

65

Un problema que se encuentra con los recubrimientos antisuciedad conocidos actualmente es la escasa resistencia al desgaste de los recubrimientos en aplicaciones con medios de intercambio de calor abrasivo, por ejemplo, arena u otro material particulado que entre en el ICP con los fluidos de intercambio de calor. Además, pueden producirse grietas en el recubrimiento debido al par y las fuerzas de tensión que actúan sobre los rellenos de placas en aplicaciones a altas presiones.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar placas mejoradas para un ICP, que muestran un ensuciamiento reducido de las placas cuando se usan en un ICP. Otro objetivo es conseguir placas para un ICP que tengan una superficie antisuciedad que sea resistente al desgaste en entornos abrasivos y tenga una alta resistencia contra la formación de grietas.

Este objetivo se consigue al recubrir las placas con una composición de sol-gel que da como resultado placas con suciedad reducidas de la placa cuando se usan en un intercambiador de calor. Aplicando una composición de recubrimiento que comprende un material de sol-gel con compuestos de organosilicio a la placa intercambiadora de calor, tanto la energía libre superficial como la rugosidad se reducen, lo que da lugar a la reducción del ensuciamiento y a la limpieza fácil de las placas intercambiadoras de calor. Además, las placas de ICP recubiertas con sol-gel de la invención exhiben una excelente resistencia al desgaste y tienen una flexibilidad que reduce el riesgo de que aparezcan grietas en el recubrimiento.

La presente invención también se refiere a un intercambiador de calor y a un relleno de placas para intercambiadores de calor de placas que comprende varias placas de transferencia de calor de los tipos definidos en este documento.

La presente invención se refiere además a un método para producir una placa de transferencia de calor que comprende las etapas de:

- a) formar una placa para un intercambiador de calor de placas a partir de un material de base,
- b) preparar una composición mediante procesamiento de sol-gel en al menos una parte de la placa, cuya composición comprende compuestos de organosilicio,
- c) secar y/o curar dicha composición para formar un recubrimiento que comprende óxido de silicio (SiO_x).

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo esquemático del relleno de placas de ICP M20 con la posición relativa de las placas utilizadas en los ensayos, tanto de placas recubiertas según la presente invención como de placas no recubiertas convencionales.

La Figura 2 muestra imágenes de placas según la presente invención y una placa convencional después del desmontaje después de la operación durante 7 meses.

La Figura 3 es una sección transversal esquemática de una placa para un intercambiador de calor de placas que tiene un recubrimiento antisuciedad de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

El recubrimiento utilizado de acuerdo con la presente invención se puede denominar recubrimiento antiadherente y facilita la limpieza de las placas de un intercambiador de calor sucio. Las placas recubiertas de acuerdo con la presente invención muestran una mejor transferencia de calor a lo largo del tiempo en comparación con las placas de un intercambiador de calor convencionales ya que estas últimas se ensucian mucho más rápido y, por lo tanto, disminuyen el rendimiento de transferencia de calor en mayor medida. El recubrimiento de las placas también da como resultado una superficie mucho más lisa, lo que da como resultado mejores características de flujo. Además, la caída de presión se reduce con el tiempo para un intercambiador de calor de placas de acuerdo con la presente invención en comparación con los intercambiadores de calor de placas convencionales, ya que la acumulación de impurezas, microorganismos y otras sustancias no es tan pronunciada.

Las placas recubiertas de acuerdo con la presente invención se pueden limpiar fácilmente usando simplemente lavado a alta presión con agua. Con una placa de acuerdo con la presente invención, no hay necesidad de limpieza o limpieza mecánica que consuma mucho tiempo utilizando ácidos, bases o detergentes fuertes, tales como por ejemplo NaOH y HNO_3 .

De acuerdo con la presente invención, una placa para usar en un intercambiador de calor de placas se recubre con una composición que comprende compuestos de organosilicio usando un proceso de sol-gel. Los compuestos de organosilicio son materiales de partida utilizados en el proceso de sol-gel y preferentemente son compuestos de alcoxil silicio. En el proceso de sol-gel, un sol se convierte en un gel para producir nanomateriales. A través de las reacciones de hidrólisis y condensación, se produce una red tridimensional de moléculas intercaladas en un líquido. Las etapas de procesamiento térmico sirven para procesar aún más el gel en nanomateriales o nanoestructuras que

5 dan como resultado un recubrimiento final. El recubrimiento que comprende dichos nanomateriales o nanoestructuras comprende principalmente óxido de silicio, SiO_x , que tiene una relación atómica de $\text{O/Si} > 1$, preferentemente una relación atómica de $\text{O/Si} \geq 1,5-3$, y más preferentemente $\text{O/Si} \geq 2-2,5$. Un óxido de silicio preferido es sílice, SiO_2 . El óxido de silicio forma una red tridimensional que tiene una excelente adhesión a las placas.

10 El recubrimiento de la presente invención además tiene un contenido de carbono tal como el que se encuentra en las cadenas hidrocarbonadas. Los hidrocarburos pueden tener o no tener grupos funcionales tales como los encontrados en cadenas hidrocarbonadas o grupos aromáticos, por ejemplo, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{C}-\text{O}$, $\text{N}-\text{C}=\text{O}$, etc. Preferentemente, el contenido de carbono es $\geq 10\%$ atómico, preferentemente $\geq 20-60\%$ atómico, y lo más preferentemente $\geq 30-40\%$ atómico. Los hidrocarburos confieren flexibilidad y elasticidad al recubrimiento, que es especialmente importante en los intercambiadores de calor de placas con juntas, ya que las placas se mueven durante la operación debido a las altas presiones ejercidas sobre las placas en el relleno de placas. Las cadenas hidrocarbonadas son hidrófobas y oleófobas, lo que da como resultado las propiedades antiadherentes del recubrimiento.

20 En la Figura 3 se muestra un dibujo esquemático de una placa para un intercambiador de calor de placas provisto de un recubrimiento de sol gel de óxido de silicio. Entre la propia placa y la capa de óxido de silicio hay una interfaz entre el siloxano de recubrimiento y una película de óxido metálico de la placa. El volumen de recubrimiento que sigue dicha interfaz es la red de siloxano con cadenas enlazadoras orgánicas y huecos que confieren flexibilidad al recubrimiento. La capa más externa es una superficie funcional, es decir, una superficie hidrófoba/oleófoba para la reducción de suciedad.

25 Mediante la combinación de un recubrimiento duradero pero flexible, se consigue una placa para un intercambiador de calor de placas que tiene excelentes propiedades antiadherentes y también es resistente al desgaste y a las grietas. La flexibilidad del recubrimiento es especialmente importante en los intercambiadores de calor de placas provistos de juntas entre las placas, ya que es un problema bien conocido que el relleno de placas no es rígido, lo que hace que los recubrimientos de las placas tiendan a agrietarse cuando las placas flexibles se mueven y doblan en relación entre sí, un fenómeno llamado "serpenteado".

30 En una realización de la presente invención, se aplica al menos un sol que comprende compuestos de organosilicio a la superficie a recubrir. La superficie puede humedecerse/recubrirse con el sol de cualquier manera adecuada. Es preferible que el recubrimiento de superficie se aplique mediante pulverización, inmersión o inundación. Al menos una parte de un lado de la placa del intercambiador de calor debe ser recubierta. Alternativamente, todas las superficies de al menos un lado de una placa que durante su uso en un ICP estén en contacto con un fluido están recubiertas. Además, al menos un lado de una placa de intercambiador de calor puede estar completamente recubierto. Alternativamente, ambos lados de la placa pueden estar recubiertos. Si ambos lados están recubiertos, pueden estar parcial o totalmente recubiertos, en cualquier combinación. Naturalmente, se pueden recubrir más superficies que las superficies destinadas a estar en contacto con el fluido. Preferentemente, todas las superficies en contacto con un fluido que da lugar al ensuciamiento están recubiertas. También las juntas pueden estar recubiertas con la composición de acuerdo con la presente invención. La composición de recubrimiento se aplica preferentemente solo sobre la superficie de las juntas designadas para estar en contacto con al menos un fluido cuando se usa en un ICP. En vista de lo anterior, la composición de recubrimiento según la presente invención se puede aplicar a placas de ICP desnudas o placas de ICP con juntas unidas a ellas. Cuando se describen en la presente solicitud, las superficies de placas y juntas en contacto con al menos un fluido están destinadas a relacionarse con superficies en contacto con el fluido o fluidos dentro del intercambiador de calor.

50 En otra realización, el método comprende un pretratamiento de al menos las superficies en las placas de intercambiador de calor a recubrir con al menos un sol. Este pretratamiento también se lleva a cabo preferentemente mediante inmersión, inundación o pulverización. El pretratamiento se usa para limpiar las superficies a recubrir con el fin de obtener una mayor adhesión de este último recubrimiento a la placa del intercambiador de calor. Los ejemplos de dichos pretratamientos son el tratamiento con acetona y/o soluciones alcalinas, por ejemplo, solución cáustica.

55 En otra realización, el método comprende etapas de procesamiento térmico, por ejemplo, se puede llevar a cabo una operación de secado después de un pretratamiento y a menudo es necesaria una operación de secado y/o curado después del recubrimiento real de la placa con dicho sol. El recubrimiento se somete preferentemente a calor usando un aparato de calentamiento convencional, tal como por ejemplo hornos.

60 La composición que comprende SiO_x se aplica a una placa a usar en un intercambiador de calor de placas. La aplicación de la composición se realiza mediante el procesamiento de sol-gel. La película resultante de dicha composición en la placa preferentemente tiene entre 1 y 30 μm de espesor. El espesor de la película recubierta es importante para el uso de la placa en un intercambiador de calor no unido permanentemente. Se considera que un espesor de película inferior a 1 μm no es lo suficientemente resistente al desgaste, ya que las placas en un intercambiador de calor de placas en uso pueden moverse ligeramente una con relación a la otra. Este ligero movimiento causa desgaste en la película y con el tiempo el recubrimiento se desgastará. Además, el espesor de la

película tiene un límite superior ya que la aplicación de sustancias sobre las placas de transferencia de calor influye en la transferencia de calor y, por lo tanto, en el rendimiento del intercambiador de calor de placas. El límite superior para la película aplicada es preferentemente de 30 µm. Por lo tanto, el espesor de la película de la composición que contiene sol de óxido de silicio es de 1-30 µm, preferentemente de 1,5-25 µm, preferentemente de 2-20 µm, preferentemente de 2-15 µm, preferentemente de 2-10 µm y preferentemente de 3-10 µm.

El material de base para las placas se puede seleccionar entre varios metales y aleaciones de metales. Preferentemente, el material base se selecciona entre titanio, níquel, cobre, cualquier aleación de las mencionadas anteriormente, acero inoxidable y/o acero al carbono. Sin embargo, se prefiere titanio, cualquier aleación de las mencionadas anteriormente o acero inoxidable.

Ejemplos

En la búsqueda de un tiempo de funcionamiento prolongado de los equipos en alta mar, se llevaron a cabo ensayos sobre recubrimientos cerámicos de vidrio de baja energía superficial. Se analizaron dos recubrimientos cerámicos de vidrio de baja energía superficial, la Capa 1 y la Capa 2, y los resultados se presentan a continuación. La Capa 1 es un polímero terminado en silano en acetato de butilo y la Capa 2 es una resina de polisiloxano-uretano en disolvente nafta/butilacetato.

Fase A

El análisis documenta las propiedades de los recubrimientos con respecto a la humectación y adhesión del sustrato, el ángulo de contacto, el espesor del recubrimiento y la estabilidad frente al 1,2 % de HNO₃ en H₂O, el 1 % de NaOH en H₂O y el petróleo crudo. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

	Capa 1	Capa 2
Humectación del sustrato	Excelente	Excelente
Adhesión del sustrato	Al: 0/0 Acero inoxidable: 0/0 Ti: 0/0 (ver más abajo)	Al: 0/0 Acero inoxidable: 0/0 Ti: 0/0 (ver más abajo)
Mediciones del ángulo de contacto	H ₂ O: 102-103°	H ₂ O: 102-103°
Espesor del recubrimiento	4-10 µm	2-4 µm
Estabilidad	1,2 % de HNO ₃ en H ₂ O: 1,5 h a 75 °C 1 % NaOH en H ₂ O: 3 h a 85 °C Petróleo crudo: 6 meses a temperatura ambiente	1,2 % de HNO ₃ en H ₂ O: 1,5 h a 75 °C 1 % NaOH en H ₂ O: 3 h a 85 °C Petróleo crudo: 6 meses a temperatura ambiente

Ambos recubrimientos mostraron una humectación excelente cuando se aplica por pulverización sobre acero inoxidable o sustratos de titanio.

La adhesión se determinó por ensayo de corte transversal/cinta según la norma DIN EN ISO2409. La clasificación es de 0 (excelente) a 5 (terrible). De 0 o 1 es aceptable, mientras que de 2 a 5 no lo es. El primer dígito indica la clasificación después del corte transversal (cuadrícula de 1 µm) y el segundo dígito da una calificación después de que la cinta se ha aplicado y retirado nuevamente. Para obtener la mejor adhesión para la Capa 1 y la Capa 2, los sustratos requieren pretratamiento.

Para obtener la mejor adhesión de la Capa 1 sobre acero inoxidable, el sustrato debe tratarse previamente. El sustrato se sumerge en un detergente de limpieza alcalino durante 30 minutos. Después, el sustrato se lava con agua y agua desmineralizada y se seca antes de aplicar la Capa 1 en media hora para lograr la adhesión óptima. Las pruebas han demostrado que la adhesión se reduce si la limpieza del sustrato se lleva a cabo solo con acetona. El pretratamiento también es necesario para los sustratos de acero inoxidable recubiertos con la Capa 2. Este recubrimiento mostró una adhesión inalterada independientemente de que se usara un detergente alcalino o acetona como pretratamiento. Si se descuida la etapa de pretratamiento o no se realiza correctamente, afectará a la adhesión del recubrimiento.

Ambos recubrimientos mostraron buena estabilidad en condiciones ácidas. Los recubrimientos fueron estables durante 1 hora a 75 °C y más de 24 horas a temperatura ambiente.

En condiciones alcalinas, la Capa 1 mostró un mejor resultado que la Capa 2. La Capa 1 podía resistir las condiciones alcalinas durante 3 horas a 85 °C y la Capa 2 durante 2 horas a 85 °C. Ambos recubrimientos no mostraron descomposición o reducción en las propiedades oleóforas después de sumergirse durante 6 meses en

petróleo crudo a temperatura ambiente.

Fase B

5 Las placas de intercambiador de calor M3 con juntas se recubrieron parcialmente y luego se analizaron. Para examinar si las juntas parcialmente recubiertas pondrían en peligro el funcionamiento del ICP, estas pruebas incluyeron pruebas de presión. Se concluyó que el recubrimiento parcial de las juntas con los recubrimientos no tuvo impacto en la operación. Las placas M3 no se operaron con petróleo crudo.

10 Fase C

Recubrimiento de placas ICP

15 La Capa 1 y la Capa 2 se aplicaron a un total de 30 placas de intercambio de calor de titanio M20 (que medían 175 x 62 cm) utilizadas en un refrigerador de petróleo crudo. Todas las placas se sometieron a un pretratamiento que consistió en:

1. Sumergir en nitrógeno líquido (-196 °C) para eliminar las juntas
2. Tratamiento con soluciones ácidas y alcalinas para eliminar la suciedad
- 20 3. Lavado a alta presión de las placas con agua
4. Montaje de la pila de ICP para la prueba de presión
5. Desmontaje de la pila de ICP. Las placas se dejan secar antes de la aplicación

25 Este pretratamiento se completó el día antes de que se aplicara la Capa 1 y la Capa 2 a las placas. En consecuencia, este procedimiento no siguió el enfoque recomendado como se describe en la Fase A. Como las placas se dejaron secar a temperatura ambiente, algunas placas todavía estaban húmedas. Se trataron 15 placas con la Capa 1 y las 15 placas restantes con la Capa 2 mediante recubrimiento por pulverización. Las placas del intercambiador de calor se recubrieron por ambos lados y luego se colocaron en una rejilla. Como las placas tenían juntas encoladas, tanto las placas como las juntas estaban recubiertas. El espesor final de la película se midió en 2-4 µm y el recubrimiento se aplicó en ambos lados de las placas. El curado/secado se realizó a temperaturas elevadas de 200 °C o 160 °C, respectivamente, durante 1 hora y media en un horno en el sitio. Al finalizar, los intercambiadores de calor recubiertos se pesaron y se midió el espesor del recubrimiento. Se observó que algunas placas tenían algunas imperfecciones y pequeños defectos de recubrimiento.

35 Todas las placas se marcaron con un número único para su identificación posterior.

Las placas del intercambiador de calor se ensamblaron luego con las 319 placas no tratadas restantes. Las placas recubiertas se colocaron respectivamente en la parte frontal, central y final de la unidad ensamblada y la posición de las placas recubiertas en la pila del ICP se muestra en la Figura 1. La evaluación de las placas recubiertas se realizó después de más de siete meses de operación.

Las placas que más tarde, después de la terminación de la operación en alta mar, se seleccionaron para un análisis detallado, se colocaron en las posiciones izquierda (placa n.º 3 y 6), centro (placa n.º 12 y 17) y derecha (placa n.º 22 y 29) en la Figura 1.

45 Fase D

Determinación del contenido en el recubrimiento mediante análisis XPS

50 Se analizaron tres sustratos de Ti diferentes recubiertos con óxido de silicio antes y después del uso por medio de XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X), también conocida como ESCA (espectroscopía de electrones para análisis químico). El método XPS proporciona información química cuantitativa, la composición química expresada en % atómico, para las partes más exteriores de 2-10 nm de las superficies.

55 El principio de medición es que una muestra, colocada en alto vacío, se irradia con energía de rayos X bien definida que da como resultado la emisión de fotoelectrones. Solo aquellos fotoelectrones de las capas superficiales más externas llegan al detector. Al analizar la energía cinética de estos fotoelectrones, se puede calcular su energía de enlace, dando así su origen en relación con el elemento y la capa electrónica.

60 La XPS proporciona datos cuantitativos tanto sobre la composición elemental como sobre diferentes estados químicos de un elemento (diferentes grupos funcionales, enlaces químicos, estado de oxidación, etc.). Se detectan todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio y la composición química de la superficie obtenida se expresa en % atómico.

65 Los espectros de XPS se registraron usando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Kratos AXIS Ultra^{DL}. Las muestras se analizaron usando una fuente de rayos X monocromática de Al. El área de análisis estaba por

debajo de 1 mm².

En el análisis, se corrieron amplios espectros para detectar elementos presentes en la capa superficial. Se obtuvieron las composiciones de superficie relativa a partir de la cuantificación de los espectros detallados ejecutados para cada elemento.

Se analizaron las siguientes tres muestras con XPS:

1. Óxido de silicio (nuevo) en placa de Ti - recubrimiento en ambos lados.
2. Óxido de silicio (usado) en placa de Ti - recubrimiento sobre un lado
3. Óxido de silicio en la placa de acero inoxidable con la norma DIN 1.4401, recubrimiento en ambos lados.

El análisis se realizó en una posición por muestra, a excepción de la muestra 1, donde se analizaron dos posiciones. Los resultados se resumen en la Tabla 2 que muestra la composición de superficie relativa en % atómico y relación atómica O/Si.

Tabla 2

Muestra	O/Si	C	O	Si	N
1 nuevo (pt 1)	2,25	61,1	23,5	10,5	4,2
2 nuevos (pt 2)	2,30	61,0	23,9	10,4	4,1
2 usados	2,29	68,0	19,5	8,6	3,1
3	1,46	41,9	34,3	23,4	(0,2)*

* pico débil en espectros detallados, señal próxima al nivel de ruido

Como se ve en la Tabla 2, se detectaron principalmente C, O y Si en las superficies más externas, es decir, 41,9-68,0 % atómico, 19,5-34,3 % atómico y 8,6-23,4 % atómico.

Obsérvese que en las relaciones atómicas O/Si, se usa la cantidad total de oxígeno. Esto significa que también se incluye oxígeno en grupos funcionales con carbono. Por el contrario, para la sílice, de la teoría se espera una relación O/Si de 2,0 para la sílice puro en masa SiO₂.

Inspección durante la operación

Después de cuatro meses de operación, se realizó una inspección previa en alta mar mediante termografía. Termografía de la región media del intercambiador de calor en funcionamiento. La identidad de los dos sistemas de recubrimiento se supuso de la instalación, pero era obvio que dos grupos de placas ICP muestran una mayor transferencia de calor en comparación con el resto de la unidad de ICP.

La inspección mostró una elevación de la temperatura en las placas recubiertas. Las placas no recubiertas mostraron una temperatura de funcionamiento más baja. La diferencia en la temperatura se presume debido a una menor suciedad, por lo tanto, un mayor flujo de petróleo crudo en la región recubierta que produce una temperatura elevada.

Inspección de placas después de la operación

El término suciedad se usa para describir los depósitos formados en las placas de ICP durante la operación. La suciedad son residuos y depósitos formados por el petróleo crudo y constan de una parte cerosa, orgánica y una parte mineral/inorgánica.

La inspección visual reveló que las placas con el recubrimiento designado como Capa 1 se cubrieron con la menor cantidad de suciedad en el lado de la placa orientada hacia el petróleo crudo. Además, el otro sistema de recubrimiento designado Capa 2 tenía una cantidad reducida de suciedad en el lado de la placa frontal del petróleo crudo en comparación con la superficie de titanio desnudo, pero en menor medida que la Capa 1. Las placas de titanio desnudo en el extremo del relleno de placas estaban completamente cubiertas con una gruesa capa de suciedad derivada del petróleo crudo.

Las imágenes tomadas en alta mar durante el desmontaje (Fig. 2) mostraron una reducción significativa del ensuciamiento en ambas placas recubiertas en comparación con las placas no recubiertas.

Al restar el peso promedio de una placa limpia del peso registrado para las placas sucias individuales, se calculó la cantidad promedio de suciedad por tipo de superficie (tabla 3). Hay que tener en cuenta que no se compensó el peso del recubrimiento y, por lo tanto, la reducción real de ensuciamiento es ligeramente mayor. Para una placa T20-M, la superficie de transferencia de calor es de 0,85 m², por lo que para una placa con un recubrimiento de 4 µm de espesor en la parte frontal y posterior, el volumen total es de alrededor 6,8 cm³. Si se estima que el recubrimiento

ES 2 650 243 T3

es SiO₂ puro (densidad 2,6 g/cm³), entonces la cantidad de recubrimiento por placa es de aproximadamente 20 g.

Tabla 3

Superficie	Ensuciamiento promedio * (g)	STDEV	Reducción del ensuciamiento (%)
Titanio	585	125	-
Capa 1	203	48	65
Capa 2	427	144	27

5 Para ambos sistemas de recubrimiento, el ensuciamiento de las placas se eliminó más fácilmente en comparación con el ensuciamiento adherido a la superficie de titanio desnuda, véase la Tabla 4. La diferencia en los requisitos de limpieza se analizó limpiando manualmente las placas con un pañuelo de papel y por limpieza con agua a alta presión. El solo hecho de limpiar las placas con un pañuelo de papel demostró que la suciedad se eliminaba muy fácilmente de las placas recubiertas, a diferencia de las placas sin revestir. Mediante el uso de chorro de agua, toda la suciedad, con excepción de uno o dos parches pequeños, se pudieron eliminar de la superficie recubierta de la Capa 1. En la superficie recubierta de la Capa 2, hubo más suciedad después de la limpieza con chorro de agua. Esta suciedad tenía la apariencia de un aceite ligeramente quemado.

10 Se observó cierta pérdida de recubrimiento en los puntos de contacto, pero en general la superficie recubierta que había estado en contacto con el petróleo crudo estaba en buenas condiciones.

15 En el lado orientado hacia el agua de mar, ambos recubrimientos se habían deteriorado y se podían despegar con bastante facilidad.

20 Tabla 4

	Capa 1	Capa 2	No recubierto
Vista	muy poca suciedad comparada	poca suciedad	suciedad importante comparada y extendida
Limpieza con un pañuelo de papel	muy fácil de limpiar la suciedad	muy fácil de limpiar la suciedad	la suciedad no se eliminó
Limpieza con agua a alta presión	las placas aparecieron como nuevas	se eliminó la mayor parte de la suciedad	incluso después de los intentos de eliminación manual de la suciedad, aún queda una capa considerable

25 Se analizó la tolerancia del recubrimiento a la inmersión en nitrógeno líquido para la eliminación de la junta. Una placa de la Capa 1 y una de la Capa 2 se trataron en nitrógeno líquido, a -196 °C, para eliminar las juntas de goma. Los recubrimientos no parecen sufrir los cambios extremos de temperatura. Posteriormente, las placas se lavaron con agua a alta presión, lo que eliminó casi toda la suciedad. No se observó ninguna delimitación o falla en el recubrimiento para ninguno de los sistemas de recubrimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una placa con junta para un intercambiador de calor de placas, **caracterizada por que** dicha placa tiene un recubrimiento que comprende óxido de silicio, SiO_x , que tiene una relación atómica de $\text{O/Si} \geq 2$, un contenido de carbono ≥ 30 % atómico y un espesor de capa de recubrimiento de 3-10 μm , cuyo recubrimiento se preparó por procesamiento de sol-gel y se aplicó a al menos una parte de la placa, en donde dicho recubrimiento se aplica a la superficie de la junta designada para estar en contacto con al menos un fluido cuando la placa está en un intercambiador de calor de placas en uso, y en donde dicha placa está fabricada de un material base seleccionado entre titanio, níquel, cobre, cualquier aleación de las mencionadas anteriormente, acero inoxidable o acero al carbono.
- 10
2. Un relleno de placas para un intercambiador de calor de placas, **caracterizado por que** comprende varias placas de los tipos definidos en la reivindicación 1.
- 15 3. Un intercambiador de calor de placas, **caracterizado por que** comprende varias placas de calentamiento del tipo definido en la reivindicación 1.
- 20 4. Método para producir una placa con junta para un intercambiador de calor de placas según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- a) formar una placa de un material base,
 - b) preparar una composición que comprende compuestos de organosilicio por medio de procesamiento de sol-gel y aplicarla a al menos una parte de la placa,
 - c) secar y/o curar dicho recubrimiento, tras lo cual el recubrimiento sobre la placa comprende dióxido de silicio.
- 25

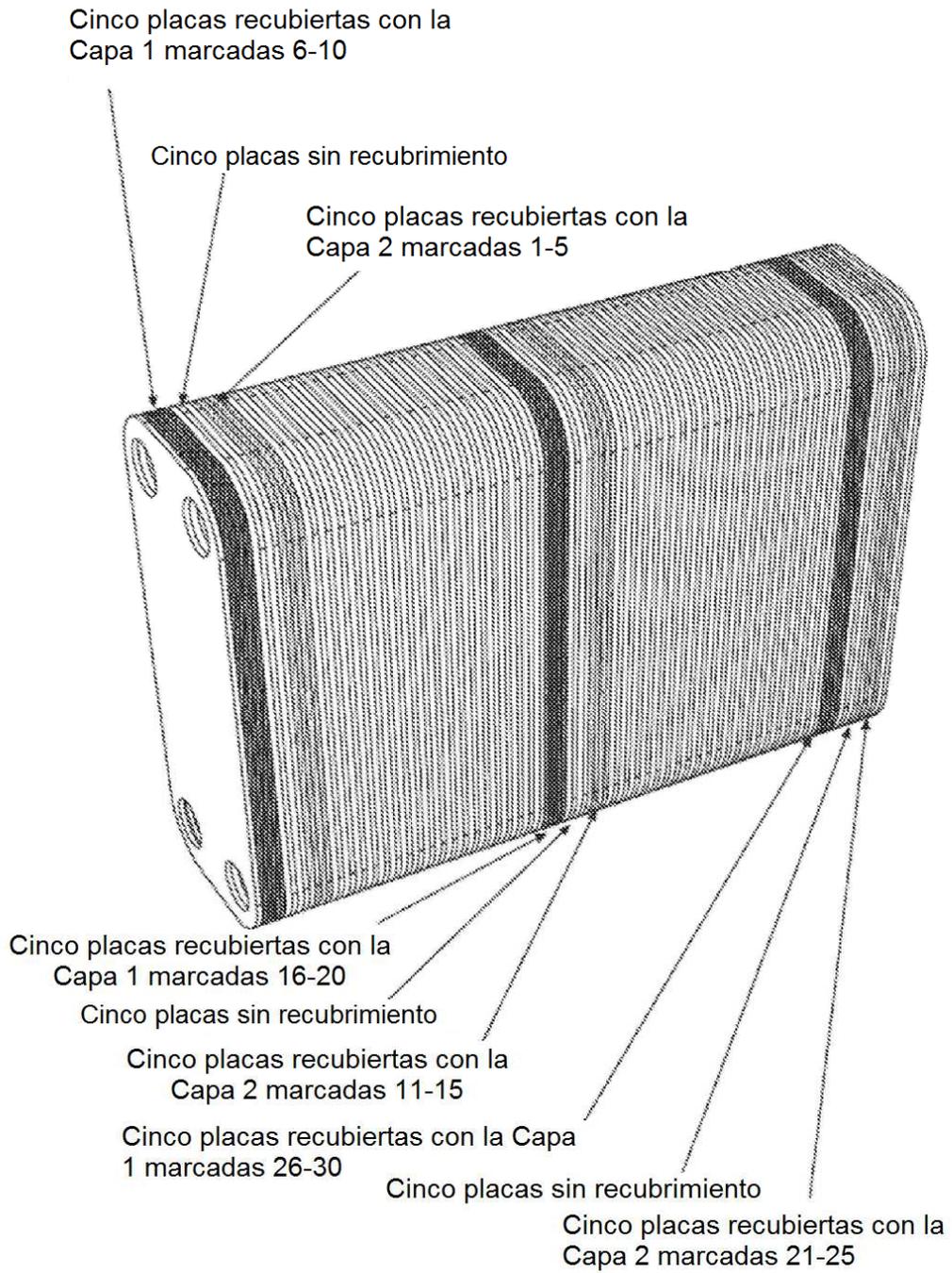
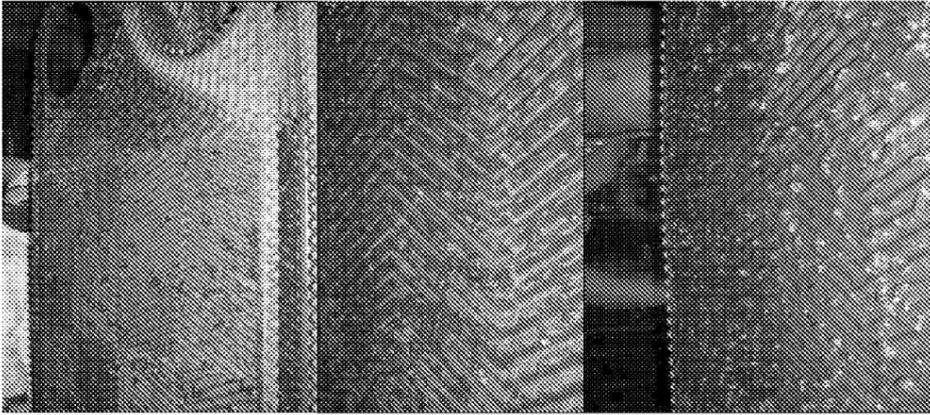


Fig. 1



Placa intercambiadora de calor después del desmontaje en alta mar. Izquierda, Capa 1 Medio, Capa 2 Derecha, placa sin recubrimiento

Fig. 2

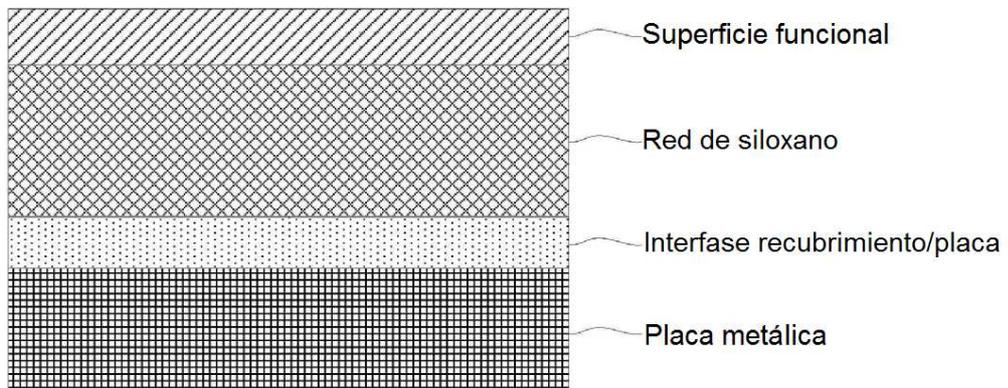


Fig. 3