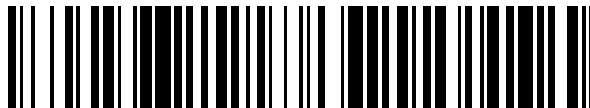


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 636**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C10G 9/16 | (2006.01) |
| C10G 7/10 | (2006.01) |
| C10G 75/00 | (2006.01) |
| C10G 75/04 | (2006.01) |
| C23C 24/08 | (2006.01) |
| F16L 58/14 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014 PCT/US2014/064236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15088679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014 E 14802760 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3080233**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de superficies**

30 Prioridad:

13.12.2013 CN 201310686904

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

03.02.2020

73 Titular/es:

**BL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
5951 Clearwater Drive
Minnetonka, MN 55341, US**

72 Inventor/es:

**WANG, SHIZHONG;
PENG, WENQING;
KOOL, LAWRENCE, BERNARD;
HAO, NAN;
XU, WUSHENG;
GUO, MINGHU;
ZHOU, HONG;
GU, YANFEI y
YANG, ZHAOHUI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 739 636 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

Procedimiento de tratamiento de superficies

Antecedentes

5 La invención se refiere, en general, a procedimientos de tratamiento de superficies, útiles especialmente en ambientes de formación de material carbonoso como subproducto.

10 Los materiales carbonosos, como el coque y el hollín, son derivados de muchos procesos y generalmente son indeseables. Por ejemplo, durante los procesos de craqueo de hidrocarburos, la acumulación de materiales carbonosos (es decir, el coque derivado) ocurre en las superficies internas de los componentes del aparato, por ejemplo, las superficies internas de los tubos radiantes del equipo del horno. Cuando las superficies internas del tubo radiante se recubren gradualmente con una capa de coque, la temperatura del metal del tubo radiante (TMT) aumenta y la caída de presión a través de las bobinas radiantes aumenta. Además, la acumulación de coque afecta adversamente las características físicas de los componentes del aparato, por ejemplo, los tubos radiantes, al deteriorar las propiedades mecánicas, como la ruptura de tensión, la fatiga térmica y la ductilidad debido a la carburación.

15 Otros aparatos y procedimientos de formación de material carbonoso como subproducto, por ejemplo, aparatos y procedimientos para el reformado con vapor de metano y para la combustión del combustible carbonoso, también tienen problemas causados por la acumulación de material carbonoso.

20 Se ha considerado una variedad de procedimientos con el fin de superar las desventajas de la acumulación de material carbonoso en los componentes del aparato, tales como las superficies internas de los tubos del horno. Estos procedimientos incluyen: metalurgia actualizada para aleaciones con mayor contenido de cromo de los sustratos metálicos utilizados en los aparatos; y la adición de aditivos tales como azufre, sulfuro de dimetilo (DMS) y disulfuro de dimetilo (DMDS) o sulfuro de hidrógeno a la materia prima para los aparatos. El documento WO 2012/087550 enseña a formar una capa superficial antioquiza que comprende el producto sinterizado de un material de perovskita y un material inorgánico.

25 Aunque algunos de los procedimientos mencionados anteriormente tienen uso general en diversas industrias, es deseable proporcionar nuevos enfoques para reducir o eliminar la acumulación de material carbonoso.

Breve descripción

La invención se relaciona con un procedimiento de tratamiento de superficie como se define en la reivindicación 1.

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

La FIG. 1 ilustra una vista de corte transversal esquemática de un tubo de un dispositivo de acuerdo con algunas realizaciones de la presente divulgación.

Descripción detallada

35 A menos que se defina lo contrario, los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta divulgación. El uso de "que incluye", "que comprende" o "que tiene" y las variaciones de los mismos en la presente memoria pretenden abarcar los elementos enumerados a continuación y los equivalentes de los mismos, así como los elementos adicionales.

40 El lenguaje de aproximación, tal como se usa en la presente memoria a lo largo de la memoria y las reivindicaciones, puede aplicarse para modificar cualquier representación cuantitativa que pueda variar permisiblemente sin dar como resultado un cambio en la función básica con la que está relacionada. En consecuencia, un valor modificado por un término o términos, como "aproximadamente", no debe limitarse al valor preciso especificado. En algunos casos, el lenguaje aproximado puede corresponder a la precisión de un instrumento para medir el valor. En la presente memoria y en toda la memoria y las reivindicaciones, las limitaciones de intervalo se pueden combinar y/o intercambiar; tales intercambios se identifican e incluyen todos los subintervalos contenidos en ellos a menos que el contexto o el idioma indiquen lo contrario

45 En la memoria y las reivindicaciones, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, el sufijo "(s)" tal como se usa en la presente memoria generalmente pretende incluir tanto el singular como el plural del término que modifica, lo que incluye uno o más de ese término.

50 Como se usa en la presente memoria, el término "o" no pretende ser exclusivo y se refiere a al menos uno de los componentes referenciados (por ejemplo, un material) que está presente e incluye casos en los que una combinación de los componentes referenciados puede estar presente, a menos que el contexto indique claramente

lo contrario.

Como se usa en la presente memoria, los términos "puede" y "pueden ser" indican una posibilidad de que ocurra dentro de un conjunto de circunstancias; una posesión de una propiedad, característica o función específica; y/o califica otro verbo expresando una o más de una habilidad, capacidad o posibilidad asociada con el verbo calificado.

5 Por consiguiente, el uso de "puede" y "puede ser" indica que un término modificado es aparentemente apropiado, capaz o adecuado para una capacidad, función o uso indicado, mientras se toma en cuenta que en algunas circunstancias, el término modificado a veces no puede ser apropiado, capaz o adecuado. Por ejemplo, en algunas circunstancias, se puede esperar un evento o capacidad, mientras que en otras circunstancias, el evento o capacidad no puede ocurrir. Esta distinción es capturada por los términos "puede" y "puede ser".

10 La referencia en toda la memoria a "algunas realizaciones", y así sucesivamente, significa que un elemento particular (por ejemplo, característica, estructura y/o característica) descrito en relación con la invención se incluye en al menos una realización descrita en la presente memoria, y puede o no estar presente en otras realizaciones. Además, debe entenderse que las características inventivas descritas pueden combinarse de cualquier manera adecuada en las diversas realizaciones.

15 Las realizaciones de la presente invención se relacionan con procedimientos de tratamiento de superficies para evitar o reducir la acumulación de material carbonoso en ambientes de formación de material carbonoso como subproducto. Los dispositivos tratados por tales procedimientos también se divulgan.

20 Como se usa en la presente memoria, el término "material carbonoso" se refiere, pero no se limita a, sólido o líquido carbonoso, o partículas o macromoléculas que forman el sólido o líquido carbonoso, que se derivan de carbón, petróleo, madera, hidrocarburos y otros materiales que contienen carbono y que incluyen, por ejemplo, negro carbón, alquitrán, hollín y coque. En algunas realizaciones, el material carbonoso es coque u hollín.

25 Como se usa en la presente memoria, el término "ambiente de formación de material carbonoso como subproducto" se refiere a cualquier ambiente que pueda producir material carbonoso como un derivado no deseado. En algunas realizaciones, el ambiente de formación de material carbonoso como subproducto es un entorno de procesamiento petroquímico. En algunas realizaciones, el ambiente de formación de material carbonoso como subproducto es un ambiente de craqueo de hidrocarburos en el que se puede formar coque y debe evitarse o reducirse la acumulación de coque en el dispositivo.

30 En algunas realizaciones, el ambiente de formación de material carbonoso como subproducto es un ambiente de craqueo de hidrocarburos a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 700°C a aproximadamente 870°C, una proporción en peso de vapor a hidrocarburo está en un intervalo de aproximadamente 3:7 a aproximadamente 7:3, y el hidrocarburo comprende al menos uno de etano, heptano, gas de petróleo líquido, nafta y gasóleo.

35 En algunas realizaciones, el ambiente de formación de material carbonoso como subproducto es un ambiente de craqueo de hidrocarburos a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 480 °C a aproximadamente 600 °C, y el hidrocarburo comprende fondos de destilación atmosférica y al vacío de petróleo crudo y el porcentaje en peso de vapor está en un intervalo de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 2 % en peso.

Como se usa en la presente memoria, el término "craqueo de hidrocarburos", "craquear hidrocarburos", o cualquier variación de los mismos, se refiere, pero no se limita a, procesos en los que hidrocarburos como el etano, propano, butano, nafta y fondos de la destilación atmosférica y al vacío del petróleo crudo se craquean en dispositivos para obtener materiales con moléculas más pequeñas.

40 Como se usa en la presente memoria, el término "dispositivo" se refiere, pero no se limita a cualquier dispositivo que pueda estar expuesto a un ambiente de formación de material carbonoso como subproducto. En algunas realizaciones, el dispositivo incluye al menos uno de un tubo de horno, un accesorio de tubo, un recipiente de reacción y un tubo radiante. El dispositivo puede ser un horno de pirólisis que comprende una cámara de combustión a través de la cual corre un conjunto de tubos. El conjunto de tubos y accesorios correspondientes puede tener varios cientos de metros de longitud. El conjunto de tubos puede comprender tubos rectos o serpentinos.

El sustrato puede ser cualquier componente del dispositivo. En algunas realizaciones, como se muestra en la FIG. 1, el sustrato 1 es un tubo 2 de un dispositivo 3, y el ambiente 4 de formación de material carbonoso como subproducto está dentro del tubo 2.

50 El elemento metálico puede ser cualquier elemento metálico que se use en el dispositivo. En algunas realizaciones, el elemento metálico es cromo (Cr), hierro (Fe), níquel (Ni), titanio (Ti), manganeso (Mn), o cualquier combinación de los mismos.

55 En algunas realizaciones, el sustrato comprende una aleación del elemento metálico. Los ejemplos de aleaciones incluyen, pero no se limitan a, las aleaciones de alta temperatura enumeradas en la tabla 1 a continuación, en cada una de las cuales el hierro es el resto de la composición.

ES 2 739 636 T3

Tabla 1

| Elemento, % en peso | Kubota KHR45A | Manaurita XTM | Aleación HK40 | Aleación HP40 | Incoloy® 800H |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| C | 0,4-0,6 | 0,4-0,5 | 0,35-0,45 | 0,37-0,45 | ≤0,1 |
| Mn | <2 | <1,5 | <1,5 | ≤1,25 | ≤1,5 |
| Si | <2 | 1-2 | 0,5-2,0 | <2 | ≤1 |
| S | ≤0,03 | ≤0,03 | <0,04 | ≤0,03 | |
| P | ≤0,03 | ≤0,3 | <0,04 | ≤0,03 | |
| Cr | 34-37 | 34-37 | 23-27 | 24-27 | 19-23 |
| Ni | 40-47 | 13-48 | 19-22 | 34-37 | 30-35 |
| Nb | 0,8-1,5 | 0,5-1 | | | |
| Ti | ≤0,15 | | | | 0,15-0,6 |
| Mo | | | ≤0,5 | ≤0,5 | |

5 El material de tratamiento puede ser cualquier material que comprenda el elemento de metal alcalinotérreo o el elemento de metal alcalino y que comprenda ya sea un material de perovskita o ceria en el que el material de tratamiento se sinterice antes de poner en contacto el sustrato, o que consiste en carbonato de bario.

Como se usa en la presente memoria, el término "elemento de metal alcalinotérreo" o cualquier variación del mismo se refiere a un elemento en un grupo de elementos en la tabla periódica, que incluye berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) y radio (Ra).

10 Como se usa en la presente memoria, el término "elemento de metal alcalino" o cualquier variación del mismo se refiere a un elemento del grupo en la tabla periódica que consiste en los elementos químicos litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y francio (Fr).

Como se usa en la presente memoria, el término "material de perovskita" o cualquier variación del mismo se refiere, pero no se limita a, cualquier material que tenga una estructura de perovskita ABO_3 y que tenga la fórmula $A_nB_nO_{3-\delta}$.

15 En algunas realizaciones, en la estructura de perovskita ABO_3 , los cationes A están rodeados por doce aniones en coordinación cubooctaédrica, los cationes B están rodeados por seis aniones en coordinación octaédrica y los aniones oxígeno están coordinados por dos cationes B y cuatro cationes A. En algunas realizaciones, la estructura de perovskita ABO_3 se construye a partir de octaedros BO_6 que comparten esquinas. En algunas realizaciones, la estructura de perovskita ABO_3 incluye derivados distorsionados. Las distorsiones pueden deberse a la rotación o inclinación de los octaedros rígidos regulares o a la presencia de octaedros BO_6 distorsionados. En algunas realizaciones, la estructura de perovskita ABO_3 es cúbica. En algunas realizaciones, la estructura de perovskita ABO_3 es hexagonal.

En algunas realizaciones, el material de perovskita puede ser de fórmula $n(A_nB_nO_{3-\delta})$, en la que $n = 1, 2, 3, 4, 8$ y etc.

25 En algunas realizaciones, A solo comprende el primer elemento. El primer elemento puede ser un elemento único o una combinación de elementos seleccionados de calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), litio (Li), sodio (Na), potasio (K) y rubidio (Rb).

30 En algunas realizaciones, A comprende una combinación del primer elemento y el segundo elemento. El segundo elemento puede ser un elemento único o una combinación de elementos seleccionados de itrio (Y), bismuto (Bi), lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

35 Asimismo, B puede ser un elemento único o una combinación de elementos seleccionados de plata (Ag), oro (Au), cadmio (Cd), cerio (Ce), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), disprosio (Dy), erbio (Er), europio (Eu), hierro (Fe), galio (Ga), gadolinio (Gd), hafnio (Hf), holmio (Ho), indio (In), iridio (Ir), lantano (La), lutecio (Lu), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), niobio (Nb), neodimio (Nd), níquel (Ni), osmio (Os), paladio (Pd), prometio (Pm), praseodimio (Pr), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru), antimonio (Sb), escandio (Sc), samario (Sm), estaño (Sn), tantalio (Ta), terbio (Tb), tecnecio (Tc), titanio (Ti), tulio (Tm), vanadio (V), tungsteno (W), itrio (Y), iterbio (Yb), zinc (Zn) y circonio (Zr).

En algunas realizaciones, el material de perovskita es de fórmula SrCeO_3 , $\text{SrZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_3$, BaMnO_3 , BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$, BaZrO_3 , $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$, o $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$. Por ejemplo para SrCeO_3 , A es Sr, $a=1$, B es Ce, $b=1$, y $\delta=0$. Para $\text{SrZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_3$, A es Sr, $a=1$, B es una combinación de Zr y Ce, $b=1$, y $\delta=0$. Para BaMnO_3 , A es Ba, $a=1$, B es Mn, $b=1$, y $\delta=0$. Para BaCeO_3 , A es Ba, $a=1$, B es Ce, $b=1$, y $\delta=0$. Para $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_3$, A es Ba, $a=1$, B es una combinación de Zr y Ce, $b=1$, y $\delta=0$. Para $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$, A es Ba, $a=1$, B es una combinación de Zr, Ce y Y, $b=1$, y $\delta=0$.

En algunas realizaciones, el material de perovskita es de fórmula $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.05}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.45}$, $\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.2}$, $\text{Bi}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.2}$, $\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, o $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.2}$. Para $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$, A es una combinación de Ba y La, el primer elemento es La, el segundo elemento es Ba, $a=1$, B es una combinación de Ce, Zr y Y, $b=1$, y, $\delta=0$. Para $\text{Ce}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ y $\text{Ce}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.45}$, A es una combinación de Ce y Ba, el primer elemento es Ce, el segundo elemento es Ba, $a=1$, B es una combinación de Ce, Zr y Y, $b=1$, y, $\delta=-0.05$ y -0.45 , respectivamente. Para $\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.2}$, A es una combinación de Y y Ba, el primer elemento es Y, el segundo elemento es Ba, $a=1$, B es una combinación de Ce, Zr y Y, $b=1$, y, $\delta=0$ y -0.2 , respectivamente. Para $\text{Bi}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.2}$, A es una combinación de Bi y Ba, el primer elemento es Bi, el segundo elemento es Ba, $a=1$, B es una combinación de Ce, Zr y Y, $b=1$, y, $\delta=0$ y -0.2 , respectivamente. De manera similar, para $\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.2}$, A es una combinación de Pr y Ba, el primer elemento es Pr, el segundo elemento es Ba, $a=1$, B es una combinación de Ce, Zr y Y, $b=1$, y, $\delta=0$ y -0.2 , respectivamente.

En algunas realizaciones, el material de tratamiento es una combinación de material de perovskita y ceria y se sinteriza conjuntamente antes de entrar en contacto con el sustrato. Como se usa en la presente memoria, el término "sinterización" o cualquiera de sus variaciones se refiere, pero no se limita a, un procedimiento para fabricar objetos calentando el material en un horno de sinterización u otra instalación de calentador. En algunas realizaciones, la temperatura de sinterización está en un intervalo de aproximadamente 850 °C a aproximadamente 1.700 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de sinterización es de aproximadamente 1.000°C.

En realizaciones que comprenden un material de tratamiento sinterizado, el material de tratamiento se pone en contacto con el sustrato después de la sinterización. La capa superficial puede formarse en cualquier condición que pueda formar los óxidos primero y segundo mientras el material de tratamiento está en contacto con el sustrato.

De acuerdo con la invención, la capa superficial se forma en un entorno que comprende vapor y nitrógeno. El paso de la formación es a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 1.400 °C o de 850 °C a 950 °C.

Antes del tratamiento de la superficie, el sustrato puede tratarse previamente lavando, lijando, etc.

Después del tratamiento de la superficie, el material de tratamiento se separa del sustrato y el sustrato tiene la capa de sustrato y la capa de superficie sobre la capa de sustrato. La capa de sustrato puede ser igual o diferente antes o después del tratamiento de la superficie.

La capa superficial puede tener diferentes espesores con base en las necesidades y/o los entornos de formación. La capa superficial es diferente de la capa de sustrato en sus composiciones, por ejemplo, existe un elemento metálico en la capa superficial en la forma de un óxido pero no en la forma de un óxido en la capa de sustrato y la capa de sustrato incluye poco o ningún elemento del material de tratamiento. En algunas realizaciones, puede ser posible distinguir entre la capa superficial y la capa de sustrato. En algunas realizaciones, puede existir un gradiente en el que se hace difícil observar un límite entre la capa de sustrato y la capa de superficie.

Como puede verse a partir de los siguientes ejemplos, la capa superficial formada en el tratamiento de la superficie es anticoquización.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar una guía adicional a los expertos en la técnica en la práctica de la invención reivindicada. Estos ejemplos no limitan la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1 Preparación de polvo $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$

El polvo de $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ se preparó mediante un procedimiento de reacción en estado sólido. Cantidades estequiométricas de polvos de carbonato de bario de alta pureza, óxido de circonio y óxido de cerio (todos de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. (SCRC), Shanghai, China) se mezclaron en etanol y se molieron en bolas durante 16 horas. Las mezclas resultantes se secaron y se calcinaron a 1.600 °C en aire durante 2 horas para formar el polvo $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$. El polvo calcinado se mezcló con alcohol y se molió con bolas durante 16 horas. Después de secar el alcohol, se preparó el polvo fino $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ ($d_{50} = 1.5$ micrómetros).

Ejemplo 2 Preparación del material de tratamiento.

Se añadió polvo $BaZr_{0,3}Ce_{0,7}O_3$ (7,87 g) preparado en el ejemplo 1 y 11,93 g de solución de CeO_2 (20 % en peso en H_2O , Alfa Aesar # 12730, de Alfa Aesar Company, Ward Hill, Massachusetts, EE. UU.) a una jarra de plástico montada en máquinas mezcladoras de velocidad. Después de mezclar durante 30 minutos, la mezcla se secó usando una lámpara de infrarrojos. Los polvos secos se prensaron en láminas de tratamiento.

- 5 Las láminas de tratamiento se colocaron en un horno de tubo para la sinterización a 1.000 °C al vacío antes de enfriarse a temperatura ambiente. Las tasas de aumento y disminución de la temperatura en el horno fueron de 5 °C/min.

Ejemplo 3 Tratamiento de superficie

- 10 Las láminas de tratamiento obtenidas en el ejemplo 2 se alisaron usando un papel de lija y se separaron de los polvos en la superficie usando aire comprimido.

Se cortó una pluralidad de sustratos producidos de una aleación Kubota KHR45A después del tratamiento preliminar usando una máquina de chorro de arena y se pulieron usando papeles de arena. Los sustratos pulidos se lavaron en agua desionizada utilizando el ultrasonido durante 10 minutos antes de limpiar con papel y secar con aire comprimido.

- 15 Las láminas de tratamiento se colocaron luego sobre los sustratos para cubrir una parte de la superficie de cada sustrato. Los sustratos y las láminas de tratamiento se colocaron en un horno de tubo y se trataron durante 8 horas a 850 °C en una atmósfera de nitrógeno y vapor ($N_2:H_2O= 1: 1$, proporción en peso). Los resultados del análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) mostrados en las tablas 2 y 3 dadas a continuación revelan que se formaron óxidos de los elementos tanto del sustrato como de la lámina de tratamiento sobre las superficies de los sustratos en contacto con las láminas de tratamiento, mientras que los óxidos de solo los elementos de los sustratos se formaron en las superficies de los sustratos que no se pusieron en contacto con las láminas de tratamiento.

Tabla 2. Resultados después del tratamiento por EDX de la superficie del sustrato en contacto con la lámina de tratamiento

| Espectro | O (% en peso) | Si (% en peso) | Cr (% en peso) | Mn (% en peso) | Fe (% en peso) | Ni (% en peso) | Zr (% en peso) | Ba (% en peso) | Ce (% en peso) | Total (% en peso) |
|------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| Espectro 1 | 24,6 | 1,7 | 22,6 | 1,6 | 6,7 | 14 | 1,6 | 16 | 11 | 100 |
| Espectro 2 | 28 | 2,7 | 28,7 | 1,6 | 10 | 20 | | 8,9 | | 100 |
| Espectro 3 | 25,4 | 4,1 | 25,2 | 1,2 | 10,8 | 24 | | 9,6 | | 100 |

25

Tabla 3. Resultados después del tratamiento por EDX de la superficie del sustrato que no entro en contacto con la lámina de tratamiento

| Espectro | O (% en peso) | Si (% en peso) | Cr (% en peso) | Mn (% en peso) | Fe (% en peso) | Ni (% en peso) | Total (% en peso) |
|------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| Espectro 1 | 25,9 | 2,6 | 27,9 | 1,5 | 12,7 | 29 | 100 |
| Espectro 2 | 30,6 | 0,8 | 52,2 | 2,8 | 5,1 | 8,4 | 100 |
| Espectro 3 | 28,9 | 0,8 | 55,5 | 2,1 | 5,1 | 7,5 | 100 |
| Espectro 4 | 31,3 | 2,4 | 30,7 | 1,3 | 10,9 | 24 | 100 |

- 30 Los resultados de EDX (tablas 4 y 5 a continuación) de la sección transversal del sustrato confirmaron que la capa superficial comprende óxidos de elementos tanto del sustrato como de la lámina de tratamiento y no de metal puro, ya que la cantidad de elemento de oxígeno en la misma es alta, mientras que la capa de sustrato no incluye elemento oxígeno.

Tabla 4. Resultados después del tratamiento por EDX de la capa superficial del sustrato

| Elemento | % en peso | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| O | 34,41 | 62,3 |
| Al | 2,73 | 2,93 |
| Si | 4,65 | 4,79 |
| P | 0,58 | 0,54 |
| Cr | 30,53 | 17,01 |
| Mn | 2,56 | 1,35 |
| Fe | 3,18 | 1,65 |
| Ni | 17,45 | 8,61 |
| Ba | 3,91 | 0,82 |
| Total | 100 | |

Tabla 5. Resultados después del tratamiento por EDX de la capa de sustrato

| Elemento | % en peso | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| Si | 2,50 | 4,87 |
| Cr | 29,82 | 31,30 |
| Fe | 19,81 | 19,35 |
| Ni | 47,87 | 44,49 |
| Total | 100,00 | |

5 **Ejemplo 4 craqueo de hidrocarburos**

Los sustratos tratados se expusieron en un ambiente de craqueo de heptano (proporción en peso de vapor: heptano = 1: 1; 850 ° C). Los resultados de EDX mostrados en las tablas 6 y 7 a continuación revelan que la deposición de coque se redujo significativamente en las capas superficiales de los sustratos formados en el tratamiento de la superficie con respecto a las superficies de los sustratos que no se pusieron en contacto con las láminas de tratamiento en el tratamiento de la superficie.

10

Tabla 6. Resultados después del craqueo por EDX de la capa superficial del sustrato formada en el tratamiento de superficie

| Elemento | Espectro 1 | | Espectro 2 | | Espectro 3 | |
|----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| | % en peso | % atómico | % en peso | % atómico | % en peso | % atómico |
| C | 3,46 | 8,69 | 4,91 | 12,37 | 3,78 | 9,82 |
| O | 28,40 | 53,59 | 25,94 | 49,09 | 25,47 | 49,70 |
| Si | 2,83 | 3,04 | 3,16 | 3,40 | 2,96 | 3,29 |

(continuación)

| Elemento | Espectro 1 | | Espectro 2 | | Espectro 3 | |
|----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| | % en peso | % atómico | % en peso | % atómico | % en peso | % atómico |
| Cr | 30,26 | 17,57 | 29,54 | 17,20 | 26,21 | 15,74 |
| Mn | 1,78 | 0,98 | 2,13 | 1,17 | 2,06 | 1,17 |
| Fe | 9,35 | 5,05 | 9,24 | 5,01 | 11,14 | 6,23 |
| Ni | 19,77 | 10,16 | 21,08 | 10,87 | 24,96 | 13,27 |
| Ba | 4,15 | 0,91 | 3,99 | 0,88 | 3,42 | 0,78 |
| Total | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 | |

Tabla 7. Resultados después del craqueo por EDX del craqueo de la superficie del sustrato no tratado con la lámina de tratamiento

| Elemento | % en peso | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| C | 95,90 | 98,33 |
| O | 1,35 | 1,04 |
| Cr | 1,87 | 0,44 |
| Fe | 0,34 | 0,07 |
| Ni | 0,54 | 0,11 |
| Total | 100,00 | |

5

Ejemplo 5

Los polvos de carbonato de bario se prensaron en láminas de tratamiento y se colocaron sobre sustratos. Los sustratos y las láminas de tratamiento se colocaron en un horno de tubo y se trataron durante 8 horas a 850 °C en una atmósfera de nitrógeno y vapor (N₂: H₂O = 1: 1, proporción en peso). Después del tratamiento, los sustratos se expusieron en un entorno de craqueo de heptano (proporción en peso de vapor: heptano = 1: 1; 850 °C). No se observó coque en ninguna de las superficies tratadas de los sustratos.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento de superficie, que comprende:

5 poner en contacto un sustrato con un material de tratamiento, comprendiendo el sustrato un elemento metálico, comprendiendo el material de tratamiento comprende un elemento de metal alcalinotérreo, un elemento de metal alcalino, o cualquier combinación de los mismos; y

10 formar sobre el sustrato una capa superficial que comprende un primer óxido del elemento de metal alcalinotérreo o el elemento de metal alcalino y un segundo óxido del elemento metálico, en el que el material de tratamiento comprende un material de perovskita o ceria y en el que el material de tratamiento se sinteriza antes de ponerse en contacto con el sustrato, o en el que el material de tratamiento consiste en carbonato de bario, en el que el paso de conformación está a una temperatura en un intervalo de 600 °C a 1.400 °C en presencia de nitrógeno y vapor, y comprende el paso de:

separar el material de tratamiento del sustrato después del paso de formación, en el que el material de tratamiento se separa del sustrato, teniendo el sustrato una capa de sustrato, y la capa superficial está presente en la capa de sustrato.

15 2. El procedimiento de tratamiento de superficie de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende una aleación.

3. El procedimiento de tratamiento de superficie de la reivindicación 1, en el que el material de perovskita es de fórmula $A_aB_bO_{3-\delta}$, en la que

$$0,9 < a \leq 1,2;$$

$$0,9 < b \leq 1,2;$$

20 $-0,5 < \delta < 0,5;$

A comprende un primer elemento y, opcionalmente, un segundo elemento, el primer elemento se selecciona de calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb)) y cualquier combinación de los mismos, el segundo elemento es seleccionado de itrio (Y), bismuto (Bi), lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm)), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu) y cualquier combinación de los mismos ; y

30 B se selecciona entre plata (Ag), oro (Au), cadmio (Cd), cerio (Ce), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), disprosio (Dy), erbio (Er), europio (Eu), hierro (Fe), galio (Ga), gadolinio (Gd), hafnio (Hf), holmio (Ho), indio (In), iridio (Ir), lantano (La), lutecio (Lu), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), niobio (Nb), neodimio (Nd), níquel (Ni), osmio (Os), paladio (Pd), prometio (Pm), praseodimio (Pr), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru), antimonio (Sb), escandio (Sc), samario (Sm), estaño (Sn), tantalio (Ta), terbio (Tb), tecnecio (Tc), titanio (Ti), tulio (Tm), vanadio (V), tungsteno (W), itrio (Y), iterbio (Yb), zinc (Zn), circonio (Zr), y cualquier combinación de los mismos.

4. El procedimiento de tratamiento de superficie de la reivindicación 1, en el que el material de perovskita comprende $BaCe_{0.7}Zr_{0.3}O_3$.

35 5. El procedimiento de tratamiento de superficie de la reivindicación 1, en el que la capa superficial es diferente de la capa de sustrato en composiciones de la misma.

6. El procedimiento de tratamiento de superficie de la reivindicación 1, en el que existe un gradiente entre la capa de superficie y la capa de sustrato.

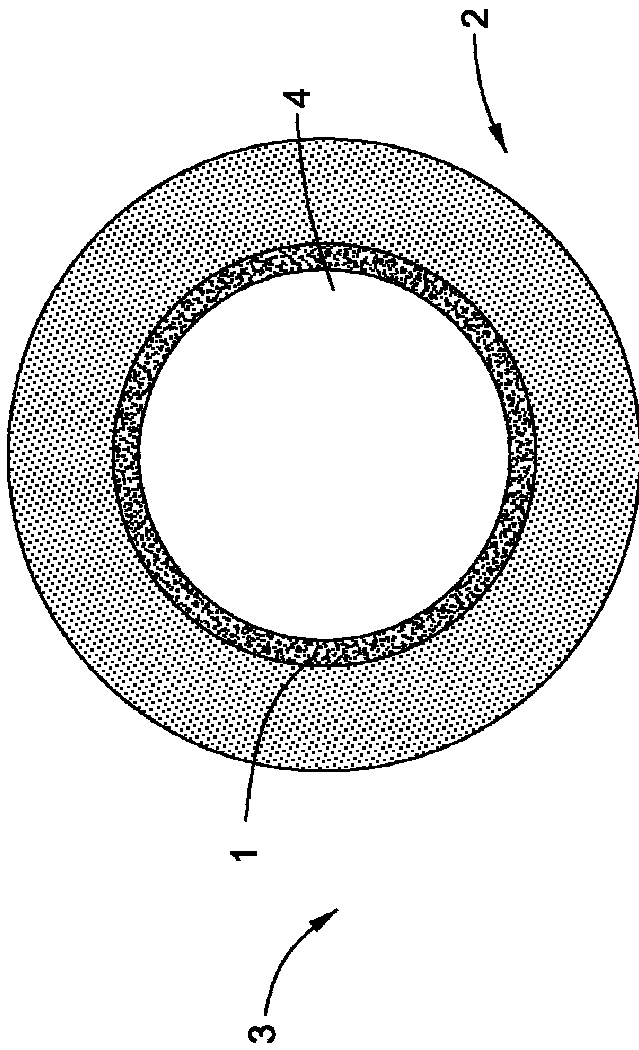


FIG. 1