

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 687**

51 Int. Cl.:

B01J 19/02 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C10K 1/04 (2006.01)
C10J 3/74 (2006.01)
C23C 24/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2013** **PCT/EP2013/072407**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014** **WO14064256**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2013** **E 13783537 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.02.2022** **EP 2911782**

54 Título: **Método que usa un recubrimiento protector para superficies metálicas**

30 Prioridad:

26.10.2012 EP 12190188

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2022

73 Titular/es:

TECHNIP FRANCE (100.0%)
6-8 Allee De L'Arche Faubourg De L'Arche
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

RISSEEUW, IZAAK JACOBUS y
JEUNINK, FRANCISCUS ARNOLDUS MARIA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 911 687 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

Método que usa un recubrimiento protector para superficies metálicas

5 La invención se refiere a un método para calentar o enfriar un gas reductor.

10 La corrosión a alta temperatura es un proceso químico en donde la alta temperatura (típicamente temperaturas superiores a 350 °C) hace que un material reaccione con su entorno, típicamente con compuestos gaseosos de la atmósfera, dañando así el material. Se puede distinguir entre la corrosión superficial uniforme, en donde el daño causado por la corrosión se reparte de forma esencialmente uniforme por toda la superficie del material, y la corrosión por picadura, en donde la corrosión está más localizada y provoca pequeños agujeros en el material.

15 La corrosión a alta temperatura puede ser resultado de la oxidación con oxígeno molecular (por ejemplo, formación de escamas). Sin embargo, también se puede producir en una atmósfera con bajo contenido de oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera que contenga carbono, por ejemplo, una atmósfera que contenga monóxido de carbono.

20 La corrosión a alta temperatura se puede producir, por ejemplo, cuando un objeto metálico entra en contacto con un gas que contiene monóxido de carbono, metano y/u otros componentes que contienen carbono a altas temperaturas, en particular cuando dicho gas tiene un bajo contenido de oxígeno. Ejemplos de este tipo de corrosión a alta temperatura son la carburación y el espolvoreo de metal.

25 La carburación es un proceso de corrosión en donde un material metálico (típicamente hierro o una aleación de este, como el acero) resulta dañado debido a la exposición a una atmósfera que contiene carbono a altas temperaturas. En este proceso, el carbono se difunde en la superficie del material metálico y subsecuentemente se forman carburos metálicos. La carburación puede dar lugar a que el material se vuelva frágil y pueda causar la formación de grietas. Además, la carburación puede provocar la pérdida de propiedades mecánicas, como la pérdida de resistencia a la oxidación. También se conoce que se carburan intencionalmente los materiales para impartir una alta dureza superficial y resistencia al desgaste. Por ejemplo, los aceros pueden tratarse para enriquecer el contenido de carbono de la capa superficial.

30 El espolvoreado de metales es un proceso de corrosión que típicamente sigue al proceso de carburación de una fuente de carbono, como el monóxido de carbono, típicamente a una temperatura en el intervalo de unos 350 a aproximadamente 1050 °C.

35 En este proceso, los materiales metálicos se desintegran en un polvo de partículas de grafito y metal en atmósferas fuertemente carburantes. El espolvoreo de metal puede dar lugar a la pérdida de metal y/o a graves picaduras en el material. Sin querer ceñirse a ninguna teoría, se espera que el mecanismo de carburación sea el siguiente. En primer lugar, se produce una absorción de carbono en la fase metálica que conduce a la sobresaturación de carbono en la aleación, que subsecuentemente forma un carburo metálico metaestable (M_3C , en donde M es el metal, por ejemplo, Cr, Fe, Ni), que luego migra fuera de la superficie del metal hacia la capa de grafito.

40 La degradación del material causada por la corrosión a alta temperatura, como la carburación y el espolvoreo de metal, se considera, por ejemplo, un problema en los procesos técnicos petroquímicos, así como en el calentamiento de tubos y otros componentes metálicos en hornos industriales para la cementación de aceros.

45 El espolvoreo de metal se considera especialmente un problema en una atmósfera reductora, como las atmósferas que contienen cantidades relativamente altas de monóxido de carbono. Por ejemplo, los tubos metálicos en donde se procesa un gas reductor a altas temperaturas pueden sufrir una fuerte corrosión. En tales condiciones, el espolvoreo de metal provoca una corrosión catastrófica de las superficies metálicas que están en contacto con el gas reductor. La corrosión catastrófica se refiere a la corrosión que tiene lugar en un periodo de tiempo muy corto, por ejemplo, menos de 10 días.

50 Aunque también puede observarse una corrosión leve en los tubos de craqueo, la corrosión catastrófica por polvo metálico no se produce típicamente en gran medida en los procesos de craqueo. El gas hidrocarburo calentado en un tubo de craqueo no es fuertemente reductor y no tiene un contenido de monóxido de carbono superior al 0,5 % en vol. Además, las superficies metálicas de un horno de craqueo están típicamente cubiertas por un depósito de carbono, como resultado de la formación de coque. Dicha capa de coque impide que el gas hidrocarburo acceda directamente a la superficie metálica del tubo de craqueo, limitando así el efecto de corrosión que el gas hidrocarburo puede tener sobre la superficie metálica.

60 En la técnica, se conocen varias técnicas para evitar la carburación y/o el espolvoreo de metal.

El documento WO 2010/097300 describe un tratamiento de la superficie de los metales para protegerlos contra el espolvoreo de metal. Se usa un recubrimiento poroso hecho de nanopartículas y un polvo cerámico.

65

El documento US 2008/0020216 describe el uso de una composición metálica recubierta que comprende una capa de óxido y una capa metálica de recubrimiento para evitar el espolvoreo de metal en superficies metálicas.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método para calentar o enfriar un gas reductor en un tubo que contiene metal en donde el gas reductor se somete a una temperatura elevada a la que la carburación y/o el polvo de metal suelen ser un problema en ausencia de una protección adecuada, en donde dicho tubo que contiene metal está protegido contra la carburación y/o el espolvoreo de metal.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que una capa hecha de una composición de recubrimiento que comprende silicato amorfo coloidal, óxido cristalino, opcionalmente un agente emisivo y opcionalmente un agente estabilizador/aglutinante previene con éxito o al menos reduce sustancialmente la corrosión a alta temperatura de la capa metálica en condiciones de carburación y/o espolvoreo de metal. El término condiciones de carburación, tal como se usa en la presente descripción, se refiere a las condiciones en las que la capa metálica se carburaría y, subsecuentemente, podría producirse el espolvoreo del metal. Más en particular, las condiciones de cementación se refieren a una atmósfera reductora a alta temperatura (al menos 400 °C) en presencia de cantidades relativamente altas de compuestos que contienen carbono. Estas condiciones específicas se describen con más detalle a continuación.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un método para calentar o enfriar un gas reductor que contiene carbono y que tiene un contenido de monóxido de carbono de al menos 0,5 % en vol., en donde el gas se calienta a una temperatura de al menos 400 °C o en donde el gas se enfría a partir de una temperatura superior a 400 °C, en donde el gas pasa a lo largo de una superficie de una unidad de calentamiento o de enfriamiento, cuya unidad de calentamiento o de enfriamiento comprende un cuerpo metálico o de aleación metálica conductora del calor provisto de una capa protectora, cuya capa protectora proporciona dicha superficie, y cuya capa protectora está hecha de una composición de recubrimiento que comprende

- silicato amorfo coloidal;
- partículas de óxido cristalino;
- opcionalmente un agente emisivo; y
- opcionalmente un agente estabilizador/aglutinante.

Sorprendentemente, los inventores descubrieron que la capa protectora reduce o incluso evita la corrosión catastrófica de las superficies metálicas que se produce cuando dichas superficies están en contacto con un gas reductor que contiene 0,5 % en vol. de monóxido de carbono a altas temperaturas. La capa protectora se forma solidificando y/o secando un recubrimiento líquido que comprende silicato amorfo y óxido cristalino. Los inventores descubrieron que la forma específica del silicato y el óxido en el recubrimiento (cristalino frente a amorfo; naturaleza coloidal del silicato), así como la proporción de silicato y óxido utilizada, pueden influir en las propiedades de espolvoreo antimetal de la capa protectora eventual.

Cabe señalar que en la técnica del craqueo térmico se conoce proporcionar una capa inorgánica protectora a las superficies metálicas para abordar un problema diferente, a saber, el problema de la deposición de carbono (coquización) en el craqueo térmico. Por ejemplo, el documento US 2009/0252660 usa una capa protectora térmica que comprende una sílice coloidal, que puede ser una sílice sin cristalinidad detectable, y/o alúmina coloidal más un relleno seleccionado de dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio y óxido de boro (véase también más adelante para una discusión más detallada).

Además, el documento EP 739 969 A2 describe la provisión de una superficie metálica con un recubrimiento de un material vitrocerámico para aislar la superficie de una corriente gaseosa caliente. El recubrimiento puede comprender un silicato cristalino. El documento WO99/49988 se refiere a la protección de un elemento de aleación metálica de un horno de craqueo térmico contra la fragilidad ocasionada por la exposición a partículas de carbono, mediante una capa porosa de vidrio pulverizado. El documento WO2002/18128 se refiere a un recubrimiento compuesto esencialmente por K_2O , SiO_2 y Al_2O_3 y cuyo recubrimiento se selecciona del grupo que consiste esencialmente en un vidrio puro, un vidrio cargado con un relleno inerte que tiene una expansión térmica mayor que el vidrio y una cerámica que tiene una fase cristalina predominante de leucita. Además, el documento WO2005/005680 se refiere a un recubrimiento protector térmico que comprende silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de calcio o silicato de magnesio, y una carga seleccionada entre dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de calcio y óxido de boro.

Las composiciones de recubrimiento descritas en estos documentos no comprenden o al menos no requieren la presencia de partículas coloidales de silicato amorfo y óxido cristalino. Además, el gas del que se protege la superficie metálica es distinto de un gas reductor tal como se define en el método de acuerdo con la invención; en particular, el contenido de monóxido de carbono es generalmente muy inferior al 0,5 % en vol.

El término "o", tal como se usa en la presente descripción, se define como "y/o" a menos que se especifique lo contrario.

El término "un" o "una", como se usa en la presente descripción, se define como "al menos uno", a menos que se especifique de cualquier otra manera.

5 Cuando se hace referencia a un sustantivo (por ejemplo, un compuesto, un aditivo, etc.) en singular, se entiende que se incluye el plural.

Al referirse a un metal, generalmente se incluye a las aleaciones metálicas.

10 Típicamente, la capa protectora es esencialmente no porosa, es decir al menos esencialmente libre de macroporos (poros con un diámetro > 50 nm, flujo a través descrito por difusión a granel). Preferentemente, la capa protectora esencialmente no porosa está también esencialmente libre de mesoporos (2-50 nm de diámetro, flujo a través descrito por difusión Knudsen), y con mayor preferencia también de microporos (< 2 nm de diámetro, movimiento por difusión activada). En consecuencia, la superficie específica BET puede ser considerablemente menor que en un recubrimiento poroso, por ejemplo, como se describió en el documento WO 2010/097300, en particular menos de 20 m²/g o menos de 15 m²/g.

15 La capa protectora protege la superficie metálica contra la corrosión de la fase gaseosa. Se contempla que los componentes del recubrimiento, como el silicio, se disuelvan parcialmente (se difundan) en la capa superficial del metal. Como resultado, se mantiene una capa protectora en el caso de que la capa de recubrimiento superior se dañe. La composición de la capa protectora y de la composición de recubrimiento de la que está hecha la capa se describe en detalle a continuación.

20 La capa protectora de la presente invención no requiere una acción catalítica. Los catalizadores típicos (como plata, platino, paladio, rodio, etc.) son sensibles al ensuciamiento, a los venenos de los catalizadores y al envejecimiento de un catalizador. Una ventaja de la presente invención es que no es sensible a los venenos del catalizador ni al envejecimiento de este.

25 La presente invención no requiere el uso de compuestos de azufre. Los compuestos de azufre se consideran veneno para el catalizador. No hay riesgo de que se liberen compuestos de azufre del recubrimiento. El recubrimiento de la presente invención tiene la ventaja de que no hay riesgo de envenenar el catalizador que pueda colocarse aguas abajo del recubrimiento. No hay riesgo de que los productos procesados se contaminen con compuestos de azufre.

30 La capa protectora se proporciona a la superficie de metal o de aleación de metal de la unidad de calentamiento o de refrigeración que comprende un cuerpo de metal o de aleación de metal conductor del calor mediante un método que comprende la aplicación de una composición de recubrimiento que comprende

- silicato amorfo coloidal;
- partículas de óxido cristalino
- opcionalmente, comprende además un agente emisor
- 35 - opcionalmente, comprende además un agente estabilizador/aglutinante adicional a la superficie del metal o de la aleación metálica.

40 La composición de recubrimiento que se aplica es preferentemente una suspensión que comprende el silicato amorfo coloidal y las partículas de óxido cristalino. La suspensión suele ser una suspensión acuosa.

45 El metal está preferentemente a temperatura ambiente -típicamente de 5 a 40 °C- cuando se aplica la composición. Preferentemente, la superficie a la que se aplica la composición está limpia y seca antes de la aplicación del recubrimiento protector de la presente invención. Si la superficie del metal no está seca y limpia, esto puede causar el agrietamiento o el desprendimiento del recubrimiento.

50 La composición de recubrimiento puede aplicarse a la superficie metálica mediante pintura. Los métodos adecuados son, por ejemplo, la pulverización, el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por rotación, etc. Se obtienen buenos resultados con la pulverización con aire libre de aceite y una tobera de 1 mm y una presión de aire entre 1 y 2 bares.

55 Para obtener una cobertura y densidad uniformes del producto, se prefiere pulverizar la composición de recubrimiento con un ángulo de la pistola pulverizadora que se gira unos 90 grados durante la aplicación. Esto es particularmente ventajoso para evitar la formación de rayas.

60 Después de aplicar la composición de recubrimiento (que comprende un líquido), el recubrimiento típicamente se seca. Preferentemente, la composición se seca al aire, aunque también es posible secar la composición con calor.

65 Además, la composición de recubrimiento aplicada suele someterse a un tratamiento térmico de alta temperatura (solidificación), en la que se produce la fusión de las partículas. La temperatura durante este tratamiento suele ser de al menos unos 800 °C, por ejemplo 800-1200 °C. La duración suele ser de al menos unos 10 minutos, por ejemplo, de

15-120 minutos. Por lo general, la temperatura y la duración se eligen de manera que se obtenga una capa protectora esencialmente no porosa, con mayor preferencia una capa protectora vítrea no porosa.

La capa protectora puede obtenerse recubriendo una superficie de la unidad de calentamiento o enfriamiento, como la superficie interior de un tubo, con una composición de recubrimiento conocida del documento US 6,921,431. Además, se conoce del documento US 2009/0252660 al uso del recubrimiento de US 6,921,431 como capa protectora térmica en un horno de craqueo. Se dice que esta capa limita la coquización y la generación de un calentamiento uniforme. La coquización es la formación indeseable de capas de coque a lo largo de la superficie interior de los tubos de proceso de un horno de craqueo. Sorprendentemente, se ha descubierto que este tipo de recubrimiento también es adecuado como capa de recubrimiento protectora para evitar o al menos reducir la corrosión a alta temperatura en condiciones de polvo metálico.

La capa protectora o la composición de recubrimiento puede comprender un 5-35 % en peso de silicato amorfo (por ejemplo, en forma de nanopartículas de silicato amorfo), un 23-79 % en peso de partículas de óxido cristalino, un 0-20 % en peso de agente emisivo y un 0-5 % en peso de estabilizador/agente aglutinante.

Preferentemente, el silicato amorfo comprende un silicato seleccionado del grupo del silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de calcio y silicato de magnesio. En particular, se han obtenido buenos resultados con respecto a la obtención de una capa protectora con una composición que comprende partículas de silicato de sodio coloidal amorfo.

El silicato amorfo puede comprender además sílice coloidal. En consecuencia, el silicato amorfo es o comprende una mezcla de sílice coloidal y el silicato metálico descrito anteriormente. La relación en peso entre la sílice coloidal y el silicato metálico en el silicato amorfo puede estar en el intervalo de 1:100 a 100:1, típicamente en el intervalo de 10:90 a 90:10, por ejemplo, en el intervalo de 25:75 a 75:25.

Las partículas de silicato amorfo son coloidales. Esto significa que son partículas amorfas finas, que suelen proceder de una suspensión en donde las partículas están dispersas en una fase líquida (por ejemplo, en agua). Típicamente, al menos el 99 % de las partículas coloidales pueden tener un intervalo de aproximadamente 1 a 120 nm. La naturaleza coloidal de las partículas es importante con respecto a las propiedades de la capa protectora vítrea que se forma al secar y/o solidificar la composición de recubrimiento. Dado que la mayor parte del agua se evapora típicamente al secarse y/o solidificarse, las partículas de la capa protectora ya no pueden llamarse técnicamente coloidales.

El silicato amorfo puede estar presente en la composición de recubrimiento (líquida) o en la capa protectora (vítrea) en una cantidad del 5-35 % en peso, preferentemente del 15-25 % en peso, basado en el peso en seco total del recubrimiento o de la capa.

Las partículas de óxido cristalino pueden seleccionarse en particular del grupo de partículas de óxido de litio, óxido de potasio, óxido de sodio y/o óxido de aluminio, óxido de calcio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, dióxido de zirconio, óxido bórico y óxido cristalino de sílice. En particular, se han conseguido buenos resultados con partículas de óxido de aluminio cristalino.

Las partículas de óxido cristalino pueden estar presentes en la composición de recubrimiento (líquida) o en la capa protectora (vítrea) en una cantidad del 23-79 % en peso (por ejemplo, 35-70 % en peso), preferentemente del 50-65 % en peso, en base al peso en seco total del recubrimiento o de la capa.

La combinación específica de silicato amorfo y óxido cristalino en los intervalos y la forma descritos anteriormente proporciona a la capa protectora vítrea propiedades muy convenientes con respecto a la prevención del espolvoreo de metal. En particular, se han obtenido buenos resultados usando un recubrimiento o capa que comprende silicato de sodio amorfo, sílice coloidal y óxido de aluminio cristalino.

Opcionalmente, la composición de recubrimiento y/o la capa protectora contiene un agente emisivo. La presencia de un agente emisivo tiene la ventaja de una mayor transferencia de calor debido a un aumento de la radiación térmica. Algunos ejemplos de agentes emisivos adecuados son hexaboruro de silicio, carburo de boro, tetraboruro de silicio, carburo de silicio, disiliciuro de molibdeno, disiliciuro de tungsteno, diboruro de zirconio, cromita cúprica y óxidos metálicos.

El estabilizador, que opcionalmente está presente en la capa protectora, puede seleccionarse entre bentonita, caolín, arcilla silícea de alúmina de magnesio, alúmina tabular y óxido de zirconio estabilizado, preferentemente bentonita.

Como se ha mencionado anteriormente, la capa protectora no requiere la presencia de un catalizador que contribuya a la protección contra el espolvoreo de metal, como el usado preferentemente en el documento WO 2010/097300. Así, en una modalidad preferida, la capa protectora está esencialmente libre de tales catalizadores, en particular esencialmente libre de formas catalíticamente activas de metales de transición, elementos de tierras raras, metales nobles. Se considera que una capa protectora está esencialmente libre de ellos, si la presencia de tales componentes no contribuye significativamente al efecto protector contra el espolvoreo de metal, en particular si tales componentes no son detectables por una técnica de detección convencional.

Preferentemente, la capa protectora que se forma al secar y/o solidificar el recubrimiento es de un material vítreo. Preferentemente, la capa protectora vítrea contiene Na_2SiO_2 . Se prefiere su presencia, en particular para mejorar la resistencia de la capa. Dicha estructura vítrea puede obtenerse calentando la composición de recubrimiento, que comprende una fuente de sodio, por ejemplo, silicato de sodio, a una temperatura superior a unos 800 °C.

Basándose en el documento US 6,921,431, la información descrita en la presente descripción y el conocimiento general común, el experto entenderá cómo preparar la composición de recubrimiento y proporcionar la capa protectora del tubo u otra unidad de calentamiento. El agua está típicamente presente en la composición de recubrimiento líquido en una cantidad de 20-60 % en peso, basada en el peso total de la composición de recubrimiento. En una modalidad preferida, la capa protectora está hecha de una composición de recubrimiento que comprende un polvo de al menos un adhesivo inorgánico, un relleno y agua. Se añade un estabilizador a la mezcla húmeda. Se pueden añadir uno o más agentes emisivos para mejorar la transferencia de calor por radiación al gas.

El grosor de la capa protectora suele ser superior a 10 μm . Preferentemente, el grosor es de al menos 20 μm . Se han conseguido resultados particularmente buenos con un grosor de al menos 50 μm . En particular, el grosor de la capa protectora puede ser de 1 mm o menos, más en particular de 200 μm o menos.

La unidad de calentamiento o enfriamiento, como un tubo (de calentamiento), comprende un metal o una aleación de metales, cuyo metal o aleación de metales es susceptible a la carburación y/o al polvo metálico. Ejemplos de tales metales susceptibles son el hierro y el níquel. Ejemplos de aleaciones metálicas susceptibles son las aleaciones de hierro (acero), las aleaciones de níquel y las aleaciones de cromo). En particular, la aleación de metal puede ser acero. El acero es una aleación de hierro y comprende uno o más elementos además del hierro. El otro u otros elementos se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en níquel, cobalto, molibdeno, titanio, vanadio, manganeso, cromo, silicio, boro y carbono. En una modalidad preferida, el cuerpo de la unidad de calentamiento o enfriamiento comprende hierro, níquel y/o cromo. En particular, se prefiere un tubo cuya capa exterior esté hecha de una aleación de acero que contenga níquel, como por ejemplo una (alto) aleación de níquel-cromo. Se han obtenido buenos resultados, en particular, cuando el acero es inoxidable, en particular con un acero inoxidable que comprende hierro, níquel, cromo y manganeso.

En un método para calentar un gas reductor de acuerdo con la invención, el gas reductor que contiene carbono se calienta generalmente a una temperatura en el intervalo de 400-1050 °C. En particular, el gas se calienta a una temperatura de 1000 °C o menos. El gas se calienta preferentemente a una temperatura de 400-900 °C. La invención es particularmente ventajosa para proteger contra el espolvoreo de metal a una temperatura en el intervalo de, 500-800 °C, en cuyo intervalo el espolvoreo de metal ha sido encontrado como altamente problemático en ausencia de una protección adecuada.

En un método para enfriar un gas reductor de acuerdo con la invención, el gas se enfría a partir de una temperatura superior a 400 °C; el gas reductor que contiene carbono se enfría generalmente a una temperatura en la que, al menos durante una parte del proceso de enfriamiento, la temperatura del gas está en un valor en donde podría producirse la carburación del gas que contiene carbono en condiciones de polvo metálico (en ausencia de una protección adecuada), es decir, típicamente una temperatura de aproximadamente 350 a aproximadamente 1050 °C).

Así pues, el gas se puede enfriar desde una temperatura superior a 1050 °C hasta una temperatura inferior a 1050 °C o desde una temperatura en el intervalo de 400 a 1050 °C hasta una temperatura inferior en ese intervalo o hasta una temperatura inferior a ese intervalo, por ejemplo, hasta una temperatura de 250 °C o menos.

Preferentemente, se usa un método de enfriamiento para enfriar el gas, en donde, al menos durante una parte del proceso de enfriamiento, el gas tiene una temperatura en el intervalo de 400-1000 °C, en particular una temperatura de 400-900 °C, más en particular una temperatura en el intervalo de 500-800 °C, en cuyo intervalo se ha encontrado un polvo metálico altamente problemático en ausencia de una protección adecuada.

El gas calentado o enfriado en el método de la invención es un gas reductor que tiene un contenido de monóxido de carbono de al menos 0,5 % en vol. En consecuencia, el método de la invención se lleva a cabo bajo una atmósfera reductora. El gas reductor comprende uno o más agentes reductores; al menos monóxido de carbono. Además, el gas típicamente está al menos sustancialmente libre de agentes oxidantes, en particular de oxígeno molecular.

El gas calentado o enfriado en el método de acuerdo con la invención es un gas reductor que contiene carbono.

Esto significa que el gas comprende uno o más compuestos que contienen carbono. Tal como se usa en la presente descripción, un compuesto que contiene carbono se refiere a un compuesto que comprende al menos un átomo de carbono. El compuesto que contiene carbono puede ser un agente reductor. El contenido de monóxido de carbono del gas reductor que contiene carbono es de al menos 0,5 % en vol. Ejemplos de compuestos que contienen carbono son los alcanos, como metano, etano, propano y dióxido de carbono. El contenido de los compuestos que contienen carbono en el gas es de al menos 0,5 % en vol., preferentemente de al menos 5 % en vol. El contenido puede ser de hasta el 100 %, en particular del 50 % o menos.

En particular, en el caso de los alcanos, el contenido es preferentemente de 5-20 % en vol. El gas que contiene carbono tiene un contenido de monóxido de carbono de al menos 0,5 % en vol. El contenido de monóxido de carbono puede ser considerablemente mayor, por ejemplo, de 2-100 % en vol., en particular de 5-50 % en vol., más en particular de 10-40 % en vol.

Más en particular, el gas reductor tiene un contenido de monóxido de carbono de al menos 1 % en vol., preferentemente al menos 2 % en vol., con mayor preferencia al menos 5 % en vol. El gas reductor puede comprender además gas hidrógeno, por ejemplo 20-80 % en vol. de H_2 . El gas reductor puede comprender hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) como componentes principales. Esto significa que no hay ningún otro compuesto presente en el gas reductor en una concentración que sea mayor que el contenido de H_2 o que el contenido de CO.

Además del metano, el gas reductor puede comprender además CO_2 , por ejemplo 1-15 % en vol. de CO_2 . El gas reductor que contiene CO también puede comprender metano, por ejemplo, 1-40 % en vol. de CH_4 y/o agua, por ejemplo, 1-75 % en vol. de H_2O .

Ejemplos específicos de composiciones de gas en las que se ha informado la formación de polvo metálico son:

H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2	H_2O
75	12	3	6	2	2
53	9	3	24	9	2
76	14	2	5	1	2
34	6	4	3	2	51

En una modalidad ventajosa del método para calentar o enfriar un gas, el gas es un gas de síntesis, que generalmente comprende hidrógeno y monóxido de carbono como componentes principales.

Usualmente, el gas reductor que contiene carbono típicamente se hace pasar a través del tubo en un flujo turbulento.

En ciertas modalidades, la superficie del cuerpo metálico o de aleación metálica de la unidad de calentamiento o enfriamiento está esencialmente libre de compuestos de azufre, en particular de sulfuro de hidrógeno. Aunque se sabe que estos compuestos reducen el espolvoreo de metal cuando se aplican a la superficie del metal al bloquear la superficie del metal contra la deposición de carbono, la presencia de compuestos de azufre en la superficie del metal no siempre es conveniente. Por ejemplo, el azufre es un conocido veneno para los catalizadores.

Además, la superficie del cuerpo metálico o de aleación metálica de la unidad de calentamiento o enfriamiento está esencialmente libre de (una capa física de) depósito de carbono, como una capa de coque. Durante el calentamiento o el enfriamiento, el recubrimiento también está esencialmente libre de tal depósito o capa.

El calentamiento de un gas reductor que contiene carbono se lleva a cabo en muchos procesos industriales. El método para el calentamiento de la invención puede usarse, en particular, en procesos técnicos petroquímicos como la licuefacción de carbón y la gasificación de carbón, en reactores de gas de síntesis, como reformadores de vapor y en plantas para el procesamiento de gas de síntesis, como la producción de amoníaco, en reacciones de Fischer-Tropsch, plantas de hierro de reducción directa (DRI) o plantas de licuefacción de carbón de gasificación.

El método de calentamiento de la invención puede usarse en hornos industriales para el endurecimiento de aceros. En este caso, la superficie interior de la cámara de calentamiento en la que se calienta el acero se recubre con una composición de recubrimiento que comprende

- silicato amorfo coloidal
- partículas de óxido cristalino
- opcionalmente, comprende además un agente emisor
- opcionalmente, comprende además un agente estabilizador/aglutinante adicional.

En una modalidad preferida, el método de calentamiento se usa en un proceso de preparación de un gas de síntesis, en donde se evita la carburación y/o la formación de polvo metálico por el gas de síntesis. La preparación del gas de síntesis se puede llevar a cabo de una manera conocida per se.

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo.

EJEMPLO**Cómo aplicar el recubrimiento**

El silicato amorfo coloidal y el óxido cristalino en polvo se mezclan con agua. A esta mezcla húmeda se le añade un estabilizador, si se usa. Se pueden añadir uno o más agentes emisivos.

5 Esta mezcla húmeda se agita continuamente para evitar la sedimentación de los sólidos en suspensión. Preferentemente se usa un impulsor de alta velocidad a altas revoluciones (al menos 3000 rpm).

Con un impulsor de alta velocidad, un tiempo de mezcla de 30 minutos da un buen resultado. Se pueden usar métodos de mezcla alternativos, incluida la agitación manual.

10 La capa protectora se puede aplicar a la superficie metálica, por ejemplo, mediante pulverización. Se obtienen buenos resultados con la pulverización con aire libre de aceite y una tobera de 1 mm y una presión de aire entre 1 y 2 bares.

Se desea una cobertura y una densidad uniformes del producto. Preferentemente, al pulverizar, el ángulo de la pistola pulverizadora se gira unos 90 grados durante la aplicación para evitar las rayas.

15 El grosor de la capa seca debe ser preferentemente de entre 25 y 500 micrómetros. Una capa más gruesa puede dar lugar a un mal rendimiento porque puede desprenderse.

20 Inicialmente, la superficie metálica se limpia de toda la suciedad, material suelto, etc. mediante, por ejemplo, un chorro de arena. Después del chorro de arena, la superficie se limpia con un limpiador (solvente) como alcohol o metiletilcetona o un limpiador comercial o similar. Después de la limpieza, el metal se puede enjuagar con agua desmineralizada y secarse al aire.

25 El recubrimiento se aplica preferentemente lo antes posible después de que el metal esté seco para garantizar que la superficie se mantenga lo más limpia posible.

Preferentemente, el metal está a temperatura ambiente y completamente seco antes de la aplicación del recubrimiento protector de la presente invención. Si el metal no está seco y limpio, se puede producir un agrietamiento o un desprendimiento del recubrimiento.

30 Después de aplicar la mezcla a la superficie metálica, el recubrimiento se seca preferentemente al aire. Alternativamente, el recubrimiento se seca con calor.

35 Después del secado se puede realizar una solidificación a una temperatura de al menos 800 °C durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos.

Esta solidificación da una naturaleza vítrea a los silicatos y aumenta la resistencia gracias a la formación de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Esto aumenta la resistencia y reduce la solubilidad al agua.

40 Tras la solidificación, el recubrimiento está listo para su uso.

La solidificación se puede llevar a cabo durante el primer uso del recubrimiento. En este caso, se debe tener cuidado de no dañar (rayar) el recubrimiento hasta que éste se caliente a más de 800 °C.

45 La invención se ilustra además mediante pruebas de corrosión cuyos resultados se muestran en las figuras 1 a 5.

La Figura 1 muestra una superficie de prueba sin recubrimiento para un experimento de polvo metálico antes de la exposición (acero inoxidable sin recubrimiento 19Cr8Ni2Mn67Fe (304H)).

50 La Figura 2 muestra el estado de la superficie de prueba sin recubrimiento de la figura 1 después de 500 horas de exposición a un gas reductor.

La Figura 3 muestra una superficie de prueba revestida para un experimento de polvo metálico antes de la exposición. La Figura 4 muestra el estado de la superficie de prueba revestida para un experimento de espolvoreo de metales después de 500 horas de exposición.

La Figura 5 muestra el análisis EDX del material de recubrimiento

55 Se proporcionaron placas de prueba de acero inoxidable 19Cr8Ni2Mn67Fe (304H) con dimensiones de 25 mm x 80 mm (Figura 1) para su exposición a un gas reductor. El gas estaba compuesto por 47 % en vol. de H_2 , 37 % en vol. de CO , 7 % en vol. de CO_2 , 9 % en vol. de H_2O . Se comparó el efecto del gas reductor sobre una placa sin recubrimiento con el efecto del gas reductor de una placa que había sido recubierta con una composición de recubrimiento que comprendía sílice amorfa coloidal y sílice cristalina. El grosor del recubrimiento era de unos 50 μm .
60 La figura 5 muestra el análisis EDX del material de recubrimiento. El recubrimiento contiene:

5	O:	61 % en peso
	Na:	2 % en peso
	Al:	0,5 % en peso
	Si:	36 % en peso

10 Las placas se expusieron al gas reductor durante 500 horas a 600 °C. Como se ilustra en la figura 2, la superficie del acero inoxidable sin recubrimiento presenta picaduras, así como también una corrosión superficial uniforme. La pérdida de peso de la placa fue de 1 g.

15 Sin embargo, la corrosión de la placa provista de un recubrimiento protector fue insignificante, como se ilustra en la figura 4. El peso de la placa antes y después de la exposición era el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para calentar o enfriar un gas reductor que contiene carbono y que tiene un contenido de monóxido de carbono de al menos 0,5 % en vol., en donde el gas se calienta a una temperatura de al menos 400 °C o en donde el gas se enfría a partir de una temperatura superior a 400 °C, en donde el gas pasa a lo largo de una superficie de una unidad de calentamiento o de enfriamiento, cuya unidad de calentamiento o de enfriamiento comprende un cuerpo metálico o de aleación metálica conductora del calor provisto de una capa protectora, cuya capa protectora proporciona dicha superficie, y cuya capa protectora está hecha de una composición de recubrimiento que comprende
 - silicato amorfo coloidal;
 - partículas de óxido cristalino;
 - opcionalmente un agente emisor; y
 - opcionalmente un agente estabilizador/aglutinante.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el gas reductor tiene un contenido de monóxido de carbono de al menos 1 % en vol., preferentemente de al menos 2 % en vol., con mayor preferencia de al menos 5 % en vol.
3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

en donde el gas reductor comprende hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO) como componentes principales; o

en donde el gas reductor comprende 20-80 % en vol. de H₂ y 5-50 % en vol. de CO y, preferentemente, comprende además 1-15 % en vol. de CO₂, 1-40 % en vol. de CH₄ y/o 1-75 % en vol. de H₂O; o

en donde el gas reductor es un gas de síntesis.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método de calentamiento o enfriamiento se usa en un proceso seleccionado del grupo que consiste en licuefacción del carbón, gasificación del carbón, producción de gas de síntesis (tal como el reformado con vapor), procesamiento de un gas de síntesis (tal como la producción de amoníaco, la reducción directa y los procesos de Fischer-Tropsch) y en donde el gas se calienta preferentemente a una temperatura de 400-900 °C, con mayor preferencia de 500-800 °C.
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monóxido de carbono y el hidrógeno del gas reductor reaccionan para formar hidrocarburo.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas comprende un compuesto de carbono seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, alcanos y dióxido de carbono y, preferentemente, está esencialmente libre de oxígeno molecular.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el metal o la aleación que contiene metal es una aleación de níquel, en particular una aleación de níquel-acero.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el silicato coloidal amorfo comprende un silicato coloidal amorfo de metales alcalinos o un silicato de metales alcalinotérreos y además una sílice coloidal.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el recubrimiento comprende partículas de silicato de sodio amorfo coloidal, sílice coloidal y óxido de aluminio cristalino.
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de recubrimiento comprende, en base al peso en seco de la composición:
 - 5-35 % en peso de silicato amorfo coloidal;
 - 23-79 % en peso de partículas de óxido cristalinas;
 - 0-20 % en peso de agente emisor;
 - 0-5 % en peso de estabilizador/agente aglutinante.
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de óxido cristalino se seleccionan de dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de boro, óxido de litio y óxido de zirconio, y es preferentemente óxido de aluminio.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde está presente un agente emisor y/o un agente estabilizador, en donde el agente emisor se selecciona de hexaboruro de silicio, carburo de boro, tetraboruro de silicio, disiliciuro de molibdeno disiliciuro de tungsteno, diboruro de zirconio, cromita

cúprica y óxidos metálicos, y en donde el agente estabilizador se selecciona de bentonita, caolín, arcilla silícea de alúmina de magnesio, alúmina tabular y óxido de zirconio estabilizado, preferentemente bentonita.

5 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa protectora comprende, en base al peso en seco:

- 10
- 5-35 % en peso de silicato amorfo;
 - 23-79 % en peso de óxido cristalino;
 - 0-20 % en peso de agente emisor;
 - 0-5 % en peso de estabilizador/agente aglutinante.

14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa protectora es no porosa y/o vítrea.

15

Figura 1



Figura 2

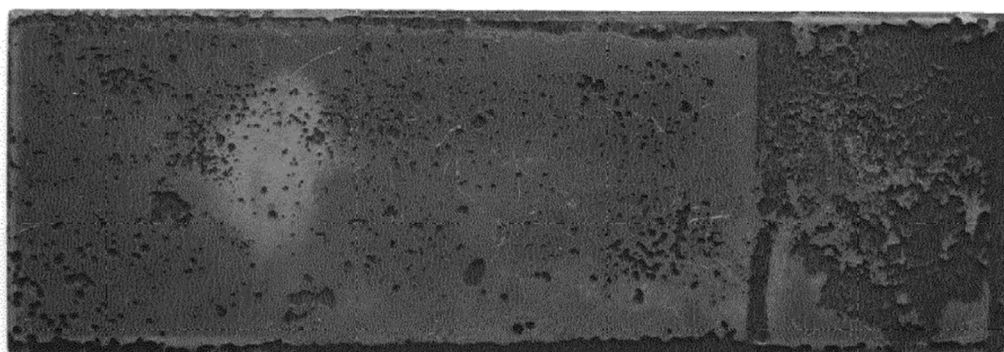


Figura 3

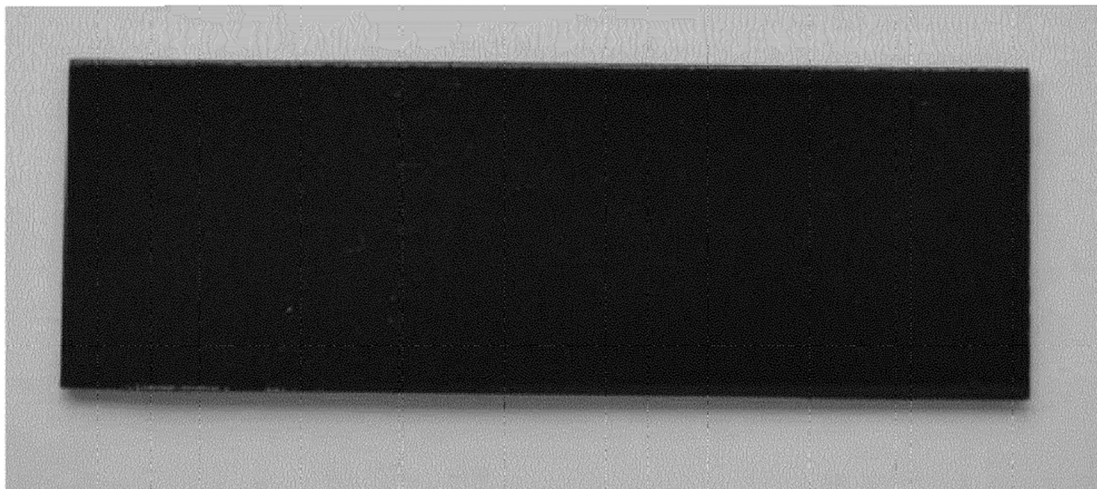
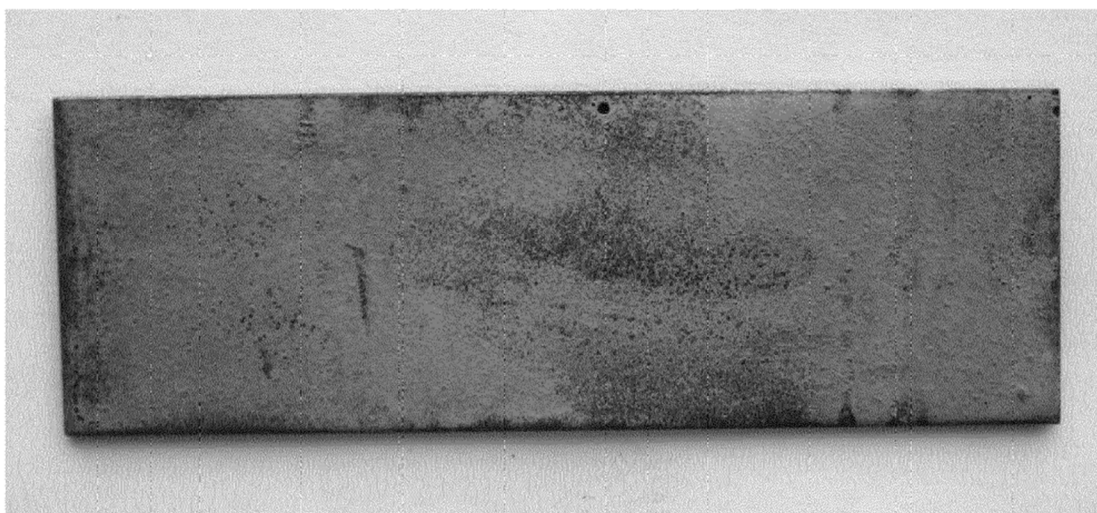


Figura 4



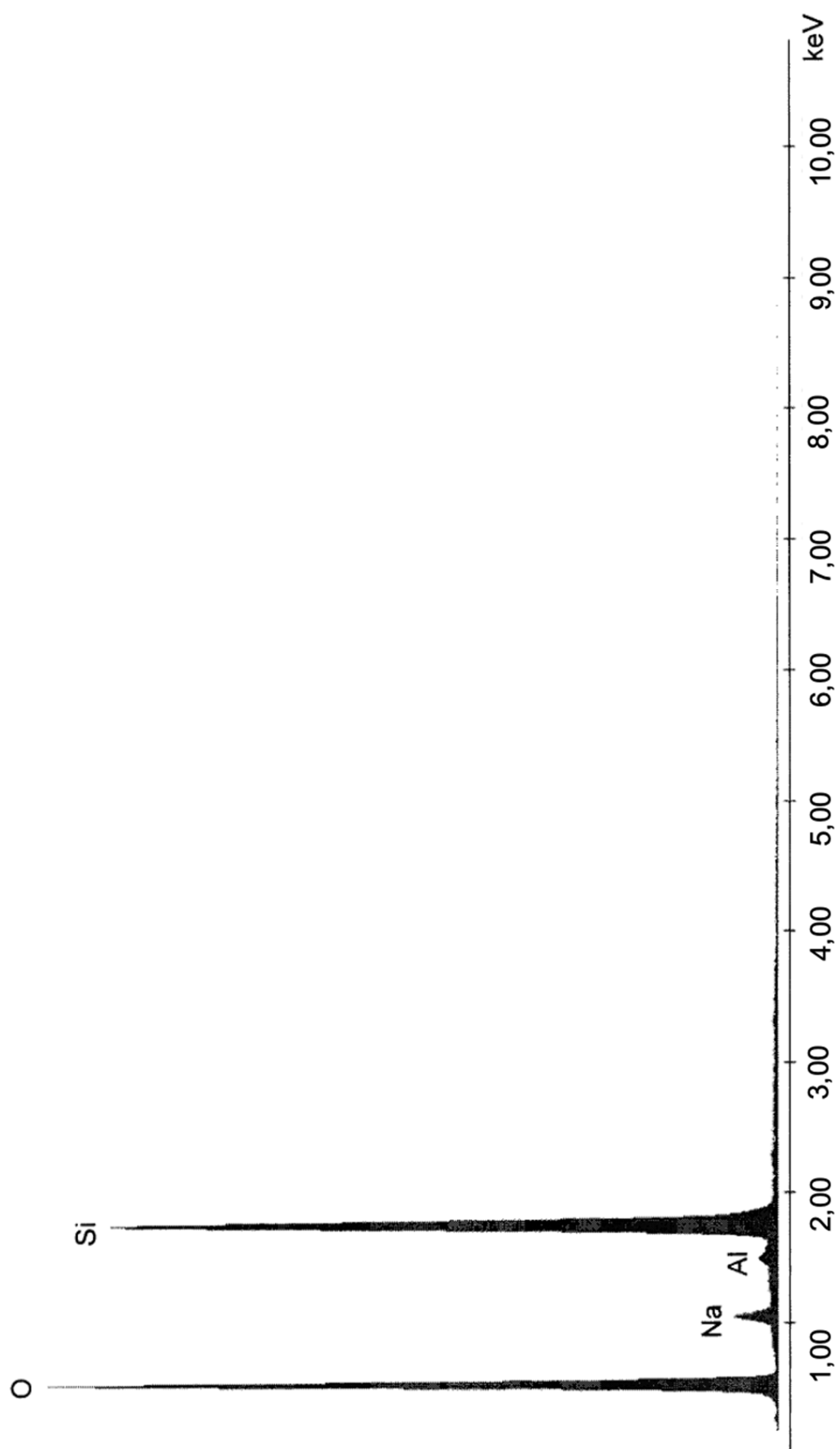


Figura 5