



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 828**

51 Int. Cl.:
C22C 38/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01973874 .9**

86 Fecha de presentación : **10.09.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1325166**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2003**

54 Título: **Revestimiento de superficie en capas en un sustrato de acero inoxidable y proceso de fabricación.**

30 Prioridad: **12.09.2000 US 659361**
12.09.2000 US 660084

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Nova Chemicals (International) S.A.**
2, chemin des Mazots
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es: **Benum, Leslie, Wilfred;**
Oballa, Michael, C. y
Petrone, Sabino, Steven, Anthony

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 276 828 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

Revestimiento de superficie en capas en un sustrato de acero inoxidable y proceso de fabricación.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al acero inoxidable que tiene un alto contenido en cromo y adaptado para soportar una espinela, preferiblemente un recubrimiento extra de óxido de cromo. La superficie del recubrimiento extra tiene una estabilidad química superior en ambientes con formaciones de coque de al menos 25°C más altas que para una superficie sin la espinela (como por ejemplo, el óxido de cromo). Tal acero inoxidable se puede utilizar en cierto número de aplicaciones, en especial en el procesado de hidrocarburos y en particular en procesos de pirólisis tales como la deshidrogenación de alcanos a olefinas (como por ejemplo, de etano a etileno o de propano a propileno); en las tuberías de reactores para el craqueo de hidrocarburos; o en las tuberías de reactores para el craqueo de vapor o para el reformado.

15 **Antecedentes de la técnica**

Durante tiempo se ha sabido que la composición de la superficie de un metal puede tener un impacto importante en su utilidad. Se ha sabido como tratar el acero para producir una capa de óxido de hierro que sea fácilmente eliminable. También se ha sabido como tratar el acero para aumentar su resistencia al desgaste. En lo que los Solicitantes son conscientes es que no existe una cantidad importante de técnicas en el selecciono de una composición de acero para sustentar un recubrimiento extra (preferiblemente en el óxido de cromo) para reducir considerablemente el coqueo en los procesamientos de los hidrocarburos.

Se sabe que algunos aceros (como por ejemplo, los aceros con alto contenido en cromo) producirán un revestimiento del óxido de cromo bajo ciertas condiciones. Se pronostica que la estabilidad del óxido de cromo contra el coqueo se reduce considerablemente bajo condiciones donde la actividad del carbono es aproximadamente de 1 (por ejemplo, con un depósito de una capa de carbono o de coque). Por ejemplo, a temperaturas mayores que aproximadamente 950°C y a presiones parciales bajas de oxígeno, el óxido de cromo se comienza a cubrir de carburos de cromo. Tal formación de carburos produce una expansión del volumen, que se vuelva quebradizo y una posible fragmentación, dejando de ese modo a la superficie sin protección y reduciendo la resistencia al coqueo de las tuberías de acero. La presente invención busca el tratar este problema.

La Patente de Estados Unidos 3.864.093 emitida el 4 de febrero de 1975 para Wolfla (asignada a Union Carbide Corporation) enseña la aplicación de un revestimiento de diversos óxidos metálicos a un sustrato de acero. Los óxidos se incorporan en una matriz que comprende al menos un 40% en peso de un metal seleccionado del grupo consistente en hierro, en cobalto y en níquel, y del 10 al 40% en peso de aluminio, de silicio y de cromo. El equilibrio de la matriz lo da uno o más metales convencionales utilizados para conferir resistencia mecánica y/o resistencia a la corrosión. Los óxidos pueden ser óxidos o espinelas. La patente nuestra que los óxidos no deberían estar presentes en la matriz en una fracción de volumen mayor que aproximadamente el 50%, porque si no la superficie presenta una ductilidad, una resistencia al impacto y una resistencia a la fatiga térmica insuficientes. La referencia no enseña los recubrimientos extra para proteger el óxido de cromo ni propone la composición de un acero que se adapte para sustentar a tal revestimiento.

La Patente de Estados Unidos 5.536.338 emitida el 16 de julio de 1996 para Metivier *et al.* (asignada a Ascometal S.A.) enseña los aceros al carbono templados, ricos en cromo y en manganeso, en un ambiente rico en oxígeno. El tratamiento tuvo como resultado una capa a escala superficial de óxidos de hierro ligeramente enriquecida en cromo. Esta capa se puede eliminar fácilmente mediante decapado. De manera interesante, hay una tercera capa producida a subescala que se compone de espinelas de Fe, de Cr y de Mn. Ello es contrario al contenido de la presente invención.

La Patente de Estados Unidos 4.078.949 emitida el 14 de marzo de 1978 para Boggs *et al.* (asignada a U.S. Steel) es similar a la Patente de Estados Unidos 5.536.338 en que la superficie final buscaba el producir un hierro basado en espinela. Esta superficie se expone fácilmente al decapado y a la eliminación de esquirlas, de costras y de otros defectos superficiales. Esta técnica se encuentra otra vez lejos del contenido de la presente invención.

La Patente de Estados Unidos 5.630.887 emitida el 20 de mayo de 1997 para Benum *et al.* (asignada a Novacor Chemicals Ltd. (ahora NOVA Chemicals Corporation)) muestra el tratamiento de los aceros inoxidables para producir un revestimiento superficial que tiene un grosor aproximado de 20 a 45 micrones, que comprende desde el 15 al 25% en peso de manganeso y aproximadamente desde el 60 al 75% en peso de cromo.

La referencia no se pronuncia sobre la composición de la capa exterior ni sobre la presencia de una capa de óxido de cromo. La GB-A- 2 159 542 hace referencia a la producción de una superficie en capas en un sustrato de acero inoxidable que comprende un 20% de Cr, un 33% de Ni, un 4% de Mn y menos del 1% de Si, de Ti y de Al cada uno, mediante el templado del sustrato a 950°C, en principio en una atmósfera de hidrógeno y posteriormente en una atmósfera de CO₂. Se forman una primera capa interior de Cr₂O₃ que tiene un grosor de 2-3 µm y una capa exterior de MnCr₂O₄ que tiene un grosor de 1-2 µm. El revestimiento superficial en capas protege al sustrato de la corrosión a temperaturas elevadas.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona una superficie en capas en un sustrato de acero inoxidable como el definido en la reivindicación 1. La capa más exterior, que tiene un grosor de 2 a 5 micrones, comprende no menos de un 80% en peso de una espinela de la fórmula $Mn_xCr_{3-x}O_4$ en la que x va de 0,5 a 2, dicho acero inoxidable comprende al menos el 20% en peso de cromo, al menos el 1,0% en peso de manganeso, menos del 1,0% en peso de niobio, y menos del 1,5% en peso de silicio.

La capa más exterior de la capa intermedia comprende el óxido de cromo de la fórmula Cr_2O_3 que proporciona estabilidad contra la carburización o la oxidación a temperaturas de al menos 25°C más altas que para dicho óxido de cromo. La dicha al menos una capa intermedia comprende no menos del 80% en peso de óxido de cromo de la fórmula Cr_2O_3 . Dicha capa más exterior, que tiene un grosor desde 1 hasta 10 micrones, comprende no menos del 80% en peso de una espinela de la fórmula $Mn_xCr_{3-x}O_4$ en la que x va de 0,5 a 2 y cubriendo no menos del 100% del área geométrica definida por al menos la citada una capa intermedia, la capa más exterior y el sustrato.

Conforme a un aspecto más de la presente invención, se proporciona un proceso para el tratamiento de un acero inoxidable, cuyo proceso se describe en la reivindicación 11. El acero inoxidable del sustrato comprende al menos el 20% en peso de cromo, al menos el 1,0% en peso de manganeso, menos del 1,0% en peso de niobio, y menos del 1,5% en peso de silicio. El proceso comprende:

- (i) el calentamiento del acero inoxidable en una atmósfera reductora que comprende desde el 50 hasta el 100% en peso de hidrógeno; desde el 0 hasta el 50 de uno o más gases inertes a una velocidad desde 100°C hasta 150°C por hora hasta una temperatura de 800°C a 1100°C;
- (ii) después, el sometimiento del acero inoxidable a un ambiente oxidante que tiene un potencial de oxidación equivalente a una mezcla que va desde el 30 hasta el 50% en peso de aire y desde el 70 hasta el 50% en peso de uno o más gases inertes a una temperatura de 800°C a 1100°C durante un periodo de tiempo de 5 a 40 horas; y
- (iii) el enfriamiento del acero inoxidable resultante hasta la temperatura del medio a una velocidad que no dañe la superficie del acero inoxidable.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una micrografía SEM del recubrimiento extra de la espinela de la presente invención (con un bajo aumento de 7.500X) ejemplificando la alta cobertura superficial (por ejemplo, no menos del 95%).

La Figura 2 es una micrografía SEM del mismo recubrimiento extra de la espinela de la presente invención (con un elevado aumento de 25.000X) ejemplificando la alta área superficial (por ejemplo, no menos del 150% de la superficie del sustrato).

La Figura 3 es una metalografía en corte transversal (con un aumento de 1000X) de la presente invención ejemplificando la cobertura de óxido consistente en un óxido de cromo a subescala con un recubrimiento extra de la espinela. La micrografía también muestra la presencia de la fase discontinua de silicio en la interfase acero-óxido.

La Figura 4 es un típico espectro EDS de la presente invención.

La figura 5 es un espectro por difracción de rayos X que demuestra la estabilidad térmica del polvo de óxido de cromo puro (Cr_2O_3 , espectro inferior con no grafito) en el rango de temperaturas de 950-1050°C bajo una actividad de carbono esencialmente de uno ($a_C \cong 1$).

La Figura 6 es una caída de presión del serpentín (kPa) de largos recorridos individuales del H-141 y 9 típicos recorridos del H-151.

La Figura 7 es una caída de presión en un intercambiador de enfriamiento rápido (en kPa) de largos recorridos individuales del H-141 y 9 típicos recorridos del H-151.

El mejor modo para llevar a cabo la invención

El acero inoxidable, que es el tema de la presente invención, comprende normalmente desde el 20 hasta el 50, preferiblemente desde el 20 hasta el 38% en peso de cromo y al menos el 1,0% en peso, hasta el 2,5% en peso preferiblemente no más del 2% en peso de manganeso. El acero inoxidable debería contener menos del 1,0, preferiblemente menos del 0,9% en peso de niobio y menos del 1,5%, preferiblemente menos del 1,4% en peso de silicio. El acero inoxidable comprende además desde el 25 hasta el 50% en peso de níquel, desde el 1,0 hasta el 2,5% en peso de manganeso y menos del 3% en peso de titanio y cualquier otro rastro de metales, y carbono en una cantidad de menos del 0,75% en peso. El acero comprende desde aproximadamente el 25 hasta el 50, preferiblemente desde aproximadamente el 30 hasta el 45% en peso de níquel y por lo general menos del 1,4% en peso de silicio. El equilibrio del acero inoxidable es básicamente hierro.

ES 2 276 828 T3

La pieza de acero inoxidable tiene una superficie en capas que tiene un grosor desde 7 hasta 25 micrones en un sustrato de acero inoxidable, dicha superficie comprende una capa más exterior y al menos una capa intermedia entre la capa más exterior y el sustrato, dicha al menos una capa intermedia entre la capa más exterior y el sustrato que comprende no menos del 80% en peso de óxido de cromo preferiblemente de la fórmula Cr_2O_3 y dicha capa más exterior (o capa de recubrimiento extra) que tiene un grosor desde 2 hasta 5 micrones que comprende no menos del 80% en peso de una espinela de la fórmula $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ en la que x va de 0,5 a 2 y cubriendo esencialmente el 100% del área geométrica definida por dicho al menos una capa intermedia entre la capa más exterior y el sustrato.

La capa intermedia entre la capa más exterior o la capa de recubrimiento extra y el sustrato de acero inoxidable es al menos una capa intermedia entre la capa más exterior y el sustrato que comprende no menos del 80, preferiblemente más grande que el 95, más preferiblemente más grande que el 99% en peso de óxido de cromo preferiblemente de la fórmula Cr_2O_3 . La capa de óxido de cromo cubre no menos del 80, preferiblemente no menos del 95, más preferiblemente no menos del 99% en peso de la superficie geométrica de un acero inoxidable que se expone a una corriente de alimentación de hidrocarburo (por ejemplo, una corriente de alimentación de hidrocarburo que se extiende a la otra superficie del acero inoxidable). La capa de óxido de cromo está inmediatamente después (debajo) de la otra capa de la espinela. La capa de espinela más exterior consiste en cristalitas que cubren la capa de óxido de cromo. Eso significa, esencialmente, que el 100% del área geométrica del óxido de cromo se cubre de un recubrimiento extra por la espinela. La estructura de la cristalita de la espinela aumenta con eficacia el área superficial relativa al área geométrica definida por la aleación de acero base y la capa de óxido de cromo parecida a una placa. Este incremento en el área superficial permite mediante la espinela que las cristalitas sean al menos del 50% y preferiblemente del 100% y más preferiblemente del 200% o más grande del área superficial definida por el óxido de cromo (esto es, la superficie de las cristalitas de la espinela es más grande que el área superficial de las placas de óxido de cromo). Se esperaba esta mejora del área superficial, entre otras cosas, para aumentar considerablemente la capacidad de transferencia de calor donde sea una propiedad deseable.

La superficie exterior de la espinela o del recubrimiento extra tiene un grosor de 2 a 5 micrones y se selecciona del grupo consistente en una espinela de la fórmula $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ en la que x va de 0,5 a 2; preferiblemente x va de 0,8 a 1,2, más preferiblemente x es 1 y la espinela tiene la fórmula MnCr_2O_4 .

Las capas superficiales totales tienen un grosor de 7 a 25 micrones. Las capas superficiales comprenden al menos la superficie exterior que tiene un grosor preferiblemente de 2 a 5 micrones. La capa de óxido de cromo tiene generalmente un grosor de 5 a 20, preferiblemente de 7 a 15 micrones. Como se apuntó anteriormente, la espinela recubre de manera complementaria el área superficial geométrica del óxido de cromo. Pueden ser porciones muy pequeñas de la superficie que sólo pueden ser óxido de cromo y que no tienen la capa superpuesta de la espinela. En este sentido, la superficie en capas puede ser no uniforme. Preferiblemente, la capa de óxido de cromo subyace o es adyacente no menos del 80, preferiblemente no menos del 95, más preferiblemente no menos del 99% de la espinela.

La capa superpuesta de espinela que está por encima del óxido de cromo proporciona estabilidad contra la oxidación o la carburización a temperaturas de al menos 25°C más altas que para las del óxido de cromo subyacente. En ambientes que tienen una actividad de carbono aproximadamente de 1, por ejemplo (sin limitación del alcance de la descripción) en un craqueador de vapor a una temperatura de 900°C a 1050°C utilizando una corriente de alimentación de hidrocarburo (por ejemplo, en baja atmósfera reductora) el recubrimiento extra de la espinela tiene una estabilidad contra la carburización normalmente de 25°C a 50°C mas alta que para la de la correspondiente óxido de cromo. En una atmósfera oxidante el recubrimiento extra de la espinela proporciona una estabilidad contra la oxidación a temperaturas de 25°C a 100°C más altas que para la correspondiente de óxido de cromo.

Un método de producir la superficie de la presente invención es mediante el tratamiento de aceros inoxidables conformados (esto es, una pieza que se puede haber trabajado en frío previamente al tratamiento) en un proceso que se podría caracterizar como un proceso de calentamiento/remojado/enfriamiento. El proceso comprende:

- (i) el calentamiento del acero inoxidable en una atmósfera reductora que comprende el 50 al 100, preferiblemente del 60 al 100% en peso de hidrógeno y del 0 al 50, preferiblemente del 0 al 40% en peso de uno o más gases inertes a la velocidad de 100°C a 150°C por hora, preferiblemente de 120°C a 150°C por hora, a una temperatura de 800°C a 1100°C;
- (ii) además, el someter al acero inoxidable a un ambiente oxidante que tiene un potencial oxidante equivalente a una mezcla que va del 30 al 50% en peso de aire y del 70 al 50% en peso de uno o más gases inertes a una temperatura de 800°C a 1100°C durante un periodo de tiempo de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 25, más preferiblemente de 15 a 20 horas; y
- (iii) el enfriamiento del acero inoxidable resultante hasta la temperatura del medio a una velocidad que no dañe la superficie del acero inoxidable.

Los expertos en la técnica conocen perfectamente el tipo de gases inertes, que incluyen el helio, el neón, el argón y el nitrógeno, preferiblemente el nitrógeno y el argón.

Preferiblemente el ambiente oxidante en el paso (ii) del proceso comprende del 40 al 50% en peso de aire y el equilibrio de uno o más gases inertes, preferiblemente el nitrógeno, el argón y las mezclas de los mismos.

La velocidad de enfriamiento para el acero inoxidable tratado en el paso (iii) del proceso debería ser de tal forma que prevenga la fragmentación de la superficie tratada. Normalmente el acero inoxidable tratado se puede enfriar a una velocidad de menos de 200°C por hora.

- 5 Otros métodos para proporcionar la superficie de la presente invención resultarán evidentes para aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, el acero inoxidable se podría tratar con un proceso de revestimiento apropiado como el descrito, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 3.864.093.

- 10 Sin desear estar atado a la teoría se cree que pueden haber otras capas por debajo del óxido de cromo tales como los óxidos de sílice o de manganeso. Se cree que durante el tratamiento del acero el cromo procedente de la superficie del acero forma al principio una capa de óxido de cromo, y posteriormente, el cromo y el manganeso procedentes del acero pueden migrar a través de la capa de óxido de cromo y formar la espinela como recubrimiento extra.

- 15 El acero inoxidable se forma en una pieza y la superficie se puede trabajar en frío durante o después de la formación de la pieza (por ejemplo, por perforación, por afilado, por granallado o por extrusión), y se trata entonces la superficie apropiada para ello. El acero se puede forjar, chapar o fundir. En el ambiente de la invención el acero se encuentra en forma de conductos o de tuberías. Las tuberías tienen una superficie interior de acuerdo con la presente invención. Estas tuberías se pueden utilizar en procesos petroquímicos tales como el craqueo de hidrocarburos y en particular el craqueo de etano, de propano, de butano, de nafta, de gasoil o de las mezclas de los mismos. El acero inoxidable puede 20 estar en forma de reactor o de recipiente que tengan una superficie interior de acuerdo con la presente invención. El acero inoxidable puede estar en forma de intercambiador de calor en el que o una o ambas de las superficies interna y/o externa estén de acuerdo con la presente invención. Tales intercambiadores de calor se pueden utilizar para controlar la entalpía de un fluido que pasa por dentro o por encima del intercambiador de calor.

- 25 Una aplicación en particular útil para las superficies de la presente invención es para tuberías o para conductos de hornos utilizados para el craqueo de alcanos (como por ejemplo, de etano, de propano, de butano, de nafta o de las mezclas de los mismos) a olefinas (como por ejemplo, a etileno, a propileno, a butano, etc.). Por lo general en tal operación una carga de alimentación (como por ejemplo, de etano) se alimenta en forma gaseosa a una tubería, que tiene normalmente un diámetro exterior dentro del rango de 1,5 a 8 pulgadas (de 38,1 a 203,2 mm), por ejemplo, son 30 normales diámetros exteriores de 2 pulgadas, aproximadamente 5 cm; de 3 pulgadas, aproximadamente 7,6 cm; de 3,5 pulgadas, aproximadamente 8,9 cm; de 6 pulgadas, aproximadamente 15,2 cm, y de 7 pulgadas, aproximadamente 20 cm. La tubería o el conducto van a través del horno manteniéndose por lo general a una temperatura que va desde aproximadamente 900°C hasta 1050°C y el gas de salida tiene por lo general una temperatura que va desde aproximadamente 800°C hasta 900°C. Como la carga de alimentación pasa a través del horno se libera hidrógeno (y 35 otros productos) y se vuelve insaturada (por ejemplo, etileno). Los expertos en la técnica conocen perfectamente las condiciones normales operativas de la temperatura, de la presión y de la velocidad de flujo.

- La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no restrictivos. En los ejemplos, a menos que no se diga lo contrario, las partes indicadas son partes en peso (por ejemplo, en gramos) y el porcentaje es 40 porcentaje en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 45 *Preparación de la muestra*

- La preparación de la muestra se lleva a cabo desde tuberías de hornos con especificación comercial que tienen una composición de la presente invención con un contenido de cromo a granel de aproximadamente el 33% (en peso) y 50 de manganeso de aproximadamente el 1% (en peso). La muestra se calentó entonces en un horno hasta los 1000°C en una atmósfera reductora y manteniéndola en los 1000°C durante aproximadamente 16 horas en una atmósfera de una mezcla de nitrógeno y de aire, y después se volvió a enfriar a la temperatura del medio.

- Los análisis metalográficos de las muestras se llevaron a cabo mediante técnicas convencionales utilizadas para la 55 caracterización de escamas de óxido sensiblemente dañadas en aceros, conocidas por los versados en la técnica.

- Los análisis de estructura superficial y los análisis químicos se llevaron a cabo utilizando un Microscopio Elec- trónico de Rastreo equipado con Espectroscopio de Energía Dispersiva para elementos ligeros (SEM/EDS, Hitachi S- 60 2500), un SEM de emisión de campo de alta resolución también con capacidad para elementos ligeros (FESEM-EDS, Hitachi S-4500), Microanalizador Auger de Barrido (SAM, PHI 600) y Espectrometría de Masas de Iones Secundarios con Detección mediante Tiempo de Vuelo (Cameca TOF-SIMS IV).

- La Figura 1 y la Figura 2 son micrográficas FESEM de estas muestras y la Figura 3 es una metalografía normal en 65 corte transversal.

Ejemplo 2

Preparación de la muestra

Se utilizaron muestras de materiales procedentes de tuberías de entrada y de salida tratadas comercialmente. Además, la misma aleación se trató de manera comparable utilizando equipamiento de laboratorio.

La Figura 4 muestra un espectro EDS de la muestra de material pretratada en laboratorio. La Tabla 1 muestra la concentración elemental en la superficie de la muestra de material de aleación tratada o de los serpentines. Los resultados de la columna dos proceden de las muestras de material que fueron recortadas de una tubería comercial y tratados en el laboratorio. Las columnas tres y cuatro muestran el resultado de los serpentines comerciales pretratados del Ejemplo 1. Los resultados muestran muy buena concordancia en la capacidad del proceso al incrementar enormemente el contenido de Mn y de Cr en la superficie y al disminuir considerablemente el contenido de níquel. Además, el contenido de hierro se redujo hasta un nivel tal que no se detectó mediante las herramientas analíticas utilizadas.

TABLA 1

Resultados EDS de la Aleación Tratada			
Elemento	Resultados del Tratamiento en Laboratorio	Resultados del Tratamiento en Instalación Comercial (Serpentín de Entrada)	Resultados del Tratamiento en Instalación Comercial (Serpentín de Salida)
O	4,0	9,0	6,3
Al	0,0	0,0	0,0
Si	0,4	1,7	2,7
Ca	0,0	0,3	0,5
Cr	48,0	47,2	44,6
Mn	45,7	42,5	44,2
Fe	0,0	0,0	0,0
Ni	1,9	2,3	1,8
Nb	0,0	0,0	0,0

Ejemplo 3

El óxido de cromo (Cr_2O_3) en polvo (de $\geq 98\%$ de pureza) se obtuvo a partir de SIGMA-ALDRICH. El polvo de la espinela de MnCr_2O_4 se fabricó en las instalaciones de la empresa con una pureza de $\geq 98\%$ y su estructura se confirmó mediante difracción de rayos X. El análisis por Difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando una unidad Siemens D5000 con una fuente de rayos X de Cu utilizando una tensión de aceleración de 40 kV y una corriente de 30 mA (como se muestra para el óxido de cromo en la Figura 5). El análisis de estructura cristalina y la tarea se llevó a cabo utilizando un paquete de software de Bruker DiffraPlus y una base de datos PDF-1.

El análisis de estabilidad térmica se llevó a cabo en un horno con atmósfera controlada en el rango de temperaturas entre 950°C y 1150°C con una temperatura calibrada a $\pm 2^\circ\text{C}$ y controlada a $\pm 1^\circ\text{C}$. La atmósfera de la investigación se seleccionó a partir de condiciones de vacío ($\sim 10^{-3}$ torr), o en una atmósfera de argón (de $>99,999\%$ de pureza), o en una atmósfera de argón-hidrógeno al 5%, y manteniendo la presión dinámica de 200 mtorr, 1-2 torr o 800 torr. Los tiempos de ejecución para el estudio estaban comprendidos entre las 4 horas y las 300 horas. Las condiciones seleccionadas para la mayoría del trabajo en los tiempos de ejecución fueron, con argón, de 1-2 torr y los intervalos de tiempo fueron de 100 horas. Las muestras puras de referencia en polvo se mezclaron mecánicamente con grafito de alta pureza y se ubicaron en un crisol cerámico con una capa superpuesta de grafito para aproximarse a una actividad del carbono efectiva aproximada de uno ($a_c \approx 1$). Las muestras de acero inoxidable con la invención en curso de un

recubrimiento extra de la espinela se pintaron con una pasta de grafito y se colocaron entonces en un crisol cerámico y se cubrieron con grafito para aproximarse la actividad del carbono a la unidad.

Los resultados para el óxido de cromo muestran que el carburo Cr_7C_3 se detectó al principio por debajo de 100 horas a 950°C , y la formación del carburo Cr_3C_2 se observó al principio después de 100 horas a 975°C .

En experimentos similares con el polvo de la espinela y con el recubrimiento extra de la espinela de la presente invención, la formación de carburo no se detectó con temperaturas de al menos 25°C más altas.

10 Ejemplo 4

Durante el craqueo del etano se forma o se libera el coque, tanto en los serpentines como en los intercambiadores de línea de transferencia (TLEs), comúnmente referenciados como intercambiadores de enfriamiento rápido. Cuando el grosor del coque va en aumento, hay un incremento en la caída de presión a través de tanto los serpentines del horno como de los intercambiadores de enfriamiento rápido. Finalmente, la subida en la caída de presión, tanto en los serpentines como en los intercambiadores de enfriamiento rápido, necesita la alimentación en el horno para ser eliminado y así poder descoquear el horno. En este ejemplo, el criterio a tomar en el descoqueado de hornos comerciales es aquél que suceda primero, o bien una caída de presión del serpentín de 200 kPa o bien una caída de presión del TLE de 175 kPa. El comportamiento del horno comercial se ilustra en las siguientes dos figuras.

La Figura 6 proporciona la caída de presión a través de los serpentines de un típico horno (H-151) para nueve ciclos o tiempos de ejecución. El horno típico (H-151) muestra que al principio de la ejecución, la caída de presión del serpentín es de aproximadamente 85 kPa. La caída de presión del serpentín aumenta entre 120 kPa y 140 kPa antes de descoquearse, lo que indica que el horno H-151 no fue descoqueado debido a un aumento en la caída de presión del serpentín. Cuando la alimentación del horno se elimina y el efluente del horno cambia al sistema de descoqueado, hay un aumento en la caída de presión del serpentín por encima de 200 kPa. Además se muestra la caída de presión del serpentín para un horno (H-141) en el que se han instalado nuevos serpentines con la superficie reivindicada en esta patente. El gráfico ilustra que la velocidad del aumento en la caída de presión del serpentín fue considerablemente inferior que en un horno típico. El gráfico también muestra que el horno no fue descoqueado durante los cuatrocientos días (fue descoqueado después de un tiempo de ejecución de 413 días). La pequeña variación en las caídas de presión se debió al hecho de que en un horno comercial y en una instalación hay cambios en las presiones del sistema causados por las temperaturas ambientales cambiantes y las velocidades de alimentación cambiantes de la instalación.

La Figura 7 proporciona la caída de presión a través de los intercambiadores de enfriamiento rápido (TLEs) para los mismos dos hornos. El horno típico (H-151) muestra que el típico inicio de la ejecución es de aproximadamente 65 kPa y que la caída de presión aumenta bastante rápidamente por encima de 100 kPa, y además que la velocidad del incremento es más rápida cuando los conductos en el intercambiador de enfriamiento rápido se bloquean con el coque. El gráfico ilustra claramente que la capacidad de descoqueado total o de eliminación de todo el coque del intercambiador de enfriamiento rápido es limitada mediante el descoqueado del horno, y que al final un horno típico necesita ser apagado y los intercambiadores de enfriamiento rápido necesitan ser limpiados mecánicamente. El gráfico del horno H-141 ilustra un coque muy pequeño acumulado en el intercambiador de enfriamiento rápido durante los primeros 200 días y además un incremento gradual por encima de los 125 kPa. La razón de que la velocidad de caída de presión aumentara de forma mucho más gradual es que la naturaleza de la obstrucción fue diferente. Normalmente el coque se acumuló en la entrada de los intercambiadores de enfriamiento rápido y como resultado bloqueó enteramente los conductos del intercambiador de enfriamiento rápido. Con la importante reducción en la cantidad de coque formado en los serpentines y en el intercambiador de enfriamiento rápido, los TLEs del tipo H-141 se obstruyen lentamente con pequeñas piezas de coque que estén depositadas en todo lo largo de las tuberías de los intercambiadores de enfriamiento rápido y no en la entrada.

50 Aplicabilidad industrial

La presente invención proporciona un proceso para la preparación de una superficie de acero inoxidable que sea resistente al coque.

REIVINDICACIONES

1. Superficie en capas que tiene un grosor que va desde 7 hasta 25 micrones en un sustrato de acero inoxidable que comprende al menos el 20% en peso de cromo, del 25 al 30% en peso de Ni, menos del 1% en peso de niobio, del 1,0 al 2,5% en peso de Mn, menos del 1,5% en peso de silicio, menos del 3% en peso de titanio y cualquier otro rastro de metales, y carbono en una cantidad de menos del 0,75% en peso, dicha superficie comprende una capa exterior y al menos una capa intermedia entre la capa exterior y el sustrato, dicha al menos una capa intermedia entre la capa exterior y el sustrato que tiene un grosor desde 5 hasta 20 micrones que comprende no menos del 80% en peso de óxido de cromo de la fórmula Cr_2O_3 y dicha capa exterior que tiene un grosor de 2 a 5 micrones que comprende no menos del 80% en peso de una espinela de la fórmula $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ en la que x va de 0,5 a 2 y recubriendo no menos del 100% del área geométrica definida por dicho al menos una capa intermedia entre la capa exterior y el sustrato.
2. Superficie en capas según la reivindicación 1, en la que el sustrato comprende del 20 al 50% en peso de cromo.
3. Superficie en capas según la reivindicación 2, en la que el sustrato comprende del 1 al 2% en peso de manganeso.
4. Superficie en capas según la reivindicación 3, en la que el sustrato comprende del 20 al 38% en peso de cromo.
5. Superficie en capas según la reivindicación 4, en la que el sustrato comprende menos del 0,9% en peso de niobio.
6. Superficie en capas según la reivindicación 5, en la que el sustrato comprende menos del 1,4% en peso de silicio.
7. Superficie en capas según la reivindicación 6, en la que el área superficial de la capa exterior es al menos un 50% más grande que el área superficial del acero inoxidable.
8. Superficie en capas según la reivindicación 7, en la que el acero inoxidable ha sido trabajado en frío.
9. Superficie en capas según la reivindicación 8, en la que la capa exterior comprende no menos del 95% en peso de dicha espinela.
10. Superficie en capas según la reivindicación 9, en la que la capa exterior es una espinela de la fórmula $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ en la que x va de 0,8 a 1,2.
11. Proceso para el tratamiento del acero inoxidable que comprende al menos el 20% en peso de cromo, del 25 al 50% en peso de Ni, menos del 1% en peso de niobio, del 1,0 al 2,5% en peso de Mn, menos del 1,5% en peso de silicio, menos del 3% en peso de titanio y cualquier otro rastro de metales, y carbono en una cantidad de menos del 0,75% en peso, y que dicho proceso comprende:
 - (i) el calentamiento del acero inoxidable en una atmósfera reductora que comprende del 50 al 100% en peso de hidrógeno y del 0 al 50% en peso de uno o más gases inertes a la velocidad desde 100°C hasta 150°C por hora a una temperatura de 800°C a 1100°C;
 - (ii) además, el sometimiento del acero inoxidable a un ambiente oxidante que tiene un potencial de oxidación equivalente a una mezcla que va desde del 30 hasta el 50% en peso de aire y desde el 70 hasta el 50% en peso de uno o más gases inertes a una temperatura de 800°C a 1100°C durante un periodo de tiempo de 5 a 40 horas; y
 - (iii) el enfriamiento del acero inoxidable resultante hasta la temperatura del lugar a una velocidad que no dañe la superficie del acero inoxidable.
12. Proceso según la reivindicación 11, en el que el acero inoxidable comprende del 1 al 2% en peso de manganeso.
13. Proceso según la reivindicación 12, en el que el acero inoxidable comprende del 20 al 38% en peso de cromo.
14. Proceso según la reivindicación 13, en el que el acero inoxidable comprende menos del 0,9% en peso de niobio.
15. Proceso según la reivindicación 14, en el que el acero inoxidable comprende menos del 1,4% en peso de silicio.
16. Proceso según la reivindicación 15, en el que el área superficial de la espinela es al menos un 50% más grande que el área superficial del acero inoxidable.
17. Proceso según la reivindicación 16, en el que en el paso (i) la atmósfera reductora comprende del 60 al 100% en peso de hidrógeno y del 0 al 40% en peso de uno o más gases inertes.
18. Proceso según la reivindicación 17, en el que en el paso (ii) el ambiente oxidante comprende del 40 al 50% en peso de aire y el equilibrio de uno o más gases inertes seleccionados del grupo consistente en nitrógeno y en argón.

ES 2 276 828 T3

19. Proceso según la reivindicación 18, en el que en el paso (i) la velocidad de incremento de la temperatura va desde 120°C hasta 150°C por hora.

5 20. Proceso según la reivindicación 19, en el que en el paso (iii) la velocidad de enfriamiento es menor de 200°C por hora.

21. Proceso según la reivindicación 20, en el que en el paso (ii) el tiempo va de 10 a 25 horas.

10 22. Proceso según la reivindicación 21, en el que el acero inoxidable ha sido trabajado en frío.

23. Proceso según la reivindicación 22, en el que en el paso (ii) el tiempo va de 15 a 20 horas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

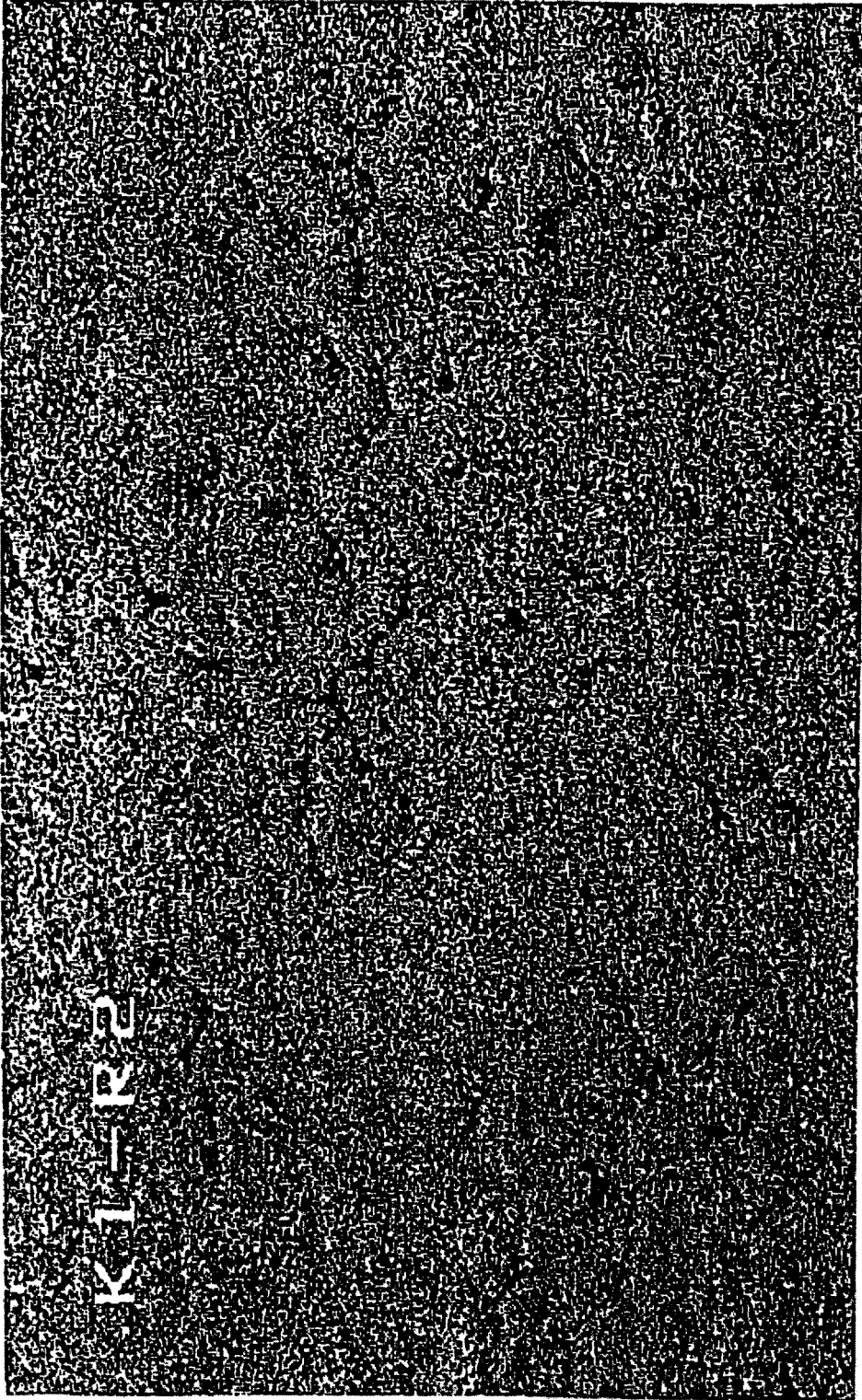
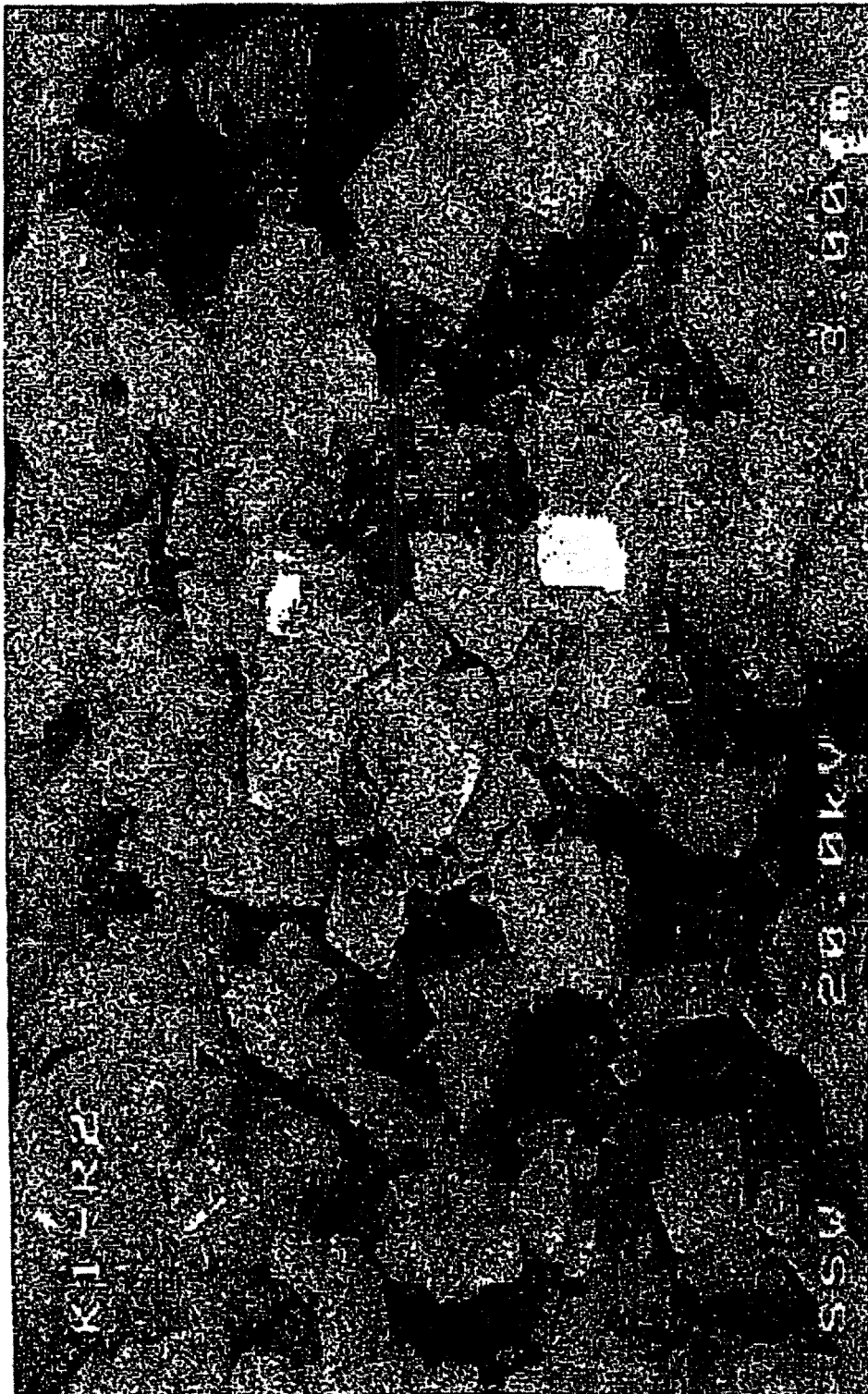


Figura 2



ES 2 276 828 T3

Figura 3

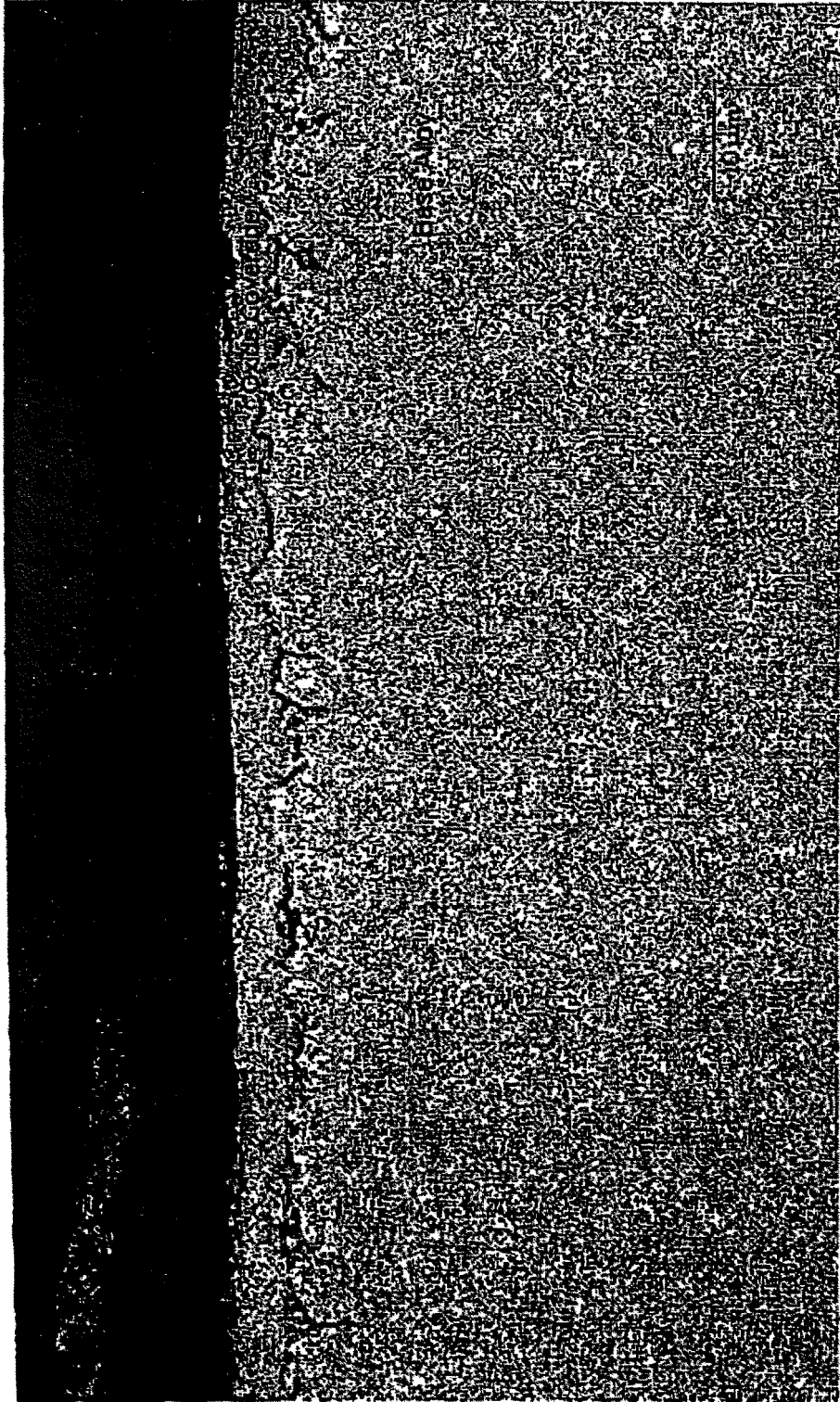


Figura 4

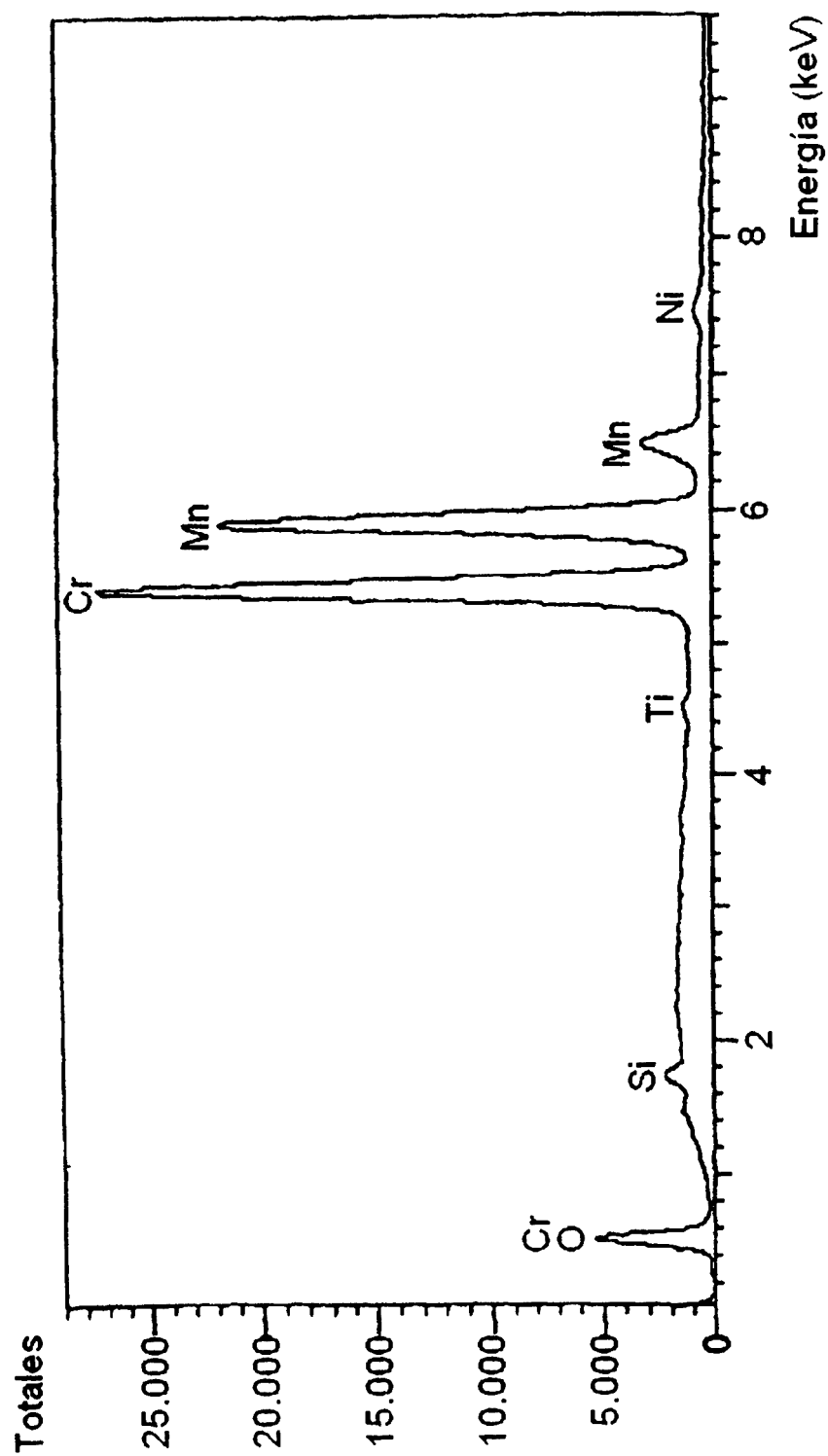


Figura 5

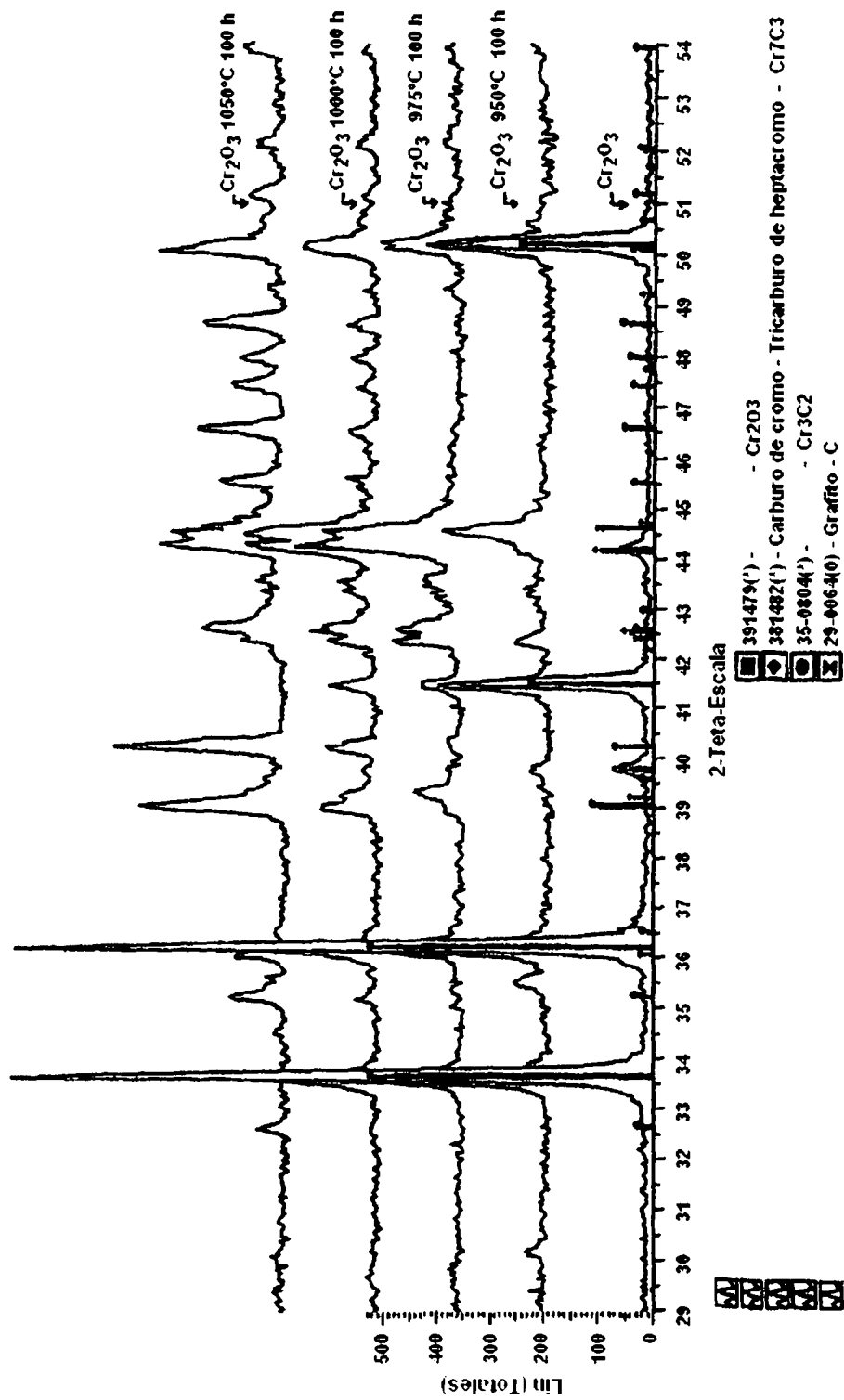


Figura 6

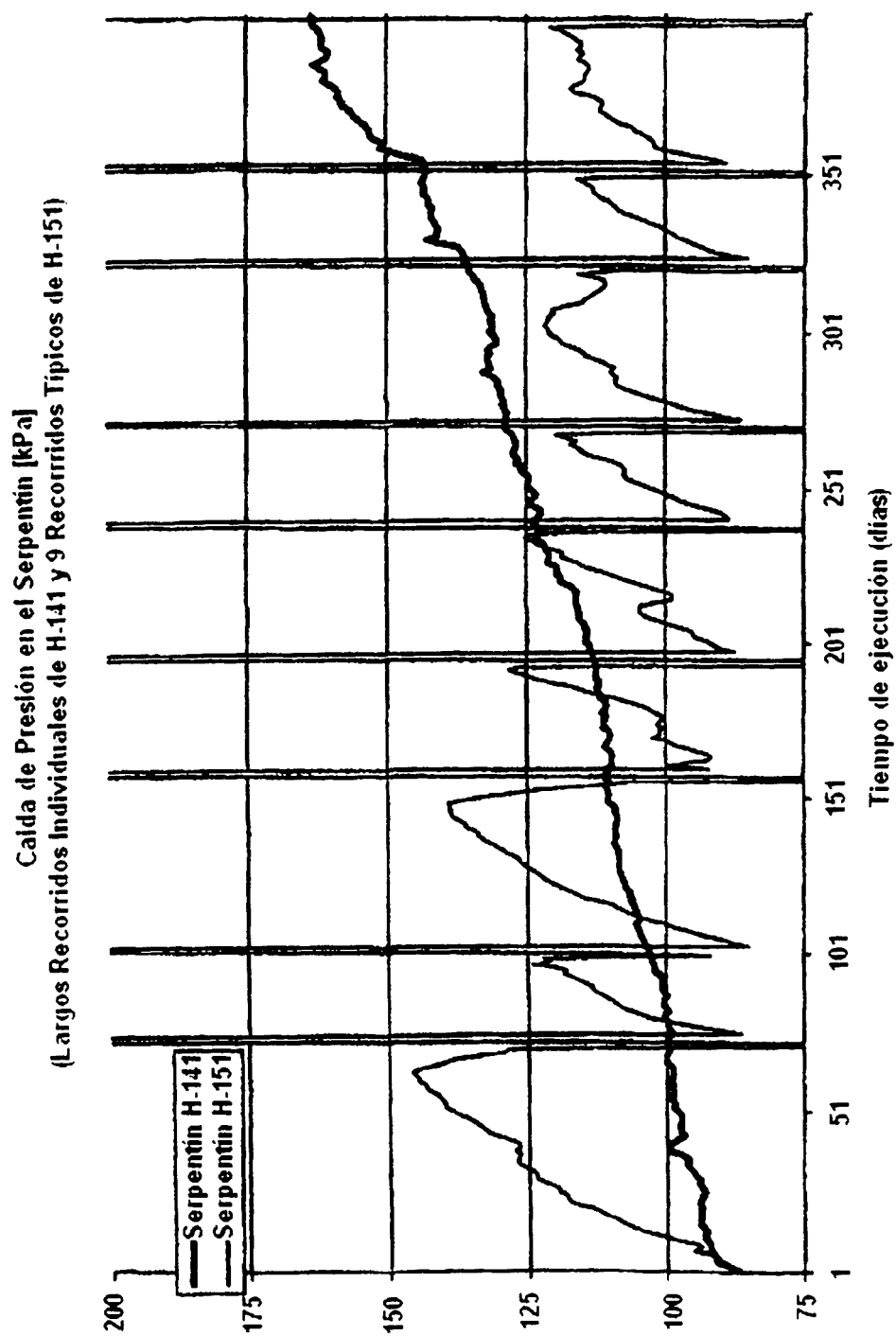


Figura 7

Caida de Presión en el Intercambiador de Enfriamiento Rápido [kPa]
(Largos Recorridos Individuales de H-141 y 9 Recorridos Típicos de H-151)

