



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 692 33 084 T2 2004.01.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 798 363 B1

(51) Int Cl.⁷: C10G 35/04

(21) Deutsches Aktenzeichen: 692 33 084.4

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 110 024.3

(96) Europäischer Anmeldetag: 06.03.1992

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 01.10.1997

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 28.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.01.2004

(30) Unionspriorität:

666696	08.03.1991	US
802821	06.12.1991	US
803063	06.12.1991	US
803215	06.12.1991	US

(74) Vertreter:

Haseltine Lake Partners, 81669 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Chevron Phillips Chemical Co. LP, The
Woodlands, Tex., US

(72) Erfinder:

Heyse, John V., Crockett, US; Mulaskey, Bernard
F., Fairfax, US; Hise, Robert L., Fairfield, US;
Trumbull, Steven E., San Leandro, US

(54) Bezeichnung: Reformierungsverfahren mit niedrigem Schwefelgehalt

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Carbonisierungsfestigkeit mindestens eines Abschnitts einer Vorrichtung zum katalytischen Reformieren, insbesondere katalytischen Reformieren unter Schwefelmangel- sowie Schwefel- und Wassermangel-Bedingungen, und ganz besonders zur Bewältigung der Probleme, die bei Reformierungsverfahren unter Schwefel- und Wassermangel besonders schwerwiegend sind.

[0002] Katalytisches Reformieren ist ein gängiges Verfahren in der Ölindustrie und beinhaltet die Behandlung von Naphtha-Fraktionen zur Verbesserung der Oktanzahl durch die Produktion von Aromaten. Die wichtigeren Kohlenwasserstoff-Reaktionen, die während des Reformier-Vorgangs erfolgen, beinhalten die Dehydrierung der Cyclohexane zu Aromaten, Dehydroisomerisierung der Alkylcyclopentane zu Aromaten, und Dehydrocyclisierung der acyclischen Kohlenwasserstoffe zu Aromaten. Es erfolgen auch eine Reihe anderer Reaktionen, einschließlich der Dealkylierung von Alkylbenzolen, Isomerisierung von Paraffinen, und Hydrocrack-Reaktionen, die leichte gasförmige Kohlenwasserstoffe erzeugen, bspw. Methan, Ethan, Propan und Butan. Die Hydrocrack-Reaktionen müssen beim Reformieren unbedingt minimiert werden, da sie die Ausbeute von Produkten des Benzinsiedebereichs und Wasserstoff senken.

[0003] Da ein Bedarf an hochoktanigem Benzin besteht, wurde die Entwicklung verbesserter Reformier-Katalysatoren und katalytischer Reformier-Verfahren ausgiebig erforscht. Katalysatoren für erfolgreiche Reformier-Verfahren müssen eine gute Selektivität besitzen. D. h. sie sollten hohe Ausbeuten an flüssigen Produkten des Benzinsiedebereichs ergeben, die große Konzentrationen an hochoktanigen aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten. Entsprechend sollte die Ausbeute an leichten gasförmigen Kohlenwasserstoffen niedrig sein. Die Katalysatoren sollten dank ihrer Aktivität übermäßig hohe Temperaturen zur Produktion einer bestimmten Qualität an Produkten effizient verringern können. Die Katalysatoren müssen zudem entweder eine gute Stabilität aufweisen, damit die Aktivitäts- und Selektivitätseigenschaften während längerer Betriebszeiten erhalten werden können, oder hinreichend regenerierbar sein, so dass eine häufige Regeneration ohne Verlust der Leistung möglich ist.

[0004] Das katalytische Reformieren ist ebenfalls ein wichtiges Verfahren für die chemische Industrie. Es gibt einen immer stärker werdenden Bedarf an aromatischen Kohlenwasserstoffen zur Verwendung bei der Herstellung verschiedener chemischer Produkte, wie Synthesefasern, Insektizide, Klebstoffe, Detergenzien, Kunststoffe, synthetische Kautschuke, pharmazeutische Produkte, hochoktaniges Benzin, Parfums, Trockenöle, Ionenaustauschharze und verschiedene andere Produkte, die dem Fachmann bekannt sind.

[0005] Ein wichtiger technischer Vorteil beim katalytischen Reformieren ergab sich vor kurzem. Er beinhaltet die Verwendung großporiger Zeolith-Katalysatoren. Diese Katalysatoren sind weiterhin durch das Vorhandensein eines Alkali- oder Erdalkalimetalls gekennzeichnet, und sie sind mit einem oder mehreren Gruppe-VI-II-Metallen beladen. Diese Katalysatorart bietet vorteilhafterweise eine höhere Selektivität und längere Katalysator-Lebensdauer als die des Standes der Technik.

[0006] Nach der Entdeckung selektiver Katalysatoren mit annehmbaren Zyklus-Lebensdauern, schien eine Kommerzialisierung unvermeidlich. Es wurde leider anschließend entdeckt, dass die hochselektiven großporigen Zeolith-Katalysatoren, die ein Gruppe-VIII-Metall enthalten, ungewöhnlich anfällig für Schwefelvergiftung sind, siehe US-Patent 4 456 527. Dieses Problem ließ sich letztendlich effizient bewältigen, wenn Schwefel in der Kohlenwasserstoff-Beschickung in ultraniedrigen Mengen vorliegt, vorzugsweise weniger als 100 Teile pro Milliarde (ppb), stärker bevorzugt weniger als 50 ppb, so dass ein akzeptables Ausmaß von Stabilität und Aktivität für die Katalysatoren erzielt wird.

[0007] Nach dem Erkennen der Schwefelempfindlichkeit dieser neuen Katalysatoren und dem Bestimmen der notwendigen und annehmbaren Mengen des Verfahrensschwefels schien eine erfolgreiche Kommerzialisierung wieder in greifbare Nähe zu rücken, was jedoch sofort mit dem Auftauchen eines anderen damit einhergehenden Problems zunichte gemacht wurde. Es wurde entdeckt, dass bestimmte großporige Zeolith-Katalysatoren auch unvorteilhaft empfindlich auf das Vorhandensein von Wasser unter üblichen Verfahrensbedingungen reagierte. Die Geschwindigkeit der Katalysator-Deaktivierung wurde insbesondere durch Wasser stark beschleunigt.

[0008] Die Wasserempfindlichkeit ist ein schwerwiegender Nachteil, der sich schwerlich effizient bewältigen lässt. Wasser wird zu Beginn jedes Verfahrenszyklus gebildet, wenn der Katalysator mit Wasserstoff reduziert wird. Und Wasser kann während der Verfahrensanläufe produziert werden, wenn es in die Reformier-Beschickung tritt, oder wenn die Beschickung mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung verunreinigt ist. Schließlich wurden auch Verfahren entwickelt, mit denen sich die Katalysatoren vor Wasser schützen lassen.

[0009] Wiederum schien die Kommerzialisierung mit der Entwicklung verschiedener schwefelarmer wasserarmer Systeme für katalytisches Reformieren mittels hochselektiver großporiger Zeolith-Katalysatoren mit langen Katalysatorlebensdauern machbar zu werden. Schwefelarme wasserarme Systeme waren zwar zu Beginn effizient, jedoch zeigte sich, dass ein Abschalten des Reaktorsystems nach wenigen Wochen notwendig werden kann. Das Reaktorsystem einer Testanlage verstopfte regelmäßig nach solch kurzen Betriebsperioden.

Die Verstopfungen erwiesen sich als Verkokungsrückstände. Verkokung innerhalb von Katalysatorteilchen ist zwar ein allgemeines Problem bei der Kohlenwasserstoff-Verarbeitung, das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Kokstopfenbildung außerhalb der Katalysatorteilchen, die bei diesem besonderen System vorkommen, übertrafen jedoch jedwede Erwartung.

[0010] Nach einer eingehenden Analyse und Untersuchung der Kokstopfen der schwefelarmen Reaktorsysteme wurde überraschend entdeckt, dass sie Teilchen und Tröpfchen aus Metall enthielten; die Tröpfchen hatten eine Größe von bis zu wenigen Mikron. Diese Beobachtung führte zu der verblüffenden Entdeckung, dass es neue grundlegend schwerwiegende Probleme gibt, die bei herkömmlichen Reformier-Verfahren mit signifikant höheren Schwefel- und Wassermengen des Verfahrens, belanglos waren. Insbesondere wurden Probleme entdeckt, die die effiziente und ökonomische Betriebsfähigkeit der Systeme und ebenso die physikalische Integrität der Ausrüstung beeinträchtigen. Es wurde ebenfalls entdeckt, dass diese Probleme aufgrund der Schwefelmangel-Bedingungen und in gewissem Maße aufgrund der niedrigen Wassermengen auftraten

[0011] Für die letzten 40 Jahre wurden katalytische Reformier-Reaktorsystem aus gewöhnlichem Weichstahl (bspw. 2½ Cr 1 Mo) konstruiert. Mit der Zeit zeigte die Erfahrung, dass die Systeme erfolgreich für etwa 20 Jahre arbeiten, ohne dass die physikalische Festigkeit im Wesentlichen verloren geht. Die Entdeckung der Metallteilchen und -tröpfchen in den Kokstopfen führte schließlich zu einer Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Reaktorsystems. Es wurden ziemlich überraschend Bedingungen entdeckt, die für eine potentielle schwere physikalische Zersetzung des gesamten Reaktorsystems, einschließlich der Brennkammerrohre, Reaktorwände und anderer Umgebungen, wie Katalysatoren, die Eisen und Metallsiebe in den Reaktoren aufweisen, symptomatisch sind. Schließlich wurde entdeckt, dass dieses Problem mit einer übermäßigen Carbonisierung des Stahls einhergeht, der ein Verspröden des Stahls aufgrund des Einspritzens von Verfahrenskohlenstoff in das Metall verursacht. Es ist denkbar, dass ein schwerwiegendes physikalisches Versagen des Reaktorsystems die Folge ist.

[0012] Unter konventionellen Reformierungstechniken war die Carbonisierung einfach kein Problem oder nicht von Bedeutung. Es wurde auch nicht in herkömmlichen schwefelarmen oder wasserarmen Systemen erwartet. Man nimmt an, dass sich herkömmliche Verfahrensausrüstung verwenden lässt. Der in herkömmlichen Systemen vorhandene Schwefel hemmt anscheinend jedoch die Carbonisierung effizient. Bei herkömmlichen Verfahren wirkt der Verfahrensschwefel jedoch auf die Carbonisierungsreaktion. Bei extrem schwefelarmen Systemen bleibt dieser innewohnende Schutz nicht länger bestehen. Die Fig. 1A ist eine mikroskopische Aufnahme eines Abschnitts der Innenseite (Verfahrensseite) eines Weichstahlrohrs aus einem kommerziellen Reformer. Das Rohr wurde etwa 19 Jahre herkömmlichen Reformierbedingungen ausgesetzt. Diese Aufnahme zeigt, dass die Oberfläche des Rohrs im Wesentlichen nicht verändert wurde, wobei die Struktur des Rohrs nach einer langen Einwirkung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen (der schwarze Anteil der Aufnahme ist der Hintergrund) im Wesentlichen unverändert blieb.

[0013] Fig. 1B ist eine mikroskopische Aufnahme eines Abschnitts eines Weichstahl-Probenstücks, das nur 13 Wochen im Inneren eines Reaktors einer schwefelarmen wasserarmen Pilotanlage untergebracht war. Die Aufnahme zeigt die erodierte Oberfläche der Probe (Kontrast gegen einen schwarzen Hintergrund) bei der ein Metal Dusting erfolgt. Die dunkelgraue Maserung zeigt die umweltmäßige Carbonisierung des Stahls, der carbonisiert wurde und mehr als 1 mm tief versprödet.

[0014] Die Probleme, die mit einer Carbonisierung einhergehen, beginnen natürlich mit einer Carbonisierung des physikalischen Systems. Die Carbonisierung der Stahlwände führt zum "Metal Dusting"; einer Freisetzung katalytisch aktiver Teilchen und Schmelztröpfchen aus Metall aufgrund der Erosion des Metalls.

[0015] Die aktiven Metallteilchen stellen zusätzliche Stellen für die Koksbildung in dem System bereit. Die Katalysatordeaktivierung aufgrund der Verkokung ist zwar gewöhnlich ein Problem, das man bei der Reformierung berücksichtigen muss, jedoch führt diese neue signifikante Quelle für die Koksbildung zu einem neuen Problem der Kokstopfen, die das Problem übermäßig verschlimmern. Es wurde tatsächlich entdeckt, dass die mobilen aktiven Metallteilchen und die Koksteilchen die Verkokung im gesamten System vorantreiben. Die aktiven Metallteilchen induzieren tatsächlich die Koksbildung auf sich selbst und sonst wo, so dass die Teilchen sich in dem System anreichern und zu Kokstopfen und heißen Bereichen exothermer Demethanisierungsreaktionen führen. Demzufolge kommt es zu einem nicht zu bewältigenden und vorzeitigen Verstopfen durch Koks des Reaktorsystems, was zu einem Ausfall des Systems innerhalb von Wochen nach dem Anlaufen führt.

[0016] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren bereitgestellt zum Erhöhen der Carbonisierungsfestigkeit mindestens eines Abschnitts einer Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen beim Freiliegen gegenüber Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur, umfassend das Aufbringen eines reduzierbaren Anstrichs auf einen Stahlabschnitt der Vorrichtung und Erwärmen des Anstrichs unter reduzierenden Bedingungen, so dass eine Schutzschicht entsteht, die die Carbonisierungsfestigkeit ergibt.

[0017] Die Vorrichtung, bei der das erfindungsgemäße Verfahren angewendet wird, lässt sich bei einem Verfahren zum Reformieren von Kohlenwasserstoffen verwenden, umfassend das Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe mit einem Reformier-Katalysator, vorzugsweise einem großporigen Zeolith-Katalysator, der ein Alkali- oder Erdalkalimetall enthält und mit einem oder mehreren Gruppe-VIII-Metallen beladen ist, in einem

Reaktorsystem mit Festigkeit gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting, was eine Verbesserung gegenüber herkömmlichen Weichstahlreaktorsystemen ist, unter Schwefelmangel- und oft Wassermangel-Bedingungen, und nach dem Reformieren ist die Beständigkeit derart, dass die Versprödung aufgrund der Carbonsierung kleiner als etwa 2,5 mm/Jahr, vorzugsweise kleiner als 1,5 mm/Jahr, stärker bevorzugt kleiner als 1 mm/Jahr, und am stärksten bevorzugt kleiner als 0,1 mm/Jahr ist. Die Verhinderung der Versprödung in einem solchen Ausmaß reduziert signifikant das Metal Dusting und die Verkokung im Reaktorsystem, und ermöglicht den Betrieb über längere Zeiträume.

[0018] Die Erfindung beruht somit u. a. auf der Entdeckung, dass es bei schwefelarmen sowie schwefelarmen und wasserarmen Reformier-Verfahren zu signifikanten Carbonisierungs-, Metal Dusting- und Verkokungs-Problemen kommt, die es bei herkömmlichen Reformierungsverfahren mit höheren Schwefelmengen nicht in dem signifikanten Ausmaß gibt. Diese Entdeckung führte zu ausgiebigen Arbeiten und zur Entwicklung von Lösungen für die Probleme, deren Lösungen für schwefelarmes Reformieren neu sind und die die Identifizierung und die Auswahl beständiger Materialien für schwefelarme Reformierungssysteme, Wege zur effizienten Nutzung und Anwendung beständiger Materialien, Additive (andere als Schwefel) zur Verringerung der Carbonisierung, Metal Dusting und Verkokung, verschiedene Verfahrensabwandlungen und Konfigurationen und deren Kombinationen betreffen, die diese Probleme effizient angehen.

[0019] Die Entdeckung führte insbesondere zu der Suche nach, der Identifizierung von und der Auswahl von beständigen Materialien für schwefelarme Reformiersysteme, vorzugsweise Reaktorwände, Brennkammerrohre und deren Siebe, die vorher bei herkömmlichen Reformiersystemen unnötig waren, wie bestimmte Legierungs- und Edelstähle, aluminierte und chromierte Materialien und bestimmte Keramikmaterialien. Es wurde ebenfalls entdeckt, dass andere spezifische Materialien, die als Plattierung, Überzug, Anstrich usw. aufgebracht werden, effizient beständig sein können. Diese Materialien umfassen Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Messing, Blei, Wismut, Chrom, deren Intermetallverbindungen, und deren Legierungen, sowie Beschichtungen auf Siliciumoxid und Siliciumbasis. Bei einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird ein neuer und beständiger zinnhaltiger Anstrich bereitgestellt.

[0020] Die Entdeckung führte zur Entwicklung bestimmter Additive, die nachstehend als Anticarbonisierungs- und Antiverkokungsmittel bezeichnet werden, die ohne Notwendigkeit im Wesentlichen schwefelfrei, vorzugsweise vollständig schwefelfrei sind und die für die Reformierung neu sind. Solche Additive umfassen Organozinn-, Organoantimon-, Organowismut-, Organoarsen- und Organoblei-Verbindungen.

[0021] Die mit dem schwefelarmen Reformieren einhergehenden Probleme führten zur Entwicklung bestimmter Verfahrensabwandlungen und -Konfigurationen, die beim herkömmlichen Reformieren zuvor unnötig waren. Diese umfassen bestimmte Temperaturkontrolltechniken, die Verwendung von überhitztem Wasserstoff zwischen den Rektoren, häufiger Katalysatorregenerationen die Verwendung von abgestuften Heizgeräten und Rohren, die Verwendung abgestufter Temperaturzonen, die Verwendung von überhitzten Rohmaterialien, und die Verwendung größerer Rohrdurchmesser und/oder höheren Rohgeschwindigkeiten.

[0022] Die nachstehenden Zeichnungen veranschaulichen die Erfindung. Es zeigt, wie vorher erwähnt:

[0023] **Fig. 1A** eine mikroskopische Aufnahme eines Abschnitts der Innenseite (Verfahrensseite) eines Weichstahl-Brennkammerrohrs aus einem kommerziellen Reformer, der etwa 19 Jahre verwendet wurde;

[0024] **Fig. 1B** eine mikroskopische Aufnahme eines Abschnitts eines Weichstahl-Edelstahlprobenstücks, das nur 13 Wochen im Inneren eines Rektors einer schwefelarmen wasserarmen Pilotanlage untergebracht war; und

[0025] **Fig. 2** eine Veranschaulichung eines geeigneten Reformierreaktorsystems zur erfindungsgemäßen Verwendung.

[0026] Die hier verwendeten Metallurgie-Begriffe haben ihre üblichen Metallurgie-Bedeutungen, wie sie in THE METALS HANDBOOK von der American Society of Metals offenbart sind. "Flussstähle" weisen keine bestimmte Mindestmenge eines Legierungselementes (außer den allgemein anerkannten Mengen für Mangan, Silicium und Kupfer) auf, und enthalten nur eine geringfügige Menge irgend eines anderen Elements als Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Kupfer, Schwefel und Phosphor. "Weichstähle" sind Flussstähle mit höchstens etwa 0,25% Kohlenstoff. Legierstähle enthalten innerhalb der für Baulegierstähle anerkannten Grenzen bestimmte Mengen an legierungsbildenden Elementen (außer Kohlenstoff und den allgemein anerkannten Mengen von Mangan, Kupfer, Silicium, Schwefel und Phosphor), welche zur Veränderung der mechanischen oder physikalischen Eigenschaften zugegeben werden. Legierstähle enthalten weniger als 10% Chrom. Von mehreren Stählen enthalten die Edelstähle mindestens 10, vorzugsweise 12 bis 30% Chrom, als Haupt-Legierungselement.

[0027] Die Erfindung lässt sich zum Reformieren von Kohlenwasserstoffen mit einem Reformerkatalysator, insbesondere einem großsporigen Zeolith-Katalysator, der ein Alkali- oder Erdalkalimetall enthält, mit einem oder mehreren Gruppe-VIII-Metallen beladen ist und der schwefelempfindlich ist, unter Schwefelmangel-Bedingungen anwenden. Ein solches Verfahren muss natürlich eine bessere Carbonisierungsfestigkeit als herkömmliche schwefelarme Reformierungstechniken aufweisen.

[0028] Eine Lösung für das erfindungsgemäß bewältigte Problem ist die Erhöhung der Festigkeit gegenüber

Carbonisierung und Metal Dusting eines Reaktorsystems bei der Reformierung mit einem Reformerkatalysator, wie der vorstehend genannte schwefelempfindliche großporige Zeolith-Katalysator, unter Schwefelmangel-Bedingungen.

[0029] Der Begriff "Reaktorsystem", wie er hier verwendet wird, steht für mindestens einen Reformier-Reaktor und seine entsprechenden Brennkammervorrichtungen und – Leitungen. Die **Fig. 2** veranschaulicht ein übliches Reformierreaktorsystem, auf das sich die Erfindung anwenden lässt. Es kann eine Anzahl von Reformier-Reaktoren (10), (20) und (30) beinhalten. Jeder Reaktor enthält ein Katalysatortbett. Das System enthält auch eine Anzahl von Rohren (11), (21) und (31); einen Wärmetauscher (12) und einen Separator (13).

[0030] Aufgrund der erfundungsgemäßen Forschung wurde entdeckt, dass die vorstehend genannten Probleme beim schwefelarmen Reformieren effizient durch eine Auswahl eines geeigneten Reaktorsystemmaterials für den Kontakt mit den Kohlenwasserstoffen während der Verarbeitung bewältigt werden können. Die Reformierreaktorsysteme bestehen gewöhnlich aus Weichstählen oder Legierstählen, wie üblichen Chromstählen, mit vernachlässigbarer Carbonisierung und Dusting. Unter Standard-Reformierungsbedingungen halten bspw. 2½ Cr-Brennkammerrohre **20** Jahre. Es wurde jedoch entdeckt, dass diese Stähle unter schwefelarmen Reformierungsbedingungen ungeeignet sind. Sie verspröden leicht durch Carbonisierung innerhalb etwa eines Jahres. Es wurde bspw. entdeckt, dass 2½ Cr-1 Mo-Stahl carbonisierte und mehr als 1 mm/Jahr versprödet.

[0031] Es wurde darüber hinaus entdeckt, dass Materialien, die unter Standard-Metallurgie-Praxis als Verkohungs- und carbonisierungsfest angesehen werden, nicht notwendigerweise auch unter Schwefelmangel-Bedingungen beständig sind. Nickelreiche Legierungen, wie Incoloy 800 und 825; Inconel 600; Marcel und Haynes 230 sind nicht akzeptabel, da sie übermäßig verkoken und einem Dusting unterliegen.

[0032] Die Edelstähle der 300er-Serie, vorzugsweise 304, 316, 321 und 347 sind als Materialien zumindest für solche Bereiche des erfundungsgemäßen Reaktorsystems, dessen Carbonisierungsfestigkeit erhöht werden soll, annehmbar, die mit den Kohlenwasserstoffen in Kontakt kommen. Sie haben eine größere Beständigkeit gegenüber Carbonisierung als Weichstähle und nickelreiche Legierungen.

[0033] Anfänglich wurde angenommen, dass aluminierete Materialien, wie die von der Alon Corporation ("Alonisierte Stähle") verkauften, keinen angemessenen Schutz gegen Carbonisierung in dem Reformierreaktorsystem und -verfahren bieten. Es wurde jedoch seitdem entdeckt, dass das Aufbringen dünner Aluminium- oder Aluminiumoxid-Filme auf die Metalloberflächen des Reformierreaktorsystems oder einfach die Verwendung alonisierter Stähle bei der Konstruktion, Oberflächen liefert, die unter den Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen hinreichend beständig gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting sind. Diese Materialien sind relativ billig, und obwohl sie beständig gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting sind, neigen sie zu Rissen und weisen erhebliche Verringerungen der Zugfestigkeiten auf. Risse legen das darunter liegende Basismaterial frei und machen es für Carbonisierung und Metal Dusting unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen anfällig.

[0034] Aluminierete Materialien werden zwar zur Verhinderung der Carbonisierung von Ethylen-Dampf-Crack-Verfahren verwendet, jedoch werden diese Verfahren bei signifikant höheren Temperaturen als das Reformieren betrieben. Bei solchen Temperaturen erwartet man keine Carbonisierung. Die Carbonisierung und das Metal Dusting waren bei Reformierverfahren des Standes der Technik einfach kein Problem.

[0035] Eine weitere Lösung für die Probleme von Carbonisierung und Metal Dusting beinhaltet das Aufbringen dünner Aluminium- oder Aluminiumoxid-Filme auf oder die Verwendung aluminierter Materialien zumindest als ein Teil der Metalloberflächen in dem Reaktorsystem. Metalloberflächen, die besonders anfällig gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting sind, lassen sich tatsächlich auf diese Weise bereitstellen. Diese Metalloberflächen umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf Reaktorwände, Brennkammerrohre und Brennkammerfutter.

[0036] Beim Aufbringen eines Aluminium- oder Aluminiuoxidfilms hat der Film vorzugsweise eine ähnliche Wärmeausdehnung wie die Metalloberfläche, auf die sie aufgebracht wird (wie Weichstahl), damit die beim Reformieren auftretenden Wärmeschocks und die wiederholten Temperaturzyklen ausgehalten werden. Dies verhindert ein Reißen oder Abblättern des Films, wodurch die darunter liegende Metalloberfläche der carbonisierungs-induzierenden Kohlenwasserstoff-Umgebung ausgesetzt wird.

[0037] Der Film sollte zudem eine ähnliche oder größere Wärmeleitfähigkeit wie die Metalle haben, die herkömmlicherweise bei der Herstellung der Reformierreaktorsysteme verwendet werden. Der Aluminium- oder Aluminiumoxid-Film sollte sich zudem in der Reformierungsumgebung oder in der oxidierenden Umgebung, die mit der Katalysatorregeneration einhergeht, nicht zersetzen. Es sollte auch nicht zu einer Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in dem Reaktorsystem kommen.

[0038] Geeignete Verfahren zum Aufbringen von Aluminiumoder Aluminiuoxid-Filmen auf Metalloberflächen, wie Weichstählen, umfasst bekannte Ablagerungstechniken. Bevorzugte Verfahren umfassen Pulver- und Dampf-Diffusionsverfahren, wie das "Alonisierungs"-Verfahren, das von Alon Processing, Inc. Terrytown Pa. vermarktet wird.

[0039] "Alonisierung" ist im Wesentlichen ein Hochtemperaturdiffusionsverfahren, mit dem Aluminium auf die Oberfläche eines behandelten Metalls, wie beispielsweise eines Weichstahls kommerzieller Qualität, legiert

wird. Bei diesem Verfahren wird das Metall (z. B. ein Weichstahl) in einer Retorte untergebracht und mit einem Gemisch von Aluminiumpulvern umgeben. Die Retorte wird dann hermetisch verschlossen und in eine Brennkammer mit geregelter Atmosphäre gestellt. Bei höheren Temperaturen diffundiert das Aluminium tief in das behandelte Metall, wodurch eine Legierung entsteht. Nach dem Abkühlen der Brennkammer wird das Substrat aus der Retorte entnommen und überschüssiges Pulver wird entfernt. Dann können, wenn nötig, Geraderichten, Entgraten, Abschrägen und andere Sekundärarbeitsgänge vorgenommen werden. Durch dieses Verfahren wird das behandelte ("alonisierte") Metall beständig gegen Carbonisierung und Metal Dusting unter den erfindungsgemäßen Schwefelmangel-Reformierbedingungen.

[0040] Dünne Chrom- oder Chromoxidfilme können ebenfalls auf Metalloberflächen des Reaktorsystems aufgebracht werden, so dass sie Oberflächen hinterlassen, die gegenüber Carbonisierung und Metalldusting unter Schwefelmangel-Reformierbedingungen beständig sind. Entsprechend der Verwendung von Aluminiumoxid- und Aluminiumfilmen sowie aluminierten Materialien wurden die Chrom- oder Chromoxidbeschichteten Metalloberflächen nicht zur Lösung von Carbonisierungsproblemen unter Schwefelmangel-Reformierbedingungen verwendet.

[0041] Chrom oder Chromoxid können ebenfalls auf Metalloberflächen aufgebracht werden, die der Carbonisierung und dem Metal Dusting unterliegen, wie Reaktorwände, Brennkammerfutter, und Brennkammerrohre. Es profitiert aber jede Oberfläche im System, die unter Schwefelmangel-Reformierbedingungen Anzeichen für Carbonisierung und Metal Dusting zeigt, vom Aufbringen eines dünnen Chrom- oder Chromoxidfilms.

[0042] Der aufzubringende Chrom- oder Chromoxidfilm besitzt vorzugsweise eine ähnliche Wärmeausdehnung wie das Metall, auf das sie aufgetragen wird. Außerdem sollte der Chrom- oder Chromoxidfilm gegenüber einem beim Reformieren üblichen Wärmeschok und wiederholten Temperaturzyklen beständig sein. Dadurch wird Reißen oder Abblättern des Chromoder Chromoxidfilms verhindert, was die darunter liegenden Metalloberflächen gegenüber Umgebungen freilegen würde, die eine Carbonisierung induzieren. Ferner sollte der Chrom- oder Chromoxidfilm eine Wärmeleitfähigkeit haben, die gleich oder höher als die der Materialien (insbesondere Weichstähle) ist, die man herkömmlicherweise bei Reformierungsreaktorsystemen einsetzt, damit eine effiziente Wärmeübertragung aufrechterhalten wird. Außerdem sollte sich der Chrom- oder Chromoxidfilm in der Reformierungsumgebung oder in der mit der Katalysatorregeneration einhergehenden oxidierenden Umgebung nicht verschlechtern sowie nicht zum Abbau der Kohlenwasserstoffe im Reaktorsystem führen.

[0043] Geeignete Verfahren zum Aufbringen von Chrom- oder Chromoxidfilmen auf Oberflächen, wie bspw. aus Weichstählen, umfassen bekannte Ablagerungstechniken. Zu den bevorzugten Verfahren gehören Pulverpack- und Dampfdiffusionsverfahren, wie das "Chromierungs"-Verfahren, das von Aloy Surfaces, Inc., Wilmington, Delaware, vermarktet wird.

[0044] Das "Chromierungs"-Verfahren ist im Wesentlichen ein Dampfdiffusionsverfahren, mit dem Chrom auf eine Metalloberfläche (ähnlich wie beim oben beschriebenen "Alonisierungs"-Verfahren) aufgebracht wird. Bei diesem Verfahren wird das zu beschichtende Metall mit einem Chrompulver zusammengebracht, worauf ein thermischer Diffusionsschritt folgt. Dies führt zu einer Legierung von Chrom mit dem behandelten Metall und macht die Oberfläche äußerst beständig gegen Carbonisierung und Metal Dusting unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen.

[0045] In einigen Bereichen der Reaktorsysteme können örtliche Temperaturen beim Reformieren übermäßig hoch werden, (bspw. 900 bis 1250°F (482 bis 677°C)). Dies erfolgt insbesondere in Brennkammerrohren und in Katalysatorbetten, wo exotherme Demethanisierungsreaktionen innerhalb normal vorkommender Koksbällchen auftreten, die lokale Heißstellen verursachen. Dies ist zwar für Weichstähle und nickelreiche Legierungen bevorzugt, die 300er Edelstähle weisen bei etwa 538°C (1000°F) etwas Verkokung und Dusting auf. Die 300er-Edelstähle sind zwar geeignet, aber nicht das am stärksten bevorzugten Material für die erfindungsgemäße Verwendung.

[0046] Chromreiche Edelstähle, wie 446 und 430, sind gegenüber Carbonisierung noch beständiger als die Edelstähle der 300er Serie. Diese Stähle sind aufgrund der Hitzebeständigkeitseigenschaften nicht wünschenswert (da sie brüchig werden).

[0047] Beständige Materialien, die für die erfindungsgemäße Verwendung den Edelstählen der 300er Serie vorgezogen werden, umfassen Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Chrom, Germanium, und Messing, sowie Intermetallverbindungen und Legierungen davon (bspw. Cu-Sn-Legierungen, Cu-Sb-Legierungen, Stannide, Antimonide, Wismutide usw.). Stähle und sogar nickelreiche Legierungen, die diese Metalle enthalten, können ebenfalls reduzierte Carbonisierung aufweisen. Diese Materialien werden in einer bevorzugten Ausführungsform als Plattierung, Überzug, Anstrich (bspw. Oxid-Anstriche) oder andere Beschichtung auf ein Konstruktionsbasismaterial bereitgestellt. Dies ist besonders vorteilhaft, da sich herkömmliche Konstruktionsmaterialien, wie Weichstähle, auch dann noch verwenden lassen, wenn lediglich die Oberfläche, die mit den Kohlenwasserstoffen zusammenkommt, behandelt wird. Unter diesen ist Zinn besonders bevorzugt, da es mit der Oberfläche reagiert und eine Beschichtung bereitstellt, die bei höheren Temperaturen hervorragende Carbonisierungsfestigkeit aufweist und einem Ablösen und Abblättern der Beschichtung widersteht. Eine zinnhaltige Schicht kann vermutlich bei einer Dicke von nur 1/10 µm noch Carbonisierung verhindern.

[0048] Die beständigen Materialien werden vorzugsweise wo anwendbar in einer anstrichartigen Formulierung (nachstehend "Anstrich") auf ein neues oder bestehendes Reaktorsystem aufgetragen. Ein solcher Anstrich kann auf Reaktorsystem-Oberflächen, wie Weichstähle oder Edelstähle, gesprührt, gestrichen, gegossen usw. werden. Am stärksten bevorzugt ist ein solcher Anstrich ein abbaubarer, reaktiver zinnhaltiger Anstrich, der beim Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre zu reaktivem Zinn reduziert wird und Metallstannide bildet (bspw. Eisenstannide und Nickel-Eisen-Stannide).

[0049] Der vorstehend genannte Anstrich enthält am stärksten bevorzugt mindestens vier Komponenten (oder deren funktionelle Äquivalente); (i) eine unter Wasserstoff zersetzbare Zinnverbindung, (ii) ein Lösungsmittelsystem, (iii) ein feinteiliges Zinnmetall und (iv) Zinnoxid als reduzierbares Schwamm-/Dispersions-/Bindemittel. Der Anstrich sollte feinteilige Feststoffe enthalten, damit ein Absetzen minimiert wird, und sollte keine nicht-reaktiven Materialien enthalten, die die Reaktion des reaktiven Zinns mit den Oberflächen des Reaktorsystems hemmen.

[0050] Als wasserstoffabbaubare Zinnverbindung ist Zinnoctanoat oder -neodecanoat besonders geeignet. Kommerzielle Formulierungen dieser Verbindung selbst sind verfügbar und trocknen zu einer nahezu kaugummiaartigen Schicht auf einer Stahloberfläche. Die Schicht bricht und/oder reißt nicht. Diese Eigenschaft ist für jede, in diesem Zusammenhang verwendete Beschichtzungszusammensetzung notwendig, da es denkbar ist, dass das beschichtete Material vor der Behandlung mit Wasserstoff monatelang aufbewahrt wird. Werden Teile vor dem Zusammenbau beschichtet, müssen sie auch gegenüber Abplatzern während des Zusammenbaus beständig sein. Zinnoctanoat ist wie vorstehend erwähnt kommerziell erhältlich. Es ist kostengünstig und zerfällt sich langsam zu einer reaktiven Zinnschicht, die bei Temperaturen von nur 316°C (600°F) in Wasserstoff Eisenstannid bildet.

[0051] Zinnoctanoat sollte in einem Anstrich jedoch nicht allein verwendet werden. Es ist nicht viskos genug. Selbst wenn das Lösungsmittel daraus verdampft wird, tropft die restliche Flüssigkeit und läuft auf die beschichtete Oberfläche. Wird es bspw. in der Praxis zur Beschichtung eines horizontalen Brennkammerrohrs verwendet, sammelt es sich am Boden des Rohrs an.

[0052] Die Komponente (iv), das Zinnoxid-Schwamm-/Dispersions-/Bindemittel, ist eine poröse zinnhaltige Verbindung, die eine organometallische Zinnverbindung aufsaugen kann, und sie in einer reduzierenden Atmosphäre zu aktivem Zinn reduziert. Zinnoxid lässt sich zudem in einer Kolloidmühle verarbeiten, so dass sehr feine Teilchen erzeugt werden, die sich nicht sehr schnell absetzen. Der Zusatz von Zinnoxid stellt einen Anstrich bereit, der berührungstrocken wird und nicht läuft.

[0053] Anders als die gewöhnlichen Anstrichverdicker wird die Komponente (iv) derart ausgewählt, dass sie im reduzierten Zustand einen reaktiven Teil der Beschichtung ausmacht. Sie ist nicht inert, wie geformtes Siliciumdioxid, ein üblicher Anstrichverdicker, der nach der Behandlung eine unreaktive Oberflächenbeschichtung hinterlässt.

[0054] Feinteiliges Zinnmetall, Komponente (iii), wird zugesetzt, damit metallisches Zinn auch sicher verfügbar ist und mit der zu beschichtenden Oberfläche bei möglichst niedrigen Temperaturen sogar in nicht-reduzierender Atmosphäre reagiert. Die Teilchengröße des Zinns beträgt vorzugsweise 1 bis 5 µm, was eine hervorragende Bedeckung der mit Zinnmetall zu beschichtenden Oberfläche ermöglicht. Nicht-reduzierende Bedingungen können beim Trocknen des Anstrichs und beim Verschweißen der Rohrverbindungen auftreten. Das Vorhandensein von metallischem Zinn gewährleistet, dass es reagiert und die gewünschte Stannidschicht bildet, selbst wenn die Beschichtung zum Teil nicht vollständig reduziert ist.

[0055] Das Lösungsmittel sollte nicht-toxisch sein und es sollte, wenn gewünscht, den Anstrich sprühbar und verteilt machen. Es sollte ebenfalls rasch verdampfen und gegenüber der wasserstoffzersetzbaren Zinnverbindung verträgliche Lösungsmittelleigenschaften aufweisen. Isopropylalkohol ist am stärksten bevorzugt, wohingegen Hexan und Pentan nötigenfalls einsetzbar sind. Aceton bewirkt hingegen ein Ausfällen der organischen Zinnverbindungen.

[0056] Bei einer Ausführungsform lässt sich ein Zinnanstrich aus 20% Tin Ten-Cem (Zinnoctanoat in Octansäure), Zinnoxid, Zinnmetallpulver und Isopropylalkohol verwenden.

[0057] Der Zinnanstrich lässt sich auf viele Arten auftragen. Bspw. lassen sich Brennkammerrohre des Reaktorsystems einzeln oder als Module streichen. Ein erfundungsgemäßes Reformierungsreaktorsystem kann verschiedene Mengen an geeignet breiten, langen und hohen Brennkammerrohrmodulen (bspw. etwa 3,05 m (10 Fuß) lang, etwa 1,22 m (4 Fuß) breit und etwa 12,2 m (40 Fuß) hoch) (z. B. etwa 24 Brennkammerrohrmodule) enthalten. Jedes Modul umfasst zwei Verteiler mit geeignetem Durchmesser, vorzugsweise etwa 0,61 m (2 Fuß), die über etwa 4 bis 10 geeignet lange U-Rohre (bspw. etwa 12,8 m (42 Fuß) lang) miteinander verbunden sind. Die in den Modulen zu streichende Gesamtoberfläche kann daher stark variieren, bspw. ist sie in einer Ausführungsform etwa 1530 m² (16500 Fuß²).

[0058] Das Anstreichen von Modulen statt von Einzelrohren kann aus vier Gründen vorteilhaft sein: (i) Das Anstreichen von Modulen statt der Einzelrohre sollte eine Hitzezerstörung des Zinnanstrichs vermeiden, da die Komponenten der Module gewöhnlich bei äußerst hohen Temperaturen während der Produktion hitzebehandelt werden, (ii) das Anstreichen von Modulen erfolgt wahrscheinlich rascher und ist billiger als das Streichen

einzelner Rohre; (iii) das Anstreichen von Modulen sollte während des Produktionsablaufs effizienter sein, und (iv) können beim Anstreichen von Modulen auch Schweißnähte gestrichen werden.

[0059] Beim Anstreichen von Modulen werden die Rohre jedoch nicht so vollständig mit Anstrich beschichtet, als wenn sie einzeln gestrichen würden. Ist die Beschichtung unzureichend, lassen sich die Rohre einzeln streichen.

[0060] Der Anstrich wird vorzugsweise in die Rohre und Verteiler gesprüht. Es sollte so viel Anstrich aufgetragen werden, dass die Rohre und Stutzen vollständig bedeckt sind. Das Modul sollte man nach dem Besprühen etwa 24 Std. trocknen lassen und anschließend etwa 24 Std. einem langsamen heißen Stickstoffstrom (bspw. mit etwa 60°C (150°F)) aussetzen. Danach wird vorzugsweise eine zweite Anstrichschicht aufgetragen, die auch nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren getrocknet wird. Nach dem Auftragen des Anstrichs sollten die Module vorzugsweise unter einem leichten Stickstoffdruck gehalten werden, und vor der Installation nicht Temperaturen über etwa 93°C (200°F) ausgesetzt werden. Sie sollten zudem außer während der Hydrountersuchung nicht mit Wasser zusammenkommen.

[0061] Eisenhaltige reaktive Anstriche eignen sich für die Erfindung ebenfalls. Ein solcher eisenhaltiger reaktiver Anstrich enthält vorzugsweise verschiedene Zinnverbindungen, die mit Eisen in Mengen bis zu einem Drittel Fe/Sn, bezogen auf das Gewicht, versetzt sind.

[0062] Die Zugabe von Eisen kann bspw. in Form von Fe_2O_3 erfolgen. Die Zugabe von Eisen zu einem zinnhaltigen Anstrich sollte bemerkenswerte Vorteile verschaffen, insbesondere: (i) sollte es die Reaktion des Anstrichs zur Bildung von Eisenstanniden erleichtern und dadurch als Flussmittel wirken, (ii) sollte es die Nickelkonzentration in der Stannidschicht verringern, was einen besseren Schutz gegenüber Verkokung bereitstellt, und (iii) sollte es einen Anstrich hervorbringen, der einen Anterverkokungsschutz der Eisenstannide bewirkt, selbst wenn die darunter liegende Oberfläche nicht gut reagiert.

[0063] Eine weitere Maßnahme zur Verhinderung von Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting im schwefelarmen Reaktorsystem umfasst das Aufbringen einer Metallbeschichtung oder eines Überzugs auf chromreiche Stähle, die sich im Reaktorsystem befinden. Diese Metallbeschichtungen oder -Überzüge können Zinn, Antimon, Wismut oder Arsen umfassen. Zinn ist besonders bevorzugt. Diese Beschichtungen oder Überzüge lassen sich durch Verfahren auftragen, einschließlich Galvanisierung, Dampfabscheidung und Tränken des chromreichen Stahls in einem Bad aus schmelzflüssigem Metall. In Reformierreaktorsystemen, in denen Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting besonders problematisch sind, erzeugt die Beschichtung chromreicher, nickelhaltiger Stähle mit einer Zinnschicht eine doppelte Schutzschicht. Es entsteht eine innere chromreiche Schicht, die gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting beständig ist, und eine äußere Zinnschicht, die ebenfalls gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting beständig ist. Wird nämlich der zinnbeschichtete chromreiche Stahl üblichen Reformierungstemperaturen, wie etwa 649°C (1200°F), ausgesetzt, reagiert er mit dem Stahl und bildet nickelreiche Eisen-Nickel-Stannide. Nickel wird daher vorzugsweise von der Oberfläche des Stahls ausgelöst und hinterlässt eine chromreiche Stahlschicht. In einigen Fällen entfernt man wünschenswerterweise die Eisennickel-Stannidschicht von dem Edelstahl und legt die chromreiche Stahlschicht frei.

[0064] Wird ein Zinnüberzug auf einen Edelstahl der Qualität 304 aufgetragen und auf etwa 649°C (1200°F) erhitzt, entsteht eine chromreiche Stahlschicht mit etwa 17% Chrom und im wesentlichen ohne Nickel, welche mit einem Edelstahl der Qualität 430 vergleichbar ist.

[0065] Beim Auftragen der Zinnmetallbeschichtung oder des Überzugs auf den chromreichen Stahl wird die Dicke der Metallbeschichtung oder des Metallüberzugs variiert, so dass die gewünschte Beständigkeit gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting erzielt wird. Dies erfolgt bspw. durch Einstellen der Zeitspanne, mit der der chromreiche Stahl in ein Bad aus schmelzflüssigem Zinn getaucht wird. Dies beeinflusst außerdem die Dicke der resultierenden chromreichen Stahlschicht. Es kann auch gewünscht sein, die Betriebstemperatur zu variieren oder die Zusammensetzung des beschichteten chromreichen Stahls zu variieren, damit die Chromkonzentration in der hergestellten chromreichen Stahlschicht reguliert werden.

[0066] Es hat sich außerdem herausgestellt, dass zinnbeschichtete Stähle durch ein Nachbehandlungsverfahren, das das Aufbringen einer dünnen Oxidbeschichtung, vorzugsweise Chromoxid, wie Cr_2O_3 , umfasst, weiter vor Carbonisierung, Metal Dusting und Verkokung geschützt werden können. Diese Beschichtung ist nur wenige μm dünn. Das Aufbringen eines solchen Chromoxids schützt aluminium- und zinnbeschichtete Stähle wie alonierte Stähle, unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen.

[0067] Die Chromoxidschicht lässt sich durch verschiedene Verfahren aufbringen, einschließlich: Aufbringen eines Chromat- oder Dichromat-Anstrichs, gefolgt von einem Reduktionsverfahren, Dampfbehandlung mit einer Organochromverbindung, oder Aufbringen eines Chrommetallüberzugs, gefolgt von Oxidation des resultierenden, mit Chrom überzogenen Stahls.

[0068] Die Untersuchung der galvanisch verzinnnten Stähle, die für einen hinreichenden Zeitraum Schwefelmangelbedingungen unterworfen wurden, ergab, dass die Chromoxidschicht bei der Erzeugung einer Chromoxidschicht auf der Oberfläche oder unter der Stannidschicht, die Stannidschicht nicht verschlechtert, sondern den Stahl gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting weiter beständig macht. Das Aufbrin-

gen einer Chromoxidschicht auf entweder zinn- oder aluminiumbeschichtete Stähle ergibt Stähle, die gegenüber Carbonisierung und Verkokung unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen weiter beständig sind. Dieses Nachbehandlungsverfahren wird besonders zur Behandlung von zinn- oder aluminiumbeschichteten Stählen, die nach längerem Aussetzen gegenüber Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen repariert werden müssen, angewendet.

[0069] Aluminierter Stahl, bspw. "Alonisierte" Stähle, die unter den erfindungsgemäßen Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen gegenüber Carbonisierung beständig sind, lassen sich durch Nachbehandlung des aluminiumbeschichteten Stahls mit einer Zinnbeschichtung weiter beständig machen. Dadurch entsteht ein Stahl, der noch carbonisierungsfester ist, da die Wirkungen der Aluminiumbeschichtung und der Zinnbeschichtung auf die Carbonisierungsfestigkeit zusammenkommen. Diese Nachbehandlung bringt einen zusätzlichen Nutzen, da sie Mängel oder Risse in der Aluminium-, d. h., der alonisierten Beschichtung beseitigt. Diese Nachbehandlung führt auch zu niedrigeren Kosten, da eine dünnere Aluminiumbeschichtung auf die Stahloberfläche aufgetragen werden kann, die mit der Zinnbeschichtung nachbehandelt werden soll. Diese Nachbehandlung schützt außerdem die darunter liegende Stahlschicht, die durch Biegen der aluminierter Stähle freigelegt wird, was Risse in der Aluminiumschicht erzeugt und den Stahl der Carbonisierung aufgrund der Reformierungsbedingungen aussetzt. Dieses Nachbehandlungsverfahren kann auch die Koksbildung auf den behandelten Stahloberflächen und am Grund von Rissen, die auf aluminierter, aber nicht nachträglich mit Zinn beschichteten Stählen auftreten, hemmen.

[0070] Proben alonisierter Stähle, die auf einer Seite mit Zinn bestrichen sind, zeigen nur auf der unbehandelten Seite unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen eine schwarze Koksablagerung. Der auf einer aluminierter Oberfläche entstandene Koks ist ein gutartiger Koks, der aus dem Cracken auf sauren Aluminiumoxid-Stellen herrührt. Dieser kann keine weitere Koksablagerung induzieren. Eine Nachbehandlungsaufbringung einer Zinnbeschichtung auf aluminierter Stähle kann zudem die Probleme Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting in Reaktorsystemen, die unter Reformierungsbedingungen arbeiten, erfindungsgemäß weiter minimieren.

[0071] Ohne sich an eine Theorie zu binden kann man die Brauchbarkeit verschiedener Materialien gemäß ihrer Reaktionen auf Carbonisierungsumgebungen auswählen und klassifizieren. Zum Beispiel bilden Eisen, Kobalt, und Nickel relativ instabile Carbide, die anschließend Carbonisierung, Verkokung und Dusting unterliegen. Elemente wie Chrom, Niob, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Tantal und Zirkon bilden stabile Carbide, die gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Dusting beständiger sind. Elemente wie Zinn, Antimon, Germanium und Wismut bilden weder Carbide noch Koks. Diese Verbindungen können unter Reformierungsbedingungen mit vielen Metallen, wie Eisen, Nickel und Kupfer, stabile Verbindungen bilden. Stannide, Antimonide und Wismutide sowie Verbindungen aus Blei, Quecksilber, Arsen, Germanium, Indium, Tellur, Selen, Thallium, Schwefel und Sauerstoff sind ebenfalls beständig. Eine letzte Kategorie der Materialien umfasst Elemente, wie Silber, Kupfer, Gold, Platin und hitzebeständige Oxide, wie Siliciumdioxid und Aluminiumoxid. Diese Materialien sind beständig und bilden weder Carbide noch reagieren sie mit anderen Materialien in einer carbonisierenden Umgebung unter Reformierungsbedingungen.

[0072] Wie oben beschrieben, ist die Wahl geeigneter Metalle, die gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting beständige Schutzschichten bilden, und ihre Verwendung für Metalloberflächen im Reaktorsystem eine Maßnahme zur Verhinderung von Problemen mit Carbonisierung und Metal Dusting. Carbonisierung und Metal Dusting kann jedoch in zahlreichen Metallen vorherrschen, und carbonisierungsfeste Metalle sind teurer und exotischer als die herkömmlicherweise zum Bau von Reformierungsreaktorsystemen verwendeten (z. B. Weichstähle). Folglich kann es wünschenswert sein, in dem erfindungsgemäßen Reaktorsystem zumindest für einen Abschnitt der Metalloberflächen im Reaktorsystem Keramikmaterialien zu verwenden, die unter üblichen Bedingungen keine Carbide bilden und daher nicht der Carbonisierung unterliegen.

[0073] Bei der Auswahl der Keramikmaterialien für die erfindungsgemäße Verwendung sollte dieses Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, die etwa gleich denen oder höher als die der Metalle sind, die man herkömmlicherweise zum Bau von Reformierungsreaktorsystemen einsetzt. Außerdem sollten die Keramikmaterialien ausreichende Strukturfestigkeiten bei den im Reformierungsreaktorsystem auftretenden Temperaturen besitzen. Ferner sollten die Keramikmaterialien bei thermischen Schocks und wiederholten Temperaturzyklen beständig sein, die beim Betrieb des Reaktorsystems auftreten. Werden die Keramikmaterialien zur Konstruktion von Brennkammerfuttern verwendet, sollten sie Wärmeausdehnungen aufweisen, die etwa gleich denen der Metallaußenflächen sind, mit denen das Brennkammerfutter in engem Kontakt steht. Dies vermeidet übermäßige Spannung an der Verbindung während des Temperaturzyklus, der beim Anlaufen und Abschalten auftritt. Außerdem sollte sich die Keramikoberfläche in der Kohlenwasserstoffumgebung oder in der oxidierenden Umgebung, die bei der Katalysatorregeneration auftritt, nicht verschlechtern. Das ausgewählte Keramikmaterial sollte auch den Abbau der Kohlenwasserstoffe im Reaktorsystem nicht fördern.

[0074] Geeignete Keramikmaterialien umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Materialien, wie Siliciumcarbide, Siliciumoxide, Siliciumnitride und Aluminiumnitride. Von diesen sind Siliciumcarbide und Siliciumnitride besonders bevorzugt, da sie anscheinend sogar unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen einen

vollständigen Schutz für das Reaktorsystem bereitstellen.

[0075] Zumindest ein Abschnitt der Metalloberflächen im Reaktorsystem kann auch mit einem Silicium- oder Siliciumoxidfilm beschichtet werden. Die Metalloberflächen, die beschichtet werden können, umfassen die Reaktorwände, Brennkammerrohre und Brennkammerfutter, sind aber nicht darauf beschränkt. Es kann jedoch jede Metalloberfläche im Reaktorsystem, die Anzeichen für Carbonisierung und Metal Dusting zeigt, vom Aufbringen eines dünnen Silicium- oder Siliciumoxidfilms profitieren.

[0076] Zum Aufbringen von Silicium- oder Siliciumoxidfilmen können herkömmliche Verfahren eingesetzt werden. Siliciumoxid oder Silicium kann mittels Galvanisieren und chemischer Dampfabscheidung eines Alkoxy-silans in einem Dampf-Trägergas aufgebracht werden. Die Wärmeausdehnung des Silicium- oder Siliciumoxidfilms ist vorzugsweise etwa die der Metalloberfläche, die er beschichtet. Außerdem sollte der Silicium- oder Siliciumoxidfilm gegenüber Wärmeschocks und wiederholten Temperaturzyklen beständig sein, die bei der Reformierung auftreten. Dadurch wird ein Reißen oder Abblättern des Silicium- oder Siliciumoxidfilms sowie das potentielle Freilegen der darunter liegenden Metalloberfläche gegenüber der Kohlenwasserstoffumgebung verhindert, die eine Carbonisierung induziert. Ferner sollte der Silicium- oder Siliciumoxidfilm eine Wärmeleitfähigkeit haben, die etwa gleich oder höher als die der Materialien ist, die man herkömmlicherweise bei Reformierungsreaktorsystemen einsetzt, damit eine effiziente Wärmeübertragung aufrechterhalten wird. Außerdem sollte sich der Siliciumoder Siliciumoxidfilm in der Reformierungsumgebung oder in der oxidierenden Umgebung bei der Katalysatorregeneration nicht verschlechtern sowie nicht zum Abbau der Kohlenwasserstoffe selbst im Reaktorsystem führen.

[0077] Da verschiedene Bereiche des erfindungsgemäßen Reaktorsystems (bspw. verschiedenen Bereichen in einer Brennkammer) vielen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt sind, kann die Materialauswahl gestaffelt werden, so dass Materialien, die bessere Carbonisierungsfestigkeiten bereitstellen, in solchen Abschnitten des Systems verwendet werden, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt sind.

[0078] Hinsichtlich der Materialauswahl hat sich herausgestellt dass Oberflächen aus oxidierten Gruppe-VI-II-Metallen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, in Bezug auf die Verkokung und Carbonisierung aktiver sind als ihre nicht oxidierten Gegenstücke. Es wurde z. B. entdeckt, dass eine luftgeröstete Probe von Edelstahl 347 erheblich aktiver als eine nicht oxidierte Probe des gleichen Stahls ist. Dies beruht wahrscheinlich auf einer Rückreduktion des oxidierten Stahls, was sehr feinkörnige Eisen- und/oder Nickelmetalle erzeugt. Diese Metalle sind hinsichtlich Carbonisierung und Verkokung besonders aktiv. Diese Materialien werden daher am besten so weit wie möglich bei oxidativen Regenerationsverfahren vermieden, wie solche die üblicherweise beim katalytischen Reformieren verwendet werden. Es hat sich herausgestellt, dass ein luftgerösteter zinnbeschichteter Edelstahl der 300er Serie ähnliche Beständigkeiten gegenüber Verkokung und Carbonisierung bereitstellen kann, wie ungeröstete Proben des gleichen zinnbeschichteten 300er-Edelstahls.

[0079] Zudem ist Oxidation offensichtlich in Systemen, bei denen die Schwefelempfindlichkeit des Katalysators belanglos ist, ein Problem, und mit Schwefel werden die Metalloberflächen passiviert. Sollten die Schwefelmengen in solchen Systemen jemals nicht mehr ausreichen, werden sämtliche Metallsulfide, die sich auf Metalloberflächen gebildet haben, nach Oxidation und Reduktion zu feinkörnigem Metall reduziert. Dieses Metall ist gegenüber Verkokung und Carbonisierung hochreakтив. Dies kann ein katastrophales Versagen der Metallurgie oder ein größeres Verkokungseignis verursachen.

[0080] Wie vorstehend erwähnt, können in Katalysatorbetten übermäßig hohe Temperaturen auftreten, wenn exotherme Demethanisierungsreaktionen im Inneren von Koksklumpen lokale Heissstellen bilden. Diese Hot-Spots verursachen auch ein Problem bei herkömmlichen Reaktorsystemen (sowie anderen Bereichen chemischer und petrochemischer Verarbeitung).

[0081] Man hat bspw. beobachtet, dass die Mittelrohrsiebe von Reformieranlagen lokal schwinden und Löcher bilden, was schließlich eine Katalysatorwanderung verursacht. Bei herkömmlichen Reformingverfahren sind die Temperaturen im Inneren der Koksklumpen während der Bildung und der Verbrennung anscheinend hinreichend hoch, dass der Verfahrensschwefel nicht mehr zur Vergiftungsverkokung, Carbonisierung und Dusting neigt. Die Metallsiebe unterliegen daher während der Regeneration einer Carbonisierung und sind gegenüber Schwund durch intergranuläre Oxidation (ein Korrosionstyp) empfindlich. Die Sieböffnungen vergrößern sich und es bilden sich Löcher.

[0082] Die erfindungsgemäßen Lehren lassen sich daher beim herkömmlichen Reformieren sowie bei anderen Gebieten aus der chemischen und Erdölverarbeitenden Industrie einsetzen. Die vorstehend genannten Überzüge, Plattierungen und Beschichtungen lassen sich bei der Herstellung von Mittelrohrsieben zur Vermeidung übermäßiger Lochentstehung und Katalysatorwanderung verwenden. Die Lehren lassen sich zudem auf sämtliche Brennkammerrohre anwenden, die einer Carbonisierung, Verkokung und einem Metal Dusting unterliegen, bspw. die Brennkammerrohre in Koksöfen.

[0083] Da die hier beschriebenen Verfahren zur Bekämpfung der Carbonisierung, Verkokung und des Metal Dusting bei übermäßig hohen Temperaturen eingesetzt werden können, lassen sie sich in Cracking-Öfen verwenden, die bei etwa 760°C bis 927°C (1400° bis etwa 1700°F) arbeiten. Die in bei diesen Temperaturen arbeitenden Cracking-Öfen vorkommende Stahlverschlechterung lässt sich durch Aufbringen verschiedener Me-

tallbeschichtungen eindämmen. Diese Metallbeschichtungen lassen sich durch Schmelzen, Galvanisieren und Streichen aufbringen, wobei das Aufstreichen besonders bevorzugt ist.

[0084] Bspw. schützt eine Antimonbeschichtung auf eisenhaltigen Stählen die Stähle vor Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting unter den beschriebenen Crack-Bedingungen. Eine auf eisenhaltige Stähle aufgebrachte Antimonbeschichtung stellt tatsächlich einen Schutz gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting bei 871°C (1600°F) bereit.

[0085] Eine auf nickelreiche Stahllegierungen (bspw. INCONEL 600) aufgebrachte Wismutbeschichtung kann diese Stähle vor Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting unter Crack-Bedingungen schützen. Dies ist für Temperaturen bis zu 871°C (1600°F) erwiesen.

[0086] Wismuthaltige Beschichtungen lassen sich auch auf eisenhaltige Stähle aufbringen, und sie stellen einen Schutz gegenüber Carbonisierung, Metal Dusting und Verkokung unter Crack-Bedingungen bereit. Es lässt sich auch eine Metallbeschichtung einsetzen, die eine Kombination von Wismut, Antimon und/oder Zinn umfasst.

[0087] Wiederum beim Niedrig-Schwefelreformieren lassen sich andere Verfahren einsetzen, um das erfundungsgemäß entdeckte Problem zu lösen. Sie können zusammen mit einer geeigneten Materialauswahl für das Reaktorsystem oder allein verwendet werden. Von den zusätzlichen Verfahren ist die Zugabe von Nicht-schwefel-, Anticarbonisierungs- und Antiverkokungsmitteln während des Reformierungsverfahrens bevorzugt. Diese Mittel können kontinuierlich während der Verarbeitung zugegeben werden und wechselwirken mit solchen Oberflächen des Reaktorsystems, welche mit den Kohlenwasserstoffen in Kontakt stehen, oder sie lassen sich als Vorbehandlung auf das Reaktorsystem aufbringen.

[0088] Man möchte zwar nicht durch die Theorie gebunden werden, jedoch wechselwirken diese Mittel wahrscheinlich mit den Oberflächen des Reaktorsystems durch Zersetzung und Oberflächenangriff und bilden Eisen- und/oder Nickel-Intermetallverbindungen, wie Stannide, Antimonide, Wismutide, Plumbide, Arsenide usw. Diese Intermetallverbindungen sind gegenüber Carbonisierung, Verkokung und Dusting beständig und können die darunter liegende Metallurgie schützen.

[0089] Die Intermetallverbindungen sind wahrscheinlich stabiler als die Metallsulfide, die in Systemen entstehen, wenn zur Passivierung des Metalls H₂S verwendet wird. Diese Verbindungen werden im Gegensatz zu den Metallsulfiden durch Wasserstoff nicht reduziert. Sie verlassen daher im Gegensatz zu den Metallsulfiden das System eher nicht. Daher kann die kontinuierliche Zugabe eines Carbonisierungsinhibitors zur Beschickung minimiert werden.

[0090] Bevorzugte Nicht-Schwefel-Anticarbonisierungs- und Antiverkokungsmittel umfassen metallorganische Verbindungen, wie Organozinnverbindungen, Organoantimonverbindungen, Organowismutverbindungen, Organoarsenverbindungen und Organobleiverbindungen. Geeignete Organobleierbindungen sind u. a. Tetraethyl- und Tetramethylblei. Organozinnverbindungen, wie Tetrabutylzinn- und Trimethylzinn-Hydrid sind besonders bevorzugt.

[0091] Zusätzliche spezifische metallorganische Verbindungen umfassen Wismut-Neodecanoat, Chromoctoat, Kupfernaphthenat, Mangancarboxylat, Palladiumneodecanoat, Silberneodecanoat, Tetrabutylgermanium, Tributylantimon, Triphenylantimon, Triphenylarsen und Zirkonoctoat.

[0092] Wie und wo diese Mittel zum Reaktorsystem zugegeben werden, ist nicht entscheidend, sondern hängt vorwiegend von den jeweiligen Eigenschaften des Verfahrensdesigns ab.

[0093] Sie lassen sich bspw. kontinuierlich oder diskontinuierlich mit der Beschickung zugeben.

[0094] Die Zugabe dieser Mittel zur Beschickung ist nicht bevorzugt, da sie sich in den Anfangsabschnitten des Reaktorsystems ansammeln. Dadurch wird nicht genügend Schutz in den anderen Bereichen des Systems bereitgestellt.

[0095] Die Mittel werden vorzugsweise als Beschichtung vor dem Zusammenbau, vor dem Anlaufen oder in situ (d.h. in einem bestehenden System) bereitgestellt. Werden sie in situ hinzugegeben, sollte dies direkt nach der Katalysatorregeneration erfolgen. Es lassen sich sehr dünne Beschichtungen auftragen. Bei der Verwendung von Organozinnverbindungen sind vermutlich 0,1 µm dünne Eisenstannidbeschichtungen wirksam.

[0096] Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen der Mittel auf eine bestehende oder eine neue Reaktoroberfläche, oder ein neues oder bestehendes Brennkammerrohr ist die Zersetzung einer metallorganischen Verbindung in einer Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von etwa 482°C (900°F). Dies erzeugt bei Organozinnverbindungen reaktives metallisches Zinn auf der Rohroberfläche. Bei diesen Temperaturen reagiert das Zinn weiter mit dem Oberflächenmetall und passiviert es.

[0097] Die optimalen Beschichtungstemperaturen hängen von der jeweiligen metallorganischen Verbindung oder den Gemischen von Verbindungen ab, wenn Legierungen gewünscht sind. Üblicherweise lässt sich ein Überschuss des metallorganischen Beschichtungsmittels mit einer hohen Wasserstoff-Fließgeschwindigkeit in die Rohre drücken, so dass das Beschichtungsmittel durch das System in einem Nebel transportiert wird. Die Fließgeschwindigkeit lässt sich dann reduzieren, so dass der Beschichtungsmittelnebel das Brennkammerrohr oder die Reaktoroberfläche beschichtet und damit umgesetzt wird. Die Verbindung kann alternativ als Dampf eingebracht werden, der sich zersetzt und mit den heißen Wänden des Rohrs oder Reaktors in einer

reduzierenden Atmosphäre reagiert.

[0098] Wie vorstehend erwähnt, lassen sich Reformierungsreaktorsysteme, die gegenüber Carbonisierung, Metal Dusting und Verkokung anfällig sind, durch Auftragen einer zersetzbaren Beschichtung, die eine zersetzbare Organometall-Zinnverbindung enthält, auf solche Bereiche des Reaktorsystems, die gegenüber Carbonisierung am anfälligsten sind, behandeln. Ein solcher Ansatz funktioniert besonders gut in eine temperaturge Regelten Brennkammer.

[0099] Eine solche Kontrolle ist jedoch nicht immer gegeben. Im Reaktorsystem entwickeln sich "Hot-Spots", insbesondere in Brennkammerrohren, wo die metallorganische Verbindung sich zersetzen kann und Ablagerungen bildet. Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher ein Verfahren, das diese Ablagerungen in Reformierreaktorsystemen verhindert, bei denen die Temperaturen nicht genau reguliert werden und die Bereiche von Hochtemperatur-Hot-Spots aufweisen.

[0100] Ein solches Verfahren umfasst das Vorheizen des gesamten Reaktorsystems auf eine Temperatur von 399 bis 621°C (750 bis 1150°F), vorzugsweise 482 bis 593°C (900 bis 1100°F) und am stärksten bevorzugt etwa 566°C (1050°F) mit einem heißen Wasserstoffgasstrom. Nach dem Vorheizen wird ein kälterer Gasstrom, der eine dampfförmige Organometall-Zinnverbindung und Wasserstoffgas enthält, bei einer Temperatur von 204 bis 427°C (400 bis 800°F), vorzugsweise 260 bis 371°C (500 bis 700°F), und am stärksten bevorzugt etwa 288°C (550°F), in das vorgeheizte Reaktorsystem eingebracht. Das Gasgemisch wird stromaufwärts eingebracht und kann eine Zersetzungswelle bereitstellen, die durch das gesamte Reaktorsystem wandert.

[0101] Dieses Verfahren arbeitet im Wesentlichen, weil das heiße Wasserstoffgas eine gleichmäßig erhitzte Oberfläche bereitstellt, die das kältere Organometallgas zersetzt, wenn es als Welle durch das Reaktorsystem wandert. Das kältere Gas, das die Organometall-Zinnverbindung enthält, zersetzt sich auf der heißen Oberfläche und beschichtet sie. Der Organometall-Zinndampf wandert weiter als Welle und behandelt die heißeren Oberflächen stromabwärts im Reaktorsystem. Dadurch erhält das gesamte Reaktorsystem eine gleichmäßige Beschichtung aus der Organometall-Zinnverbindung. Man kann auch mehrere dieser Heiß-Kalt-Temperaturzyklen durchführen, so dass gewährleistet ist, dass das gesamte Reaktorsystem gleichmäßig mit der Organometall-Zinnverbindung beschichtet ist.

[0102] Bei Betrieb des erfindungsgemäßen Reformierungsreaktorsystems wird Naphtha unter Bildung von Aromaten reformiert. Die Naphtha-Beschickung ist ein leichter Kohlenwasserstoff, der vorzugsweise im Bereich von etwa 21 bis 232°C (70 bis 450°F), stärker bevorzugt etwa 37,8 bis 177°C (100 bis 350°F) siedet. Die Naphtha-Beschickung enthält aliphatische oder paraffinische Kohlenwasserstoffe. Diese Aliphaten werden in der Reformierungsreaktionszone zumindest partiell in Aromaten umgewandelt.

[0103] Beim erfindungsgemäßen "Niedrigschwefel"-System enthält die Beschickung vorzugsweise weniger als 100 ppb Schwefel, stärker bevorzugt weniger als 50 ppb Schwefel. Nötigenfalls kann eine Schwefelsorbe reinheit zur Entfernung eines kleinen Schwefelüberschusses eingesetzt werden.

[0104] Bevorzugte Reformierungs-Verfahrensbedingungen umfassen eine Temperatur zwischen 371 und 565°C (700 und 1050°F), stärker bevorzugt zwischen 454 und 552°C (850 und 1025°F) und einen Druck zwischen 0 und 400 psig (101 bis 2860 kPa abs.), stärker bevorzugt 15 bis 150 psig (136 bis 1140 kPa abs.); eine Rezyklier-Wasserstoffgeschwindigkeit, die hinreicht, dass ein Wasserstoff-zu-Kohlenwasserstoff-Molverhältnis für die Beschickung zur Reformierungsreaktionszone zwischen 0,1 und 20, stärker bevorzugt 0,5 bis 10, und eine Flüssigkeitsraumstundengeschwindigkeit für die Kohlenwasserstoff-Beschickung durch den Reformierungskatalysator zwischen 0,1 und 10, stärker bevorzugt 0,5 bis 5 erhalten werden.

[0105] Zur Erzielung geeigneter Reformertemperaturen müssen die Brennkammerrohre oft auf hohe Temperaturen gebracht werden. Diese Temperaturen reichen oft von 320 bis 980°C (600 bis 1800°F), gewöhnlich von 450 bis 680°C (850 bis 1250°F) und häufiger von 480 bis 650°C (900 bis 1200°F).

[0106] Die Probleme der Carbonisierung, Verkokung und des Metal Dusting in schwefelarmen Systemen gehen mit übermäßig hohen, lokalen Verfahrenstemperaturen des Reaktorsystems einher, und sind besonders akut bei Brennkammerrohren des Systems, bei denen besonders hohe Temperaturen charakteristisch sind. Bei konventionellen Reformierungsverfahren, wo hohe Schwefelmengen zugegen sind, sind am Ende des Laufs Manteltemperaturen am Brennkammerrohr von bis zu 640°C (1175°F) üblich. Dennoch wurde keine übermäßige Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting beobachtet. Bei schwefelarmen Systemen hat man jedoch entdeckt, dass übermäßige und schnelle Carbonisierung, Verkokung und Metal Dusting bei CrMo-Stählen bei Temperaturen über 510°C (950°F) und bei Edelstählen bei Temperaturen über 550°C (1025°F) auftreten.

[0107] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher das Senken der Temperaturen der Metallocerflächen im Inneren der Brennkammerrohre, Übertragungsleitungen und/oder Reaktoren der nachstehenden Reformiersysteme unter die vorstehend genannten Mengen. Die Temperaturen können bspw. mittels Thermoelementen an verschiedenen Stellen im Reaktorsystem überwacht werden. Bei Brennkammerrohren können die Thermoelemente an deren Außenwänden, vorzugsweise am heißesten Punkt der Brennkammer (gewöhnlich nahe am Brennkammerauslass) gebunden sein. Nötigenfalls lässt sich der Verfahrensbetrieb derart einstellen, dass die Temperaturen in der gewünschten Höhe gehalten werden.

[0108] Es gibt andere Techniken zur Reduktion der Freilegung von Systemoberflächen für ungewünscht hohe Temperaturen. Die Wärmeübertragungsflächen lassen sich mit resistenten (und gewöhnlich teureren) Rohren in der letzten Stufe verwenden, wo die Temperaturen gewöhnlich am höchsten sind.

[0109] Zudem lässt sich überhitzter Wasserstoff zwischen die Reaktoren des Reformierungssystems geben. Es kann auch eine größere Katalysatorladung verwendet werden. Und der Katalysator lässt sich häufiger regenerieren. Bei der Katalysatorregeneration erfolgt dies am besten mit einem Fließbettverfahren, wobei der Katalysator aus dem letzten Bett abgezogen wird, und zum ersten Bett geladen wird.

[0110] Carbonisierung und Metal Dusting lassen sich auch in dem erfindungsgemäßen schwefelarmen Reformierungsreaktorsystem minimieren, indem bestimmte andere neue Ausrüstungskonstellationen und Verfahrensbedingungen eingesetzt werden. Bspw. kann das Reaktorsystem mit abgestuften Heizgeräten und/oder Rohren ausgestattet sein. Mit anderen Worten lassen sich die Heizgeräte oder Rohre, die den extremsten Temperaturbedingungen im Reaktorsystem ausgesetzt sind, aus Materialien herstellen, die gegenüber Carbonisierung beständiger als Materialien sind, die herkömmlich zur Konstruktion von Reforming-Reaktorsystemen verwendet werden. Solche Materialien sind vorstehend beschrieben. Die Heizgeräte oder Rohre, die keinen Extremtemperaturen unterliegen, werden weiterhin aus herkömmlichen Materialien hergestellt.

[0111] Durch Verwendung eines solchen abgestuften Designs im Reaktorsystem, lassen sich die Gesamtkosten des Systems verringern (da carbonisierungsfeste Materialien gewöhnlich teurer als herkömmliche Materialien sind), wohingegen dennoch ein Reaktorsystem bereitgestellt wird, das unter Schwefelmangelreformierungsbedingungen gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting hinreichend beständig ist. Dies sollte zudem den Wiedereinbau bestehender Reaktorsysteme erleichtern, so dass sie unter Schwefelmangelbetriebsbedingungen hinreichend beständig gegenüber Carbonisierung und Metal Dusting bleiben, da bei einem abgestuften Aufbau nur ein kleinerer Anteil des Reaktorsystems ersetzt oder modifiziert werden muss.

[0112] Das Reaktorsystem kann auch mit mindestens zwei Temperaturzonen laufen, von denen zumindest eine eine höhere Temperatur und die andere eine niedrigere Temperatur aufweist. Dieser Ansatz beruht auf der Beobachtung, dass Metal Dusting ein Temperaturmaximum und -Minimum aufweist, oberhalb bzw. unterhalb derer Dusting minimiert ist. "Höhere" Temperaturen bedeuten daher, dass die Temperaturen höher sind als solche, die herkömmlich in Reformierungs-Reaktorsystemen verwendet werden, und auch höher sind als das Temperaturmaximum für Dusting. "Niedrigere" Temperaturen bedeuten, dass die Temperaturen ungefähr den Wert haben, bei dem die Reformierverfahren herkömmlich durchgeführt werden, und daher unter denen liegen, bei denen Dusting problematisch wird.

[0113] Der Betrieb von Bereichen des Reaktorsystems in verschiedenen Temperaturzonen sollte das Metal Dusting herabsetzen, da sich ein kleiner Teil des Reaktorsystems bei einer Temperatur befindet, die für Metal Dusting förderlich ist. Andere Vorteile eines solchen Aufbaus umfassen verbesserte Wärmeübertragungseffizienzen und die Fähigkeit zur Verkleinerung der Ausrüstung aufgrund des Betriebs von Systembereichen bei höheren Temperaturen. Der Betrieb von Bereichen des Reaktorsystems bei Werten unter und über den für Metal Dusting förderlichen Werten würde den Temperaturbereich, bei dem Metal Dusting vorkommt, nur minimieren und nicht vollständig umgehen. Dies ist aufgrund von Temperaturschwankungen unvermeidbar, welche während des täglichen Betriebs des Reforming-Reaktorsystems vorkommen, insbesondere Schwankungen beim Ab- und Anschalten des Systems, Temperaturschwankungen während der Zyklen und Temperaturschwankungen, die beim Erhitzen der Verfahrensflüssigkeiten im Reaktorsystem vorkommen.

[0114] Ein weiterer Ansatz zur Minimierung des Metal Dusting betrifft die Zufuhr von Hitze zum System unter Verwendung überhitzter Rohmaterialien (wie bspw. Wasserstoff), so dass die Kohlenwasserstoffe nicht mehr durch die Brennkammerwände erhitzt werden müssen.

[0115] Ein weiterer Ansatz für den Verfahrensaufbau umfasst das Ausrüsten eines bestehenden Reformierungsreaktorsystems mit größeren Rohrdurchmessern und/oder höheren Rohrgeschwindigkeiten. Größere Rohrdurchmesser und/oder höhere Rohrgeschwindigkeiten bewirken, dass die Heizflächen im Reaktorsystem nur noch minimal Kohlenwasserstoffen ausgesetzt sind.

[0116] Das katalytische Reformieren ist in der Erdölindustrie, wie vorstehend erwähnt, bekannt und umfasst das Behandeln der Naphtha-Faktionen, so dass die Oktanzahl durch Produktion von Aromaten verbessert wird. Die wichtigeren Kohlenwasserstoffreaktionen, die während des Reformierens stattfinden, umfassen die Dehydrierung von Cyclohexanen in Aromaten, Dehydroisomerisierung von Alkylcyclopentanen zu Aromaten und Dehydrocyclisierung von azyklischen Kohlenwasserstoffen in Aromaten. Es erfolgen außerdem viele andere Reaktionen, einschließlich der Dealkylierung von Alkylbenzolen, Isomerisierung von Paraffinen und Hydrocrack-Reaktionen, die leichte gasförmige Kohlenwasserstoffe erzeugen, bspw. Methan, Ethan, Propan, und Butan, wobei die Hydrocrack-Reaktionen während des Reforming minimiert werden sollten, da sie die Ausbeute an im Benzinsiedebereich siedenden Produkten und Wasserstoff herabsetzen. Der Begriff "Reforming" ("Reformieren"), wie er hier verwendet wird, betrifft die Behandlung einer Kohlenwasserstoff-Beschickung durch Verwendung von einer oder mehreren aromatenerzeugenden Reaktionen, wodurch man ein an Aromaten angereichertes Produkt erhält (d.h. ein Produkt, dessen Aromatengehalt größer als der der Beschickung ist).

[0117] Die Erfindung betrifft zwar vorwiegend das katalytische Reformieren, sie eignet sich jedoch im Allge-

meinen zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus verschiedenen Kohlenwasserstoff-Beschickungen unter Niedrigschwefelbedingungen. Das katalytische Reformieren betrifft zwar gewöhnlich die Umwandlung von Naphthas, jedoch lassen sich ebenfalls andere Beschickungen behandeln, so dass ein an Aromaten angereichertes Produkt erhalten wird. Die Umwandlung von Naphthas ist zwar eine bevorzugte Ausführungsform, jedoch eignet sich die Erfindung zur Umwandlung oder Aromatisierung vieler Beschickungen, wie Paraffin-Kohlenwasserstoffen, Olefin-Kohlenwasserstoffen, Acetylen-Kohlenwasserstoffen, zyklischen Paraffin-Kohlenwasserstoffen, zyklischen Olefin-Kohlenwasserstoffen und Gemischen davon sowie insbesondere gesättigten Kohlenwasserstoffen.

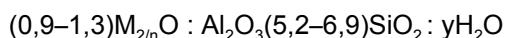
[0118] Paraffin-Kohlenwasserstoffe haben bspw. 6 bis 10 Kohlenstoffatome, wie n-Hexan, Methylpentan, n-Heptan, Methylhexan, Dimethylpentan und n-Octan. Acetylen-Kohlenwasserstoffe haben bspw. 6 bis 10 Kohlenstoffatome, wie Hexin, Heptin und Octin. Azyklische Paraffin-Kohlenwasserstoffe haben bspw. 6 bis 10 Kohlenstoffatome, wie Methylcyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dimethylcyclohexan. Übliche Beispiele für zyklische Olefin-Kohlenwasserstoffe haben 6 bis 10 Kohlenstoffatome, wie Methylcyclopenten, Cyclohexen, Methylcyclohexen und Dimethylcyclohexen.

[0119] Die Erfindung eignet sich auch zum Reformieren unter Schwefelmangelbedingungen unter Verwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Reformerkatalysatoren. Diese Katalysatoren umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Gruppe-VIII-Edelmetalle auf hitzebeständigen anorganischen Oxiden, wie Platin auf Aluminiumoxid, Pt/Sn auf Aluminiumoxid und Pt/Re auf Aluminiumoxid, Gruppe-VIII-Edelmetalle auf einem Zeolith, wie Pt, Pt/Sn, Pt/Re auf Zeolithen, wie L-Zeolith, ZSM-5, Silicalit und beta-Zeolith, und Gruppe-VIII-Edelmetalle auf alkali- und erdalkalimetallgetauschten L-Zeolithen.

[0120] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform umfasst die Verwendung eines großporigen Zeolith-Katalysators, der ein Alkali- oder Erdalkalimetall enthält und mit einem oder mehreren Gruppe-VIII-Metallen beladen ist. Am stärksten bevorzugt ist die Ausführungsform, bei der dieser Katalysator zur Reformierung einer Naphtha-Beschickung verwendet wird.

[0121] Der Begriff "großporiger Zeolith" betrifft gewöhnlich einen Zeolith mit einem effektiven Poredurchmesser von 6 bis 15 Å. Bevorzugte großporige kristalline Zeolithe, die sich erfindungsgemäß eignen, umfassen L-Zeolith, X-Zeolith, Y-Zeolith und Faujasit, welche apparente Porengrößen in der Größenordnung von 7 bis 9 Å haben. Am stärksten bevorzugt ist der L-Zeolith.

[0122] Die Zusammensetzung des L-Zeoliths, ausgedrückt als Molverhältnisse der Oxide, lässt sich durch die nachstehende Formel ausdrücken:



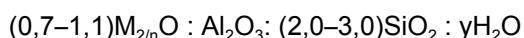
[0123] In der vorstehenden Formel steht M für ein Kation, n ist die Wertigkeit von M, und y kann einen Wert von 0 bis etwa 9 annehmen. Zeolith L, sein Röntgenbeugungsmuster, seine Eigenschaften und Verfahren für seine Herstellung sind bspw. eingehend beschrieben in US-Patent 3 216 789, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen ist. Die tatsächliche Formel kann variieren, ohne dass die Kristallstruktur geändert wird. Das Molverhältnis von Silicium zu Aluminium (Si/Al) variiert von 1,0 bis 3,5.

[0124] Die chemische Formel für Zeolith Y, ausgedrückt als Molverhältnisse der Oxide, ist:



[0125] In der vorstehenden Formel ist der x-Wert größer als 3 und reicht bis etwa 6. Der y-Wert reicht bis zu etwa 9. Der Zeolith Y hat ein charakteristisches Röntgenpulverbeugungsmuster, welches sich mit der vorstehenden Formel zur Identifikation verwenden lässt. Der Zeolith Y ist eingehender in US-Patent 3 130 007 beschrieben, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0126] Der Zeolith X ist ein synthetisches kristallines Molekularsieb, das sich durch die Formel darstellen lässt:



[0127] In der vorstehenden Formel steht M für ein Metall, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, n ist die Wertigkeit von M, und y kann je nach der Art von M und dem Ausmaß der Hydratisierung des kristallinen Zeoliths einen Wert bis zu 8 annehmen. Der Zeolith X, sein Röntgenbeugungsmuster, seine Eigenschaften und Verfahren für seine Herstellung sind eingehend in US-Patent 2 882 244 beschrieben, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0128] Ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist vorzugsweise in dem großporigen Zeolith zugegen. Das Erdalkali-

metall kann entweder Barium, Strontium, oder Calcium, vorzugsweise Barium, sein. Das Erdalkalimetall lässt sich in den Zeolith durch Synthese, Imprägnierung oder Ionenaustausch einbringen. Barium ist gegenüber anderen Erdalkalimetallen bevorzugt, da es einen etwas weniger sauren Katalysator hervorbringt. Starke Acidität ist im Katalysator ungewünscht, da es das Cracken fördert, was eine geringere Selektivität bewirkt.

[0129] In einer anderen Ausführungsform kann zumindest ein Teil des Alkalimetalls gegen Barium ausgetauscht werden, wobei bekannte Verfahren zum Ionenaustausch der Zeolithe verwendet werden. Dies umfasst das Zusammenbringen des Zeoliths mit einer Lösung, die überschüssige Ba⁺⁺-Ionen enthält. In dieser Ausführungsform sollte das Barium vorzugsweise 0,1 bis 35 Gew.% des Zeoliths ausmachen.

[0130] Die erfindungsgemäß verwendeten großporigen Zeolith-Katalysatoren werden mit einem oder mehreren Gruppe-VIII-Metallen beladen, bspw., Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium oder Platin. Die bevorzugten Gruppe-VIII-Metalle sind Iridium und insbesondere Platin. Diese sind hinsichtlich der Dehydrozyklierung selektiver und unter Dehydrozyklisierungsreaktionsbedingungen stabiler als andere Gruppe-VIII-Metalle. Der bevorzugte Prozentsatz, bezogen auf das Gewicht, an Platin im Katalysator liegt zwischen 0,1 und 5%, wenn es verwendet wird.

[0131] Die Gruppe-VIII-Metalle werden durch Synthese, Imprägnierung oder Austausch in einer wässrigen Lösung des geeigneten Salzes in die großporigen Zeolithe eingebracht. Möchte man zwei Gruppe-VIII-Metalle in den Zeolith einbringen, kann der Vorgang gleichzeitig oder nacheinander ausgeführt werden.

[0132] Zum besseren Verständnis der Erfindung werden die nachstehenden Beispiele, die bestimmte Aspekte der Erfindung veranschaulichen, offenbart. Es ist selbstverständlich, dass die Erfindung in keiner Weise auf die darin beschriebenen spezifischen Einzelheiten beschränkt ist.

BEISPIEL 1

[0133] Zur Veranschaulichung der Wirkung von Schwefel und Wasser auf die Carbonisierung in Reformierreaktoren wurden Tests durchgeführt.

[0134] Bei diesen Tests wurden Kupferrohre mit 8 Zoll (0,203 m) Länge und ¼ Zoll (6,35 mm) Außendurchmesser als Reaktor verwendet, um die Carbonisierung und Versprödung von Drähten aus 347-Edelstahl zu untersuchen. Drei dieser Edelstahldrähte mit einem Durchmesser von 0,035 Zoll (0,889 mm) wurden in das Rohr eingeführt, während ein 4 Zoll Abschnitt des Rohrs mit einer Brennkammer bei einer gleichmäßigen Temperatur von 1250°F (680°C) gehalten wurde. Der Druck des Systems wurde bei 50 psig (446 kPa abs.) gehalten. Hexan wurde in den Reaktor bei einer Geschwindigkeit von 25 µl/min (1,5 ml/Std.) mit einer Wasserstoffgeschwindigkeit von etwa 25 cm³/min (das Verhältnis von H₂ zu HC beträgt 5 : 1) eingebracht. Methan im Produktabstrom wurde gemessen, um das Vorhandensein der exothermen Methanreaktionen zu messen.

[0135] Ein Kontrolllauf wurde mit im Wesentlichen reinem Hexan, das weniger als 0,2 ppm Schwefel enthielt, durchgeführt. Das Rohr war nach nur 3 Std. vollständig mit Kohle gefüllt. Dies stoppte nicht nur den Wasserstoff- und Hexanfluss, der Kohlezuwachs spaltete tatsächlich das Rohr und erzeugte einen Stopfen im Reaktor. Das Methan im Produktabstrom erreichte 60 bis 80 Gew.% vor dem Verstopfen.

[0136] Ein weiterer Lauf erfolgte unter im Wesentlichen gleichen Bedingungen, außer dass 10 ppm Schwefel zugeführt wurde. Der Lauf wurde 50 Std. weitergeführt, bevor er zur Untersuchung der Drähte abgebrochen wurde. Während des Laufs wurde kein Anstieg von Methan verzeichnet. Es blieb bei etwa 16 Gew.% aufgrund von Wärme-Cracking stabil. Es bildeten sich keine Koksstopfen und es erfolgte keine Carbonisierung der Stahldrähte.

[0137] Ein weiterer identischer Lauf wurde durchgeführt, außer dass nur 1 ppm Schwefel zugeführt wurde (10mal weniger als beim vorherigen Lauf). Dieser Lauf wies wenig Methanbildung oder Verstopfen nach 48 Std. auf. Eine Untersuchung der Stahldrähte zeigte eine niedrige Menge des Oberflächen-Kohlenstoffs, aber keine Kohlebänder.

[0138] Es wurde ein weiterer Lauf durchgeführt, außer dass 1000 ppm Wasser (0,1%) zu dem Hexan als Methanol zugeführt wurde. Es wurde kein Schwefel zugegeben. Der Lauf dauerte 16 Std. und es gab keine Stopfen im Reaktor. Beim Auf trennen des Rohrs wurde entdeckt, dass etwa 50% des Rohrs mit Kohlenstoff gefüllt war. Die Kohleentstehung war jedoch nicht annähernd so schwerwiegend wie beim Kontrolllauf.

BEISPIEL 2

[0139] Die Tests erfolgten zur Bestimmung der geeigneten Materialien zur Verwendung in schwefelarmen Reformier-Reaktorsystemen; Materialien, die eine bessere Beständigkeit gegenüber Carbonisierung aufweisen als die Weichstähle, die herkömmlicherweise in schwefelarmen Reformier-Techniken verwendet werden.

[0140] Bei diesen Tests wurde eine Vorrichtung mit einer Lindberg-Aluminiumrohr-Brennkammer, dessen Temperaturen innerhalb eines Grades mit einem Thermoelement, das auf der Außenseite des Rohrs in der Wärmezone angebracht war, reguliert wurden. Das Brennkammerrohr hatte einen Innendurchmesser von 5/8 Zoll (15,9 mm). Mehrere Läufe wurden bei einer anliegenden Temperatur von 1200°F (650°C) mit einem Ther-

moelement durchgeführt, das innerhalb der Heißzone (~2 Zoll (50,8 mm)) des Rohrs aufgehängt war.

[0141] Das innere Thermoelement maß konstant 0 bis 10°F (0 bis 5,6°C) niedrigere Temperaturen als das äußere Thermoelement.

[0142] Proben von Weichstählen (C-Stahl und 2½ Cr) und Proben aus Edelstählen der 300-Reihe wurden bei 1100°F (593°C), 1150°F (621°C) und 1200°F (650°C) 24 Std. und bei 1100°F (593°C) für 19 Std. untersucht, und zwar unter Bedingungen, die das Freiliegen der Materialien unter Schwefelmangel-Reformierungsbedingungen nachahmt. Die Proben aus verschiedenen Materialien wurden in einem offenen Quarzschnäppchen innerhalb der Heißzone des Brennkammerrohrs untergebracht. Die Schnäppchen waren 1 Zoll (25,4 mm) lang und ½ Zoll (12,7 mm) breit und passten gut in die 2 Zoll (50,8 mm) Heißzone des Rohrs. Die Schnäppchen wurden für jedes Einsetzen und Entnehmen an Silica-Glasstäben befestigt. Wenn die Schnäppchen im Inneren des Rohrs untergebracht waren, wurde kein inneres Thermoelement verwendet.

[0143] Vor dem Anlaufen wurde das Rohr einige Minuten mit Stickstoff gespült. Ein Carbonisierungsgas aus einem kommerziell in Flaschen gefüllten Gemischs aus 7% Propan in Wasserstoff wurde durch einen Literkolben mit Toluol bei Raumtemperatur gepert, damit man etwa 1% Toluol in der Beschickungsgasmischung einfing. Gasströme von 25 bis 30 cm³/min. und Atmosphärendruck wurden in der Vorrichtung gehalten. Die Proben wurden bei einer Geschwindigkeit von 144°F/min (80°C/min) auf Betriebstemperaturen gebracht.

[0144] Nach dem Einwirken des Carbonisierungsgases auf die Materialien für den gewünschten Zeitraum wurde die Vorrichtung mit einem Luftstrom gequencht, der auf die Außenseite des Rohrs aufgebracht wurde. War die Vorrichtung hinreichend kühl, wurde das Kohlenwasserstoff-Gas mit Stickstoff ausgespült und das Schnäppchen wurde zur Untersuchung und Analyse entnommen.

[0145] Vor dem Anlauf wurden die Testmaterialien auf eine Größe und Form geschnitten, die sich zur leichten Identifikation eignete. Nach jeder Vorbehandlung, wie Reinigen und Rösten wurden die Proben gewogen. Die meisten Proben waren leichter als 300 mg. Jeder Lauf erfolgte gewöhnlich mit 3 bis 5 Proben in einem Schnäppchen. Eine Probe aus 347-Edelstahl war in jedem Lauf als interner Standard zugegen.

[0146] Nach der Beendigung jedes Laufs wurden die Bedingungen des Schnäppchens und jedes Material sorgfältig vermerkt. Das Schnäppchen wurde gewöhnlich photographiert. Dann wurde jedes Material gewogen, um die Änderungen zu bestimmen, während sorgfältig darauf geachtet wurde, jegliche Koksalblagerungen bei dem zugehörigen Substratmaterial zu halten. Die Proben wurden dann zur Vorbereitung auf die petrographische und Rasterelektronenmikroskopie-Analyse in einem Epoxyharz fixiert, gemahlen und poliert, so dass man die Verkokung, Metal Dusting und Carbonisierungsreaktionen jedes Material bestimmen konnte.

[0147] Notwendigerweise war die Verweildauer des bei diesen Tests verwendeten Carbonisierungsgases viel größer als bei gewöhnlichem kommerziellen Betrieb. Man nimmt daher an, dass die Versuchsbedingungen härter als bei kommerziellen Bedingungen waren. Einige der Materialien, die diese Tests nicht bestanden, können jedoch kommerziell verlässlich sein. Der Test bietet jedoch trotzdem ein verlässliches Anzeichen der relativen Beständigkeiten der Materialien gegenüber Verkokung, Carbonisierung und Metal Dusting.

[0148] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle*

	<u>Gew.%</u>	<u>C-</u>	<u>Dusting</u>	<u>Zusammensetzung</u>
	<u>Zuwachs</u>			
<u>1200°F (649°C); 24 Std.</u>				
C-Stahl	86		stark	
2½ Cr	61		stark	
304	wenig		kein	18 Cr 10 Ni
347	wenig		kein	18 Cr 10 Ni
<u>1150°F (621°C); 24 Std.</u>				
C-Stahl	63		stark	
2½ Cr	80		stark	
304	1		kein	
347	1		kein	
<u>1100°F (593°C); 24 Std.</u>				
C-Stahl	Spur		Spur, lokal	
2½ Cr	0		kein	
304	0		kein	
347	0		kein	
<u>1100°F (593°C); 90 Std.</u>				
C-Stahl	52		stark	
2½ Cr	62		stark	
304	5		kein	
347	1		kein	

* 15% C₇H₈ + 50% C₃H₈ + H₂ (bez. auf das Gewicht)

[0149] Die vorstehenden Ergebnisse sind natürlich qualitativ und hängen von der Oberflächenmorphologie ab, d. h. von der mikroskopischen Rauheit der Metalle. Die Zunahme an Kohlegewicht ist ein Anzeichen für autokatalytische Oberflächenverkokung.

BEISPIEL 3

[0150] Die gleichen Verfahren wie vorstehend verwendet wurden wiederum verwendet, um ein großes Sortiment an Materialien **16** Std. bei einer Temperatur von 1200°F (649°C) zu untersuchen. Die Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt. Jede Gruppe repräsentiert einen Parallel-Vergleich in einem einzelnen Schiffchen unter ähnlichen Bedingungen.

Tabelle (1)

	<u>Gew.%</u>	<u>C- Zuwachs</u>	<u>Dusting</u>	<u>Zusammensetzung</u>
Gruppe I				
Inconel 600	57		stark	15 Cr 75 Ni
347 oxid. (2)	21		mäßig	
347 frisch	4		kein	18 Cr. 10 Ni
Gruppe II				
Inconel 600	40		stark	15 Cr 75 Ni
310	8		schwach	25 Cr 20 Ni
Incoloy 800	5		mäßig	21 Cr 32 Ni
347	1		Spur	
Gruppe III				
Incoloy 825	<1		mäßig	
Haynes 230	2		schwach	22 Cr 64 Ni
Alonis. 347	3		Spur	
347	<1		Spur	
Gruppe IV				
Ni (rein)	656		stark	100 Ni
Cu (rein)	0		kein	100 Cu
Sn (geschmolzen)	0		Klein	100 Sn
Weißblechdose	0		kein	Sn + C-Stahl
(1) 15% C ₂ H ₂ + 50% C ₃ H ₈ + H ₂ (bez. auf das Gewicht)				
(2) 2 Std. bei 1000°C in Luft geröstet, so dass eine dünne Oxidkruste erhalten wurde.				

BEISPIEL 4

- [0151] Es wurden zusätzliche Materialien wiederum mit den in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren untersucht (wenn nicht anders angegeben).
- [0152] Proben von 466-Edelstahl und 347-Edelstahl wurden in einem Probenschiffchen untergebracht und gleichzeitig in der Carbonisierungsvorrichtung bei 1100°F (593°C) für insgesamt 2 Wochen untersucht. Der 446-Edelstahl hatte eine dünne Koksbeschichtung, jedoch wurde keine andere Veränderung festgestellt. Der 347 Edelstahl dagegen hatte massive lokale Koksablagerungen und Vertiefungen mit mehr als 4 Mil (0,102 mm) Tiefe aus denen Koks und Metal Dust ausbrach.
- [0153] Die Proben wurden auf einem Kohlestahlsieb untersucht, das mit Zinn, Silber, Kupfer und Chrom galvanisch überzogen war. Die Proben hatten Beschichtungen von 0,5 Mil (0,0127 mm). Nach 16-Std. Carbonisierungs-Untersuchungen bei 1200°F (649°C) bildete sich kein Koks auf den galvanisch mit Zinn und Chrom überzogenen Sieben. Koks bildete sich auf den galvanisch mit Silber und mit Kupfer überzogenen Sieben, jedoch nur dort, wo die Überzüge abgeblättert waren. Nicht überzogene Kohlestahlsiebe, die gleichzeitig mit den

überzogenen Sieben mitgeführt wurden, wiesen eine starke Verkokungs-Carbonisierung und Metal Dusting auf.

[0154] Die Proben wurden auf einem 304-Edelstahlsieb untersucht; wobei die Proben jeweils mit einem Metall aus Zinn, Silber, Kupfer und Chrom galvanisch überzogen waren. Die Proben hatten Beschichtungen mit etwa 0,5 Mil (0,0127 mm) Dicke. Nach 16 Std. Carbonisierungs-Untersuchungen bei 1200°F (649°C) bildete sich kein Koks auf irgend einem der überzogenen Siebe, außer lokal auf dem kupferüberzogenen Sieb, wo der Überzug Blasen bildete und abblätterte. Dünne Koks-Beschichtungen wurden auf nicht überzogenen Proben aus 304-Edelstahl beobachtet, die gleichzeitig mit den überzogenen Sieben getestet wurden.

[0155] Es wurden Proben eines 304-Edelstahlsiebs untersucht; die Proben waren jeweils mit einem Metall aus Zinn und Chrom galvanisch überzogen. Diese Proben wurden zusammen mit einer Probe aus 446-Edelstahl in einem Carbonisierungstest bei 1100°F untersucht. Die Proben wurden 5 Wochen freigelegt. Die Proben wurde jede Woche auf Raumtemperatur gekühlt und untersucht und photographisch dokumentiert. Sie wurden dann wieder auf 1100°F (593°C) erhitzt. Das mit Zinn überzogene Sieb war frei von Koks; das mit Chrom überzogene Sieb war ebenfalls frei von Koks, außer lokal, wo der Chromüberzug abgeblättert war; und das Stück aus 446-Edelstahl war gleichmäßig mit Koks überzogen.

[0156] Proben aus nicht beschichtetem Inconel 600 (75% Ni) und mit Zinn (galvanisch) überzogenem Inconel 600 (75% Ni) wurden 16 Std. bei 1200°F (649°C) untersucht. Die mit Zinn überzogene Probe zeigte Verkokung und Dusting, jedoch nicht so stark wie die nicht: beschichtete Probe.

BEISPIEL 5

[0157] Die nachstehenden Experimente wurden zur Untersuchung der exothermen Demethanisierungsreaktionen durchgeführt, die während der Bildung und der Verbrennung der Koksklumpen während der Reformierung unter Schwefelmangel-Bedingungen auftreten. Zudem wurde Zinn als Additiv zur Reduktion der Methanbildung untersucht.

[0158] Bei schwefelarmen Reformier-Reaktorsystemen wurden Koksalagerungen gefunden, die geschmolzene Eisenteilchen enthielten. Diese Bildung von geschmolzenem Eisen beim Reformieren bei Temperaturen zwischen 900 und 1200°F (482 bis 659°C) beruht wahrscheinlich auf sehr exothermen Reaktionen, die beim Reformieren auftreten. Man nimmt an, dass der einzige Weg zur Erzeugung dieser Temperaturen über die Bildung von Methan erfolgt, was sehr exotherm ist. Die hohen Temperaturen sind besonders überraschend, da das Reforming gewöhnlich endotherm ist, und das Reaktorsystem tatsächlich kühlt. Die hohen Temperaturen können im Inneren der gut isolierten Koksklumpen erzeugt werden durch Diffusion von Wasserstoff in die inneren katalytischen Eisenstaubstellen, wo sie die Methanbildung aus Koks und Wasserstoff katalysieren.

[0159] Bei diesem Experiment wurde Stahlwolle zur Untersuchung der Methanbildung in einer Mikropilotanlage verwendet. Ein $\frac{1}{4}$ Zoll (6,35 mm) Edelstahlrohr wurde mit 0,14 g Stahlwolle gepackt und in einer Brennkammer bei 1175°F (635°C) untergebracht. Hexan und Wasserstoff wurden über das Eisen geleitet, und der Ausgangstrom wurde auf Beschickung und Produkte analysiert. Die Stahlwolle wurde in Wasserstoff 20 Std. vor der Einbringung des Hexans vorbehandelt. Das Hexan wurde mit einer Geschwindigkeit von 25 $\mu\text{l}/\text{min}$ bei einer Wasserstoffgeschwindigkeit von etwa 25 cm^3/min in den Reaktor eingebracht.

[0160] Zu Beginn war die Methanbildung gering, stieg jedoch im weiteren Verlauf immer weiter an. Sie erreichte schließlich 4,5%. Dann wurde 0,1 cm^3 Tetrabutylzinn, gelöst in 2 cm^3 Hexan, in den gereinigten Beschickungsstrom vor dem Eisen eingespritzt. Die Methanbildung sank auf etwa 1% und blieb die nächsten 3 Std. weiter auf 1%. Die Daten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

TABELLE

<u>STD.</u>	<u>CH₄</u>	<u>ETHAN</u>	<u>PROPAN</u>	<u>HEXAN</u>
19,2	0,0	0,5	0,3	98,6
20,7	1,06	2,08	1,74	93,4
21,2	2,62	4,55	3,92	85,3
21,5	3,43	4,23	3,83	84,6
21,9	4,45	4,50	4,32	82,0
22	Zugabe von Tetrabutylzinn			
22,6	1,16	3,81	4,12	86,2
23,0	1,16	3,96	4,24	85,9
23,3	1,0	4,56	3,77	87,5
24,3	0,97	3,60	3,76	87,6
25,3	1,0	4,47	3,57	88,0

[0161] Aus den vorstehenden Ergebnissen lässt sich ersehen, dass die Zugabe von Zinn zur Stahlwolle die Beschleunigung der Methanbildung stoppt und im Produkt auf akzeptable Mengen senkt.

BEISPIEL 6

[0162] Zusätzliche Tests wurden mit Tetrabutylzinnvorbeschichteter Stahlwolle durchgeführt. Es wurden insbesondere wie in Beispiel 5 drei Injektionen von 0,1 cm³ Tetrabutylzinn, gelöst in 2 cm³ Hexan, in ein ¼ Zoll (6,35 mm) Edelstahlrohr mit 0,15 g Stahlwolle gespritzt. Die Lösung wurde in einem Wasserstoffstrom von 900°F (482°C) über die Stahlwolle getragen.

[0163] Die Kohlenwasserstoff-Beschickung wurde dann bei 1175°F (607°C) bei einer Kohlenwasserstoff-Geschwindigkeit von 25 µl/min mit einer Wasserstoffgeschwindigkeit von etwa 25 cm³/min. Das Ausgangsgas wurde auf Methan analysiert und blieb 24 Std. unter 1%. Der Reaktor wurde dann abgeschaltet, und dann aufgeteilt und untersucht. Es hatte sehr wenig Carbonisierung auf der Stahlwolle stattgefunden.

[0164] Es wurde dagegen ein Lauf ohne Tetrabutylzinn-Vorbehandlung mitgeführt. Der Lauf wurde 1 Tag unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben durchgeführt. Nach 24 Std. konnte weder Wasserstoff noch Beschickung im Rohrausgang nachgewiesen werden. Der Einlassdruck stieg auf 300 Pfd (136 kg) von den ursprünglichen 50 Pfd. (22,7 kg). Nach Auftrennen und Untersuchen des Reaktorrohrs stellte sich heraus, dass der Koks das Rohr vollständig verstopfte.

[0165] Organozinn-Verbindungen können somit die Carbonisierung von Stahlwolle unter Reformierbedingungen verhindern.

BEISPIEL 7

[0166] Ein weiterer Lauf ähnlich wie Beispiel wurde durchgeführt, um die Auswirkung der Carbonisierungsbedingungen auf zinndampfbeschichtete Edelstahldrähte in einem goldüberzogenen Reaktorrohr zu untersuchen. Der einzige andere Unterschied zum Kontrolllauf war eine höhere Wasserstoffgeschwindigkeit von 100 ml/min.

[0167] Der Lauf erfolgte weitere 8 Std. ohne Verstopfung oder übermäßige Methanbildung. Als das Rohr aufgetrennt und analysiert wurde, wurden keine Stopfen oder Kohlebänder beobachtet. Auf einem Draht erschien lediglich ein schwarzer Kohlestreifen. Dies beruhte möglicherweise auf einer unsauberen Beschichtung.

[0168] Dieses Experiment zeigt, dass Zinn den Edelstahl vor Carbonisierung ähnlich wie Schwefel schützen kann. Anders als Schwefel muss es jedoch nicht kontinuierlich in die Beschickung eingespritzt werden. Schwefel muss kontinuierlich in die Beschickung gespritzt werden, damit der Partialdruck von Schwefelwasserstoff im System so hoch gehalten wird, dass eine Sulfid-Oberfläche auf dem Stahl erhalten wird. Jede Entfernung von Schwefel aus der Beschickung führt zum Einsetzen der Carbonisierung nach dem Abstripfen von Schwefel aus dem Reaktorsystem. Dies erfolgt gewöhnlich innerhalb von 10 Std. nach dem Einstellen von Schwefel.

[0169] Die Erfindung ist zwar vorstehend in Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen beschrieben, jedoch

ist es selbstverständlich, dass sich Abwandlungen und Modifikationen vornehmen lassen, die dem Fachmann geläufig sind. Es können bspw. Stahlabschnitte im Reaktorsystem mit Niob, Zirkon, Silica-Keramiken, Wolfram, oder Chrom (Chromierung) beschichtet werden, jedoch sind diese Verfahren außerordentlich schwierig in der Ausübung oder Verwendung, oder sündhaft teuer. Die Verwendung von Wärmetauschern zum Erwärmen der Kohlenwasserstoffe auf Reaktionstemperaturen kann minimiert werden. Die Wärme lässt sich bspw. durch überhitzten Wasserstoff bereitstellen. Oder die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe auf die Heizoberflächen kann reduziert werden, indem größere Rohrdurchmesser und höhere Rohrgeschwindigkeiten zum Einsatz kommen. Es gibt daher im Wesentlichen viele Abwandlungen und Modifikationen der vorstehend bevorzugten Ausführungsformen, die dem Fachmann leicht zugänglich sind, und die innerhalb des durch die nachstehenden Ansprüche definierten Rahmens der Erfindung liegen sollen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Carbonisierungsfestigkeit mindestens eines Abschnitts einer Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bei einem Freiliegen gegenüber Kohlenstoffen von höherer Temperatur, umfassend das Aufbringen eines reduzierbaren Anstrichs auf einen Stahlabschnitt der Vorrichtung und Erwärmen des Anstrichs unter reduzierenden Bedingungen, so dass eine Schutzschicht entsteht, welche die Carbonisierungsfestigkeit gibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Anstrich ein zinnhaltiger Anstrich ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anstrich ein zersetzbare zinnhaltiger Anstrich ist, der zu reaktivem Zinn reduziert wird, welches ein Eisenstanid mit dem Stahl bildet, auf dem es unter reduzierten Bedingungen aufgebracht ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei der zinnhaltige Anstrich umfasst (i) eine von Wasserstoff zersetzbare Zinnverbindung; (ii) ein Lösungsmittelsystem; (iii) ein fein verteiltes Zinnmetall; und (iv) ein Zinnoxid.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das fein verteilte Zinnmetall eine Teilchengröße von etwa 1 bis 5 Mikrometer besitzt.
6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei der Anstrich ein oder mehrere zinnhaltige Verbindungen enthält und ein oder mehrere Eisenverbindungen, wobei das Gewichtsverhältnis von Fe zu Sn bis 1 : 3 ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Eisenverbindung Fe_2O_3 ist.
8. Verfahren nach irgendeinem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Anstrich auf einem Ofenteil der Vorrichtung aufgebracht wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Anstrich auf einem Heizrohr aufgebracht ist.
10. Verfahren nach irgendeinem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Vorrichtung eine Reaktoranlage zum katalytischen Reformieren und zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Aromaten ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anstrich Metalloxid enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anstrich eine von Wasserstoff zersetzbare Verbindung enthält.
13. Verfahren nach irgendeinem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei der aufgebrachte Anstrich in Gegenwart von Wasserstoff erhitzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der aufgebrachte Anstrich mit einem heißen Wasserstoffstrom zusammengebracht wird.
15. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Schutzschicht Metallstannide enthält.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1A

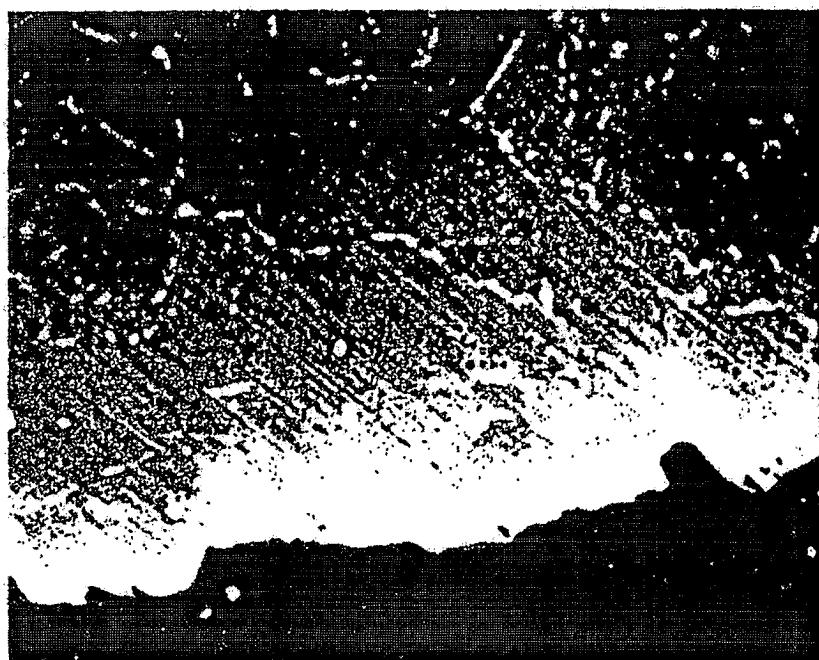


Fig. 1B

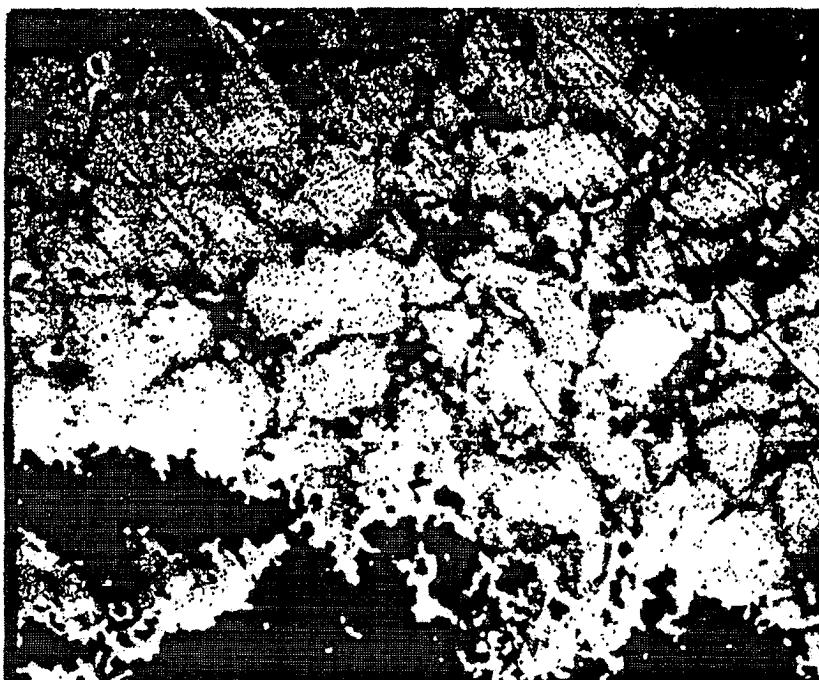


Fig. 2

