



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 267 917**

(51) Int. Cl.:

C10G 35/095 (2006.01)

B01J 19/02 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 29/62 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02022375 .6**

(86) Fecha de presentación : **19.11.1997**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1298186**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

(54) Título: **Método para retirar metal reactivo de un sistema reactor revestido con metal.**

(30) Prioridad: **10.01.1997 US 781434**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

(73) Titular/es:
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY L.P.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US

(72) Inventor/es: **Holtermann, Dennis L.;**
Chen, Hong Chiu;
Wolpert, Richard M.;
Wilson, Charles R. y
Hagewiesche, Daniel

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para retirar metal reactivo de un sistema reactor revestido con metal.

5 **Campo de la invención**

La invención es un método para retirar un metal reactivo de al menos una porción de un sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal, de modo que el metal reactivo no desactive el catalizador de conversión de hidrocarburos. El método es aplicable a procedimientos de reformado catalítico que usan catalizadores halogenurados.

Antecedentes y referencias relevantes

Los catalizadores de platino-zeolita L para reformado con bajo contenido de azufre se inventaron en los primeros 15 1980. Después de aproximadamente 10 años de esfuerzos intensivos, y mucha investigación, el reformado con bajo contenido en azufre se comercializó en los primeros 1990. El progreso hacia la comercialización requirió muchos descubrimientos. Dos descubrimientos clave fueron lo crítico de los niveles de azufre ultrabajos en la alimentación y el impacto de estos niveles de azufre ultrabajos sobre la metalurgia del reactor, es decir, el descubrimiento de la necesidad de evitar la coquificación, la carburización y el desprendimiento de polvo metálico. Un modo preferido de evitar la coquificación, la carburización y el desprendimiento de polvo metálico utiliza una capa protectora metálica, especialmente una que comprende estaño.

Mientras se estaba buscando la comercialización del reformado con un contenido de azufre ultrabajo, se estaba desarrollando una segunda generación de catalizadores de platino-zeolita L sensibles al azufre. Estos nuevos catalizadores están halogenurados. Permiten operaciones a una intensidad superior, toleran una amplia gama de alimentaciones de hidrocarburo, tienen alta actividad y duración prolongada.

Intentos recientes de utilizar esta segunda generación de catalizadores para el reformado con una cantidad de azufre ultrabaja dieron como resultado una reducción inesperada y no deseada en la actividad catalítica. Después de mucha investigación y experimentación, se descubrió que el catalizador había sido envenenado parcialmente por el metal de la capa protectora, específicamente por estaño, que se había usado para evitar la carburización y el desprendimiento de polvo metálico de las superficies del sistema reactor. De algún modo, algo de este estaño había migrado y se había depositado sobre el catalizador. En contraste, cuando se usan catalizadores de platino-zeolita L convencionales para el reformado con un contenido de azufre ultrabajo en un sistema reactor revestido con estaño, no se observaban ni migración de estaño ni desactivación del catalizador debido a la migración de estaño. La causa de estos problemas se ha localizado ahora en los bajos niveles de haluros de hidrógeno volátiles que, bajo ciertas condiciones, se desprenden de los propios catalizadores. Estos haluros interactúan con estaño reactivo y pueden desactivar el catalizador.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es reducir la desactivación del catalizador por metales derivados de un sistema reactor revestido con metal. Otro objetivo de la invención es reducir la contaminación del catalizador procedente de un sistema reactor recientemente revestido con metal que de otro modo daría como resultado la desactivación del catalizador. Este nuevo procedimiento también mejorará la reproducibilidad de las operaciones catalíticas, ya que la actividad y la vida del catalizador pueden predecirse mejor.

Se conoce el uso de revestimientos metálicos y capas protectoras metálicas, especialmente capas protectoras de estaño, en procedimientos de conversión de hidrocarburos. Estas capas proporcionan una resistencia mejorada a la coquificación, la carburización y el desprendimiento de polvo metálico, especialmente bajo condiciones de un contenido de azufre ultrabajo. Por ejemplo, Heyse y otros, en WO 92/1856, revisten con revestimientos metálicos, incluyendo estaño, sistemas reactores de acero que han de usarse para el reformado con platino-zeolita L. Los sistemas reactores revestidos con metal también se conocen para prevenir la carburización, la coquificación y el desprendimiento de polvo metálico en procedimientos de deshidrogenación y hidrodesalquilación bajo condiciones de bajo contenido de azufre; véase Heyse y otros, en US 2.406.014 y WO 94/15896. En la patente '014, el Ejemplo 3 muestra la interacción de un cupón estannurado con hidrocarburos, cloruro de metilo e hidrógeno a 1000 y 1200°F (538 y 649°C). El cupón era estable a concentraciones de cloruro de metilo de 1000 ppm a 1000°F (538°C), mostrando que el revestimiento de estaño es estable a halógenos a temperaturas de reformado.

También se conoce el uso de catalizadores tratados con compuestos que contienen halógeno para el reformado catalítico. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.091.351 de Murakawa y otros. Murakawa prepara un catalizador de Pt-zeolita L y a continuación lo trata con un compuesto que contiene halógeno. El catalizador resultante tiene una vida catalítica deseablemente alta y es útil para preparar hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos a partir de hidrocarburos alifáticos C₆-C₈ con alto rendimiento. Otras patentes que describen catalizadores de zeolita L halogenurados incluyen las Patentes de EE.UU. N° 4.681.865, 4.776.512 y 5.073.652 de Katsumo y otros; las Patentes de EE.UU. N° 5.196.631 y 5.260.238 de Murakawa y otros; y EP 498.182(A).

Ninguna de estas patentes o solicitudes de patente describe problemas asociados con los sistemas reactores revestidos con metales. Tampoco enseñan la idoneidad ni la necesidad de retirar metal del sistema reactor, especialmente no antes de la carga del catalizador o antes del procesamiento del hidrocarburo.

En efecto, la técnica muestra las ventajas de combinar uno de los metales de revestimiento preferidos -estaño- con un catalizador de reformado, especialmente con un catalizador de platino-zeolita L. US 5.279.988 de Mulaskey y otros muestra que las mejoras en la actividad y el grado de incrustaciones están asociadas con el tratamiento del exterior del catalizador de platino-zeolita L con partículas de estaño metálico que tienen un tamaño de partícula medio de entre 1 y 5 micras (polvo fino de estaño). Por ejemplo, la Tabla I de la patente de Mulaskey muestra un comportamiento mejorado del catalizador cuando se combina polvo fino de estaño metálico con un catalizador de platino-zeolita L que se ha tratado con fluoruro de acuerdo con el procedimiento de US 4.681.865.

A la luz de las enseñanzas previas, se ha encontrado sorprendentemente una disminución en la actividad del catalizador al reformar en un sistema reactor recientemente revestido con estaño usando un catalizador de platino-zeolita L halogenurado. (Véase el Ejemplo 5 más adelante).

Se sabe que los aceros revestidos con estaño son útiles para una variedad de propósitos. Por ejemplo, composiciones de revestimiento superficial, conocidas como capas para evitar la deposición o capas protectoras, se aplican temporalmente a porciones de una superficie de una herramienta de acero para cubrirlas durante la cementación. Por ejemplo, en US 5.110.854 de Ratliff, la capa para evitar la deposición es una resina alquídica basada en agua que contiene estaño y dióxido de titanio.

También se sabe que hacer reaccionar estaño con acero a temperaturas elevadas da como resultado aceros revestidos que tienen estannuros de hierro superficiales. Además del procesamiento de hidrocarburos, según se analiza previamente, los aceros revestidos se han usado en aplicaciones en las que se desean aceros con superficies duras y/o resistentes a la corrosión. Por ejemplo, Caubert, en US 3.890.686, describe preparar partes mecánicas que tienen revestimientos que consisten en 3 estannuros de hierro para incrementar la resistencia de estas partes al agarrotamiento y el desgaste superficial. En el Ejemplo 2, se prepara una pieza de acero revestido calentando el acero hasta 571°C (1060°F) en presencia de cloruro de estaño (SnCl_2) y nitrógeno hidrogenado durante 1,5 horas.

También se conoce el tratamiento de aceros revestidos con estaño para modificar adicionalmente sus propiedades. Por ejemplo, Galland y otros, en US 4.015.950, muestra que sumergir en caliente acero inoxidable en estaño fundido da como resultado dos capas de estannuro intermetálico, una capa de FeSn externa y una capa interna que comprende una mezcla de Fe(Cr,Ni,Sn) y FeSn₂. La capa interna tiene una dureza mayor. Muestran que la capa externa puede retirarse mediante rectificado, haciendo reaccionar con ácido nítrico al 35% que contiene una poliamina o por medios electroquímicos, dejando la capa interna más dura y más resistente a la corrosión.

Otro ejemplo en el que se modifica acero revestido con estaño es Carey II y otros, en US 5.397.652. Aquí, los aceros inoxidables revestidos con estaño se muestran como materiales para techar y forros para paredes, especialmente para usar en ambientes marinos o salinos. Carey II y otros muestran que sumergir en caliente acero inoxidable en estaño fundido da como resultado un revestimiento de estaño unido y una aleación intermetálica subyacente de cromo-hierro-estaño. Muestran el tratamiento del acero revestido con una solución oxidante (ácido nítrico acuoso) para obtener un acero inoxidable uniformemente coloreado. El ácido nítrico reacciona preferentemente con el revestimiento de estaño unido dejando la aleación intermetálica de color uniforme. Ninguna de estas patentes sobre aceros revestidos trata de procedimientos de conversión de hidrocarburos.

Nada de la técnica descrita previamente trata de los problemas asociados con metales reactivos derivados de revestimientos metálicos, tales como revestimientos de estaño, ni de los efectos de estos metales reactivos sobre los catalizadores, especialmente catalizadores de reformado de platino-zeolita L.

Se ha descubierto que existen problemas asociados con el uso de sistemas reactores revestidos con estaño -especialmente sistemas recientemente revestidos- en presencia de ciertos catalizadores, y se ha descubierto la causa y las soluciones de estos problemas. Así, un objetivo de la presente invención es reducir la contaminación del catalizador procedente de un sistema reactor revestido con estaño recientemente. Otro objetivo de la invención es asegurar que se evite la contaminación del catalizador, cuando se reemplaza un catalizador convencional por un catalizador halogenurado.

Sumario de la invención

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para retirar metal reactivo de al menos una porción de un sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal. El método comprende poner en contacto un revestimiento que contiene metal reactivo presente sobre al menos una porción del sistema de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal con un eliminador para producir un metal móvil; en donde dicho metal reactivo comprende un metal o un compuesto metálico capaz de reaccionar con dicho eliminador, y dicho eliminador comprende un compuesto que contiene halógeno que interactúa con dicho metal reactivo para producir dicho metal móvil, e inmovilizar el metal móvil poniéndolo en contacto con un adsorbente o absorbente sólido o líquido, y retirar el metal móvil inmovilizado del sistema reactor catalítico para hidrocarburos revestido con metal.

Dicha retirada puede realizarse antes de dicha inmovilización.

Dicha inmovilización puede comprender sorber dicho metal móvil con un sorbente sólido.

ES 2 267 917 T3

Dicha inmovilización puede comprender sorber dicho metal móvil con un sorbente líquido.

Dicha inmovilización y dicha retirada pueden realizarse ambas lavando dicho metal móvil del reactor de conversión de hidrocarburos revestido con metal.

Revestimientos metálicos preferidos son los preparados a partir de composiciones que contienen estaño, germanio, antimonio y aluminio. Más preferiblemente, el metal reactivo comprende un compuesto que contiene estaño incluyendo estaño elemental, compuestos de estaño o aleaciones de estaño. El metal reactivo puede comprender una superficie recientemente estannurada que comprende estaño reactivo.

El eliminador puede comprender un compuesto gaseoso que contiene halógeno; el compuesto gaseoso que contiene halógeno puede seleccionarse del grupo que consiste en haluros orgánicos, haluros inorgánicos, un material de soporte halogenurado, haluros de hidrógeno y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, la composición química que reacciona con dicho metal o compuesto metálico comprende un haluro de halógeno, especialmente HCl preparado *in situ*. Un catalizador de conversión puede cargarse a continuación a los reactores después de que se retire el metal o el compuesto metálico capaz de movilizarse, y comienzan las operaciones de conversión.

El contacto puede comprender poner en contacto una porción del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal con HCl que tiene una concentración de entre aproximadamente 0,1 y 1000 ppm. La concentración puede estar entre 1 y 500 ppm. La concentración puede estar entre 1 y 200 ppm.

El contacto puede comprender poner en contacto una porción del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal con HCl que tiene una concentración suficiente para evitar la retirada no deseable de una porción de una capa protectora del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal.

En una modalidad, la invención es un método para retirar estaño reactivo de al menos una porción de un sistema reactor que tiene superficies recientemente estannuradas. El método puede comprender las etapas de:

- a) aplicar un depósito electrolítico, una pintura, un chapeado u otro revestimiento de estaño a una porción de sustrato de base que contiene hierro de un sistema reactor;
- b) calentar el sustrato revestido a una temperatura mayor que 427°C (800°F), preferiblemente en presencia de hidrógeno, para producir un sistema reactor que tiene superficies recientemente estannuradas y que contiene estaño reactivo; antes de
- c) retirar al menos una porción del estaño reactivo del sistema reactor poniendo en contacto el estaño reactivo con un compuesto que contiene halógeno para producir estaño móvil; y
- d) sorber o hacer reaccionar el estaño móvil.

Preferiblemente, el estaño reactivo se retira poniendo en contacto la porción superficial con un compuesto gaseoso que contiene halógeno, tal como HCl. En general, el contacto se realiza a temperaturas y caudales suficientes para transportar una cantidad significativa del estaño retirable fuera del reactor y los tubos del horno y sobre un sorbente. De nuevo, se prefiere aquí que el método se efectúe antes de la carga del catalizador.

El método también puede usarse para reducir la contaminación del catalizador procedente de un metal que se usaba para revestir un sistema reactor. El método comprende poner en contacto un sistema reactor revestido con metal, antes de la carga del catalizador, con un compuesto que contiene halógeno que reacciona con dicho metal o compuesto metálico, para producir metal móvil; e inmovilizar y retirar al menos una porción del metal móvil del sistema reactor. El catalizador de conversión puede cargarse a continuación al sistema reactor y comienzan las operaciones de conversión convirtiéndose la alimentación en producto en el sistema reactor. Este método se aplica preferiblemente a un sistema reactor revestido recientemente.

El método de la invención también puede aplicarse a un procedimiento de reformado catalítico. El procedimiento comprende retirar estaño reactivo de un sistema reactor de reformado revestido con estaño poniendo en contacto un sistema reactor revestido con estaño con un compuesto que contiene halógeno para producir estaño móvil; movilizar y sorber el estaño móvil; cargar un catalizador de Pt-zeolita L halogenurado al sistema reactor; y reformar los hidrocarburos en compuestos aromáticos.

Entre otros factores, esta invención se basa ampliamente en la observación de que los catalizadores de Pt-zeolita L halogenurados se desactivan parcialmente durante la fase de puesta en marcha de un procedimiento catalítico de reformado, especialmente cuando la puesta en marcha se realiza en un reactor recientemente revestido con estaño. Esto está en contraste con lo que se observa con catalizadores de Pt-zeolita L convencionales (que no están halogenurados); aquí no se ha apreciado la desactivación del catalizador debido a un revestimiento de estaño.

La técnica no parece decir absolutamente nada acerca de la presencia de metal reactivo en sistemas reactores de conversión de hidrocarburos revestidos con metales. Por otra parte, la técnica no ha apreciado la necesidad o el deseo de retirar este metal reactivo antes de la carga del catalizador, especialmente antes de cargar catalizadores halogenurados.

Se ha encontrado que los sistemas reactores revestidos con estaño, especialmente aquellos con compuestos intermetálicos de estaño recientemente preparados, pueden perder estaño de las superficies revestidas con estaño cuando se ponen en contacto con gases que contienen halógeno, por ejemplo durante la puesta en marcha de un procedimiento de reformado que usa un catalizador de Pt-zeolita L halogenurado que desprende haluros de ácido, incluyendo HCl. Esta pérdida de metal da como resultado la deposición de estaño sobre el catalizador y una actividad catalítica reducida.

Sin embargo, se ha observado que después de varios ciclos de puesta en marcha, la actividad del catalizador se estabiliza sin una disminución adicional significativa. Así, se cree que un estaño reactivo está presente en los reactores revestidos recientemente. Cuando se pone en contacto con haluros de hidrógeno (por ejemplo, HCl y/o HF), este estaño inesperadamente se moviliza y desactiva el catalizador de platino. Basándose en estos descubrimientos, se han desarrollado procedimientos económicos simples que retiran rápidamente y eficazmente estaño reactivo de sistemas reactores revestidos con estaño, preferiblemente antes de la carga del catalizador. Cuando el catalizador se carga a continuación a los reactores y comienza el procesamiento de los hidrocarburos, el catalizador experimenta poca o ninguna desactivación a partir del revestimiento de estaño.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra el desprendimiento de HCl (a la derecha) desde un catalizador de reformado halogenurado como una función de la temperatura (a la izquierda). Se añadió hidrógeno a 260°C (500°F) en un tiempo = 79 horas.

La figura 2 muestra configuraciones experimentales para pruebas de rastreo descritas en los Ejemplos 5 y 6.

La figura 3 muestra la pérdida de peso de estaño total de un cupón estannurado como una función del número de ciclos de puesta en marcha, cada uno realizado en presencia de catalizador de Pt-zeolita L halogenurado reciente (círculos abiertos). La línea del fondo (círculos cerrados) es un control. Véase el Ejemplo 7.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto amplio, la presente invención es un procedimiento para retirar metal reactivo de al menos una porción de un sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal. Este procedimiento comprende poner en contacto un revestimiento que contiene metal reactivo presente sobre al menos una porción del sistema reactor revestido con metal con un eliminador para producir un metal móvil. El eliminador comprende un compuesto que contiene halógeno, más preferiblemente HCl. El eliminador interactúa con el metal reactivo para producir metal móvil, que se inmoviliza. Opcionalmente, el metal móvil puede movilizarse, por ejemplo hasta otra posición en el equipo de procesamiento, antes de inmovilizarse.

El método de la presente invención también puede usarse para reducir la contaminación del catalizador a partir de un metal que se usaba para revestir un sistema reactor. El método comprende poner en contacto un sistema reactor revestido con estaño antes de la carga del catalizador con un eliminador que comprende un compuesto gaseoso que contiene halógeno para producir metal móvil. El metal móvil se retira a continuación del sistema reactor. El método de la invención también puede usarse para reducir la contaminación de un catalizador de reformado de Pt-zeolita L por estaño procedente de un sistema reactor recientemente revestido con estaño, que tiene estannuros intermetálicos sobre las superficies que han de ponerse en contacto con los hidrocarburos.

Aunque los términos “comprende” o “que comprende” se usan a lo largo de esta memoria descriptiva, estos términos pretenden abarcar los términos tanto “que consiste esencialmente en” como “que consiste en” en diversos aspectos y modalidades preferidos de la presente invención.

Según se usa aquí, el término “sistema reactor” pretende incluir las secciones calientes de unidades de conversión catalítica de hidrocarburos. Estas unidades comprenden típicamente uno o más reactores de conversión y uno o más hornos que comprenden una pluralidad de tubos de horno para calentar la alimentación. El término “sistema reactor” también pretende incluir unidades que comprenden reactores de tubos de horno donde se produce la conversión en tubos de horno (es decir, dentro del horno). Las “secciones calientes” de estas unidades son las secciones en las que la alimentación está a o por encima de la temperatura de reacción o procesamiento y/o donde se producen las reacciones de conversión catalítica de hidrocarburos.

Según se usa aquí, el término “sistema reactor revestido con metal” pretende incluir sistemas reactores (véase previamente) que tienen un chapeado, un depósito electrolítico, una pintura u otro revestimiento que contiene metal aplicado a al menos una porción de las superficies que han de ponerse en contacto con hidrocarburos a o por encima de la temperatura de procesamiento, preferiblemente, al menos la mitad, más preferiblemente al menos tres cuartas partes, lo más preferiblemente la totalidad del área superficial, que ha de ponerse en contacto con los hidrocarburos a o por encima de la temperatura de procesamiento. El término “sistema reactor revestido con metal” también pretende incluir sistemas reactores que tienen capas protectoras, tales como capas intermetálicas que se preparan a partir de chapeados, depósitos electrolíticos, pinturas o revestimientos. Dependiendo del metal, un sistema reactor que tiene un revestimiento aplicado al mismo puede curarse mediante calentamiento, preferiblemente en un ambiente reductor, para producir capas intermetálicas. El sistema reactor revestido con metal comprende preferiblemente un material de construcción de base (tal como un acero al carbono, un acero al cromo o un acero inoxidable) que tiene una o más capas metálicas adherentes unidas al mismo. Ejemplos de capas metálicas incluyen cromo elemental, superficies

aluminizadas y compuestos intermetálicos de hierro-estaño tales como FeSn_2 . Los sistemas reactores revestidos recientemente, por ejemplo los que se han estannurado recientemente, son aquellos que no se han usado para procesamiento de hidrocarburos desde el revestimiento o desde el revestimiento y el curado.

Según se usa aquí, el término “revestimiento que contiene metal” o “revestimiento” pretende incluir chapeados, depósitos electrolíticos, pinturas y otros revestimientos que contienen metales elementales, óxidos metálicos, compuestos organometálicos, aleaciones metálicas estaño, mezclas de estos componentes y similares. El metal (o los metales) o los compuestos metálicos son preferiblemente un componente o componentes clave del revestimiento. Las pinturas fluidas que pueden pulverizarse o aplicarse con brocha son un tipo preferido de revestimiento.

Según se usa aquí, el término “compuesto que contiene halógeno” o “gas que contiene halógeno” incluye, pero no se limita a, halógeno elemental, haluros de ácido, haluros de alquilo, haluros aromáticos, otros haluros orgánicos incluyendo los que contienen oxígeno y nitrógeno, sales de haluro inorgánico y halocarburos o mezclas de los mismos. Opcionalmente puede estar presente agua.

Según se usa aquí, el término “metal reactivo”, tal como “estaño reactivo”, pretende incluir metales elementales o compuestos metálicos que están presentes sobre superficies del sistema reactor revestido con metal y que pueden movilizarse a las temperaturas de procesamiento o de los tubos del horno, por ejemplo en presencia de HCl gaseoso diluido, es decir, en presencia de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 ppm de HCl . Por ejemplo, se ha observado estaño reactivo cuando se usaba un catalizador halogenurado que puede desprender HCl para el reformado catalítico en un sistema reactor recientemente revestido con estaño que tiene capas de estannuro intermetálico recientemente preparadas. Cuando se usa en el contexto del reformado, el término “estaño reactivo” comprende uno cualquiera de: estaño elemental, compuestos de estaño, compuesto intermetálicos de estaño y aleaciones de estaño que migrarán a temperaturas entre $316\text{--}677^\circ\text{C}$ ($600\text{--}1250^\circ\text{F}$) cuando se ponen en contacto con un eliminador, y que de ese modo darían como resultado la desactivación del catalizador durante operaciones de reformado o durante el calentamiento de los tubos del horno del reformador. En otros contextos, la presencia de metal reactivo dependerá del metal particular, eliminador, así como del procedimiento de conversión de hidrocarburos y sus condiciones de trabajo. Las pruebas de rastreo, que se describen en los ejemplos, pueden modificarse para el metal y el procedimiento particulares de interés para determinar si estará presente metal reactivo durante el procesamiento y de ese modo causará problemas.

El término “metal móvil” o “estaño móvil” también se usa aquí. Se refiere al metal (por ejemplo estaño reactivo después de la reacción con el eliminador. Generalmente, es el metal móvil el que se fija.

Aunque analizadas aquí posteriormente en términos de proporcionar capas intermetálicas de estaño o revestimientos de estaño, se cree que las capas intermetálicas de germanio, arsénico y antimonio, especialmente las capas recientemente preparadas, también comprenden metal reactivo, y que los presentes descubrimientos también son aplicables a estos metales. El presente análisis de un revestimiento de estaño o capas intermetálicas de estaño pretende meramente ejemplificar una modalidad preferida y no pretende limitar la invención a revestimientos de estaño o capas intermetálicas de estaño.

Eliminadores y Fuentes de Halógeno

El “eliminador” de esta invención comprende un compuesto que contiene halógeno que interactuará con el metal reactivo y facilita su retirada del sistema reactor. Poner en contacto el eliminador con el metal reactivo le convierte en una forma que es móvil y por lo tanto puede retirarse del sistema reactor, por ejemplo mediante un gas fluyente caliente. Como será apreciado por un experto en la técnica, la eficacia de un eliminador dependerá del tiempo de contacto y la temperatura, la concentración del eliminador, el metal reactivo particular y su forma química y física.

Los eliminadores de la invención son compuestos que contienen halógeno o se preparan a partir de estos compuestos. Eliminadores útiles comprenden haluros orgánicos, incluyendo halocarburos, y haluros inorgánicos, incluyendo haluros metálicos y haluros de hidrógeno. Algunos ejemplos de compuestos que contienen halógeno que son útiles en esta invención incluye HCl , Cl_2 , MeCl , cloruro de bencilo, cloruro de benzoílo y NH_4Cl ; HBr , Br_2 , MeBr , bromuro de bencilo; NH_4I , HF , F_2 y MeF ; HI , I_2 , MeI , yodobenceno y NH_4I , CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ y CF_4 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CHFCl_2 , CHF_2Cl , CHF_3 , $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ y $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$. Otros compuestos orgánicos que contienen halógeno útiles incluyen los que contienen heteroátomos tales como oxígeno y nitrógeno, por ejemplo cloropiridina, bromuro de acetóilo y sales de amina de haluros de ácido, por ejemplo hidrocloreuro de piridina. Otros eliminadores útiles incluyen haluros metálicos tales como SnCl_4 , GeCl_4 , SnHCl_3 ; haluros de metales de transición tales como cloruro de hierro, cloruro de cromo, cloruro de cobre, cloruro de níquel, etc., especialmente en su estado de oxidación más alto; y materiales de soporte halogenurados u otros sólidos que pueden producir HCl al calentar.

Compuestos que contienen halógeno preferidos son aquellos que pueden producir fácilmente HCl *in situ*; por ejemplo mediante reacción con hidrógeno y un catalizador de Pt. Estos incluyen C_2Cl_4 , MeCl y CCl_4 . El eliminador más preferido comprende un haluro de hidrógeno, más preferiblemente HCl . Se cree que otros ácidos volátiles también podrían ser eliminadores eficaces, especialmente cuando el (compuesto de) metal móvil resultante es volátil a las temperaturas de procesamiento. El HCl puede proporcionarse como un gas; sin embargo, se prefiere generar el HCl *in situ*. Esto puede efectuarse fácilmente haciendo reaccionar un compuesto que contiene halógeno, tal como percloroetileno, con hidrógeno sobre un catalizador de níquel o platino, tal como níquel Raney o un catalizador de reformado de Pt sobre alúmina convencional, a temperaturas elevadas, por ejemplo a aproximadamente 482°C (900°F).

Los compuestos que contienen halógeno están presentes preferiblemente en concentración diluida. Se prefieren concentraciones entre aproximadamente 0,1 y 1000 ppm, más preferiblemente entre 1 y 500 ppm, lo más preferiblemente entre 10 y 200 ppm. El diluyente comprende preferiblemente hidrógeno, especialmente cuando se prepara HCl *in situ*. Preferiblemente, el hidrógeno se combina con un gas inerte, tal como nitrógeno. Para catalizadores que están envenenados irreversiblemente por azufre, tales como un catalizador de Pt-zeolita L no ácido, es importante usar un gas que contiene halógeno que está sustancialmente libre de azufre, preferiblemente uno que tenga menos de 10 ppb de azufre. Cuando las concentraciones de HCl son demasiado altas, o las temperatura son demasiado calientes, puede producirse una retirada indeseable de la capa protectora, dejando el sustrato subyacente (por ejemplo, acero) susceptible al ataque.

Un gas libre de azufre preferido comprende nitrógeno, y el procedimiento incluye preferiblemente una etapa en la que se usa una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno (por ejemplo, hidrógeno al 10% en nitrógeno) durante la etapa de retirada del estaño. Por ejemplo, una corriente de nitrógeno y/o hidrógeno puede aderezarse con pequeñas cantidades de eliminador.

Aunque sin querer limitarse por una teoría, se cree que, especialmente en un sistema reactor revestido recientemente que comprende compuestos intermetálicos superficiales, habrá algo de metal que no haya reaccionado con el material de construcción de base. Se cree que este metal de revestimiento sin reaccionar, al menos en parte, es el metal reactivo que se retira en el procedimiento de esta invención. Por ejemplo, cuando se producen estannuros de hierro y níquel mediante curado/reducción de pinturas de estaño sobre acero, se observa un polvo fino que contiene estaño sobre la superficie estannurada. Cuando se examina mediante análisis petrográfico, la superficie metálica contiene diminutas bolas de estaño microscópicas que se cree que son estaño sin reaccionar. Algunas de estas bolas parecen estar asentadas sobre la superficie intermetálica mientras que otras están conectadas a la superficie a través de lo que parecen ser raíces de estannuro. Es este estaño sin reaccionar lo que se cree que se retira mediante el procedimiento de esta invención.

La cantidad de estaño sin reaccionar y polvo fino de estaño que está presente depende de una variedad de factores. Estos incluyen el grosor del revestimiento, las condiciones de curado que se usaron para preparar los estannuros y el tipo de acero u otra metalurgia de base a la que se aplicaba el revestimiento de estaño. El procedimiento de esta invención retira una porción sustancial de este estaño en polvo fino y sin reaccionar de las superficies del sistema reactor.

Alternativamente, se prevé que el eliminador transformará el metal reactivo en una forma inactiva. Por ejemplo, el eliminador podría convertir el metal reactivo en una forma inmóvil, que lo fija eficazmente.

Inmovilización y Agentes Inmovilizadores

Inmovilizar el metal móvil asegura que no desactive el catalizador de conversión de hidrocarburos. El término “inmovilización” según se usa aquí, significa inmovilizar a propósito el metal o el compuesto metálico producido a partir del metal reactivo mediante el eliminador para reducir o prevenir la contaminación del catalizador. Inmovilización también se refiere a sorber, hacer reaccionar o inmovilizar de otra manera el eliminador. Esta inmovilización puede realizarse usando etapas o procedimientos de tratamiento químicos o físicos. El metal inmovilizado puede concentrarse o recuperarse antes de retirarse del sistema reactor. Por ejemplo, el metal móvil puede inmovilizarse poniéndolo en contacto con un adsorbente, haciéndolo reaccionar con un compuesto que inmovilizará el metal, o mediante disolución, por ejemplo lavando las superficies del sistema reactor con un disolvente y retirando el metal móvil disuelto. Los sorbentes sólidos son agentes inmovilizadores preferidos.

En una modalidad especialmente preferida, se usa un gas que comprende HCl como el eliminador. A continuación, el HCl efluente, el gas residual que contiene halógeno (si está presente) y el metal móvil (por ejemplo, en forma de SnCl_2) se inmovilizan todos mediante sorción. El sorbente es un material sólido o líquido (un adsorbente o absorbente) que atraparé el metal móvil. Los sorbentes sólidos se prefieren generalmente ya que son fáciles de usar y subsiguientemente fáciles de retirar del sistema. La elección del sorbente o la trampa para metales depende de la forma particular del metal móvil y su reactividad. Sorbentes líquidos adecuados incluyen agua, metales líquidos tales como estaño metálico, sosa cáustica y otras soluciones depuradoras básicas.

Los sorbentes sólidos adecuados inmovilizan eficazmente el metal móvil mediante adsorción o mediante reacción. El sorbente tiene preferiblemente una superficie específica alta ($>10 \text{ m}^2/\text{g}$), interactúa fuertemente con el metal móvil (tiene una alto coeficiente de adsorción) o reacciona con el metal móvil para inmovilizar el metal. El sorbente retiene preferiblemente su integridad física después de inmovilizar el metal móvil (por ejemplo, tiene una resistencia a la compresión, una resistencia a la atrición, etc. aceptables). Sorbentes adecuados incluyen virutas metálicas, tales como virutas de hierro que reaccionarán con cloruro de estaño móvil. Sorbentes preferidos incluyen alúminas, arcillas, sílices, sílice-alúminas, carbono activado y zeolitas. Un sorbente preferido es alúmina básica, tal como potasio sobre alúmina, especialmente calcio sobre alúmina.

La posición del sorbente no es crítica. Por ejemplo, puede situarse en uno o más de los reactores, o preferiblemente en o aguas abajo del último reactor, o en un reactor “knockout” especial. Si el procedimiento de retirada de metal se realiza antes de la carga del catalizador, se prefiere poner un sorbente sólido en el fondo del último reactor, o justo antes de los cambiadores de calor. De este modo, todas las superficies que están en contacto con el eliminador están situadas

antes del sorbente. Si el procedimiento de retirada se realiza con catalizador presente, se prefiere poner sorbente sólido en la parte superior de cada techo del reactor. En este caso, se prevé que el eliminador se inyecte cerca de cada entrada del horno y el metal móvil se sorba antes de alcanzar los lechos de catalizador. Aquí, una mayor proporción de la superficie revestida se pondría en contacto con el catalizador y se fijaría la mayoría del metal reactivo.

El metal móvil puede inmovilizarse simultáneamente a medida que se hace reaccionar con el eliminador o en una o más etapas separadas. Por ejemplo, puede formarse estaño, tal como cloruro de estaño, móvil a temperaturas a las que el cloruro de estaño es volátil, y el cloruro de estaño se pone a continuación inmediatamente en contacto con un sorbente sólido. Alternativamente, después de poner en contacto el estaño reactivo con HCl a aproximadamente 316°C (600°F), el sistema reactor puede enfriarse (por ejemplo, hasta temperatura ambiente) y a continuación el haluro metálico (por ejemplo, cloruro de estaño) producido puede movilizarse y a continuación inmovilizarse mediante extracción por lavado del sistema reactor con agua u otro disolvente adecuado. En otro procedimiento en dos etapas, puede producirse cloruro de estaño sobre las superficies del sistema reactor a una primera temperatura inferior y a continuación retirarse del sistema reactor a una segunda temperatura superior a la que el cloruro de estaño es volátil. El cloruro de estaño volátil se inmoviliza a continuación aguas abajo o a la salida del sistema reactor.

La cantidad de agente inmovilizador no es crítica, con tal de que haya una cantidad suficiente para inmovilizar el metal móvil, por ejemplo una cantidad suficiente de sorbente para sorber la cantidad deseada de metal móvil. Generalmente, también es ventajoso sorber cualquier eliminador, tal como HCl, presente en el efluente del reactor.

Modos de Retirar Metal Reactivo

Hay una variedad de modos para retirar metal reactivo de un sistema reactor revestido con metal. El método usado y su eficacia dependen del metal de revestimiento y de la configuración y las operaciones planeadas del sistema reactor. Por ejemplo, si el metal reactivo está en los tubos del horno, estos tubos pueden conectarse temporalmente en un circuito, y la solución o composición gaseosa calentada que contiene eliminador puede hacerse circular a través del circuito. Se prevé aquí que la solución de eliminador pueda también servir como el agente inmovilizador. Después de un tiempo de contacto suficiente, se drenaría o se retiraría de otro modo. Alternativamente, si el metal móvil se forma como un gas, puede inmovilizarse, por ejemplo, mediante sorción, durante la circulación del gas.

Si el metal reactivo está situado dentro de un reactor, entonces se prefiere retirar este metal reactivo poniendo en contacto las superficies revestidas con metal con un eliminador, preferiblemente un gas que contiene halógeno en condiciones de conversión de hidrocarburos. Por ejemplo, un material de soporte halogenurado, tal como una base de catalizador halogenurada (es decir, una libre de metal catalítico) puede ponerse en el primer reactor, opcionalmente junto con un catalizador que convierte compuestos que contienen halógeno e hidrógeno en HCl. La base de catalizador halogenurado puede prepararse, por ejemplo, impregnando NH_4Cl sobre alúmina. Después de los procedimientos de puesta en marcha del catalizador típicos, se desprenderán gradualmente haluros de hidrógeno de la base de catalizador halogenurado a medida que la temperatura se incrementa. Este sistema construye condiciones que se presentarán cuando está presente el catalizador. Aquí, el sistema reactor revestido se trata de una manera similar a la que se producirá cuando está presente catalizador.

Se prefiere que antes de poner en contacto el sistema reactor con el eliminador, el sistema reactor revestido se inspeccione visualmente, y, cuando es práctico, cualquier metal en exceso observado se retire manualmente. Debe tenerse cuidado a fin de que esta retirada física no dé como resultado que porciones del sistema reactor se desprotejan durante el procesamiento de hidrocarburos.

La etapa de retirada de metal se realiza preferiblemente en ausencia de los catalizadores e hidrocarburos de procesamiento. El acero revestido con metal se pone en contacto, preferiblemente después de curar, con un eliminador tal como HCl, preferiblemente a temperaturas y presiones similares a las que se pondrá en práctica el procedimiento de conversión de hidrocarburos. La etapa de retirada de metal puede retirar una porción del revestimiento metálico. Sin embargo, el revestimiento restante es significativamente menos susceptible a una pérdida de metal adicional, por ejemplo en ciclos de puesta en marcha subsiguientes. Por supuesto, es importante que permanezca una capa de revestimiento suficientemente gruesa que todavía sea eficaz para su propósito pretendido, por ejemplo, para prevenir la carburización, la coquificación y el desprendimiento de polvo metálico.

El procedimiento de retirada de metal se continúa hasta que la mayoría del metal reactivo se retira. Preferiblemente, la retirada se continúa hasta que la velocidad de retirada de metal ha disminuido sustancialmente. Para un sistema reactor revestido recientemente, se prefiere que la pérdida de peso de metal se mida cada 10 horas. El procedimiento de retirada se continúa hasta que la velocidad de pérdida de peso de metal es aproximadamente 20% de la velocidad original de pérdida de peso de metal.

Existen numerosos modos de determinar cuándo detener la adición de eliminador al sistema reactor. Pueden usarse cupones retirables revestidos con metal para determinar cuándo interrumpir la adición de eliminador. Por ejemplo, pueden proporcionarse pequeñas corrientes de derivación cerca del horno y/o el reactor. Una sección de la corriente de derivación puede usarse para alojar los cupones revestidos. Esta sección debe poder aislarse de la otra parte de la corriente de derivación mediante válvulas. Durante el procedimiento de retirada de metal, estas válvulas pueden cerrarse periódicamente y los cupones pueden retirarse para la inspección o para determinar la pérdida de peso de metal de los cupones. Las curvas de pérdida de peso de metal reales para estos cupones pueden compararse con la

ES 2 267 917 T3

curva mostrada en la figura 3. El procedimiento de retirada de metal puede terminarse después de que la pérdida de peso de metal se haya nivelado, por ejemplo, cuando se ha pasado el hombro de la curva.

En operaciones comerciales, puede usarse una prueba previa que usa cupones revestidos en una planta piloto para determinar una pérdida de peso de metal elegida como objetivo. Dado este objetivo, cupones revestidos retirables pueden colocarse en el sistema reactor y pesarse a intervalos. Cuando se alcanza la pérdida de peso elegida como objetivo, el procedimiento de retirada de metal se interrumpe. Se prefiere que las pruebas previas se realicen a temperaturas típicas de la porción más caliente del sistema reactor.

Alternativamente, pueden usarse inspecciones visuales o microscópicas de la superficie del sistema reactor para determinar cuándo detener la adición de eliminador en el procedimiento de retirada de estaño. Por ejemplo, los reactores pueden abrirse e inspeccionarse. Si todavía está presente polvo fino de estaño sobre la superficie del reactor, las operaciones de retirada se continúan. Si este polvo fino está ausente o se ha convertido en cloruro de estaño (que se identifica fácilmente ya que es soluble en agua), entonces la adición de eliminador puede terminarse.

Los datos de los presentes inventores sobre las pérdidas de peso de estaño a lo largo de múltiples puestas en marcha sugieren que una porción significativa del estaño reactivo se retira de forma relativamente rápida, seguido por una pérdida más gradual. Véase la figura 3. Los cálculos muestran que esta última pérdida gradual sólo depositaría aproximadamente 50 ppm de estaño sobre el catalizador por puesta en marcha, lo que se espera que reduzca la actividad del catalizador sólo ligeramente, en menos de 0,6°C (1°F).

Depósitos Electrolíticos, Chapeados, Pinturas y Otros Revestimientos

Se aplican típicamente revestimientos metálicos a sistemas reactores para mejorar la capacidad de funcionamiento del procedimiento. Los sistemas reactores de esta invención han tenido generalmente capas protectoras metálicas para reducir la coquificación, la carburización y la formación de polvo metálico.

La invención no se aplica a todos los metales de revestimiento. Muchos depósitos electrolíticos, chapeados, pinturas y revestimientos que contienen metal no producen metales reactivos bajo condiciones de conversión/procesamiento. Sin embargo, pruebas simples tales como las descritas en los ejemplos identificarán fácilmente metales y revestimientos que requieren el procedimiento de retirada de metal de esta invención.

El metal usado en el revestimiento depende de los requisitos del procedimiento de conversión de hidrocarburos de interés, por ejemplo sus temperaturas, reaccionantes, etc. Los metales de revestimiento que se funden por debajo de o a las condiciones de procesamiento y forman complejos intermetálicos con el material de sustrato se prefieren especialmente. Pueden proporcionar más fácilmente cobertura completa del sustrato. Estos metales incluyen los seleccionados de entre estaño, antimonio, germanio, arsénico, bismuto, aluminio, galio, indio, cobre y mezclas, compuestos intermetálicos y aleaciones de los mismos. Revestimientos que contienen metal preferidos comprenden metales seleccionados del grupo que consiste en estaño, antimonio, germanio, arsénico, bismuto, aluminio y mezclas, compuestos intermetálicos y aleaciones de estos metales. Revestimientos especialmente preferidos incluyen revestimientos que contienen estaño, antimonio y germanio. Estos metales formarán capas protectoras continuas y adherentes. Los revestimientos de estaño se prefieren especialmente -se aplican fácilmente a acero, son económicos y son mediambientalmente benignos. Los metales más preferidos interactúan con, o más preferiblemente reaccionan con, el material de base del sistema reactor para producir una capa protectora metálica continua y adherente a temperaturas por debajo de o a las condiciones de conversión de hidrocarburos pretendidas.

Revestimientos que contienen metales que son menos útiles incluyen ciertos revestimientos de óxido metálico tales como los que contienen óxido de molibdeno, óxido de wolframio y óxidos de cromo. En parte, esto se debe a que es difícil formar capas protectoras metálicas adherentes a partir de estos óxidos a las temperaturas a las que se hace funcionar el equipo de conversión de hidrocarburos.

Se prefiere que los revestimientos sean suficientemente gruesos para cubrir completamente la metalurgia de base, y que después de la retirada del metal móvil, la capa protectora resultante permanezca intacta, de modo que pueda proteger el acero durante años de funcionamiento. Al mismo tiempo, son deseables capas delgadas. Las capas delgadas pueden producirse fácilmente, son menos costosas que las capas más gruesas y son menos propensas a la fractura bajo estrés térmico. Así, el grosor óptimo de la capa protectora depende de las condiciones de uso pretendidas y del metal de revestimiento específico. Por ejemplo, las pinturas de estaño pueden aplicarse hasta un grosor (en húmedo) de entre 0,25 y 1,5 mm (1 y 6 milésimas de pulgada), preferiblemente entre aproximadamente 0,51 y 0,10 mm (2 y 4 milésimas de pulgada). En general, el grosor después del curado está preferiblemente entre aproximadamente 0,0025 y 1,27 mm (0,1 y 50 milésimas de pulgada), más preferiblemente entre aproximadamente 0,013 y 0,25 mm (0,5 y 10 milésimas de pulgada), lo más preferiblemente aproximadamente 0,025 mm (1 milésima de pulgada). Además, es deseable que el revestimiento y cualesquiera capas intermetálicas producidas al menos inicialmente se unan firmemente al acero; esto puede lograrse, por ejemplo, curando a temperaturas elevadas. Por ejemplo, una pintura de estaño aplicada puede curarse en hidrógeno a 593°C (1100°F) durante 24 horas.

Los revestimientos que contienen metal pueden aplicarse de una variedad de modos, que son bien conocidos en la técnica. Estos incluyen electrodeposición, deposición química de vapor y bombardeo iónico, por nombrar sólo unos pocos. Métodos preferidos para aplicar revestimientos incluyen pintado y deposición electrolítica. Cuando es práctico,

se prefiere que el revestimiento se aplique en una formulación similar a pintura (en lo sucesivo aquí “pintura”). Tal pintura puede pulverizarse, aplicarse con brocha, aplicarse mediante “pigging”, etc., sobre superficies del sistema reactor.

El estaño es el metal de revestimiento y se ejemplifica aquí; las presentes descripciones acerca del estaño son aplicables generalmente a otros metales tales como germanio. Las pinturas comprenden un componente metálico seleccionado del grupo que consiste en: un compuesto metálico descomponible con hidrógeno tal como un compuesto organometálico; un metal finamente dividido y un óxido metálico, preferiblemente un óxido metálico que puede reducirse a temperaturas de procesamiento o del tubo del horno. Puede usarse una etapa de curado para producir una capa protectora intermetálica unida al acero a través de una capa de unión intermedia, por ejemplo una capa de unión rica en carburo. Esto se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.406.014 de Heyse y otros, que se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

Algunos revestimientos y formulaciones de pintura se describen en U.S. N° Ser. 803.063 de Heyse y otros, correspondiente a WO 92/15653, que también se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad. Una pintura de estaño contiene al menos cuatro componentes o sus equivalentes funcionales: (i) un compuesto de estaño descomponible por hidrógeno, (ii) un sistema disolvente, tal como isopropanol, (iii) estaño metálico finamente dividido y (iv) óxido de estaño. Como el compuesto de estaño descomponible por hidrógeno, son particularmente útiles compuestos organometálicos tales como octanoato o neodecanoato de estaño. El componente (iv), el óxido de estaño, es un compuesto poroso que contiene estaño que puede esponjar el compuesto de estaño organometálico, y puede reducirse hasta estaño metálico. Las pinturas contienen preferiblemente sólidos finamente divididos para minimizar la sedimentación. El estaño metálico finamente dividido, componente (iii) previo, también se añade para asegurar que esté disponible estaño metálico para reaccionar con la superficie que ha de revestirse a una temperatura tan baja como sea posible. El tamaño de partícula del estaño es preferiblemente pequeño, por ejemplo, de una a cinco micras. Cuando se aplican pinturas de estaño en grosores apropiados, el calentamiento bajo condiciones reductoras dará como resultado que el estaño migre para cubrir regiones pequeñas (por ejemplo, soldaduras) que no estaban pintadas. Esto revestirá completamente el metal de base.

Condiciones del Procedimiento de Curado

Algunas composiciones de revestimiento necesitan curarse mediante tratamiento térmico para producir capas protectoras continuas y adherentes. Las condiciones de curado dependen del revestimiento metálico particular así como del procedimiento de conversión de hidrocarburos al que se aplica la invención. Por ejemplo, los caudales de gases y el tiempo de contacto dependen de la configuración del procedimiento, el metal de revestimiento, los componentes de la composición de revestimiento y la temperatura de curado. Las condiciones de curado se seleccionan para dar como resultado una capa protectora continua e ininterrumpida que se adhiere al sustrato de acero. Las condiciones de curado pueden determinarse fácilmente. Por ejemplo, cupones revestidos pueden calentarse en presencia de hidrógeno en un aparato de prueba simple; la formación de una capa protectora continua puede determinarse usando análisis petrográficos.

Según se analiza previamente, se prefiere poner en contacto el sistema reactor revestido con metal con el eliminador después de la etapa de curado, especialmente cuando se forman compuestos intermetálicos durante el tratamiento térmico. Las pinturas de estaño se curan preferiblemente entre 482°C (900°F) y 593°C (1100°F), las pinturas de germanio y antimonio se curan preferiblemente entre 538°C (1000°F) y 760°C (1400°F). El curado se realiza preferiblemente durante un período de horas, a menudo con temperaturas que se incrementan a lo largo del tiempo cuando la pintura contiene óxidos reducibles y/o compuestos organometálicos que contienen oxígeno. La reducción/el curado se realiza preferiblemente usando un gas que contiene hidrógeno, más preferiblemente en ausencia de hidrocarburos.

Como un ejemplo de un curado para pinturas adecuado para una pintura de estaño, el sistema que incluye porciones pintadas puede presurizarse con nitrógeno fluido, seguido por la adición de una corriente que contiene hidrógeno. La temperatura de entrada del reactor puede elevarse hasta 427°C (800°F) a una velocidad de 28-56°C/h (5-100°F/h). A continuación, la temperatura puede elevarse hasta 510-524°C (950-975°F) a una velocidad de 28°C/h (50°F/h) y mantenerse durante aproximadamente 48 horas.

En una modalidad preferida el sistema reactor revestido con metal comprende una capa intermetálica. Esta capa (que cubre un material de construcción de base tal como un sustrato de acero) contiene dos o más metales, estando presentes los metales en una relación estequiométrica, es decir, como compuestos intermetálicos. Los compuestos intermetálicos son bien conocidos en la técnica; son más estructurados que las mezclas moleculares o las aleaciones. Además, tienen propiedades físicas (tales como color) y propiedades químicas que son únicas para la fase intermetálica.

Por ejemplo, una capa de estannuro intermetálico contiene compuestos intermetálicos de estaño que comprenden estaño y al menos otro metal, estando presentes el estaño y el otro metal o metales en compuestos que tienen una relación estequiométrica de elementos que varía sólo dentro de un intervalo estrecho. Ejemplos de estos compuestos intermetálicos de estaño son Fe_3Sn , FeSn_2 , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_4 . Otros ejemplos incluyen estannuros intermetálicos de metales mixtos, por ejemplo $(\text{Fe,Ni})_x\text{Sn}_y$, donde Fe y Ni se sustituyen libremente entre sí, pero sumados juntos están presentes en una relación estequiométrica con el estaño.

El Material de Construcción de Base

Hay una amplia variedad de materiales de construcción de base a los que puede aplicarse el procedimiento de esta invención. En particular, puede usarse una amplia gama de aceros y aleaciones en el sistema reactor. En general, los aceros se eligen de modo que cumplan requerimientos de resistencia y flexibilidad mínimos necesarios para el procedimiento de conversión de hidrocarburos pretendido. Estos requerimientos dependen a su vez de las condiciones de procesamiento, tales como temperaturas y presiones de trabajo. Adicionalmente, el acero se elige de modo que no sea susceptible a peligros de corrosión esperados.

Aceros útiles incluyen acero al carbono; aceros hipoaleados tales como acero al cromo 1.25, 2.25, 5, 7 y 9 con o sin molibdeno; aceros inoxidables de la serie 300 incluyendo acero inoxidable tipo 304, 316 y 347; aceros resistentes al calor incluyendo HK-40, HP-50 y Manurite, así como aceros tratados, tales como aceros aluminizados o cromados.

Procedimientos de Conversión

El método de la invención puede aplicarse a una variedad de procedimientos de conversión que usan catalizadores para convertir una alimentación en productos en sistemas reactores revestidos con metal. En particular, la invención es aplicable a procedimientos de conversión de hidrocarburos que usan catalizadores que pueden ser desactivados por metal reactivo procedente del revestimiento del sistema reactor. Procedimientos de conversión de hidrocarburos preferidos incluyen deshidrociclación, especialmente deshidrociclación de parafinas C_6 a C_8 en compuestos aromáticos; reformado catalítico; deshidrogenación no oxidativa y oxidativa de hidrocarburos en olefinas y dienos; deshidrogenación de etilbenceno en estireno y/o deshidrogenación de isobutano en isobutileno; conversión de hidrocarburos ligeros en compuestos aromáticos; transalquilación de tolueno en benceno y xilenos; hidrodeshalquilación de compuestos alquil aromáticos en compuestos aromáticos; alquilación de compuestos aromáticos en compuestos alquil aromáticos; producción de combustibles y productos químicos a partir de gas de síntesis (H_2 y CO); reformado al vapor de agua de hidrocarburos en H_2 y CO ; producción de fenilamina a partir de anilina; alquilación con metanol de tolueno en xilenos y deshidrogenación de alcohol isopropílico en acetona. Procedimientos de conversión de hidrocarburos más preferidos incluyen deshidrociclación, reformado catalítico, deshidrogenación, isomerización, hidrodeshalquilación y conversión de hidrocarburos ligeros en compuestos aromáticos, por ejemplo procesamiento de tipo Cyclar. Estos procedimientos y el intervalo útil de las condiciones de los procedimientos son bien conocidos en la técnica.

Procedimientos preferidos incluyen aquellos en los que se usa un catalizador, preferiblemente un catalizador de platino. Procedimientos preferidos incluyen la deshidrogenación de una parafina C_{3-4} en una olefina, por ejemplo el procedimiento Oleflex[®], o la deshidrociclación de una alimentación que contiene alimentación de parafinas e hidrocarburos C_6 , C_7 y/o C_8 en compuestos aromáticos (por ejemplo procedimientos que producen benceno, tolueno y/o xileno) tales como el procedimiento Aromax[®]. El método para retirar metal reactivo puede aplicarse a un sistema reactor de deshidrogenación revestido con metal que tiene una porción principal de sus tubos del horno y superficies de reactor revestida con dicho metal de revestimiento, preferiblemente con estaño.

La presente invención es especialmente aplicable a procedimientos de conversión de hidrocarburos que requieren catalizadores, especialmente catalizadores halogenurados, que tienen metales nobles tales como Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, particularmente catalizadores que contienen Pt. Estos metales se proporcionan habitualmente sobre un soporte, por ejemplo sobre carbono, sobre un soporte de óxido refractario, tal como sílice, alúmina, alúmina clorada o sobre un tamiz molecular o una zeolita. Procedimientos catalíticos preferidos son los que utilizan platino sobre alúmina, Pt/Sn sobre alúmina y Pt/Re sobre alúmina clorada; catalizadores de metales nobles del Grupo VIII soportados sobre una zeolita, tales como Pt, Pt/Sn y Pt/Re sobre zeolitas, incluyendo zeolitas tipo L, ZSM-5, SSZ-25, SAPO's, silicalita y beta.

Ejemplos de tales procedimientos incluyen procedimientos de reformado y/o deshidrociclación catalíticos, tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.456.527 de Buss y otros y la Patente de EE.UU. N° 3.415.737 de Kluksdahl; procedimientos catalíticos de isomerización de hidrocarburos tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N° 5.166.112 de Holtermann; y procedimientos catalíticos de hidrogenación/deshidrogenación.

Los sistemas reactores revestidos con metal son especialmente útiles en procedimientos que funcionan bajo condiciones de bajo contenido de azufre, ya que el revestimiento proporciona resistencia mejorada a la coquificación, la carburización y el desprendimiento de polvo metálico. El procedimiento de conversión de hidrocarburos puede efectuarse bajo condiciones de "bajo contenido de azufre". En estos sistemas de bajo contenido de azufre, la alimentación contendrá preferiblemente menos de 50 ppm de azufre, más preferiblemente menos de 20 ppm de azufre y lo más preferiblemente menos de 10 ppm de azufre. En otra modalidad preferida, la invención se efectúa bajo condiciones de "contenido de azufre ultrabajo". Aquí, los niveles de azufre están preferiblemente por debajo de 100 ppb, más preferiblemente por debajo de 50 ppb, y lo más preferiblemente por debajo de 20 ppb de S, prefiriéndose particularmente los niveles de azufre por debajo de 10 ppb y especialmente por debajo de 5 ppb.

El método de la invención puede implicar el uso de un catalizador de zeolita de tamaño de poros medio o tamaño de poros grande que incluye un metal alcalino o alcalinotérreo y cargado con uno o más metales del Grupo VIII. Tal catalizador puede usarse en el reformado o la deshidrociclación de una alimentación de nafta parafínica que contiene hidrocarburos C_6 y/o C_8 para producir compuestos aromáticos, por ejemplo un refinato UDEX C_6 a C_8 . La invención

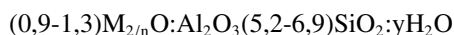
también puede aplicarse al reformado con contenido de azufre ultrabajo usando un catalizador de zeolita de poros intermedios o grandes que contiene halógenos, especialmente un platino halogenurado sobre un catalizador de zeolita L no ácido.

Por zeolita de “tamaño de poros intermedio” se entiende una zeolita que tiene una abertura de poros eficaz en el intervalo de aproximadamente 5 a 6,5 Angstroms cuando la zeolita está en la forma H. Estas zeolitas admiten hidrocarburos que tienen alguna ramificación dentro de los espacios de los huecos zeolíticos y pueden diferenciar entre n-alcanos y alcanos ligeramente ramificados en comparación con alcanos ramificados más grandes que tienen, por ejemplo, átomos de carbono cuaternarios. Zeolitas de tamaño de poros intermedio incluyen ZSM-5, descrita en las Patentes de EE.UU. N° 3.702.886 y 3.770.614; ZSM-11 descrita en la Patente de EE.UU. N° 3.709.979; ZSM-12 descrita en la Patente de EE.UU. N° 3.832.449; ZSM-21 descrita en la Patente de EE.UU. N° 4.061.724; y silicalita descrita en la Patente de EE.UU. N° 4.061.724. Zeolitas preferidas son silicalita, ZSM-5 y ZSM-11. Un catalizador de Pt sobre zeolita preferido se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.347.394 de Detz y otros.

Por “zeolita de tamaño de poros grande” se entiende una zeolita que tiene una abertura de poros efectiva de aproximadamente 6 a 15 Angstroms. Zeolitas de poros grandes preferidas que son útiles en la presente invención incluyen zeolita tipo L, zeolita X, zeolita Y y faujasita. La zeolita Y se describe en la Patente de EE.UU. N° 3.130.007 y la Zeolita X se describe en la Patente de EE.UU. N° 2.882.244. Zeolitas especialmente preferidas tienen aberturas de los poros efectivas entre 7 y 9 Angstroms. Puede usarse un catalizador de zeolita de tamaño de poros medio o tamaño de poros grande que contiene un metal alcalino o alcalinotérreo y cargado con uno o más metales del Grupo VIII.

Los catalizadores zeolíticos usados se cargan con uno o más metales del Grupo VIII, por ejemplo, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio o platino. Metales del Grupo VIII preferidos son iridio y particularmente platino. Si se usa, el porcentaje en peso preferido de platino en el catalizador está entre 0,1% y 5%. Los metales del Grupo VIII pueden introducirse en las zeolitas mediante síntesis, impregnación o intercambio en una solución acuosa de una sal apropiada. Cuando se desea introducir dos metales del Grupo VIII en la zeolita, la operación puede llevarse a cabo simultáneamente o secuencialmente.

Catalizadores especialmente preferidos son metales del Grupo VIII sobre zeolitas de poros grandes, tales como catalizadores de zeolita L que contienen Pt, preferiblemente Pt sobre zeolita L no ácida. Los catalizadores de Pt-zeolita L halogenurados se prefieren particularmente. La composición de zeolita tipo L expresada en términos de relaciones molares de óxidos puede representarse mediante la siguiente fórmula:



En la fórmula anterior M representa un catión, n representa la valencia de M e y puede ser cualquier valor de 0 a aproximadamente 9. La zeolita L, su patrón de difracción de rayos X, sus propiedades y métodos de preparación se describen con detalle, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 3.216.789, cuyo contenido se incorpora aquí mediante referencia. La fórmula real puede variar sin cambiar la estructura cristalina. Catalizadores de Pt sobre zeolita L útiles también incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.634.518 de Buss y Hughes, en la Patente de EE.UU. N° 5.196.631 de Murakawa y otros, en la Patente de EE.UU. N° 4.593.133 de Wortel y en la Patente de EE.UU. N° 4.648.960 de Poeppelmeir y otros, todas las cuales se incorporan aquí mediante referencia en su totalidad. Preferiblemente, el catalizador estará sustancialmente libre de acidez.

El método de la invención puede aplicarse a un método de reformado catalítico que usa un catalizador de Pt-zeolita L halogenurado. Antes de la carga del catalizador y el reformado, se retira metal reactivo de un sistema reactor de reformado revestido con metal. El procedimiento comprende:

- a) retirar metal reactivo de un sistema reactor de reformado revestido con metal poniendo en contacto el reactor de reformado revestido con metal con un eliminador para producir metal móvil;
- b) sorber el metal móvil;
- c) cargar un catalizador de Pt-zeolita L halogenurado al sistema reactor; y
- d) reformar los hidrocarburos hasta compuestos aromáticos.

Preferiblemente, el metal móvil está sorbido sobre un sorbente sólido y el sorbente se sitúa antes del cambiador de calor del efuente de alimentación.

Preferiblemente, el procedimiento de reformado comprende:

- a) revestir un sistema reactor de reformado con una pintura que contiene estaño;
- b) poner en contacto el sistema reactor pintado con un gas que contiene hidrógeno a 427-621°C (800-1150°F) para producir estannuros;

- c) retirar estaño reactivo de dicho sistema reactor de reformado poniendo en contacto el sistema reactor con una corriente gaseosa que contiene HCl para producir estaño móvil;
- d) fijar el estaño móvil mediante adsorción sobre un sorbente sólido;
- e) cargar un catalizador de Pt-L-zeolita halogenurado al sistema reactor; y
- f) reformar catalíticamente los hidrocarburos hasta compuestos aromáticos bajo condiciones de reformado de contenido de azufre ultrabajo de menos de 10 ppb de azufre.

Así, los procedimientos pueden usar catalizadores de Pt-L-zeolita tratados con compuestos que contienen halógeno, denominados aquí catalizadores halogenurados. Estos tipos especiales de catalizadores se han descubierto recientemente. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.091.351 de Murakawa y otros describe preparar un catalizador de Pt-L, y a continuación tratarlo con un compuesto que contiene halógeno. Otras patentes relacionadas que describen catalizadores de zeolita L halogenurados incluyen EP 498.182 A, que describe la co-impregnación con NH_4Cl y NH_4F ; las Patentes de EE.UU. N° 4.681.865, 4.761.512 y 5.073.652 de Katsuno y otros; las Patentes de EE.UU. N° 5.196.631 y 5.260.238 de Murakawa y otros. Estos catalizadores también incluyen catalizadores usados que se han rejuvenecido añadiendo compuestos que contienen halógeno (véase, por ejemplo, 5.260.238). Estas patentes se incorporan todas aquí mediante referencia. Los catalizadores halogenurados descritos en estas patentes se han tratado con compuestos que contienen halógeno, generalmente con compuestos que contienen cloro y/o que contienen flúor. Preferiblemente, los catalizadores se han tratado con compuestos que contienen tanto cloro como flúor y con uno o más compuestos que contienen tanto cloro como flúor. Estos catalizadores halogenurados tienen una vida y una actividad catalíticas deseablemente largas. Son especialmente útiles para preparar hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos a partir de hidrocarburos alifáticos de C_6 a C_8 .

Se ha observado que estos catalizadores halogenurados desprenden pequeñas cantidades de HCl y/o HF cuando estos tipos especiales de catalizadores se calientan a temperaturas elevadas (por ejemplo, a las condiciones de procesamiento) o cuando se ponen en contacto con hidrógeno a temperaturas por encima de aproximadamente 149-204°C (300-400°F). Y este haluro de ácido gaseoso producido reacciona con metal reactivo presente en sistemas reactores revestidos con metal. De ahí la necesidad de la presente invención. Debe apuntarse que el tratamiento descrito previamente con compuestos que contienen halógeno difiere del asociado típicamente con la carga de platino, por ejemplo, mediante impregnación o intercambio de hierro con compuestos que comprenden platino y halógeno. Este tratamiento también difiere del asociado con soluciones de lavado usadas durante la impregnación o el intercambio iónico de catalizadores convencionales, donde pueden añadirse pequeñas cantidades de haluro.

En algunas aplicaciones, por ejemplo en el reformado con contenido de azufre ultrabajo usando catalizadores de Pt-zeolita L no ácidos, se prefiere que la alimentación al catalizador esté sustancialmente libre de azufre, es decir los niveles de azufre se mantengan por debajo de 50 ppb, preferiblemente por debajo de 10 ppb y más preferiblemente por debajo de 5 ppb.

Las condiciones de procesamiento de reformado preferidas incluyen una temperatura entre 371 y 566°C (700 y 1050°F), más preferiblemente entre 427 y 552°C (800 y 1025°F); y una presión manométrica entre 0 y 400 psig (0 y 2,76 MPa manométricos), más preferiblemente entre 0 y 2757 kPa (15 y 400 psig), más preferiblemente entre 103 y 1034 kPa (15 y 150 psig); una velocidad de hidrógeno reciclado suficiente para dar una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo para la alimentación a la zona de reacción de reformado entre 0,1 y 20, más preferiblemente entre 0,5 y 10; y una velocidad espacial horaria de líquido para la alimentación de hidrocarburos sobre el catalizador de reformado de entre 0,1 y 10, más preferiblemente entre 0,5 y 5.

Para alcanzar las temperaturas del reformador adecuadas, a menudo es necesario calentar los tubos del horno hasta temperaturas superiores. Estas temperaturas pueden variar a menudo de 427 a 677°C (800 a 1250°F), habitualmente de 454 a 649°C (850 a 1200°F), y más a menudo de 482 a 621°C (900 a 1150°F).

En resumen, la presente invención se refiere a la siguiente materia:

- A. Un método para retirar metal reactivo de un sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal, que comprende poner en contacto al menos una porción de un sistema reactor de conversión de hidrocarburos revestido con metal con un eliminador para producir un metal móvil y fijar el metal móvil, el eliminador o ambos. En este método:
 - El metal móvil se inmoviliza.
 - El eliminador comprende un compuesto que contiene halógeno en donde dicho compuesto que contiene halógeno puede seleccionarse del grupo que consiste en haluros orgánicos, haluros inorgánicos, un material de soporte halogenurado y haluros de hidrógeno. Preferiblemente, dicho compuesto gaseoso que contiene halógeno comprende HCl.
 - La inmovilización del metal móvil puede ser mediante adsorción sobre o haciendo reaccionar con un sorbente sólido.

- El sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal puede comprender un revestimiento metálico que comprende estaño, germanio, antimonio o aluminio.
- El revestimiento metálico puede comprender estaño metálico, compuestos de estaño o aleaciones de estaño.
- Dicho método puede comprender además cargar un catalizador de conversión de hidrocarburos al sistema reactor y convertir los hidrocarburos, o cargar un catalizador de conversión de hidrocarburos halogenurado que contiene platino en el sistema reactor y convertir los hidrocarburos, o cargar un catalizador de reformado en el sistema reactor y producir compuesto aromáticos.

B. Un método para retirar estaño reactivo de al menos una porción de un sistema reactor que tiene superficies recientemente estannuradas. Este método puede comprender las etapas de: a) aplicar un depósito electrolítico, una pintura, un chapeado u otro revestimiento de estaño a una porción de sustrato de base que contiene hierro de un sistema reactor; b) calentar el sustrato revestido a temperaturas mayores que 427°C (800°F), preferiblemente en presencia de hidrógeno, para producir un sistema reactor que tiene superficies recientemente estannuradas y que contiene estaño reactivo; c) retirar al menos una porción del estaño reactivo del sistema reactor poniendo en contacto el estaño reactivo con un eliminador para producir estaño móvil; y d) sorber o hacer reaccionar el estaño móvil;

en donde al menos algo del estaño reactivo puede retirarse tratando el sistema reactor estannurado con un gas que contiene halógeno, donde dicho gas que contiene halógeno puede comprender HCl.

- Dicho método puede comprender además cargar un catalizador de conversión de hidrocarburos al sistema reactor y convertir los hidrocarburos.
- El sorbente usado para sorber el metal móvil en la etapa (d) puede estar situado antes de un lecho de catalizador y el eliminador puede añadirse después de un lecho de catalizador, o puede estar situado en el último reactor o antes de los cambiadores de calor del efluente de alimentación.

La presente invención también puede aplicarse a los siguientes métodos.

- C. Un método para reducir contaminaciones del catalizador procedentes de un metal que se usaba para revestir el sistema reactor, comprendiendo el método poner en contacto un sistema reactor revestido con metal antes de la carga del catalizador con un eliminador que comprende un compuesto gaseoso que contiene halógeno para producir metal móvil; retirar el metal móvil del sistema reactor; cargar un catalizador de conversión al sistema reactor; y convertir la alimentación en producto en el sistema reactor. En este método, el metal puede ser estaño.
- D. Un procedimiento de reformado catalítico que usa un catalizador de platino-zeolita L halogenurado en el que, antes de la carga del catalizador y el reformado, se retira metal reactivo de un sistema reactor de reformado revestido con metal, comprendiendo dicho procedimiento; a) retirar metal reactivo de un sistema reactor de reformado revestido con metal poniendo en contacto el sistema reactor de reformado revestido con metal con un eliminador que comprende un haluro de hidrógeno para producir metal móvil; b) movilizar y sorber dicho metal móvil; c) cargar un catalizador de Pt-zeolita L halogenurado al sistema reactor; y d) reformar los hidrocarburos hasta compuestos aromáticos.

En este procedimiento:

- El metal móvil puede sorberse sobre un sorbente sólido que comprende alúmina.
- El sorbente puede situarse antes del cambiador de calor del efluente.
- El metal puede ser estaño.

- E. Un procedimiento de reformado catalítico que usa un catalizador de platino-zeolita L halogenurado en el que, antes de la carga del catalizador y el reformado, se retira estaño reactivo de un sistema reactor de reformado revestido con estaño, comprendiendo dicho procedimiento; a) revestir un sistema reactor de reformado con una pintura que contiene estaño; b) poner en contacto el sistema reactor pintado con un gas que contiene hidrógeno a 427-621°C (800-1150°F) para producir estannuros; c) retirar estaño reactivo de dicho sistema reactor de reformado poniendo en contacto el sistema reactor con un eliminador que comprende un haluro de hidrógeno para producir estaño móvil; d) fijar el estaño móvil mediante adsorción sobre un sorbente sólido; e) cargar un catalizador de Pt-L-zeolita halogenurado al sistema reactor; y f) reformar catalíticamente los hidrocarburos hasta compuestos aromáticos bajo condiciones de reformado de contenido de azufre ultrabajo de menos de 10 ppb de azufre; en donde dicha corriente gaseosa que contiene HCl puede producirse a partir de un compuesto que contiene halógeno, e hidrógeno mediante reacción con un catalizador que contiene platino o níquel.

ES 2 267 917 T3

Para obtener una comprensión más completa de la presente invención, se indican los siguientes ejemplos que ilustran ciertos aspectos de la invención. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no pretende estar limitada de ningún modo a los detalles específicos de los ejemplos.

5 Ejemplo 1A

Estannuración de Acero Usando una Pintura de Estaño

10 Cupones de acero inoxidable tipo 321 o tipo 347 se revistieron con una pintura que contenía estaño. La pintura consistía en una mezcla de 2 partes de óxido de estaño en polvo, 2 partes de estaño finamente pulverizado (1-5 micras), 1 parte de neodecanoato estannoso en ácido neodecanoico (Tin Tem-Cem al 20% fabricado por Mooney Chemical Inc., Cleveland, Ohio que contenía 20% de estaño como neodecanoato estannoso) mezclado con isopropanol, según se describe en WO 92/15653. El revestimiento se aplicó a la superficie de acero pintando y dejando secar al aire la pintura. Después de secar, el acero pintado se puso en contacto con hidrógeno fluido a 593°C (1100°F) durante 40 h para producir una superficie de acero estannurado que comprende compuestos intermetálicos incluyendo estannuros de hierro.

Algunos experimentos se realizaron en una planta piloto que tenía un tubo de reactor de 6,35 mm (1/4 pulgadas) de diámetro externo hecho de acero inoxidable 316. El tubo del reactor se revistió con la pintura que contenía estaño descrita previamente. El revestimiento se aplicó a la superficie interna de la planta piloto rellenando el tubo del reactor con pintura y dejando drenar la pintura. Después de secar, el acero pintado se curó con hidrógeno fluido a 593°C (1100°F) durante 40 h.

Ejemplo 1B

25 *Análisis de Acero Estannurado*

Los aceros revestidos con estaño resultantes con sus capas de estaño intermetálicas se examinaron visualmente con respecto a la terminación del revestimiento. Las muestras se montaron en una resina epoxídica transparente y a continuación se rectificaron y se pulieron en la preparación para el análisis con los microscopios petrográfico y electrónico de exploración (SEM). El análisis de EDX puede usarse para determinar la composición química de las capas. Las secciones transversales de los materiales mostraban que la pintura de estaño se había reducido hasta estaño metálico bajo estas condiciones y había formado una capa protectora metálica (estannuro de hierro/níquel) continua y adherente sobre la superficie del acero. Los estannuros que contenían níquel y hierro estaban presentes en un grosor de entre aproximadamente 2 y 5 micras. También estaba presente una capa subyacente (2-5 micras de grosor) agotada en níquel. Sobre la superficie, se observaron bolas y glóbulos microscópicos de estaño.

Ejemplo 2

40 *Preparación de un Catalizador de Platino-Zeolita L Halogenurado*

Se preparó un catalizador de platino-zeolita L halogenurado de una manera similar a EP 498.182A1, Ejemplo 4. Los experimentos mostraban que este catalizador desprendía HCl y HF cuando se calentaba hasta 260°C (50°F) en presencia de hidrógeno. La figura 1 muestra el desprendimiento de HCl como una función de la temperatura. También se observó pérdida de HF. Se usaron tubos Gastec para medir la concentración de HCl. Las velocidades del gas eran 1300 GHSV, procedimiento directo. Se añadió hidrógeno en el tiempo = 79 horas. Este catalizador se usó para todas las pruebas de actividad descritas en adelante y como una fuente de HCl y HF en alguno de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 3

50 *Estabilidad del Cupón Estannurado*

Se preparó un cupón recientemente estannurado usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El cupón se pesó antes de estannurar. Después de estannurar el cupón se había incrementado 86,5 mg en peso. Este cupón se puso en una planta piloto de acero inoxidable y se calentó hasta 482°C (900°F) en una mezcla de H₂/N₂. Después de aproximadamente 80 h, el cupón se pesó de nuevo. Había perdido menos de 1 mg de peso. Este ejemplo muestra que en ausencia de un eliminador (tal como HCl), el estaño reactivo no migra fácilmente.

Ejemplo 4

60 *(Comparativo)*

Se preparó un cupón recientemente estannurado usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El cupón se pesó antes de estannurar. Después de estannurar el cupón se había incrementado 84,3 mg en peso. El cupón estannurado se puso en una planta piloto y se calentó hasta 538°C (1000°F) usando una mezcla de H₂/N₂ que contenía 1000 ppm de HCl. Después de 7 horas, el cupón había perdido 40,3 mg de peso. Suponiendo para los propósitos de cálculo que toda esta pérdida de peso era pérdida de estaño, se retiraba 48% del estaño después de 7 h. Después de 22 h, se había retirado 87% del estaño.

ES 2 267 917 T3

Este procedimiento de tratamiento era demasiado riguroso; retiraba demasiada capa de estannuro. La combinación de temperatura y concentración de HCl era demasiado agresiva.

Ejemplo 5

Pruebas de Rastreo de Reformado

El impacto del estaño sobre el comportamiento del catalizador se determinó en pruebas en planta piloto. El Experimento 1 (144-181) se realizó en un reactor de acero inoxidable tipo 316 que no estaba estannurado. Ciento treinta cc de catalizador, preparado para el Ejemplo 2, se cargaron aguas arriba de otra capa de catalizador de 60 cc. Se usó la instalación mostrada en la Figura 2-1. El catalizador servía como una fuente de HCl/HF. Se realizó un tratamiento de puesta en marcha del catalizador. Esta puesta en marcha incluía secar el catalizador en N₂ de temperatura ambiente a 260°C (500°F) durante 79 h; a continuación calentar el catalizador en una mezcla de H₂ al 10% en N₂ de 260 a 500°C (500 a 932°F) una velocidad de 5,6°C/h (10°F/h) durante un período de aproximadamente 43 h, y a continuación mantener el catalizador a aproximadamente 500°C (932°F) durante 24 h. La GHSV se mantenía a 1300 h⁻¹ para los períodos de secado y reducción. A continuación, todo el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

La capa de catalizador superior se retiró bajo una atmósfera de nitrógeno. Se realizó una prueba de comportamiento del catalizador usando sólo el catalizador inferior. Las condiciones de prueba eran una presión manométrica de 689 kPa (100 psig), 1,6 LHSV, 3,0 H₂/hidrocarburo y un rendimiento elegido como objetivo de 46,5% en peso de compuestos aromáticos. La alimentación era un rafinado UDEX C₆ a C₈ procedente de una unidad de extracción de compuestos aromáticos.

El Experimento 2 (144-182) se estableció como se muestra en la Figura 2-2. Aquí, se usaron un reactor recientemente estannurado y cupones de acero inoxidable tipo 347 recientemente estannurado. Debido a la configuración del procedimiento, la relación del área superficial estannurada al volumen total del catalizador era igual a aproximadamente 20 veces la de un equipo a escala comercial. Se cargaron 80 cc de catalizador preparado para el Ejemplo 2 aguas arriba de un cupón estannurado preparado como en el Ejemplo 1. Otra capa de catalizador de 80 cc se cargó aguas debajo de los cupones estannurados. A continuación, se realizó el procedimiento de puesta en marcha del Experimento 1. Después de enfriar, la capa de catalizador superior y el cupón se retiraron bajo una atmósfera de nitrógeno. Se realizó una prueba de comportamiento de catalizador (como en el Experimento 1) usando sólo el catalizador inferior. Después de la prueba de comportamiento, la capa de catalizador inferior se analizó y se encontró que contenía aproximadamente 1000 ppm de estaño.

Después de 1200 horas en la corriente, se determinaron las temperaturas del comienzo del experimento (SOR) para los Experimentos 1 y 2 extrapolando la temperatura trazada necesaria para alcanzar el rendimiento de compuesto aromático elegido como objetivo de nuevo hasta el tiempo = 0. Las temperaturas SOR mostraban que el catalizador del Experimento 2 era aproximadamente 5,6°C (10°F) menos activo que el catalizador del Experimento 1. Se cree que el estaño reactivo había reaccionado con haluros, incluyendo HCl, que se desprenden procedentes de la primera capa de catalizador, produciendo estaño móvil. Este estaño móvil había desactivado el catalizador en la segunda capa de catalizador.

Ejemplo 6

Comportamiento del Catalizador Después del Pretratamiento de Cupones

Se desarrollaron condiciones de pretratamiento para retirar estaño reactivo de cupones estannurados. Un cupón recientemente estannurado que había aumentado 77,5 mg de peso después de estannurar se puso en una planta piloto. El cupón se calentó hasta 482°C (900°F) usando una mezcla de H₂/N₂ que contenía 100 ppm de HCl. Se formó estaño móvil; migró aguas abajo hasta las posiciones más frías de la planta piloto y se depositó. La planta piloto se enfrió a diversos intervalos de tiempo de modo que el cupón pudiera pesarse. Se volvió a calentar a continuación hasta 482°C (900°F). Después de 7,5 horas, el cupón había perdido 6,3% del estaño total (0,65 mg/h); después de 13,5 h, 9,0% (0,35 mg/h); después de 38,5 horas, 13,4% del estaño (0,23 mg/h); después de 44,5 h, 16,5% (0,15 mg/h); después de 60,3 h, 18,8% (0,11 mg/h). Cuando estos números se representaban (tiempo frente a % en peso de pérdida de estaño) el hombro de la curva se observaba en aproximadamente 15% en peso de pérdida de estaño.

El impacto de una etapa de retirada de estaño antes de la carga de catalizador se determinó en una prueba en planta piloto. Se pretrataron seis cupones estannurados con 100 ppm de HCl a 482°C (900°F). Basándose en los experimentos previos, se decidió retirar aproximadamente 15% en peso del estaño mediante pretratamiento. Se estimó que esto llevaría 40 horas. Después de 40 horas, sólo 6-10% en peso del estaño se había retirado, de modo que los cupones se calentaron de nuevo durante 20 h adicionales. Este procedimiento retiraba entre 19-23% en peso del estaño añadido. Estos cupones se usaron en la siguiente prueba, Experimento 4, más adelante.

Se estableció una prueba en planta piloto separada, Experimento 3 (60-313), como en la Figura 2-1 con 80 cc de catalizador de Pt-zeolita L halogenurado en cada lecho. Como en el Experimento 1, se realizó un procedimiento de puesta en marcha. Este fue seguido por una prueba de comportamiento del catalizador usando sólo el catalizador inferior.

En el Experimento 4 (60-314), se usó la instalación de la Figura 2-2 con un reactor de acero inoxidable 316 no revestido y con lechos de catalizador de 80 cc cada uno. Los seis cupones pretratados con estaño descritos previamente se pusieron entre los lechos de catalizador. El área de la superficie estannurada/volumen de catalizador en el segundo lecho era aproximadamente dos veces el área de la superficie estannurada/volumen de catalizador de un sistema reactor de reformado comercial revestido. Después de seguir los procedimientos de puesta en marcha del Ejemplo 5, los cupones se pesaron; habían perdido un 2-4% adicional de estaño. Se realizó una prueba de comportamiento del catalizador usando la capa del catalizador inferior.

El comportamiento del catalizador en el Experimento 4 se comparó con el Experimento 3. Las condiciones de la prueba de comportamiento eran similares a las de los Experimentos 1 y 2, excepto que después de 500 h, la intensidad se incrementó hasta 84% de compuestos aromáticos. Las temperaturas SOR mostraban que el catalizador del Experimento 3 tenía la misma temperatura SOR que el catalizador del Experimento 4. Estos resultados muestran que el estaño reactivo se ha retirado en el procedimiento de pretratamiento. La capa de estannuro restante aparentemente no reaccionaba con haluros (HCl y HF) que se desprendían del primer lecho de catalizador, de modo que no se observaba desactivación del catalizador en el segundo lecho de catalizador.

Ejemplo 7

Prueba de Puesta en Marcha Múltiple

Se realizaron pruebas de puesta en marcha múltiples usando una carga reciente de catalizador cada vez, en un reactor de acero inoxidable que no estaba estannurado. Se puso un catalizador de Pt-zeolita L halogenurado (20 cc) en el reactor y cupones recientemente estannurados de acero tipo 347 se prepararon como en el Ejemplo 1 y se curaron a 593°C (1100°F). Se midió la ganancia de peso asociada con esta estannuración. Se supuso que esta ganancia era 100% de estaño. Estos cupones y un cupón de acero inoxidable tipo 347 no revestido se pusieron aguas abajo del lecho de catalizador. Los cupones estannurados se pesaron antes de la prueba. El catalizador y los cupones se secaron en primer lugar en nitrógeno a 1300 GHSV. El catalizador se calentó desde temperatura ambiente hasta 260°C (500°F) a este caudal. Los cupones se mantuvieron a una temperatura aproximadamente 67°C (120°F) superior que el catalizador durante el tratamiento térmico. Estas temperaturas del horno simuladas se relacionaban con las temperaturas del catalizador bajo condiciones comerciales.

A continuación, se introdujo hidrógeno y la velocidad de nitrógeno disminuyó, manteniendo el caudal total constante. La velocidad de hidrógeno se mantuvo al 10% del flujo total. El catalizador se activó mediante tratamiento con esta corriente de hidrógeno en nitrógeno ($H_2/N_2 = 1/9$) mientras el catalizador se calentaba a una velocidad de 5,6°C/h (10°F/h) desde 260°C (500°F) hasta 500°C (932°F) durante un período de aproximadamente 42 horas. Mientras tanto, los cupones se calentaron a 5,6°C/h (10°F/h) desde 316°C (600°F) hasta aproximadamente 1050°F (566°C). Ulteriormente, el catalizador se mantuvo a aproximadamente 932°F (500°C) y los cupones a aproximadamente 1050°F (566°C) durante 24 h en ausencia de alimentación.

El reactor se dejó enfriar a continuación hasta temperatura ambiente en nitrógeno y se abrió. Después de retirar el catalizador, los cupones se retiraron y se pesaron. Los cupones se pusieron a continuación de nuevo en el reactor junto con una carga de catalizador reciente. El procedimiento de calentamiento se repitió durante un segundo ciclo. Se realizaron ciclos adicionales de la misma manera.

La Figura 3 muestra los resultados de esta prueba. Muestra la pérdida de peso de estaño en los cupones (por ejemplo, % en peso de pérdida de estaño en comparación con el estaño total añadido previamente) como una función del número de ciclos de puesta en marcha. El cupón no revestido descubierto no mostraba pérdida de peso (círculos cerrados). Como puede observarse, la pérdida de metal (estaño) inicial para el cupón estannurado (círculos abiertos) era alta en el primer ciclo. En ciclos ulteriores esta pérdida de peso disminuía. Observando la Figura 3, puede apreciarse que la pérdida de peso original era 12% en peso del estaño inicial en el primer ciclo, 4% en peso en el segundo ciclo y 2% en peso en el tercer ciclo. Esta pérdida de peso del tercer ciclo es aproximadamente 10% del grado de pérdida de peso inicial (2% frente a 12%) y sería un tiempo apropiado para interrumpir las operaciones de retirada del metal, ya que la mayoría del metal reactivo se ha retirado.

Ejemplo 8

Cálculos para Operaciones a Escala Comercial

La pérdida de estaño por unidad de área de cupones se calculó usando los datos de pérdida de peso del Ejemplo 7. Basándose en la pérdida de estaño por unidad de área, se calculó la pérdida de estaño total esperada en una planta a escala comercial. Se supuso que el área superficial total en los reactores, los tubos del horno y las tuberías asociadas estaría cubierta por estaño. Suponiendo todos los depósitos de estaño perdidos en el catalizador, se estimaron el contenido de estaño de los catalizadores y el impacto en el comportamiento de los catalizadores en una unidad comercial. Los resultados se muestran a continuación:

ES 2 267 917 T3

Contenido de Estaño Estimado de Catalizador Comercial e Impacto en el Comportamiento

Ciclo de Puesta en Marcha	Depósito de Estaño Incremental en el Catalizador, ppm	Débito de Actividad del Catalizador Estimado, °F (°C) (1)
1	800	8,0 (4,4)
2	250	2,5 (1,5)
3	150	1,5 (0,8)
4	50	0,5 (0,3)
5	50	0,5 (0,3)
Total	1300	13,0 (7,2)

(1) Supone un débito de actividad de 5,6°C (10°F) a partir de 1000 ppm de depósito de estaño en el catalizador

Esta pérdida de actividad del comienzo del experimento de 7,2°C (13°F) disminuiría significativamente la duración del experimento. Adicionalmente, los impactos sobre la estabilidad del catalizador acortarían adicionalmente la vida del catalizador.

Ejemplo 9

Una Prueba a Gran Escala

Este ejemplo describe una prueba a gran escala y demuestra una modalidad preferida de la invención.

Un pequeño reformador catalítico a escala comercial ha de hacerse funcionar en condiciones de reformado con contenido de azufre ultrabajo usando un catalizador de platino-zeolita L con una alimentación de refinado UDEX C₆ a C₈. El contenido de azufre de la alimentación que entra en contacto con el catalizador es menor que 5 ppb de azufre. El sistema reactor incluye un convertidor de azufre/sorbente de azufre, seguido por cuatro reactores de reformado, sus hornos asociados y tubos de horno. Los reactores están hechos de acero 1 1/4 Cr, 1/2 Mo. Los tubos del horno están hechos de acero inoxidable 304.

Antes de la carga del catalizador, los reactores, los tubos del horno y las tuberías asociadas del sistema reactor se tratan con una pintura de estaño reducible. También se ponen varios cupones en el sistema reactor. La pintura se aplica a los cupones y a todas las superficies del sistema reactor que han de entrar en contacto con la alimentación de hidrocarburo a temperaturas de reformado o superiores. La pintura consiste en una parte de Tin Tem-Cem (fabricado por Mooney Chemical Inc., Cleveland, Ohio) al 20%, 2 partes de óxido estannico en polvo, 2 partes de estaño metálico finamente pulverizado (1-5 micras de tamaño) y alcohol isopropílico (para la fluidez). El Tin Tem-Cem contiene 20% de estaño como octanoato estannoso en ácido octanoico. Después de que la pintura se aplique hasta un grosor en estado húmedo de aproximadamente 0,076 mm (3 milésimas de pulgada), el sistema reactor revestido se calienta en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno fluidos (relación 1/9) durante aproximadamente 24 horas y a continuación se mantiene a aproximadamente 566°C (1050°F) durante aproximadamente 48 horas. Se enfría a continuación hasta temperatura ambiente. Este procedimiento da como resultado que las superficies pintadas se estannuren (con estannuros de hierro y níquel). El estaño migra para cubrir regiones pequeñas (por ejemplo, soldaduras) que no están pintadas. Los reactores y los tubos del horno se inspeccionan, y se retira cualquier pedazo de estaño que pueda retirarse fácilmente. Los cupones se analizan mediante microscopía petrográfica; muestran la presencia de bolas de estaño microscópicas brillantes.

El estaño reactivo se retira de este sistema reactivo recientemente estannurado. Un lecho de calcio sobre alúmina se pone en el fondo del último reactor y antes del cambiador de calor del efluente. Una mezcla eliminadora que consiste en aproximadamente 1% en volumen de percloroetileno (PERC) en hidrógeno se hace pasar sobre un catalizador de Pt sobre alúmina a 482°C (900°F) para generar HCl *in situ*. El gas resultante se diluye con nitrógeno para producir un gas que contiene 10 ppm de HCl que se hace pasar al sistema reactor recientemente estannurado descrito previamente. El sistema reactor se calienta hasta 316°C (600°F) durante 6 horas y a continuación se mantiene a 316°C (600°F) hasta que el estaño reactivo se convierte en una forma móvil, que se cree que es cloruro de estaño. El tiempo a 316°C (600°F) se determina usando un grupo de cupones retirables recientemente estannurados de contenido de estaño conocido. Cuando el estaño reactivo se ha convertido en cloruro estannoso, se termina la adición de PERC. Esto se hace poniendo los cupones en un recipiente conectado a la tubería de transferencia situada entre el reactor y el horno. Válvulas permiten la retirada de los cupones para el análisis. Un cupón se retira cada diez horas, se lava con agua, se seca y se pesa. Se representa el porcentaje en peso de pérdida de estaño frente al tiempo. Esta gráfica se usa para determinar cuándo ha reaccionado suficiente estaño reactivo y así cuándo detener la adición de eliminador. Adicionalmente, a medida que el procedimiento se acerca a la terminación, el análisis usando microscopía petrográfica y electrónica muestra que las superficies estannuradas de los cupones están sustancialmente libres de bolas de estaño microscópicas.

ES 2 267 917 T3

Ulteriormente, el sistema reactor se calienta hasta 538°C (1000°F) en H₂/N₂ y a continuación se mantiene a 538°C (1000°F) durante 24 horas. El SnCl₂ volátil se fija mediante adsorción sobre el sorbente de alúmina en el último reactor. Después de que se retire el sorbente de alúmina, los catalizadores se cargan en los reactores. El catalizador de platino-zeolita L halogenurado del Ejemplo 2 se usa para reformar la alimentación de rafinato hasta compuestos aromáticos a temperaturas entre 800 y 1000°F (427 y 538°C).

Se muestra que el procedimiento de retirada de metal es eficaz. El catalizador no muestra disminución en la actividad según se mide por la temperatura de SOR en comparación con la que se espera para este catalizador en un sistema reactor no estannurado.

Aunque la invención se ha descrito previamente en términos de modalidades preferidas, ha de entenderse que pueden usarse variaciones y modificaciones como será apreciado por los expertos en la técnica. En efecto, existen muchas variaciones y modificaciones de las modalidades previas que serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, y que han de considerarse dentro del alcance de la invención según se define por las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para retirar metal reactivo de un sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal, que comprende
- poner en contacto un revestimiento que contiene metal reactivo presente sobre al menos una porción del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal con un eliminador para producir un metal móvil; en donde dicho metal reactivo comprende un metal o un compuesto metálico capaz de reaccionar con dicho eliminador, y dicho eliminador comprende un compuesto que contiene halógeno que interactúa con dicho metal reactivo para producir dicho metal móvil; e
- inmovilizar el metal reactivo poniéndolo en contacto con un adsorbente o absorbente sólido o líquido;
- retirar el metal móvil inmovilizado del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha retirada se realiza antes de dicha inmovilización.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha inmovilización comprende sorber dicho metal móvil con un sorbente líquido.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha inmovilización comprende sorber dicho metal móvil con un sorbente sólido.
5. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha retirada y dicha inmovilización se realizan ambas lavando dicho metal móvil del reactor de conversión de hidrocarburos revestido con metal.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que dicha composición química que reacciona con dicho metal o compuesto metálico comprende un compuesto gaseoso que comprende halógeno.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho compuesto gaseoso que contiene halógeno se selecciona del grupo que consiste en haluros orgánicos, haluros inorgánicos, un material de soporte halogenurado, haluros de hidrógeno y mezclas de los mismos.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho compuesto gaseoso que contiene halógeno comprende HCl.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho contacto comprende poner en contacto una porción del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal con dicho HCl que tiene una concentración de entre aproximadamente 0,1 y 1000 ppm.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha concentración está entre aproximadamente 1 y 500.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha concentración está entre aproximadamente 10 y 200.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho contacto comprende poner en contacto una porción del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal con dicho HCl que tiene una concentración suficiente para evitar la retirada indeseable de una porción de una capa protectora del sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal.
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que el sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal comprende un revestimiento que contiene metal seleccionado del grupo que consiste en estaño, germanio, antimonio, aluminio y mezclas de los mismos.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho revestimiento que contiene metal se selecciona del grupo que consiste en estaño metálico, compuestos de estaño, aleaciones de estaño y mezclas de los mismos.
15. El método de acuerdo con las reivindicaciones 13 ó 14, en el que el sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos revestido con metal comprende una superficie recientemente estannurada que comprende estaño reactivo.
16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que dicha etapa de fijación se realiza aguas arriba de un lecho de catalizador en dicho sistema reactor de conversión catalítica de hidrocarburos, y dicha etapa de contacto comprende la etapa de añadir dicha composición química que reacciona con dicho metal o compuesto metálico aguas abajo de dicho lecho de catalizador.

FIGURA 1

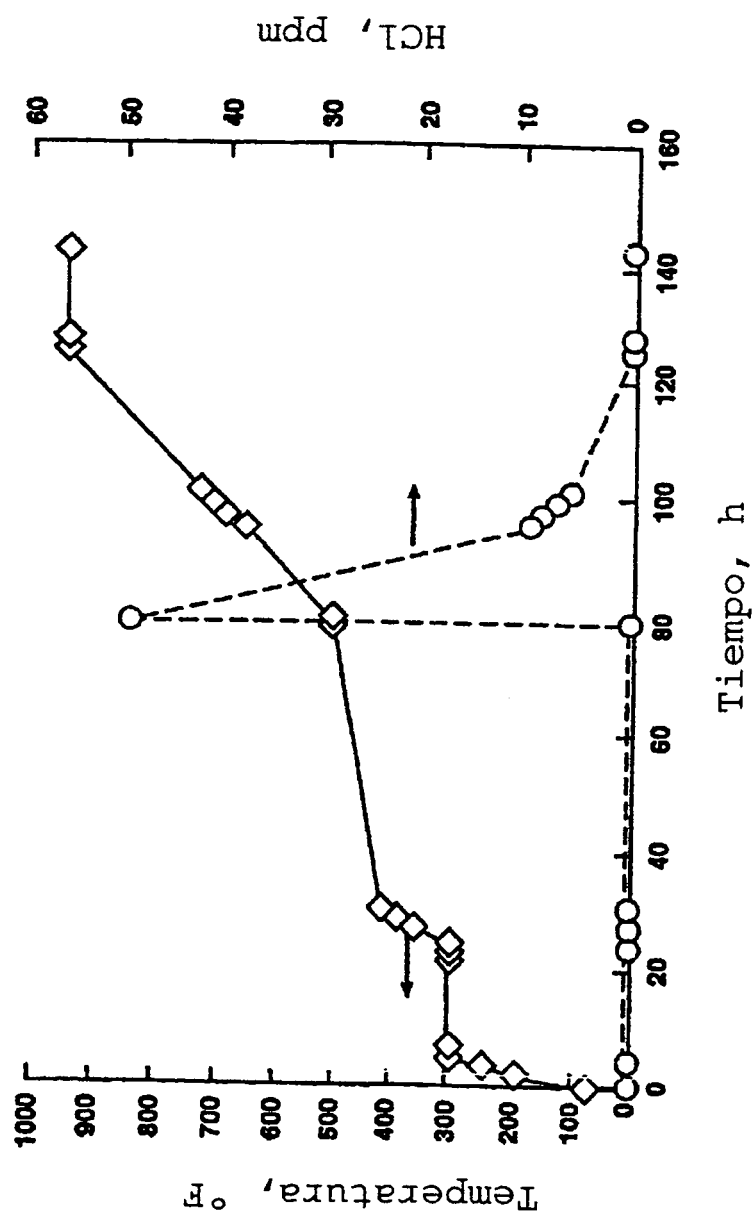


FIGURA 2

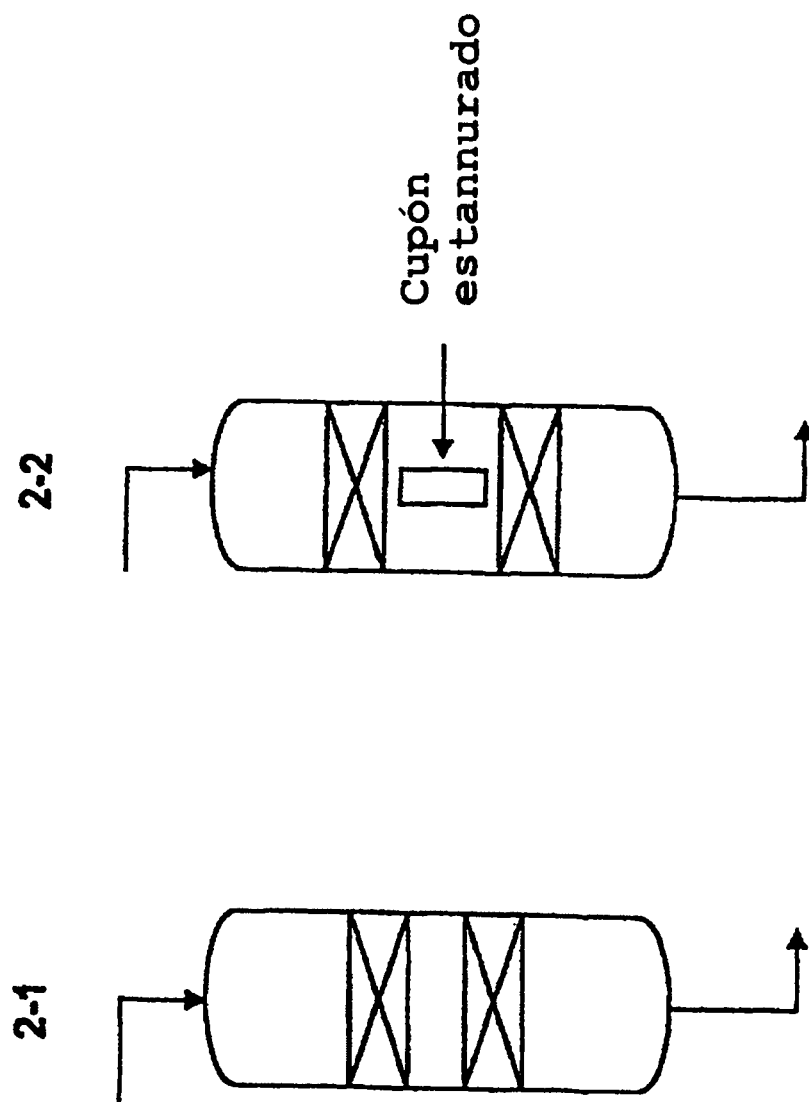


FIGURA 3

