

“PIG” E MÉTODO PARA APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS PROFILÁTICOS DE SUPERFÍCIE”

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

Este pedido reivindica o benefício da prioridade no âmbito do PCT Capítulo I, artigo 8 °, e 35 USC § 119 (e) do Pedido Provisório US No. 61/161, 635, intitulado “Pig and Method for Applying Prophylactic Surface Treatments”, depositado em 19 de março de 2009, que é aqui incorporado por referência em sua totalidade. Este pedido é uma continuação em parte e também reivindica o privilégio da prioridade sob PCT Capítulo I, artigo 8 °, e 35 USC § 365 (c) do Pedido Provisório US No.12/100, 910, intitulado “Pig and Method for Applying Prophylactic Surface Treatments”, depositado em 10 de abril de 2008, que é aqui incorporado por referência em sua totalidade. O pedido '910 é uma continuação em parte do Pedido Internacional No. PCT/US07/81230, intitulado “Method for Proving Prophylactic Surface Treatment for Fluid Processing Systems and Components Thereof” depositado em 12 de outubro de 2007, que por sua vez, reivindica o privilégio da prioridade do Pedido Provisório US No. 60/851, 354, intitulado “Method for Proving Prophylactic Surface Treatment for Fluid Processing Systems and Components Thereof” depositado em 12 de outubro de 2006. Tanto o Pedido internacional '230 e o Pedido Provisório '354 são aqui incorporados por referência também em suas totalidades.

Campo da Invenção

Esta invenção se refere a processos e equipamentos utilizados para aplicação de revestimentos para as passagens internas de um sistema de processamento de fluidos, especialmente tubos.

Descrição da Técnica Relacionada

Os tubos metálicos são freqüentemente usados em uma variedade de processos industriais. Muitas vezes existe a necessidade de reduzir os danos às superfícies internas de tubos metálicos em trocadores de calor, sistemas de processo e equipamentos similares, devido à erosão, corrosão, acúmulo de detritos, ou uma combinação dos dois. Para este fim, uma camada protetora é muitas vezes a solução preferida.

Existem muitos dispositivos para o revestimento interior de um tubo. Os métodos inclusos no estado da técnica incluem a escovação, raspagem, pulverização e outros. Dispositivos e métodos de escovação sobre um revestimento interior de um tubo são divulgados nas Patentes U.S. Nos.: 2048912, 2334294, 2470796, 2551722, 2792807, 2800875 e 3516385. Essas patentes divulgam métodos adequados para revestimento de tubos em seus pontos de fabricação. As tecnologias aqui descritas não são práticas para revestimento de tubos que já estejam montados em componentes úteis, tais como trocadores de calor, plantas de processo industrial, montagens de transporte de fluidos, ou outras aplicações de uso final das tubulações. Há uma necessidade de um método para revestir tubos que já es-

tejam montados e “no campo”, quer antes da sua primeira utilização, ou após um período de serviço já ocorrido e que seja desejável aplicar um revestimento a tubos “velhos” que já tenham sido limpos.

Os revestimentos de superfície já existentes na técnica para sistemas de processos industriais, muitas vezes ficam aquém da prestação de erosão, corrosão, ou a proteção de acumulação de detritos para muitos processos, principalmente aqueles que envolvem temperaturas elevadas ou materiais altamente corrosivos ou uma combinação dos dois. Particularmente, existe uma necessidade da indústria petroquímica por um revestimento de superfície que possa ser aplicado a um sistema de processo de montagem com o menor transtorno possível para a planta industrial e com o mínimo tempo de inatividade, e que resulte em um revestimento que seja resistente a condições altamente deletérias.

Uma limitação adicional da técnica atual em revestimentos de tubulações é a espessura da camada final de proteção. Devido às grandes variações de temperatura presentes em muitos processos industriais, a desadequação de coeficiente de dilatação térmica entre o material da tubulação e o material de revestimento geralmente resulta em rachaduras e soltura de lascas dos atuais revestimentos, especialmente para revestimentos mais espessos.

Metais, materiais cerâmicos, vidros e ‘cermets’ são usados para construir vários itens funcionais, que por sua vez são utilizados na realização de processos industriais. Sob determinadas condições de funcionamento desses processos, a degradação da superfície de um componente pode resultar de muitas causas. Estes podem incluir a natureza corrosiva das particulares condições do processo, efeitos térmicos do processo ou do ambiente, a contaminação de vários elementos que se tornam depositados na superfície ou infiltram no material, os depósitos formados pela atividade catalítica entre o material dos componentes e do fluido de processo, a atividade galvânica entre o material do componente e o fluido de processo, corrosão por célula de concentração, corrosão de fissura, corrosão gráfica, e uma combinação desses mecanismos de degradação entre si ou com outros mecanismos.

Durante a operação, vários sistemas de processos industriais sofrem degradação nas seções de trabalho do sistema que sofre ataque por várias substâncias químicas e condições. Isso ocorre na indústria do petróleo, corantes, indústria de cosméticos, indústria alimentar, indústria farmacêutica, indústria química e em sistemas fechados, tais como sistemas de refrigeração, sistemas de aquecimento e ar condicionado, e muitos outros. Outros sistemas que são afetados pela degradação da superfície são fornos, caldeiras, motores de combustão interna, sistemas de motor de turbina a gás, foguetes, etc. Em qualquer sistema de processo contínuo ou intermitente, há o risco de degradação da superfície devido à exposição de materiais a determinados produtos químicos e condições. As superfícies expostas ao processo podem se degradar devido ao material degradante propriamente, erosão ou

corrosão, ou a degradação pode ser na forma de depósitos que se acumulam no material, afetando o desempenho de um ou outro dentre, por exemplo, eficiência de fluxo através de um tubo. Qualquer tipo de degradação é normalmente referido como “depósitos”. A solução típica para este tipo de depósitos e a melhoria qualitativa do material utilizado para construir o item funcional, seja ele um tubo, um trocador de calor, etc. Por exemplo, um tubo pode ser construído de uma liga de níquel em aço inoxidável, ao invés do aço carbono comum, em uma tentativa de melhorar a durabilidade da sua superfície interna e externa e/ou funcionalidade. Como outro exemplo, tanques utilizados para armazenar diversos materiais químicos podem experimentar depósitos de materiais ou reações sobre a superfície interna do tanque, que podem afetar negativamente a eficiência do processo global. Em outro exemplo, um trocador de calor pode ser feito de uma liga de elevado teor de níquel para permitir que ele suporte operações em altas temperaturas (como no caso de um sistema de turbina a gás de combustível hidrocarboneto) ao mesmo tempo em que também reduz a quantidade de precipitados e depósitos que possam estar ocorrendo devido ao ambiente cáustico em que o trocador de calor é necessário operar. Em outro exemplo, uma válvula de escape para uso em um motor a combustão interna pode ser feita de uma liga especial, em um esforço para reduzir a quantidade de depósitos de carbono que se formam em sua superfície; depósitos de carbono são uma conhecida fonte de problemas operacionais e de emissão para os motores de combustão interna.

Muitos processos industriais utilizam materiais para conter e transportar vários líquidos, polpas fluidas ou vapores, e os materiais podem ser degradados durante o uso. Esses problemas são conhecidos como questões de “garantia de escoamento”, que é o termo da indústria para o crescimento das restrições de fluxo em diversas tubulações, tubos, trocadores de calor, e recipientes de processo, etc. Por exemplo, o interior de uma tubulação utilizada em um processo industrial pode ter sua área efetiva transversal reduzida durante a operação de depósitos de produtos químicos transportados no interior da tubulação durante vários processos. Em outros casos, os elementos vaporoso ou líquido transportado dentro de um trocador de calor pode precipitar o crescimento dos depósitos cristalinos, se as condições favoráveis (temperatura, pressão, presença de elementos catalisadores, etc.) existentes no sistema. Em um exemplo desse problema, os cristais de vários elementos podem crescer durante a operação de processamento de fluidos, porque certas moléculas expostas na superfície do material do interior de um conduto servir para catalisar o crescimento de alguns tipos de fibras na parede interior da conduta. Por exemplo, fibras de carbono crescem no interior de tubos metálicos utilizados para o transporte de etileno, tubos de craqueamento petro-químico, aquecedores de refinaria de petróleo, lâminas de turbina de gás natural, propano e tanques de transporte de GLP, etc. Embora o mecanismo de formação de fibra de carbono não seja totalmente claro, acredita-se que o ferro exposto ou outros átomos

na superfície de um tubo de aço ou ferro, por exemplo, numa instalação de processamento de petróleo, podem desempenhar um papel importante na decomposição de hidrocarbonetos que fluem no tubo em carbono. Pelo fato do carbono ter alguma solubilidade no ferro, um tubo de aço ou de ferro pode absorver esse carbono. Quando o material da tubulação fica saturado com carbono, fibras de carbono amorfo começam a crescer rapidamente em temperaturas de processo na faixa de cerca de 400 °C para cerca de 800 °C. Tais depósitos e/ou crescimentos fibrosos afetam o desenvolvimento da camada limite dos fluidos e/ou vapores que passam pelo interior do tubo, e podem induzir uma restrição significativa na capacidade do tubo na transferência de fluidos, vapores ou suspensões. Além disso, um ambiente corrosivo, especialmente devido à presença de água e impurezas ou sais dissolvidos nela, causa corrosão dos tubos metálicos levando ao insucesso. Além disso, sabe-se que os fluidos de processo petroquímicos que fluem através de um tubo metálico numa alta temperatura podem provocar o desgaste do metal no que é conhecido como varrimento metálico, onde a superfície interna do tubo corroída por meio de diversos mecanismos. Por consequente, existe uma necessidade na arte de uma forma de prevenir ou inibir significativamente o crescimento de fibras de carbono, ao mesmo tempo de inibir o ataque químico de elementos corrosivos sobre o substrato, como aqueles que resultam no varrimento metálico dos componentes dentro de um sistema.

Ao longo das operações industriais, as passagens e câmaras experimentam regularmente depósitos em sua superfície interna causados pela precipitação de fluidos de produção, depósitos agravados pelas altas temperaturas, solidificação da matéria em lenta movimentação das camadas limite, e depósitos que ocorrem por vários outros mecanismos. Alguns componentes, tais como trocadores de calor, podem experimentar depósitos provenientes do fluido processado e do meio de troca de calor, experimentando desse modo a formação de depósitos nas múltiplas superfícies internas. Em alguns casos, mais do que uma superfície interna contata os hidrocarbonetos a serem processados, tal como em um trocador de calor que transfere calor do material processado para o material de alimentação. Outros componentes, tais como tubulações, podem sofrer corrosão em superfícies externas devido ao processo e/ou fatores ambientais. A reparação de tais problemas tem grandes custos associados a ela devido à interrupção da produção, enquanto as seções de um sistema de processo são identificados e, em seguida, limpas, desviadas e/ou substituídas. A indústria do petróleo, por exemplo, tem literalmente milhares de quilômetros de gasodutos conectivos, tubos, coletores, bem como milhares de trocadores de calor e “risers” de processo, etc., que necessitam de manutenção e reparação regulares a grandes custos para a indústria. Por exemplo, desligar uma refinaria de petróleo para reparar e/ou substituir os tubos com fluxos restringidos resulta em perdas de aproximadamente US\$ 200.000 a US\$ 500.000 por dia perdido de produção.

Em outro exemplo, nas altas pressões do processo elevadas e em temperaturas acima de 0 °C, gás metano, presente no fluxo petroquímico, pode reagir com a água para formar estruturas de gelo chamadas de hidratos. A formação de hidrato nas linhas de escoamento da corrente de produção na indústria do petróleo também é motivo de grande preocupação. As linhas de escoamento da corrente de produção transportam os fluidos brutos produzidos provenientes da cabeça de poço até uma instalação de processamento. Se uma linha de escoamento é operada na “região de formação de hidratos” (isto é, sob condições nas quais os hidratos possam se formar em uma corrente de petróleo ou de gás), os hidratos podem se depositar na parede interna do tubo e se acumularem até bloquear completamente a linha de escoamento e paralisar o transporte de hidrocarbonetos até a instalação de processamento. As tentativas para evitar a formação de hidratos envolvem injeção de aditivos ao fluido de processo, mas isso pode ser uma solução cara.

Pelo fato do problema dos depósitos no interior de tubos e tubos de processo e a conseqüente redução no fluxo ser tão grande, há uma série de associações do setor que participaram do estudo e aperfeiçoamento de garantia de escoamento em sistemas de processamento de fluidos. Por exemplo, a Gas Technology Institute estima que o custo da reparação dos danos que a formação de hidratos provoca para a indústria é de US \$ 100 milhões por ano.

Os depósitos na superfície interna de um tubo possuem um impacto negativo significativo sobre a capacidade do tubo na transferência de líquidos ou gases, e estes resultados podem variar dependendo da rugosidade da superfície do depósito. Por exemplo, um depósito uniforme de 5% sobre o interior de um tubo de seção circular, pode induzir uma perda de rendimento de 10%, e exigir um aumento de pressão de 30% para manter o fluxo constante. Um depósito irregular de 5% pode aumentar a perda de rendimento para 35% e exigir um aumento de pressão de 140% para manter o fluxo constante. Ver a Introdução, Cordell para Pigging Pipeline, 5ª Edição (ISBN0-901360-33-3).

O crescimento dos depósitos no interior de um tubo pode induzir a depósitos ou crescimentos de se tornar tão grandes a ponto de quase interromper todo o escoamento de fluxo através do tubo, como mostrado na Figura 2. Condições como estas podem ocorrer dentro de poucos meses, ou até mesmo dentro de algumas semanas de operação no caso de certos processos industriais.

Em outras aplicações, a incrustação é causada por precipitados formados no interior de regiões delimitadas de um sistema de processo durante a recuperação de petróleo e gás, processamento de alimentos, tratamento de água, ou outros processos industriais. As incrustações mais comuns são sais inorgânicos como sulfato de bário, sulfato de estrôncio e carbonato de cálcio. Em alguns casos as incrustações podem ser em parte orgânica (nafenatos, de base-MEG, etc.). Outras formações de incrustações pode ser compostas de clore-

to de sódio, carbonato de ferro e hidróxido de magnésio. Incrustações formadas a partir de sulfatos são geralmente devido à mistura de águas quimicamente incompatíveis (como a água do mar e água da formação). Incrustações carbonato resultam da liberação de pressão das águas contendo bicarbonato de sódio a níveis de concentração elevados. A formação de incrustações degrada a eficiência do processo mediante obstrução das telas de areia e da tubulação de produção, mediante provocar falhas em válvulas, bombas, trocadores de calor, e os separadores. A incrustação também podem bloquear os oleodutos.

Além disso, o acúmulo de combustão conhecido como escória ou incrustação geralmente se forma na superfície aquecida pela chama de fornos, caldeiras, tubos de aquecimento, pré-aquecedores e reauecedores. O grau de acúmulo de combustão depende da qualidade do combustível a ser queimado. O gás natural limpo, por exemplo, produz pouca ou nenhuma acumulação, enquanto que o carvão, um combustível mais "sujo", gera acúmulo significativo de combustão. Em especial, usinas de energia movidas a carvão experimentam acúmulo de combustão nos vasos aquecedores em contato com os produtos da combustão do carvão. Isso diminui o acúmulo de transferência de calor através da superfície para a substância a ser aquecida e, portanto, perdas de energia. Além disso, tal acúmulo de combustão aumenta a temperatura necessária para induzir a substância a atingir uma temperatura desejada. Essa aumentada temperatura cria tensões no vaso aquecedor, e pode levar à falha do material. Evitar o acúmulo de combustão sobre superfícies aquecidas por chama de um transporte de fluido ou do sistema de processamento pode reduzir o consumo de energia e estender a vida útil do equipamento.

Em algumas aplicações, as superfícies expostas ao fluxo de líquidos podem se tornar degradadas pela natureza do próprio fluido, por exemplo, no caso de transporte e contenção de hidrogênio, que tem o problema associado de fragilização dos materiais expostos.

Em toda a indústria e tecnologia, sensores detectam os parâmetros operacionais dos diversos processos. Por necessidade, aqueles sensores que habitam no material de processo, estão sujeitos a esses mecanismos de deposição inerente nos processos que eles monitoram. Infelizmente, mesmo o menor grau de incrustação pode afetar a precisão de um sensor, mesmo que o mesmo grau de incrustação tenha apenas um efeito negligenciável sobre o próprio processo. Muitas vezes, o remédio para o depósito no sensor é projetar o sensor e o equipamento de montagem do sensor para a fácil substituição dos sensores sujos. Os sensores representam componentes de alto valor, e a frequente substituição do sensor acrescenta custos significativos, além de perda de produção devido à parada para a substituição do sensor.

A indústria de processamento de hidrocarbonetos reconhece vários mecanismos distintos para a fixação dos componentes do processo devido às condições únicas de tais processos. Um mecanismo, conhecido como coqueamento, resulta do aquecimento de hi-

drocarbonetos e extração das frações de ponto de ebulição mais leve provocando condensação térmica das frações mais pesadas. Asfaltenos, alcatrão, material inorgânico, e outros sólidos irão se formar na superfície de várias unidades de processo petroquímico. Em particular, colunas de vácuo, craqueadores catalíticos, coqueadores, quebradores de viscosidade, e qualquer equipamento que lida com frações mais pesadas do óleo em altas temperaturas sofrem da acumulação do coque. Além disso, o ambiente de alta temperatura de um craqueador de etileno causa a polimerização das duplas ligações carbono-carbono, o produto do qual se condensa e forma de coque quando do aquecimento adicional. Quando a alta temperatura desempenha um papel significativo e forma coque de alto peso molecular, o material resultante é chamado coque pirolítico. Em um processo diferente, uma espécie de metal, como ferro ou níquel catalisa a desidrogenação de um hidrocarboneto, levando ao que é conhecido como coque catalítico. Carbono elementar então se deposita no metal, produzindo seu enfraquecimento. Quando o sistema é desligado e resfriado para o descoqueamento ou manutenção, o metal enfraquecido pode rachar ou produzir lascas. Em alguns casos, o metal carburizado pode produzir lascas nas altas temperaturas de processo, resultando no varrimento metálico mencionado acima.

Além de reduzir a taxa de transferência do processo, o acúmulo de coque diminui a transferência de calor, requerendo temperaturas mais elevadas de processo, consumindo mais energia e rebaixando a vida útil do equipamento. Os depósitos de coque podem induzir aquecimento desigual, obrigando a utilização de temperaturas mais baixas para evitar problemas de segurança. Além disso, a paralisação desses sistemas para a remoção do coque interrompe a produção. Paradas e partidas do sistema provocam tensões térmicas e aumentam a probabilidade de falhas no funcionamento do sistema e falhas do material. A redução do acúmulo do coque pode prolongar a vida útil do equipamento, melhorar o rendimento do processo, reduzir o consumo de energia e das temperaturas de operação, aumentar a segurança, e produzir ligas mais baratas para a produção de equipamentos. Além disso, o aumento da temperatura real do fluxo de processo (não apenas a temperatura do lado de fora dos vasos aquecidos) aumentaria a eficiência do processo e a taxa de transferência. Desse modo, muitas temperaturas de processo estão limitadas pela metalurgia dos tubos do aquecedor. O acúmulo de coque requer que temperaturas mais elevadas sejam aplicadas fora para obter uma determinada temperatura no interior dos tubos.

Um segundo mecanismo distinto para a formação de depósitos nos equipamentos na indústria de hidrocarbonetos é a corrosão por um ou mais produtos químicos presentes na corrente de processo. Em particular, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) ataca as superfícies metálicas, provocando a formação de sulfatos de ferro que descamam das superfícies em contato com o hidrocarboneto, reduzindo a espessura e a resistência do equipamento de processo, obstruindo passagens, e reduzindo potencialmente a atividade dos catalisadores

a jusante. A presença de amoníaco (NH_3), cloreto de amônio (NH_4Cl), ou de hidrogênio (H e H_2) estimula o ataque corrosivo por H_2S . Além disso, ácidos como o ácido clorídrico (HCl), ácidos naftênicos, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fluorídrico (HF) provocam ataques corrosivos em diversos pontos nos sistemas de processamento de hidrocarbonetos. Por exemplo, a corrosão por ácidos naftênicos pode ser observada nos equipamentos de processo que lidam com diesel e frações mais pesadas, pois os ácidos naftênicos tendem a ter pontos de ebulição semelhantes às frações de diesel. Corrosão por ácido sulfúrico e ácido fluorídrico ocorre nas unidades de alquilação e componentes associados que empregam esses ácidos. Proteção contra mecanismos corrosivos pode ser encontrada no uso do cromo, níquel e ligas de molibdênio, e pela adição de substâncias ao fluxo de processo, tais como bases para neutralizar o ácido. Ironicamente, o H_2S é adicionado nas correntes do processo para reduzir o varrimento metálico e outras formas de deposição; ainda o H_2S por si só provoca corrosão. Esse composto também surge durante os processos de hidrodessulfuração, quando tióis e outros compostos organosulfurados naturalmente presentes reagem para formar H_2S e hidrocarbonetos dessulfurados. Além disso, os sistemas metálicos que lidam com combustíveis alternativos tais como álcoois incluindo metanol e etanol, têm se mostrado experimentar corrosão. Proteger os equipamentos contra os mecanismos de corrosão pode reduzir os custos operacionais, aumentar a amplitude da execução, prolongar a vida útil de equipamentos, e produzir materiais mais baratos disponíveis para a construção dos equipamentos.

À medida que os recursos de petróleo se tornam menos abundantes e mais caros, as fontes renováveis de hidrocarbonetos crescem em importância. O biodiesel, por exemplo, promete um combustível alternativo ao diesel de petróleo, o combustível derivado de petróleo bruto. No entanto, o refino de biodiesel apresenta desafios únicos aos equipamentos de refino. Normalmente, uma base forte como o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em álcool digere os triglicérides e os ácidos graxos de cadeia longa provenientes de uma fonte biológica ou renovável, para formar ácidos graxos esterificados (biodiesel) e glicerina. Essa fonte pode ser de milho, soja, dendê, celulose, casca, resíduos de restaurante e até mesmo lixo. O ambiente hostil básico necessário para a reação de digestão pode induzir fraturamento cáustico por estresse, também conhecido como fragilização cáustica. Tratamentos térmicos e ligas à base de níquel podem ser necessárias para evitar rachaduras, a não ser que um meio mais barato ou mais eficiente possa ser encontrado para proteger esse equipamento.

As superfícies contaminadas com resíduos durante a operação do processo, muitas vezes afetam negativamente a eficiência e/ou a funcionalidade do processo em si. Atualmente, a maioria dos métodos de limpeza para remover depósitos em superfícies internas nos sistemas dos tipos acima descritos nas plantas de processo envolvem o uso de uma ou

mais das seguintes estratégias:

- solventes químicos tais como querosene ou óleo diesel, ou solventes aromáticos fortes, tais como xileno ou tolueno.

- Dispersantes que agem como tensoativos

5

- Reações químicas exotérmicas

- Métodos de limpeza mecânica tais como a raspagem ou jateamento

- Métodos térmicos de limpeza que envolvem óleo ou diesel aquecidos, ou a aplicação externa de alto calor para quebrar os depósitos de superfície

Estes métodos envolvem um tempo e esforço consideráveis por parte do pessoal de manutenção da unidade industrial de processo, redução da produção ou da transferência de um sistema e produzindo a associada perda das receitas associadas com a unidade industrial.

Da mesma forma, nas operações de pulverização de pó metálico, ataque químico ocorre dentro da câmara de pulverização que degrada rapidamente suas superfícies internas. Em outras aplicações tais como processamento de alimentos, bebidas, e sistemas semelhantes de processo fechado, a degradação do material na superfície interna de muitas partes de um sistema de processo ocorre devido ao ataque químico, depósitos de materiais, crescimento fibroso, e outros contaminantes superficiais.

Porções dos sistemas de processamento e transporte de fluidos expostos ao ambiente, especialmente aqueles contendo ferro, também experimentam corrosão oriundos de fatores ambientais. O ataque químico, térmico e galvânico representam mecanismos que levam de incrustações da superfície externa nesses sistemas.

Existe, portanto, a necessidade de uma melhora nos meios de proteger as superfícies em muitos componentes funcionais de uma variedade de contaminantes que se acumulam ou erosão química que ocorre, por meio de diversos mecanismos, durante a operação normal do componente. Um aperfeiçoado tratamento que possa ser aplicado e que forneça uma comprovada resistência à contaminação da superfície pode servir para a melhoria de muitos processos atualmente em uso na indústria. A invenção aqui divulgada atende a essa necessidade.

30 Descrição da Invenção

Diversas modalidades da presente invenção são descritas aqui. Essas modalidades são apenas ilustrações da presente invenção. Numerosas modificações e adaptações da mesma serão facilmente perceptíveis por aqueles usualmente versados na técnica, sem se afastar do espírito e escopo da invenção.

35 A invenção aqui descrita fornece métodos para proteção de superfícies de equipamento de transporte ou de processo de fluido. Como usado aqui, o processamento termo "sistema de processamento ou de transporte, ou um seu componente" significa qualquer

equipamento dentro do qual o fluido (usado aqui para incluir qualquer material que esteja totalmente ou parcialmente em um estado gasoso ou líquido, e inclui sem limitação, líquidos, gases, sistemas de duas fases, sistemas semissólidos, suspensões, etc.) flui ou é armazenado, tais como tubos, tubos, condutas, trocadores de calor, leitos, tanques, reatores, bocais, ciclones, silenciadores, câmaras de combustão, distribuidores de admissão, distribuidores de exaustão, portas, etc., bem como qualquer equipamento dentro da qual uma alteração química ou física ocorra, em que pelo menos um dos componentes participantes na alteração química ou física é um fluido. Métodos da invenção protegem as superfícies dos equipamentos mediante prevenir a degradação, independente de se a degradação ocorre através da deposição do material sobre as superfícies, através da infiltração do material dentro das superfícies, ou através do ataque corrosivo sobre a superfície do material. O método está adaptado para ser usado, em algumas modalidades, em equipamento de processo do fluido, ou partes dele, após a montagem, resultando em interrupção significativamente reduzida ou interferência com as funções protetoras do revestimento por soldas, juntas, ou outras estruturas dentro do equipamento que se criam quando o equipamento é construído ou montado.

A presente invenção refere, em alguns aspectos, para a formação de pelo menos um óxido metálico sobre uma superfície interna ou externa de equipamento de transporte ou de processo de fluido. O pelo menos um óxido metálico pode ser formado na superfície mediante (1) colocar pelo menos um composto metálico sobre a superfície e (2) conversão de pelo menos parte do composto metálico na forma de pelo menos um óxido metálico. Compostos metálicos úteis na presente invenção contêm pelo menos um átomo de metal e pelo menos um átomo de oxigênio. Exemplos não limitantes de compostos metálicos úteis incluem carboxilatos metálicos, como alcóxidos metálicos e metais β -dicetonatos. A conversão do composto metálico pode ser realizada por uma grande variedade de métodos, como, por exemplo, aquecer o ambiente em torno do complexo metálico, aquecendo o substrato com o composto metálico, o aquecimento do composto metálico em si, ou uma combinação desses três. Em outras modalidades, a conversão do composto metálico pode ser realizada por catálise.

Algumas modalidades da presente invenção fornecem um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: montar pelo menos parcialmente o sistema; aplicar pelo menos um composto metálico à superfície; e expor a superfície com o pelo menos um composto metálico aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico. Em outras modalidades, o sistema de processamento de fluidos ou o transporte está substancialmente montado para formar pelo menos um revestimento de óxido metálico em pelo menos uma superfície do

sistema. Em ainda outras modalidades, o sistema de processamento ou de transporte de fluido é totalmente montado antes de formar pelo menos um revestimento de óxido metálico em pelo menos uma superfície do sistema.

5 Em algumas modalidades, a invenção se refere a um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: aplicar uma composição de composto metálico à superfície, onde a composição do composto metálico compreende pelo menos um sal metálico de pelo menos um ácido carboxílico; e expor a superfície com a composição metálica aplicada a um ambiente que irá converter pelo menos uma parte do sal
10 a pelo menos um óxido metálico.

Em algumas modalidades, a invenção se refere a um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: aplicar uma composição de composto metálico à superfície, onde a composição do composto metálico compreende pelo
15 menos um alcóxido metálico, e expor a superfície com a composição metálica aplicada a um ambiente que irá converter pelo menos parte dos alcóxido metálico a pelo menos um óxido metálico.

Em algumas modalidades, a invenção se refere a um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície de um sistema de processamento ou de
20 transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: aplicar uma composição de composto metálico à superfície, onde a composição do composto metálico compreende pelo menos um β -dicetonato metálico; e expor a superfície com a composição de composto metálico aplicada em um ambiente que irá converter pelo menos parte do β -dicetonato metálico a pelo menos um óxido metálico.

25 Em modalidades adicionais, a invenção se refere a um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: aplicar uma composição de composto metálico à superfície, onde a composição do composto metálico compreende pelo menos um composto de metal de terras raras, e pelo menos um composto de metal de transição;
30 e expor a superfície com a composição metálica aplicada a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico. Em algumas modalidades dos métodos de formar pelo menos um óxido metálico sobre uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, o pelo menos um óxido metálico compreende um revestimento de óxido metálico ou filme de óxido metálico. Um revestimento de
35 óxido metálico ou um filme de óxido metálico, em algumas modalidades, é cristalino, nanocristalino, amorfo, película fina, ou difusa, ou uma combinação de qualquer dos mencionados. Por exemplo, um revestimento de óxido metálico em algumas modalidades da presente

invenção pode compreender um filme que contém ambas as regiões nanocristalina e amorfa. Em algumas modalidades, um revestimento de óxido metálico ou filme de óxido metálico, difunde ou penetra pelo menos parcialmente as superfícies de sistema de processamento ou de transporte de fluido impossibilitando assim quaisquer camadas ligantes intermediárias.

5 A invenção, em modalidades adicionais, se refere a um método para formar pelo menos um óxido metálico em uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: aplicar uma composição líquida de composto metálico à superfície, onde a composição líquida do composto metálico compreende uma solução de pelo menos um composto de metal de terras raras e pelo menos um
10 composto de metal de transição, em um solvente, e expor a superfície com o composto líquido aplicado a um ambiente aquecido que irá converter pelo menos alguns dos composto metálico a pelo menos um óxido metálico, formando um revestimento de óxido metálico sobre a superfície.

Como aqui provido, previsto aqui, em algumas modalidades, a camada de óxido
15 metálico pode ser cristalina, nanocristalina, amorfa, de película fina, ou difusa, ou uma combinação de qualquer desses mencionados. Por exemplo, um revestimento de óxido metálico em algumas modalidades da presente invenção pode incluir uma película fina que contém ambas as regiões nanocristalina e amorfa.

Em outras modalidades, a invenção se refere a um método para a formação de um
20 revestimento oxidante em uma superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, compreendendo: aplicar uma composição líquida de carboxilato metálico à superfície, onde a composição líquida de carboxilato metálico compreende uma solução de pelo menos um sal de metal de terras raras de um ácido carboxílico e pelo menos um sal de metal de transição de um ácido carboxílico, em um solvente, e expor a superfície
25 com a composição líquida de carboxilato metálico aplicada a um ambiente aquecido que irá converter pelo menos parte do carboxilato metálico a óxidos metálico, formando uma fina camada de revestimento nanocristalino sobre a superfície.

Em algumas modalidades, a invenção se refere a um método para a formação de um revestimento oxidante em uma superfície interna de um sistema de processamento ou
30 de transporte de fluido, compreendendo: aplicar uma composição líquida de carboxilato metálico à superfície, onde a composição líquida de carboxilato metálico compreende uma solução de carboxilato de zircônio e pelo menos um sal de metal de transição de um ácido carboxílico, em um solvente, e expor a superfície com a composição líquida de carboxilato metálico aplicada a um ambiente aquecido que irá converter pelo menos alguns dos carboxi-
35 lato metálico para óxidos metálicos, assim formando uma fina camada de revestimento nanocristalino sobre a superfície.

Em modalidades adicionais, o método da invenção inclui ainda uma etapa de apli-

car uma solução de organossiloxano-sílica em etanol sobre a camada de óxido formada e expor o substrato revestido a um ambiente que irá remover componentes voláteis da solução sem decomposição das ligações organo-silício. Em algumas modalidades, esta etapa pode ser repetida uma ou mais vezes.

5 Os diversos revestimentos da presente invenção são formados, em algumas modalidades, através de um método de formar um revestimento oxidante sobre um substrato constituído por:

(a) aplicar uma composição líquida de composto metálico ao substrato, onde a composição líquida do composto metálico compreende uma solução de pelo menos um
10 composto de metal de terras raras e pelo menos um composto de metal de transição, em um solvente, e

(b) expor o substrato com a composição líquida de composto metálico aplicada a um ambiente que irá converter pelo menos parte dos composto metálico a óxidos metálicos, formando um revestimento oxidante sobre o substrato.

15 Em outras modalidades, a invenção se refere a revestimentos de óxido metálico (e artigos assim revestidos), contendo dois ou mais óxidos metálicos de terras raras e pelo menos um óxido de metal de transição. Outras modalidades da invenção se referem a revestimentos de óxido metálico (e artigos assim revestidos), contendo céria, um segundo
20 óxido de metal de terras raras, e um óxido de metal de transição. Algumas modalidades referem-se revestimentos de óxido metálico (e artigos assim revestidos), contendo ítria, zircônia, e um segundo óxido de metal de terras raras. Em alguns casos, o segundo óxido de metal de terras raras pode incluir platina ou outros elementos catalíticos conhecidos.

No caso de superfícies catalíticas, este método permite a redução de custos, reduzindo a quantidade em massa do catalisador. Além disso, ele também permite que uma
25 maior variedade de catalisadores seja aplicada ou como misturas ou em camadas individuais para conseguir resultados mais bem orientados.

Portanto, algumas modalidades da invenção criam uma camada protetora de óxido metálico sobre uma superfície escolhida para servir como uma profilaxia contra o ataque químico, térmico, iônico, ou de degradação eletrônica. Os revestimentos de óxido metálico
30 de algumas modalidades impedem o crescimento das fibras, formação de cristais de hidrato, e agem como uma profilaxia geral contra o crescimento de todas as matérias que obstruem, interferem ou contaminam o êxito da operação de um sistema fechado.

Dessa forma, algumas modalidades da presente invenção fornecem um método para diminuir ou prevenir incrustações da superfície de um sistema de processamento ou de
35 transporte de fluido, ou uma parte dele, incluindo aplicação de pelo menos um composto metálico à superfície, e expor a superfície com o pelo menos um composto metálico aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido

metálico, onde o pelo menos um óxido metálico é resistente a incrustações.

Outras modalidades da presente invenção fornecem um método para diminuir ou prevenir incrustações na superfície de um sensor, ou de um seu componente, incluindo aplicação de pelo menos um composto metálico à superfície, e expor a superfície com o pelo menos um composto metálico aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico, onde o pelo menos um óxido metálico é resistente a incrustações.

Algumas modalidades da presente invenção fornecem um método para reduzir ou prevenir o acúmulo de coque em uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, incluindo aplicação de pelo menos um composto metálico à superfície, e expor a superfície com o pelo menos um composto metálico aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico, onde o pelo menos um óxido metálico é resistente ao acúmulo de coque.

Outras modalidades da presente invenção fornecem um método para reduzir ou prevenir o ataque corrosivo sobre uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, incluindo aplicação de pelo menos um composto metálico à superfície, e expor a superfície com o pelo menos um composto metálico aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico, onde o pelo menos um óxido metálico é resistente ao ataque corrosivo.

Ainda outras modalidades fornecem métodos para reduzir ou prevenir o acúmulo de combustão em uma superfície aquecida por chama de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, compreendendo: aplicar pelo menos um composto metálico à superfície, e expor a superfície com o pelo menos um composto metálico aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico, onde o pelo menos um óxido metálico é resistente ao acúmulo de combustão.

Modalidades adicionais fornecem métodos para reduzir ou prevenir a incrustação de pelo menos uma superfície metálica de um sistema de motor a combustão ou de um seu componente, compreendendo a aplicação de pelo menos um composto metálico à superfície, e expor a superfície com o pelo menos um metal composto aplicado a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico, onde o pelo menos um óxido metálico é resistente a incrustações.

Em algumas modalidades, o pelo menos um óxido metálico é operável para tornar uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido com ele tratado resistente à degradação ou incrustação por um período de pelo menos dias ou semanas. Em outra modalidade, o pelo menos um óxido metálico é operável para tornar uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido assim tratado resistente à degradação ou incrustação por um período de pelo menos meses ou anos.

Algumas modalidades da invenção proporcionam um aprimorado tratamento de superfície resistente à corrosão através da criação de uma estrutura de granulação nanocristalina de materiais de base zircônia ou materiais de base cério, ou tratamentos de superfície de outras composições elementares nanocristalinas com microestruturas que servem para
5 isolar o substrato do ataque químico, térmico ou galvânico.

Modalidades adicionais fornecem um meio de baixo custo para formar um revestimento útil de material cerâmico de base zircônia-céria em um substrato, o revestimento possuindo uma microestrutura nanocristalina.

Algumas modalidades da tecnologia vai evitar corrosão eletroquímica, inibindo o
10 fluxo de elétrons ou íons para dentro ou a partir da superfície do substrato e de ou para dentro da corrente de fluido de processo.

Modalidades adicionais da invenção produzem um revestimento denso de óxido metálico que não sofre de fissuras devido a tensões térmicas.

Algumas modalidades produzem um revestimento de óxido metálico que não sofre
15 com rachaduras devido ao seu método de fabricação.

Em modalidades adicionais, pelo menos uma camada de óxido metálico se torna uniforme e sem rachaduras ou orifícios desde uma ampliação de cerca de 100x até cerca de 1000x.

Algumas modalidades fornecem um revestimento de óxido metálico compreendendo apenas um óxido metálico. Outras modalidades fornecem um revestimento de óxido metálico compreendendo apenas dois óxidos metálicos. Ainda outras modalidades fornecem um revestimento de óxido metálico com apenas três óxidos metálicos. Em ainda outras modalidades, o revestimento de óxido metálico é composto por quatro ou mais óxidos metálicos.
20

A presente invenção, em alguns casos, também fornece um método de baixo custo para a criação de um revestimento de óxido metálico que serve para proteger uma superfície do ataque químico, térmico e/ou galvânico. A presente invenção também fornece um meio para difundir as superfícies selecionadas com ingredientes químicos selecionados através de um processo que não requer os danosos ciclos a altas temperaturas, em diversas
25 modalidades.
30

No entanto, outras modalidades da presente invenção fornecem revestimentos resistentes à corrosão de organossiloxano-sílica sobre o revestimento de óxido metálico para dar utilidade prolongada para os substratos, quando tais substratos têm a tendência de corrosão em ambientes aquosos, com ou sem adição de sais e outras impurezas dissolvidas na
35 água.

Modalidades adicionais da invenção proporcionam um meio para formar um revestimento de óxido metálico no interior de um sistema fechado depois que ele é montado,

dando uma cobertura profilática em todas as superfícies expostas ao processo selecionado, incluindo as áreas soldadas, juntas flangeadas, etc. Modalidades adicionais fornecem um sistema de processamento ou de transporte de fluido que compreendem pelo menos uma superfície compreendendo pelo menos um revestimento de óxido metálico, em que o sistema tem um tamanho grande.

Algumas modalidades da invenção podem ser implementadas de modo que os revestimentos de óxido metálico sejam formados nos componentes de um sistema de processamento de fluidos antes de sua montagem, por exemplo, a um tubo ou trocador de calor em seu local de fabrico original. Desta forma, revestimentos em massa de óxidos metálicos podem ser formados de forma mais automatizada nessas modalidades, proporcionando assim uma cobertura na maior parte da superfície interna de um sistema ao mesmo tempo em que ainda proporcionando um menor mas selecionado nível de proteção contra a degradação da superfície, isto é, deixando as áreas soldadas no campo não cobertas, o que pode ser adequado para algumas aplicações. Em outras modalidades, apenas certas superfícies dentro de um sistema podem ser revestidas para a desejada performance, seja ela para proteção superficial contra degradação, atividade catalítica, ou uma combinação dessas.

Por conseguinte, modalidades adicionais da presente invenção fornecem artigos de fabricação adaptáveis para proporcionar uma superfície de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele, onde a superfície compreende pelo menos um óxido metálico. Em algumas dessas modalidades, pelo menos parte do óxido metálico está presente como uma camada difusa.

Algumas modalidades desta invenção fornecem um processo para aplicar um tratamento superficial para a superfície interna de um sistema de processo industrial ou uma parte dele tal que a erosão, corrosão, ou o acúmulo de detritos ou uma combinação dos mesmos seja satisfatoriamente resistida por parte do tratamento de superfície e da superfície subjacente, resultando em um melhor desempenho do sistema de processamento de fluidos industrial ou seus componentes.

Outras modalidades da invenção fornece um método de formar um revestimento de óxido metálico que fica bem aderido às superfícies internas selecionadas de sistema de processo industrial.

Ainda outras modalidades da invenção fornecem um método de formar um revestimento de óxido metálico no interior de um sistema fechado de tubulação, onde o revestimento tem uma espessura de 5 micra ou menos.

Modalidades adicionais da invenção fornecem um meio econômico para formar um revestimento de óxido metálico superfícies internas selecionadas de um sistema de processo industrial.

Ainda outras modalidades fornecem um método de formar um revestimento de óxi-

do metálico em pelo menos um componente de um sistema de processo industrial antes da montagem.

5 Modalidades adicionais fornecem um método de formar um revestimento de óxido metálico em pelo menos um componente de um sistema de processo industrial que tenha estado em serviço, no qual a superfície interna do componente, por exemplo, um cano ou tubo, foram limpos com qualquer método adequado de limpeza de superfícies internas dos componentes do sistema de processos industriais, tais como solvente de lavagem, jateamento, raspagem, condicionamento, mecânica e/ou polimento químico, granalha, limpeza a vapor, e métodos similares.

10 Ainda modalidades adicionais da invenção fornecem um método de formar um revestimento de óxido metálico em pelo menos uma porção de um sistema de processo de montagem industrial, de modo que as áreas soldadas, flanges e variados pontos de concentração no âmbito do sistema recebam o revestimento.

15 Outras modalidades adicionais fornecem um método de formar um revestimento de óxido metálico em pelo menos uma porção de um sistema de processo de montagem industrial, após todas as operações de soldagem da montagem, brasagem, e processos similares de união estarem concluídas, quando assim se desejar, para eliminar a degradação que ocorre quando os componentes com revestimentos pré-existent são unidos com processos de junção em temperaturas elevadas. Por exemplo, a criação de uma junta soldada em um tubo com um tratamento convencional de superfície resulta geralmente na degradação do tratamento convencional de superfície em zonas limítrofes da área soldada, reduzindo ou eliminando a eficácia do tratamento convencional de superfície.

25 Outras modalidades da invenção fornecem um método de formação de múltiplas camadas de pelo menos um óxido metálico em pelo menos uma porção de um sistema de processo de montagem industrial.

Algumas modalidades da presente invenção fornecem um método para a formação de pelo menos um óxido metálico sobre a superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de fluidos ou de um seu componente, que compreende:

colocar pelo menos um "pig" o mais próximo da superfície interna;

30 aplicar pelo menos um composto metálico na superfície interna com o pelo menos um "pig"; e

converter pelo menos parte do composto metálico a pelo menos um óxido metálico.

Em outras modalidades, o processo de colocação, aplicação e conversão pode ser repetido, formando pelo menos um óxido metálico em mais de uma camada. Ainda em outras modalidades, vários métodos podem ser usados para aplicar pelo menos um composto metálico à superfície interna, adicionalmente aos métodos que empregam pelo menos um "pig", formando novamente pelo menos um óxido metálico em mais de uma camada. Assim,

em certas modalidades, a presente invenção se refere a processos de aplicação de uma composição escolhida para as superfícies selecionadas de um sistema de processo industrial, utilizando em seguida um método de conversão para converter a formulação a um revestimento útil de superfície.

5 Em algumas modalidades de métodos da presente invenção, pelo menos, um óxido metálico ou revestimento de óxido metálico é formado em um ambiente inerte, incluindo um ambiente onde não há oxigênio, ou não exista oxigênio substancialmente presente. Em outras modalidades, pelo menos, um óxido metálico ou revestimento de óxido metálico é formada em um ambiente aeróbico.

10 Os sistemas industriais de processamento e/ou transporte de fluido operáveis para serem tratados com óxidos metálicos incluindo revestimentos de óxidos metálicos, de acordo com algumas modalidades da invenção, incluem sem limitação refinarias de petróleo, fábricas de processamento petroquímico, instalações de transporte e armazenamento de petróleo tais como oleodutos, tanques de óleo, veículos de transporte de combustível e tanques e bombas de combustível em postos de abastecimento, sensores, unidades industriais de fabricação e produtos químicos, sistemas de armazenamento e transporte de fluidos de uso aeronáutico e aeroespaciais, sistemas de processamento de alimentos e laticínios, motores a combustão, motores a turbina, e motores de foguetes.

Breve Descrição dos Desenhos

20 Aspectos, características e vantagens adicionais da presente invenção se tornarão evidentes a partir da descrição detalhada das modalidades apresentadas a seguir.

A Figura 1, adaptada a partir da Figura 6 de Patente US. No. 5230842, mostra um conjunto de "pig" útil em algumas modalidades da presente invenção para o depósito de pelo menos um composto metálico sobre a superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de fluidos.

A Figura 2 mostra uma fotografia de uma secção transversal de um tubo sem tratamento revelando um crescimento cristalino que restringe o fluxo através do tubo.

A Figura 3 mostra uma fotografia de um cupom de aço sem revestimento após uma exposição de uma hora a Aqua Regia.

30 A Figura 4 mostra uma fotografia de um cupom de aço revestido com "Zircon" depois de uma hora exposto a Aqua Regia.

A Figura 5 mostra uma fotografia de um cupom de aço revestido com "Glass", após uma hora exposto a Aqua Regia.

35 A Figura 6 mostra uma fotografia de um cupom de aço revestido com "YSZ" depois de uma hora exposto a Aqua Regia.

A Figura 7 mostra uma fotografia de um cupom de aço revestido com "Argila", após uma hora exposto a Aqua Regia.

A Figura 8 mostra micrografias TEM em ampliação de cerca de dois milhões de x de um substrato de aço com um revestimento de óxido Y/Zr, em seção transversal.

Descrição Detalhada

Como usado aqui, o termo “metal de terras raras” inclui os metais da série de lantanídeos da Tabela Periódica, incluindo lantânio. O termo “metal de transição” inclui metais dos Grupos 3-12 da Tabela Periódica (mas exclui os metais de terras raras). O termo “óxido metálico” particularmente como usado em conjunto com os termos acima inclui qualquer óxido que se forma ou seja preparado a partir do metal, independentemente dele ser naturalmente ocorrente ou não. Os átomos “metálicos” dos óxidos metálicos da presente invenção não são necessariamente limitados aos elementos que prontamente formam fases metálicas em forma pura. “Compostos Metálicos” incluem substâncias como as moléculas que compreendem pelo menos um átomo de metal e pelo menos um átomo de oxigênio. OS compostos metálicos podem ser convertidos em óxidos metálicos mediante exposição a um ambiente adequado durante uma adequada quantidade de tempo.

Quando usados neste documento, a “deposição de fase” inclui qualquer processo de revestimento em um substrato que é seguido de exposição do substrato e/ou do material de revestimento, a um ambiente que provoca uma mudança de fase, tanto no material de revestimento, em um ou mais componentes do material de revestimento, ou do próprio substrato. A mudança de fase pode ser uma mudança de fase física, como por exemplo, uma mudança de líquido para sólido, ou de uma fase cristal para outra, ou de amorfa para cristalina ou vice-versa. “Adaptável para fornecer” indica a capacidade de disponibilizar. Por exemplo, um “artigo adaptável para proporcionar uma superfície de sistema de processamento ou de transporte de fluido” é um artigo, tal como um cano, que tem uma superfície que está ou pode ser montada em um sistema deste tipo usando etapas de fabricação, construção, e/ou montagem.

Em algumas modalidades da invenção, um dispositivo conhecido como um “pig” é usado. Um “pig” compreende quaisquer aspectos e características adequadas. Um “pig” compreende um corpo e, opcionalmente, uma ou mais escovas, bicos de pulverização, estruturas absorventes, tais como espumas poliméricas e esponjas, estabilizadores, copos hidráulica, rodas de acionamento hidráulico e/ou trilhas, rodas mecanicamente orientada e/ou trilhas, dispositivos de conversão tais como emissores de IR, e assim por diante. Em algumas modalidades, o “pig” pode atuar para distribuir o pelo menos um composto metálico sobre a superfície a ser tratada. Em outras modalidades, o “pig” funciona como um plugue móvel, contendo um volume do pelo menos um composto metálico, para desse modo distribuí-lo à superfície. Em ainda outras modalidades, o “pig” funciona como um conversor móvel, fazendo com que pelo menos parte do composto metálico se converta a pelo menos um óxido metálico.

Em certas modalidades, um “pig” é ou compreende uma esponja. Esponjas apropriadas incluem, mas não se limitam a, espumas de células abertas, espumas de células fechadas, esponjas com um diâmetro superior ao diâmetro interno de uma tubulação a ser tratada, e esponjas compreendendo poliuretano, poliéster, polietileno, álcool polivinílico, celulose, esponja natural e combinações desses mencionados. Costuma-se usar “pigs” que sejam razoavelmente densos e relativamente incompressíveis, e que possuam um diâmetro que seja talvez cinco por cento maior que o diâmetro interno de um tubo a ser tratado com o “pig”. No entanto, se esse “pig” é danificado durante a sua passagem através da tubulação, o “pig” pode perder sua capacidade de formar uma vedação suficiente para permitir que o “pig” seja empurrado através da tubulação. Os requerentes descobriram de modo inesperado que a utilização de uma esponja altamente compressível como o “pig” proporciona numerosas vantagens sobre os “pigs” menos compressíveis. Algumas dessas vantagens, uma ou mais das quais precisam estar presentes numa dada modalidade da presente invenção, incluem:

- esponjas altamente compressíveis são mais capazes de manobrar com as “orelhas de mula”, que são inserções a 90 graus de um tubo entrando em um outro, e outras geometrias difíceis de tubo tais como cotovelos e curvas-U. Em alguns casos, uma esponja compressível pode navegar uma U-curva que aparece muito próximo à flange de lançamento do “pig”, ao passo que um “pig” rígido não pode construir o impulso necessário para ultrapassar a curva-U. Os “pigs” rígidos frequentemente ficam presos e se destroem quando navegando em geometrias difíceis de tubulações.

- esponjas altamente compressíveis podem tratar tubos com diâmetros internos diferentes. Um “pig” menos compressível passando de um menor diâmetro para um maior diâmetro pode perder sua capacidade de formar um selo, e podem ficar presos na porção mais larga da tubulação. Uma esponja altamente compressíveis possuindo substancial “deflexão” ou resiliência, pode se expandir para contatar plenamente toda a superfície interna da parte mais larga do tubo, e é menos passível de perder sua capacidade de selagem.

- Uma esponja altamente compressível, tal como uma esponja de espuma de células abertas, pode absorver um líquido de tratamento, e depois aplicar o líquido na superfície interna de uma tubulação. Por outro lado, um “pig” não compressível requer que uma quantidade do líquido de tratamento seja colocada no tubo antes do “pig”. Isso pode provocar confusão, ou pode requerer mais um “pig” para conter o líquido de tratamento.

- Uma esponja não precisa ter uma forma particular, ao passo que um “pig” é geralmente fabricados com uma certa forma de modo a poder viajar através de um tubo. Esta vantagem permite economia de custos, além da maior capacidade de manobras como mencionado acima.

Em modalidades adicionais, um pacote de raspagem compreende um primeiro “pig”

e um segundo “pig”, e uma quantidade de líquido de revestimento que compreende pelo menos um composto metálico. Outras modalidades incluem um ou mais “pigs” adicionais ou outros componentes posicionados entre o primeiro “pig” e o segundo “pig”. Em algumas modalidades, o primeiro “pig” atua como um elemento de vedação dentro de um cano ou tubo e um segundo “pig” é posicionado dentro de uma seção escolhida de um tubo a uma distância atrás do primeiro “pig” de tal forma que um volume fica definido pela seção traseira do primeiro “pig”, as paredes internas do tubo, e o segmento frontal do segundo “pig”. Esse volume definido pode ser preenchido com o líquido de revestimento e o segundo “pig” construído de forma que à medida que o par de “pigs” é transportado ao longo da extensão do tubo, uma fina película do líquido é deixada vaziar pelo “pig” acompanhante (segundo) e desse modo o líquido se torna distribuído sobre a superfície interna do tubo.

Em algumas implementações da invenção o “pig” acompanhante pode ser construído com uma superfície externa sendo composta de um material absorvente, por exemplo, espuma de uretano, de modo que o “pig” acompanhante (segundo) serve como um esfregão que aplica o líquido na superfície interna das paredes internas do tubo. Nesta implementação da invenção o volume de líquido que reside entre o primeiro “pig” e o segundo “pig” serve como um reservatório para manter o “pig” acompanhante saturado com a formulação líquida tal que o molhamento da superfície interna das paredes internas do tubo se realiza de forma contínua no transcurso de um comprimento selecionado dentro do tubo.

Em algumas modalidades da invenção, a força motriz para o movimento do pacote de raspagem pode ser fornecido por ar ou por outra pressão de gás fornecida atrás do “pig” de acompanhamento, tirando vantagem do fato de que o líquido de revestimento residente entre os dois “pigs” é um líquido incompressível e desse modo a pressão do gás que atua sobre o “pig” acompanhante (segundo) será transferida para o primeiro “pig” (líder) e, portanto que a pressão de gás mais a frente do “pig” líder (primeiro) seja suficientemente menor que a pressão de gás que pressiona no lado traseiro do “pig” acompanhante (segundo), o movimento irá ocorrer de modo que o pacote de raspagem se movimenta no sentido da zona de menor pressão de gás dentro do tubo. Em algumas modalidades, a pressão de gás que pressiona contra o “pig” acompanhante pode precisar ser maior que a pressão de gás à frente do “pig” líder por um valor de até 4,14 MPa (600 psi) em alguns casos para promover a movimentação do pacote de raspagem. Em outras modalidades, a pressão do gás pode ser fornecido usando quaisquer métodos adequados, como, por exemplo, um ou mais dos compressores, ventiladores, bombas, reações químicas, combustão e assim por diante.

Em outras modalidades da invenção, a força motriz para o pacote de raspagem pode ser fornecido com gás inerte ou mistura gasosa comprimida tal que as superfícies internas molhadas do sistema de tubulação fiquem pelo menos parcialmente impedidas de oxidação, uma vez molhadas com o líquido de revestimento . Em algumas modalidades, o gás

inerte ou mistura gasosa pode ser aquecido a uma temperatura escolhida suficiente para converter pelo menos uma parte do líquido de revestimento que molha as superfícies internas do tubo em um revestimento de óxido metálico.

5 Em outras modalidades da invenção um gás inerte, pode ser introduzido no sistema de tubulação depois de ter sido molhada com o revestimento líquido, mas antes do aquecimento de ainda uma porção das paredes da tubulação. O gás inerte, em algumas modalidades, controla a oxidação das superfícies do tubo molhado à medida que a temperatura deles é aumentada.

10 Em outras modalidades da invenção, a força motriz para o pacote de raspagem pode ser fornecido por pressão hidráulica fornecida para as seções mais traseiras do "pig" acompanhante, a referida pressão hidráulica sendo suficientemente maior que a pressão, seja gás ou hidráulica, que existe à frente do "pig" líder, e promovendo assim o desejado movimento no pacote de raspagem. Em ainda outras modalidades, as forças de atrito que existem entre os "pigs" e as paredes internas do tubo irão determinar a quantidade de pressão, seja gasosa ou hidráulica, que será necessária para movimentar o pacote de raspagem
15 através da tubulação na velocidade desejada.

Em algumas modalidades da invenção, uma cabeça de pulverização podem ser fornecidas em um ou ambos os "pigs" através do qual o material de revestimento pode ser aplicado à superfície interna do tubo. Em algumas interações desta modalidade, a pressão
20 necessária para descarregar o material de revestimento pode ser fornecido por um recipiente de pressão provido no pacote de raspagem, como ensinado na Patente US. No. 4774905, que é incorporado por referência na sua totalidade.

Em outras modalidades, a pressão necessária para descarregar o material de revestimento pode ser fornecido pela pressão motriz, seja hidráulica ou gasosa, que pode ser
25 usada para empurrar o pacote de raspagem através do sistema de tubulação. Nessas modalidades, a pressão motriz que está atuando sobre o "pig" acompanhante será fisicamente transferida por consequência para o material de revestimento residente entre os dois elementos de raspagem, pressurizando desse modo o material líquido de revestimento dentro desse reservatório definido. Essa pressão pode ser usada para forçar o material líquido de revestimento através de um ou mais bicos de pulverização para aplicar o material de revestimento de superfícies internas do tubo. Em algumas modalidades onde a pressão motriz é maior do que o necessário para uma eficiente pulverização do material líquido de revestimento, um regulador de pressão já conhecido pode ser provido entre o reservatório de material de revestimento sob pressão e a(s) cabeça(s) de pulverização que limita a pressão de
30 alimentação do líquido para a cabeça de pulverização a um nível desejado, por exemplo, 689,5 kPa (100 psi).

Em algumas modalidades, o material líquido de revestimento pode ser fornecido por

uma linha de alimentação ligada a um dos elementos de raspagem de tal forma que um ou ambos os elementos de raspagem permaneçam saturados com o material líquido de revestimento e uma quantidade desejada de líquido seja dispersa a superfície interna da tubulação. Nesta interação, a linha de alimentação pode ter discos de guia providos ao longo de seu comprimento para impedir a linha de tocar as superfícies internas do tubo e desse modo restringir a movimentação da linha.

Em outras modalidades, o material líquido de revestimento pode ser fornecido por uma linha de alimentação ligado a um dos elementos de raspagem tal que pelo menos um bico de pulverização fornecidos com o conjunto de "pigs" possa receber uma quantidade suficiente de líquido de revestimento para dispersar uma desejada quantidade de líquido sobre a superfície escolhida do tubo.

Ainda em outras modalidades, o material líquido de revestimento pressurizado pode ser fornecido por uma linha de alimentação conectada a pelo menos um "pig" provido de um bico de pulverização para a aplicação do material líquido de revestimento à superfície escolhida de um sistema de processo industrial, onde a força motriz para o movimento do dispositivo de raspagem é fornecida por um motor atuador hidráulico que aciona os dispositivos de tração, tais como rodas, o referido atuador capturando uma parcela da pressão do líquido da linha de alimentação antes do material de revestimento ser aspergido a partir do bocal de aspersão fornecido, a referida pressão hidráulica sendo provida à montante da cabeça da linha de alimentação através de meios conhecidos tais como bombas, compressores ou similares. Em algumas modalidades, a pressão que é usada para alimentar o bico de pulverização é interrompida antes de ser expulsa do bico e sua energia de pressão é usada para movimentar o "pig" para frente usando rodas acionadas por um motor hidráulico.

Em algumas modalidades da invenção, um único "pig" pode ser puxado através de uma tubulação por uma linha de alimentação que transfere suficiente material líquido de revestimento ao "pig" tal que o material absorvente do "pig" permanece saturado a um nível que deixa uma sub bem molhada sobre as paredes internas do tubo, a referida linha de alimentação também sendo suficientemente forte para fornecer a necessária força de impulsão para movimentar o "pig" ao longo da extensão do tubo ou do sistema de tubulações.

Ainda em outras modalidades da invenção, um único "pig" pode ser puxado através de uma tubulação por uma linha de alimentação que transfere suficiente material líquido de revestimento para o "pig" e alimenta um dispositivo de spray fornecido no "pig" que atomiza o material líquido de revestimento e o direciona para as paredes internas do tubo, a referida linha de alimentação sendo também suficientemente forte para fornecer a necessária força de impulsão para movimentar o "pig" ao longo da extensão do sistema de tubo ou tubulação.

Em algumas modalidades da invenção, as guias podem ser fornecidas em pontos selecionados ao longo do tubo de alimentação para manter o tubo de alimentação centrado

no plano da seção transversal da tubulação. Em algumas interações desta modalidade, a guia que centraliza o tubo de alimentação pode ser construída usando conhecidas guias de mola de aço, discos rígidos, ou qualquer outro meio conhecido por aqueles usualmente versados na técnica.

5 Em algumas modalidades da invenção do revestimento líquido, compreendendo pelo menos um composto metálico pode ser aplicada à superfície interna de um tubo e, em seguida, expondo a superfície molhada a um ambiente que irá converter pelo menos parte do composto a pelo menos um óxido metálico, por exemplo, através da elevação da temperatura da superfície molhada a uma temperatura desejada através de meios conhecidos.

10 O termo alquila, tal como aqui utilizado, refere-se a um hidrocarboneto saturado de cadeia reta, ramificada ou cíclica, ou uma combinação dos mesmos, incluindo C_1 a C_{24} , metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, n-pentila, ciclopentila, isopentílico, neopentila, n-hexila, isohexila, cicloexila, 3-metilpentila, 2,2-dimetilbutila, 2,3-dimetilbutila, heptila, octila, nonil, e decila.

15 O termo alcoxila, como aqui utilizado, refere-se a um hidrocarboneto saturado de cadeia reta, ramificada ou cíclica, ou uma combinação dos mesmos, incluindo a C_1 a C_{24} , metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, n-pentila, ciclopentila, isopentílico, neopentila, n-hexila, isoexila, cicloexila, 3-metilpentil decil, 2,2-dimetilbutila, 2,3-dimetilbutila, heptila, octila, nonilfenol, e em que o hidrocarboneto contém um único átomo de oxigênio ligado que pode se ligar ou estar ligado a um outro átomo ou molécula.

20 Os termos alquenila e alquinila, como usado neste documento, referem-se a hidrocarbonetos de cadeia reta, ramificada, ou cíclica com pelo menos uma ligação dupla ou tripla, respectivamente. Alquenila e alquinila incluem, mas não se limitam a, hidrocarbonetos C_1 a C_{24} .

25 O termo arila ou aromáticos, tal como aqui utilizado, refere-se à molécula hidrocarboneto de anel monocíclico ou bicíclico possuindo duplas ligações conjugadas em torno do anel. Em algumas modalidades, a molécula de anel tem de 5 a 12 membros, mas não se limita a estes. O anel pode estar não substituído ou substituído com um ou mais substituintes iguais ou diferentes selecionados de forma independente, em que os substituintes são selecionados a partir de radicais alquila, alquenila, alquinila, alcoxila, hidroxila e radicais amino e átomos de halogênio. Arila inclui, por exemplo, naftila não substituída ou substituída e fenila não substituída ou substituída.

30 O termo heteroarila como aqui utilizado refere-se a uma molécula de hidrocarboneto aromático de anel monocíclico ou bicíclico possuindo pelo menos um heteroátomo selecionado entre O, N, P e S como um membro do anel, e o anel está não substituído ou substituído com um ou mais substituintes iguais ou diferentes, independentemente selecionados de alquila, alquenila, alquinila, hidroxil, alcoxila, amino, alquilamino, dialquilamino, tiol, alquil-

tio, =O=NH, =PH, =S, e átomos de halogênio. Em algumas modalidades, a molécula do anel tem de 5 a 12 membros, mas não se limita a estes.

O termo hidrocarboneto se refere a moléculas que contêm carbono e hidrogênio.

“Iguais ou “diferentes”, quando descreve três ou mais substituintes por exemplo, indica combinações em que (a) todos os substituintes são iguais, (b) todos os substituintes são diferentes, e (c) alguns substituintes são iguais, mas diferentes dos outros substituintes.

Compostos metálicos apropriados que formam óxidos metálicos incluem substâncias como as moléculas que contêm pelo menos um átomo de metal e pelo menos um átomo de oxigênio. Em algumas modalidades, os compostos metálicos que formam óxidos metálicos incluem carboxilatos metálicos, alcóxidos metálicos e metal-β dicetonatos.

A. Carboxilatos Metálicos

Os sais metálicos de ácidos carboxílicos úteis na presente invenção podem ser produzidos a partir de quaisquer ácidos carboxílicos adequados de acordo com métodos conhecidos na arte. Por exemplo, a Patente U.S. No. 5.952.769 para Budaragin revela adequados ácidos carboxílicos e métodos de produção de sais metálicos de ácidos carboxílicos, entre outros lugares, nas colunas 5-6. A divulgação da Patente U.S. No. 5952769 é aqui incorporada por referência. Em algumas modalidades, o carboxilato metálico pode ser selecionado a partir de sais metálicos de ácido 2-hexanóico. Além disso, adequados carboxilatos metálicos podem ser adquiridos de empresas fornecedoras de produtos químicos. Por exemplo, 2-etilexanoato de cério(III), estearato de magnésio(II), cicloexanobutirato de manganês(II), e metacrilato de zinco(II) são disponíveis da Sigma-Aldrich, de St. Louis, MO. Veja Catálogo Aldrich, 2005-2006. Carboxilatos metálicos adicionais estão disponíveis, por exemplo, da Alfa Aesar de Ward Hill, MA.

A composição de carboxilato metálico, em algumas modalidades da presente invenção, compreende um ou mais sais metálicos de um ou mais ácidos carboxílicos (“carboxilato metálico”). Adequados carboxilatos metálicos para uso na presente invenção incluem pelo menos um átomo de metal e pelo menos um radical carboxilato -OC(O)R ligado ao pelo menos um átomo metálico. Como dito acima, carboxilatos metálicos podem ser produzidos por uma variedade de métodos conhecidos por aqueles usualmente versados na técnica. Exemplos não limitantes dos métodos para a produção de carboxilato metálico são mostrados nos esquemas de reação seguintes:

$$n\text{RCOOH} + \text{Me} \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + 0,5n\text{H}_2 \text{ (para metais alcalinos terrosos, metais alcalinos, e tálio).}$$

$$n\text{RCOOH} + \text{Me}^{n+}(\text{OH})_n \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} \text{ (para praticamente todos os metais que possuem um hidróxido sólido).}$$

$$n\text{RCOOH} + \text{Me}^{n+}(\text{CO}_3)_{0,5n} \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + 0,5n\text{H}_2\text{O} + 0,5n\text{CO}_2 \text{ (para metais alcalinos terrosos, metais alcalinos, e tálio).}$$

$n\text{RCOOH} + \text{Me}^{n+}(\text{X})_{n/m} \rightarrow (\text{RCOO})_n\text{Me}^{n+} + n/m\text{H}_m\text{X}$ (extração líquida, utilizável para praticamente todos os metais que possuem sais no estado sólido).

Nos esquemas de reação mencionados, X é um ânion com uma carga negativa m, tal como, por exemplo, ânion haleto, ânion sulfato, ânion carbonato, ânion fosfato, entre outros, n é um inteiro positivo, e Me representa um átomo de metal.

R em esquemas de reação mencionados pode ser selecionado a partir de uma ampla variedade de radicais. Adequados ácidos carboxílicos para uso na produção de carboxilatos metálicos incluem, por exemplo:

Ácidos monocarboxílicos:

10 Ácidos monocarboxílicos onde R é hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos não ramificados, tais como, por exemplo, HCOOH - fórmico, CH₃COOH - acético, CH₃CH₂COOH - propiônico, CH₃CH₂CH₂COOH (C₄H₈O₂) - butírico, C₅H₁₀O₂ - valérico, C₆H₁₂O₂ - capríco, C₇H₁₄ - enântico; adicionais: ácidos capríco, pelargônico, undecanóico, dodecanóico, tridecílico, mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, e nonadecílico;

15 Ácidos monocarboxílicos onde R é um radical hidrocarboneto ramificado, tal como, por exemplo, (CH₃)₂CHCOOH - isobutírico, (CH₃)₂CHCH₂COOH - 3-metil butanóico, (CH₃)₃CCOOH - trimetilacético, incluindo VERSATIC 10 (nome comercial), que é uma mistura de isômeros ácidos carboxílicos sintéticos saturados, derivados de uma estrutura C₁₀ altamente ramificada;

20 Ácidos monocarboxílicos em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado contendo uma ou mais ligações duplas, como, por exemplo, CH₂=CHCOOH - acrílico, CH₃CH=CHCOOH - crotônico, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH - oleico, CH₃CH=CHCH=CHCOOH - hexa-2,4-dienóico, (CH₃)₂C=CHCH₂CH₂C(CH₃)=CHCOOH - 3,7-dimetil octa-2,6-dienóico, CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH - linoleico, adicionais:
25 further: angélico, tíglico e elaídico;

Ácidos monocarboxílicos em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado contendo uma ou mais ligações triplas, como, por exemplo, CH≡CCOOH - propiólico, CH₃C≡CCOOH - tetrolico, CH₃(CH₂)₄C≡CCOOH - oct-2-inóico, e ácidos estearólicos;

30 Ácidos monocarboxílicos em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado contendo uma ou mais ligações duplas e uma ou mais ligações triplas;

Ácidos monocarboxílicos em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado contendo uma ou mais ligações duplas e uma ou mais ligações triplas e um ou mais grupos de arila;

35 ácidos Monoidroximonocarboxílicos em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém um substituinte hidroxila, tais como, por exemplo, HOCH₂COOH - glicólico, CH₃CHOHCOOH - láctico, C₆H₅CHOHCOOH - amidálico e ácidos 2-hidroxibutírico;

Ácidos dihidroximonocarboxílicos em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém dois substituintes hidroxila, tais como, por exemplo, $(HO)_2CHCOOH$ - ácido 2,2-dihidroxiacético;

5 Ácidos dioxicarboxílicos, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém dois átomos de oxigênio cada um ligado a dois átomos de carbono adjacentes, como, por exemplo, $C_6H_3(OH)_2COOH$ - benzóico dihidroxila, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$ - orselinatos; mais: ácidos caféico e pipérico;

10 Ácidos aldeído-carboxílicos, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém um grupo aldeído, como, por exemplo, $CHOCOOH$ - ácido glioxálico;

Ácidos ceto-carboxílicos, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém um grupo cetona, como, por exemplo, $CH_3COCOOH$ - pirúvico, CH_3COCH_2COOH - acetoacético e $CH_3COCH_2CH_2COOH$ - ácidos Levulínicos;

15 Ácidos carboxílicos monoaromáticos, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém um substituinte arila, como, por exemplo, ácidos C_6H_5COOH - benzóico, $C_6H_5CH_2COOH$ - fenilacético, $C_6H_5CH(CH_3)COOH$ - 2-fenilpropanóico, $C_6H_5CH=CHCOOH$ - 3-fenilacrílico e $C_6H_5C\equiv CCOOH$ - 3-fenil-propiólico;

Ácidos multicarboxílicos:

20 Ácidos dicarboxílicos saturados, em que R é um hidrocarboneto ramificado ou não ramificados saturados radical que contém um grupo ácido carboxílico, como, por exemplo, $HOOC-COOH$ - oxálico, $HOOC-CH_2-COOH$ - malônico, $HOOC(CH_2)_2-COOH$ - succínico, $HOOC(CH_2)_3COOH$ - glutárico, $HOOC(CH_2)_4-COOH$ - adípico; adicionais: ácidos pimélico, subérico, azeláico, e sebáico;

25 Ácidos dicarboxílicos insaturados, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém um grupo ácido carboxílico e pelo menos uma ligação múltipla carbono-carbono, como, por exemplo, $HOOC-CH=CH-COOH$ - fumárico; mais: ácidos maleico, citracônico, mesacônico e itacônico;

30 Ácidos carboxílicos aromáticos polibásicos, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém pelo menos um grupo aromático e pelo menos um grupo ácido carboxílico, como, por exemplo, $C_6H_4(COOH)_2$ - ftálico (isoftálico, tereftálico) e $C_6H_3(COOH)_3$ - ácido benzil-tri-carboxílico;

Ácidos carboxílicos polibásicos saturados, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado que contém pelo menos um grupo ácido carboxílico, como, por exemplo, ácido etileno diamina N,N'-diacético, e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA);

35 Oxiácidos polibásicos:

Oxiácidos polibásicos, em que R é um radical hidrocarboneto ramificado ou não ramificado contendo pelo menos um substituinte hidroxila e pelo menos um grupo ácido car-

boxílico, como, por exemplo, HOOC-CHOH-COOH - tartrônico, HOOC-CHOH-CH₂-COOH - málico, HOOC-C(OH)=CH-COOH - oxaloacético, HOOC-CHOH-CHOH-COOH - tartárico e HOOC-CH₂-C(OH)COOH-CH₂COOH - ácido cítrico.

Em algumas modalidades, o ácido monocarboxílico compreende um ou mais ácidos carboxílicos possuindo a fórmula I abaixo: R°-C(R'')(R')-COOH(I)

onde:

R° é selecionado de H ou grupos alquila C₁ a C₂₄; e

R' e R'' são cada independentemente selecionado dentre H e grupos alquila C₁ a C₂₄;

onde os grupos alquila de R°, R' e R'' são opcionalmente e independentemente substituídos com um ou mais substituintes, os quais são iguais ou diferentes, selecionados de radicais hidroxila, alcoxila, amino, e arila, e átomos de halogênio.

Alguns ácidos carboxílicos alfa ramificados adequados possuem tipicamente um peso molecular médio na faixa de 130-420. Em algumas modalidades, os ácidos carboxílicos têm um peso molecular médio na faixa de 220-270. Os ácidos carboxílicos também podem ser uma mistura de ácidos carboxílicos terciários e quaternários de ácidos fórmula I. Ácidos VIK também podem ser usados. Ver Patente U.S. No. nas colunas 6, II. 12-51.

Um ou outro de um único ácido carboxílico ou uma mistura de ácidos carboxílicos pode ser usado para formar a composição carboxilato metálico. Em algumas modalidades, uma mistura de ácidos carboxílicos é usado. Em ainda outras modalidades, a mistura contém ácido 2-etilexanóico onde R° é H, R'' é C₂H₅ e R' é C₄H₉ na fórmula (I) acima. Em algumas modalidades, este ácido é o ácido de mais baixo ponto de ebulição contido na mistura. Quando uma mistura de carboxilatos metálicos é utilizada, a mistura tem uma faixa mais ampla de temperatura de evaporação, tornando mais provável que a temperatura de evaporação da mistura irá se sobrepor à temperatura de decomposição do carboxilato metálico, permitindo a formação de uma camada sólida de óxido metálico. Além disso, a possibilidade de utilizar uma mistura de carboxilatos evita a necessidade e os custos de purificação de um ácido carboxílico individual.

Para aquelas modalidades da presente invenção que envolvem uma composição de limpeza que compreenda um ou mais ácidos carboxílicos, qualquer dos ácidos carboxílicos acima pode ser apropriado, sozinho ou em combinação.

B. ALCÓXIDOS METÁLICOS

Alcóxidos metálicos adequados para utilização na presente invenção incluem pelo menos um átomo de metal e pelo menos um radical alcóxido -OR₂ ligado ao pelo menos um átomo de metal. Alcóxidos metálicos incluem aqueles de fórmula II:



Em que M é um átomo de metal de valência z⁺;

z é um inteiro positivo, como, por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8;

R^2 podem ser iguais ou diferentes e são independentemente selecionados de radicais alquila não substituída e substituída, alquenila não substituída e substituída, alquenila não substituída e substituída, alquinila não substituída e substituída, heteroarila não substituída e substituída, e arila não substituída e substituída,

onde os radicais alquila, alquenila, alquinila, heteroarila e arila substituídos estão substituído com um ou mais substituintes iguais ou diferentes, independentemente selecionados de radicais halogênio, hidroxila, alcoxila, amino, heteroarila, e radicais arila.

Em algumas modalidades, z é selecionado de 2, 3 e 4.

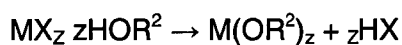
Alcóxidos metálicos estão disponíveis a partir Alfa-Aesar e Gelest, Inc., de Morrisville, PA. Alcóxidos lantanídeos tais como aqueles de Ce, Nd, Eu, Dy, Er e são comercializados por Kojundo Chemical Co., Saitama, no Japão, bem como alcóxidos de Al, Zr e Hf, entre outros. Ver, por exemplo, <http://www.kojundo.co.jp/English/Guide/material/lanthagen.html>.

Exemplos de alcóxidos metálicos úteis em modalidades da presente invenção incluem metóxidos, etóxidos, propóxidos, isopropóxidos e butóxidos e seus isômeros. Os substituintes alcóxidos em um dado átomo de metal são iguais ou diferentes. Assim, por exemplo, dietóxido dimetóxido metal, metóxido diisopropóxido t-butóxido metálico e alcóxidos metálicos similares podem ser usados. Adequados substituintes alcóxidos também podem ser selecionados a partir de:

1. alcoóis da série alifáticos provenientes de metílico até dodecílico incluindo ramificado e isoestruturado.

2. Alcoóis da série aromáticos: álcool benzílico - $C_6H_5CH_2OH$; álcool etílico-fenil - $C_8H_{10}O$, álcool fenil-propil - $C_9H_{12}O$, e assim por diante.

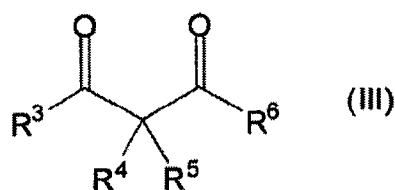
Alcóxidos metálicos úteis na presente invenção pode ser feito de acordo com vários métodos conhecidos na arte. Um método inclui a conversão de iodetos metálicos para o alcóxido metálico na presença do álcool e sua correspondente base. Por exemplo:



em que M, R^2 , e z são como definido anteriormente para a fórmula II, e X é um ânion haleto.

30 C. METAL β -DICETONATOS

Metal β -dicetonatos adequados para uso na presente invenção contêm pelo menos um átomo de metal e pelo menos uma β -dicetona da fórmula III como um ligante:



em que

R³, R⁴, R⁵ e R⁶ são iguais ou diferentes e são independentemente selecionados de hidrogênio, grupos alquila não substituído e substituído, alcoxila não substituído e substituído, alquenila não substituído e substituído, alquinila substituído e não substituído, heteroarila não substituído e substituído, arila substituído e não substituído, grupos ácido carboxílico, grupos éster possuindo alquila não substituído e substituído, e combinações desses mencionados,

em que substituídos radicais alquila, alcoxila, alquenila, alquinila, heteroarila, e os radicais arila estão substituídas com um ou mais substituintes iguais ou diferentes, independentemente selecionados de átomos de halogênio, radicais hidroxila, alcoxila, aminoácidos, heteroarila, e radicais arila.

É entendido que a β -dicetona da fórmula III pode assumir diferentes configurações isoméricas e eletrônicas antes e enquanto quelatado ao átomo de metal. Por exemplo, a β -dicetona livre podem apresentar isomeria enolato. Além disso, a β -dicetona não podem manter estritas duplas ligações carbono-oxigênio quando a molécula está ligada átomo de metal.

Exemplos de β -dicetonas úteis em modalidades da presente invenção incluem acetilacetona, trifluoroacetilacetona, hexafluoroacetilacetona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanediona, 6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimetil-3,5-octanodiona, acetoacetato de etila, acetoacetato de 2-metoxietila, benzoiltrifluoroacetona, pivaloiltrifluoroacetona, ácido benzoilpirúvico, e metil-2,4-dioxo-4-fenilbutanoato.

Outros ligantes são possíveis no metal β -dicetonatos úteis na invenção presente, tais como, por exemplo, alcóxidos tais como $-OR^2$, como definido anteriormente, e os radicais dienila, tal como, por exemplo, 1,5-ciclooctadieno e norbornadieno

Metal β -dicetonatos úteis na presente invenção pode ser feito de acordo com qualquer método conhecido na técnica. β -dicetonas são conhecidos como agentes quelantes para metais, facilitando a síntese da dicetonato a partir de sais metálicos facilmente disponíveis.

Metal β -dicetonatos estão disponíveis a partir de Alfa-Aesar e Gelest, Inc. Além disso, Strem Chemicals, Inc. de Newburyport, MA, comercializa uma grande variedade de metal β -dicetonatos na Internet, no <http://www.strem.com//> código template.ghc?directcvdindex.

Em algumas modalidades da invenção, portas podem ser providas dentro nas superfícies externas de um componente incluso de um sistema industrial, por exemplo, nas paredes de um tubo, as referidas portas proporcionando um meio para a aplicação de um líquido no qual a pressão dentro do tubo a ser revestido é reduzida até um nível suficiente para produzir vaporização pelo menos parcial do líquido quando ele é aplicado nas partes internas do tubo, de modo que a parte vaporizada do líquido se condensa na superfície in-

terna do tubo e fornece uma superfície bem molhada. Em algumas modalidades, múltiplas portas de aplicação para a entrega do material líquido de revestimento para o interior em baixa pressão de um tubo podem ser providas ao longo da extensão de um composição de um tubo, por exemplo, e um selecionado fluido entregue a cada porta por meio de conhecidos distribuidores, tubulações, ou outros meios de transferência de fluido tal que suficiente material líquido seja aplicado ao interior do tubo e parcialmente ou totalmente vaporizado onde a condensação dos vapores do material de revestimento por sobre as superfícies internas do tubo para estabelecer um desejado revestimento sobre as superfícies internas do tubo. Em algumas interações dessa modalidade, os orifícios existentes providos em um sistema para a colocação de termopar pode ser usado, temporariamente ou permanentemente, como portas de introdução através das quais um material de revestimento pode ser introduzido ao interior de um sistema selado, o referido material de revestimento sendo em seguida pelo menos parcialmente vaporizado por meio de uma redução na pressão existente dentro do sistema selado.

Em algumas modalidades da invenção, molhar a superfície interna do tubo é seguido por uma fase de secagem onde o calor é fornecido para as superfícies utilizando métodos adequados para realizar a conversão de pelo menos uma porção do líquido entregue em um óxido metálico de revestimento. Como descrito, os métodos adequados para a conversão de pelo menos uma porção do pelo menos um composto metálico em pelo menos um óxido metálico incluem, mas não se limitam a, lavagem do sistema molhado ou componente dele com o gás a alta temperatura, aquecimento por indução das paredes do sistema ou componente, aquecimento com um ou mais lasers, emissores de microondas, emissores de infravermelho, ou plasma; exposição a chama, por exemplo, das paredes exteriores do sistema ou componente, expondo o sistema ou componente molhado à energia térmica de uma ou mais reações exotérmicas, e combinações desses mencionados.

Em algumas modalidades da invenção, um flexitubo de alimentação pode ser provido ao longo da extensão do lado interno de um tubo onde o tubo de alimentação tem pequenos orifícios providos em seu exterior que levam ao seu interior tal que quando a pressão dentro do tubo é maior que a pressão fora do tubo, o fluido ou os gases contidos no tubo são provocados a se movimentarem desde o interior do tubo de alimentação até o espaço intersticial entre a superfície externa do tubo e a superfície interna do tubo tal que pelo menos uma parcela do fluido se condensa por sobre a superfície interna do tubo. Em algumas modalidades da invenção a pressão dentro do espaço intersticial entre o flexitubo e a parede interna do tubo pode ser dotada com um nível de vácuo suficiente tal que qualquer líquido no interior do flexitubo será extraído para o espaço intersticial e, em seguida, depositado sobre as superfícies internas do tubo. Pelo menos uma parcela desse fluido que sai do tubo flexível irá se anexar propriamente à superfície interna do tubo e assim pode ser con-

vertido a um revestimento de óxido metálico através de algum processo secundário, como secagem em ar desidratado, aquecendo a superfície molhada para um selecionado temperatura, expondo o revestimento líquido à luz ultravioleta, etc.

5 Em algumas modalidades da invenção, um revestimento pode ser formado no interior de um tubo ou passagem através da utilização de um bocal de pulverizador alimentado por uma mangueira flexível. Por exemplo, uma composição que compreende pelo menos um composto metálico é fornecida a uma pressão suficiente para conseguir uma aplicação uniforme da composição na superfície interna da passagem, tal como mediante dispersão por um ou mais bicos de pulverização fixos a pelo menos um “pig”. Em seguida, o pelo me-
10 nos um composto metálico pode ser convertido a um revestimento sobre as superfícies internas da passagem através de um processo de aquecimento provido por um emissor infravermelho que é colocado dentro da passagem bem próximo da área molhada.

Em algumas modalidades, pelo menos, um emissor de IR é montado em um “pig”, que também suporta um bico de pulverização e um meio para manter o bico de pulverização
15 e emissor de IR centrado na passagem. Esses meios incluem, em algumas modalidades, guias tais como dedos flexíveis ou outras estruturas adequadas para a centralização de dispositivos dentro das passagens, tais como aqueles familiares para aqueles usualmente versados na técnica.

Em algumas implementações, tais guias transitam contra as paredes internas da
20 passagem “a montante” do bocal de pulverização de modo que o contato das guias com as paredes internas da passagem do não retira a composição da superfície interna do tubo.

Em algumas implementações, pelo menos um emissor de IR está localizado a jusante do bico de pulverização de modo que as gotas da pulverização da composição são totalmente dispersas e em contato com a parede interior da passagem da prévia à radiação
25 eletromagnética, o emissor de IR ficando bem próximo da superfície e, assim, fornece um meio para reduzir a quantidade de spray carregado pelo ar que pode manter contato com o emissor de IR propriamente. Em algumas modalidades, o pelo menos um emissor de IR está localizado sobre o mesmo “pig” como um ou mais bicos de pulverização. Em outras modalidades, o pelo menos um emissor de IR está localizado em um “pig” outro que os “pig”
30 que compreende um ou mais bocais de pulverização.

Em algumas modalidades uma alimentação de um gás inerte, pode ser fornecida para criar uma atmosfera não-oxidante para o processo de aquecimento do líquido de conversão e do material subjacente tal que a oxidação da parede interna da passagem seja reduzida ou eliminada.

35 Em algumas modalidades, o bocal pulverizador é alimentado com líquido sob pressão através de uma linha flexível, o emissor de IR é alimentado com energia elétrica através de fios elétricos adequados.

Em algumas modalidades, as guias e o(s) bocal(s) de pulverização podem ser localizados a montante do emissor de IR e a alimentação de líquido pode ser fornecida por um cano ou tubo que se estende para fora a partir da montagem através do sistema de tubulação e para fora até um reservatório com uma bomba de fluidos e também pode ter um fio de alimentação de energia elétrica que se estende para fora da montagem através do sistema de tubulação e até uma fonte elétrica adequada para os requisitos de potência do emissor de IR e dos outros dispositivos montados ao conjunto.

Em outras modalidades da invenção, uma composição líquida compreendendo pelo menos um composto metálico pode ser aplicada às superfícies selecionadas de um sistema de fluxo de fluidos utilizando um “pig” motorizado que é equipado com pelo menos um bico de pulverização e uma ou mais unidades de dispositivos de tração onde o “pig” motorizado é movimentado através de um sistema de tubulação e borrifa a composição no interior do tubo. Em algumas modalidades, a composição pode ser fornecida através de um reservatório provido dentro do conjunto de “pig”. Meios de prover pressão ao bocal também são fornecidos através de formas conhecidas, tais como pressão do ar armazenado, bombas elétricas, ou similar, e a força motriz para a unidade de tração é fornecida a partir da pressão do ar armazenado, bombas elétricas, ou similar. Nesta implementação, o “pig” pode viajar em uma direção escolhida com a cabeça de pulverização a ser, na sua extremidade posterior, deixando assim uma aplicação, sem interrupção da composição líquida na superfície escolhida do sistema de tubulação em que viajou. Em algumas interações do presente modalidade, o “pig” pode ser movido através de uma corda ou cabo ligado ao conjunto de “pig” em um ponto selecionado.

Em outras modalidades, a força motriz para mover o conjunto de “pigs” através do sistema para aplicar uma composição à superfície interna da zona(s) de passagem pode ser fornecida pela tensão aplicada às linhas de alimentação líquida, fios de alimentação elétrica, cabo separado de resistência suficiente para puxar a montagem, ou uma combinação desses mencionados. A tensão é fornecida por meio conhecido, em algumas modalidades, tais como um motor elétrico acionado por um dispositivo carretel montado fora do sistema de tubulação e controlado através de meios conhecidos para fornecer a desejada velocidade de trânsito da montagem “pig” ao mesmo tempo em que fornecendo o material líquido de revestimento nua desejada taxa de aplicação ao longo da extensão da linha de alimentação e fornecendo qualquer fluxo de corrente elétrica necessário numa voltagem escolhida através de opcionais fios de alimentação elétrica que percorrem desde o dispositivo carretel até a montagem. Em algumas implementações desta modalidade, o conjunto de revestimento pode primeiro passar para um local selecionado dentro de uma tubulação de passagem, ou sistema de tubulação através da utilização de pressão gasosa atuando contra um dispositivo de raspagem ligado ao conjunto de revestimento tal que o dispositivo de raspagem atua co-

mo um plugue parcial ou completo da seção transversal do tubo e, quando a pressão é aplicada ao interior do tubo a montante do dispositivo de raspagem, a diferença na pressão entre as partes a montante e partes a jusante com respeito ao dispositivo de raspagem provoca sua movimentação no sentido da zona de mais baixa pressão. Desta forma, o dispositivo de raspagem e a montagem de revestimento anexa, que podem incorporar guias, bocal pulverizador, e emissor de IR, ou uma combinação dos mesmos, podem ser transferidos para um local selecionado dentro do sistema de tubulação e depois recolhidos utilizando a tensão provida por sobre pelo menos uma das linhas ou cabos de alimentação.

Em algumas modalidades da invenção, pode haver uma fase de vaporização criada depois que o material líquido de revestimento é aplicado à superfície interna do tubo onde as superfícies molhadas são expostas a uma pressão ambiente próxima ou menor que a pressão de vapor do material líquido de revestimento, resultando em mudança de fase de pelo menos parte dos materiais líquidos de revestimento da fase líquida para a fase de vapor, seguido por um aumento da pressão absoluta no sistema fazendo com que pelo menos uma parte do material vaporosa fase de revestimento, para se condensar sobre pelo menos parte das superfícies internas dos tubos, o referido processo ajudando muito na distribuição uniforme do material de revestimento sobre as superfícies internas do tubo. Em algumas implementações desta modalidade, a vaporização de pelo menos parte do material líquido de revestimento pode ser alcançada através da utilização de um sistema de bomba de vácuo que é conectado de modo fluido ao volume interior um sistema de tubulação e deixado a evacuar o volume interior criado pelas superfícies internas do tubo e os correspondentes selos ou plugues que possam estar providos em quaisquer extremidades ou portas abertas dentro do sistema de tubulação. Em implementações adicionais desta modalidade, a redução da pressão local no interior de um sistema de tubulação e sua restauração completa ou parcial à pressão do ambiente pode ser alcançado através de sistemas de controle conhecidos usando uma ou mais bombas de vácuo, ou através da utilização de portas e válvulas operadas através de meios manuais, semi-automáticos ou automáticos conhecidos por aqueles usualmente versados na técnica do controle do processo industrial. Em algumas modalidades, o vácuo necessário pode ser feito por qualquer um de uma variedade de sistemas de produção de vácuo conhecidos que incluem, mas não se limitam a, bombas, sopradores, sistemas de arraste molecular, sistemas turbo-moleculares, processos de criossorção, bomba de pulverização catódica de íons, e similares.

Em algumas interações desta modalidade a redução da pressão no interior do tubo pode ser provida através de uma redução na temperatura do sistema de tubulação enquanto o sistema está completamente selado, tirando vantagem da redução natural na pressão e volume que irá ocorrer à medida que um sistema selado é deixado resfriar e os gases internos contraem de acordo com a Lei dos Gases Ideais, expressa como,

$$PV = nRT$$

onde:

P = pressão

V = volume

5 n = número de moles do gás

R = constante dos gases ($8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = temperatura

tal que uma redução na temperatura de uma selecionada quantidade molar do gás dentro de um sistema selado irá resultar no rebaixamento de sua pressão absoluta, proporcional à redução na temperatura.

10 Nesta implementação de uma modalidade, a alta temperatura usada para converter o material líquido de revestimento a um tratamento de superfície utilizável também pode ser usado para criar o vácuo necessário para a dispersão do próximo ciclo de aplicação do revestimento mediante primeiramente aquecer o sistema de tubulação utilizando um adequado meio de aquecimento, por exemplo, um forno, em seguida, selando as extremidades do tubo e quaisquer portas, capturando o ar ambiente dentro do tubo ao longo da extensão de seu comprimento, em seguida deixando o tubo e ao ar contido a resfriar até uma desejada temperatura em que a contração do ar capturado dentro do tubo selado pode induzir a pressão a cair até níveis desejados, então a introdução de um material líquido de revestimento através de portas ou passagens escolhidas pode resultar na vaporização do líquido. Em algumas interações desta modalidade, a evacuação adicional pode ser necessária para se atingir os níveis de vácuo desejado.

25 Em algumas modalidades, a baixa pressão que se desenvolve dentro do sistema de tubulação selada pode precisar de ser sangrados para evitar que o nível de pressão caia abaixo de um nível selecionado, que pode induzir tensões indesejadas ou outros problemas relacionados com a vácuo a serem impostos ao sistema de tubulação. Em algumas interações desta modalidade, o tubo pode ser preenchido com um gás selecionado, tais como um gás inerte, antes da vedação e operação de resfriamento de modo que o material líquido de revestimento, uma vez introduzido no sistema de tubulação, seja vaporizado em uma atmosfera outra que a do ar normal dentro do tubo. Em uma iteração desta modalidade, um gás inerte, tal como por exemplo nitrogênio, pode ser usado para preencher totalmente ou parcialmente no tubo, e proporcionar uma atmosfera inerte para a vaporização do material líquido de revestimento tal que a subsequente operação de aquecimento resulta na conversão do material líquido na forma de um revestimento com as desejadas características. Em outras interações desta modalidade, um gás redutor, tal como hidrogênio, pode ser introduzido no sistema de tubulação antes do resfriamento e injeção do material líquido de revestimento, tal que a subsequente operação de aquecimento resulta na conversão do material líquido na

forma de um revestimento com as desejadas características. Em algumas interações desta modalidade, o processo de aquecimento pode ser conseguido usando métodos conhecidos, como o aquecimento externo via indução, aquecimento interno com fluxo de gases ou líquidos na temperatura escolhida, através de emissões de microondas, por meio de chamas no exterior ou no interior do sistema, e métodos similares.

Em uma modalidade da invenção, um sistema de tubulação pode ser revestido com o uso da deposição de vapor de um material de revestimento, primeiramente selando um segmento selecionado de um sistema de tubulação ou componente, em seguida evacuando o volume interno do sistema de tubulação selado até um selecionado nível de vácuo, em seguida, mediante a introdução de uma formulação líquida composta do material de revestimento desejado, a referida formulação líquida se torna vaporizada à medida que é introduzida ao volume interno evacuado do sistema de tubulação em que quantidade suficiente de líquido é permitida a passar para o interior volume do sistema de tubulação para atingir saturação total ou parcial dos gases remanescentes no volume interno, em seguida, através da introdução de um gás selecionado, por exemplo, o nitrogênio, a pressão dentro do sistema de tubos fechados é permitida subir a um nível selecionado, resultando na condensação do material de revestimento em fase de vapor na forma de um material de revestimento em fase líquida, a referida condensação resultando no molhamento uniforme das superfícies internas do sistema selado. Em algumas implementações dessa modalidade, o processo de condensação é seguido pelo aquecimento dessas superfícies molhadas a uma temperatura suficiente para converter pelo menos uma porção do pelo menos um composto metálico em pelo menos um revestimento de óxido metálico.

Em algumas interações desta modalidade, várias camadas de revestimento de óxido metálico semelhantes ou diferentes podem ser conseguidas com repetidos ciclos de vaporização e pelo processo de condensação acima descrito. Em outras interações desta modalidade, camadas adicionais de material de revestimento podem ser aplicadas a uma superfície escolhida usando uma combinação de métodos conhecidos para realizar a construção do revestimento final desejado, por exemplo, a aspensão do pelo menos um composto metálico e em seguida a sua conversão a pelo menos um óxido metálico pode ser seguida pela deposição de vapor de um subsequente filme que pode ser seguido por camadas adicionais usando um selecionado método de aplicação descrito dentro desse pedido ou utilizando um método alternativo como desejado.

Em algumas modalidades, o método da invenção pode incluir uma pré-aplicação de etapa de limpeza antes da aplicação da composição. Nessas modalidades, a invenção envolve a aplicação de um ou mais materiais de limpeza, que pode estar em fase de vapor, líquido, semi-sólido, ou uma combinação destes, a pelo menos uma parte das superfícies do sistema final, seguido por uma lavagem e secagem a uma temperatura de secagem. A técnica

ca de limpeza pode ser do tipo usado para limpar as superfícies antes do revestimento, eletrodeposição, pintura, ou tratamentos de superfície similar. A etapa de limpeza pré-inscrição pode também incluir uma operação de decapagem utilizando produtos químicos conhecidos e processo para preparar a(s) superfície(s) para o revestimento.

5 Certas modalidades empregam uma composição de limpeza que compreende um ou mais ácidos. Outras modalidades empregam uma composição de limpeza que compreende um ou mais ácidos carboxílicos. Em modalidades adicionais, um ou mais “pigs” contatam uma composição de limpeza sendo colocado em comunicação de lançamento com o tubo a ser tratado. Em seguida, o(s) “pig(s)” Então o “pig” (s) é conduzido através do tubo, 10 permitindo a composição de limpeza manter contato e desse modo limpar o interior do tubo. Opcionalmente, “pigs” iguais ou diferentes passam através do tubo mais de uma vez, contatando a superfície interna do tubo com a mesma ou diferente composição de limpeza. Por exemplo, uma primeira composição de limpeza pode ser um ácido, e uma segunda composição de limpeza pode ser água ou uma base suave para neutralizar o ácido. Opcionalmente, 15 a(s) composição de limpeza é removida por qualquer método adequado, como, por exemplo, uma lavagem com líquido, como água, ar seco, e/ou nitrogênio, e/ou por aquecer o ambiente no interior do tubo para expulsar a(s) composição de limpeza. Em uma modalidade, o ambiente dentro do tubo contatado com uma composição de limpeza é aquecido a cerca de 400 °C até cerca de 427 °C em presença de nitrogênio, resfriado, e purgado com 20 nitrogênio ou ar seco. O aquecimento pode ser feito na presença de nitrogênio, em certos casos, para limitar a reação da superfície com oxigênio e/ou água na temperatura de aquecimento. A composição de limpeza é substancialmente removida quando qualquer quantidade ou resíduo restante possa não interferir com o uso do tubo ou o tratamento posterior (tal como a formação de óxido metálico) do tubo.

25 Em outra modalidade, esponjas esféricas são embebidas com uma composição de limpeza e individualmente passadas através de um tubo a ser limpo e removidas na outra extremidade do tubo, impulsionadas por ar comprimido. Após uma, duas, três, quatro ou mais passagens, o tubo é selado, lavado com nitrogênio e aquecido para remover a composição de limpeza. Após resfriamento, o tubo pode ser limpo adicionalmente, ou uma composição de revestimento pode contatar o interior do tubo de acordo com outras modalidades da 30 presente invenção aqui divulgadas.

Desse modo, algumas modalidades fornecem um método para limpar a superfície interna de uma tubulação, compreendendo:

colocação de um primeiro “pig” o mais próximo da superfície interna do tubo, 35 onde o primeiro “pig” é uma esponja compressível com diâmetro em um estado não comprimido a pelo menos cerca de 1,4 vezes o maior diâmetro interno do tubo; aplicação de uma primeira composição de limpeza na superfície interna com o pri-

meiro "pig", limpando desse modo a superfície interna,

onde a primeira composição de limpeza compreende um ácido carboxílico; e remover substancialmente a primeira composição de limpeza da superfície interna.

5 Em outras modalidades, o método anterior inclui ainda, antes de remover substancialmente a primeira composição de limpeza,

Colocar um segundo "pig" o mais próximo da superfície interna do tubo; e aplicar uma segunda composição de limpeza na superfície interna com o segundo "pig",

10 onde remover substancialmente a primeira composição de limpeza também substancialmente remove a segunda composição de limpeza.

O diâmetro, neste caso, refere-se ao diâmetro relativo à seção transversal da tubulação a ser tratada. Assim, um "pig" de forma oblonga ou em forma de projétil tem um diâmetro relativamente ao diâmetro interno do tubo, considerando a orientação que o "pig" vai adotar dentro do tubo. O diâmetro, em geral, pode ser qualquer diâmetro adequado que permita ao "pig" manter uma vedação no tubo, tal que um fluido tal como o ar comprimido possa impulsionar o "pig" ao longo da extensão da tubulação. Em alguns casos, o diâmetro da esponja compressível é de cerca de 1,4 vezes, cerca de 2 vezes, ou cerca de 3,5 vezes o diâmetro máximo interno do tubo a ser tratado. Os diâmetros se referem a esponja em um estado não comprimido. Em certas modalidades, a esponja compressível é esférica em um estado não comprimido.

Algumas outras modalidades empregam uma composição de limpeza que compreende um ou mais ácidos carboxílicos. Em modalidades adicionais, a composição de limpeza compreende ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico, ácido 2-etilexanóico, ou uma combinação de dois ou mais desses mencionados. Em modalidades ainda mais, a primeira composição de limpeza consiste essencialmente de ácido 2-etilexanóico. Quando da descrição de uma primeira e segunda composição de limpeza, a segunda composição de limpeza pode ser igual ou diferente da primeira composição de limpeza.

Modalidades adicionais fornecem um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente, incluindo:

colocar pelo menos um primeiro "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte de fluido industrial ou seus componentes;

aplicar pelo menos uma composição de limpeza na superfície interna com o pelo menos um primeiro "pig";

35 remover substancialmente a pelo menos uma composição de limpeza da superfície interna, colocando pelo menos um segundo "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou o seu componente;

aplicar pelo menos um composto metálico à superfície interna com o pelo menos um segundo "pig"; e

converter pelo menos parte do composto metálico a pelo menos um óxido metálico.

Ainda outras modalidades da presente invenção empregam pelo menos duas aplicações dos compostos metálicos iguais ou diferentes na superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial, tais como um tubo, onde duas temperaturas diferentes são usadas. Assim, certas modalidades fornecem um método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente, compreendendo:

Colocar pelo menos um primeiro "pig" o mais próximo do sistema de processamento ou de transporte de fluido industrial ou seu componentes;

aplicar pelo menos um primeiro composto metálico à superfície interna com o pelo menos um primeiro "pig";

aquecer o ambiente da superfície interior a uma temperatura variando de cerca de 400 °C até cerca de 427 °C;

colocar pelo menos um segundo "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou seus componentes;

aplicar pelo menos um segundo composto metálico à superfície interna com o pelo menos um segundo "pig";

onde o pelo menos um primeiro composto metálico e o pelo menos um segundo composto metálico são os são iguais ou diferentes; e

aquecer o ambiente da superfície interna a uma temperatura variando de cerca de 438 °C até aproximadamente 604 °C, formando pelo menos um óxido metálico na superfície interna.

Algumas modalidades da presente invenção fornecem um método para diminuir ou prevenir incrustações sobre uma superfície de um sensor, ou de um seu componente. Outras modalidades oferecem um sensor que compreende pelo menos uma superfície compreendendo pelo menos um óxido metálico. Em modalidades adicionais, a pelo menos uma superfície do sensor compreende pelo menos um óxido metálico, em que pelo menos parte do pelo menos um óxido metálico está presente em um revestimento difuso. Os sensores podem conter mais de uma parte, incluindo mas não limitado ao(s) elemento sensor, montagem de estruturas, e meios de avaliação de resposta tais como, por exemplo, circuitos elétricos que possam estar em um revestimento de proteção. Cada uma dessas partes possuem superfícies que possam se beneficiar de um revestimento de óxido metálico; uma ou mais dessas superfícies pode estar revestida de acordo com a invenção. Sensores que aparecem nas modalidades da presente invenção incluem, mas não se limitam a, visores, por

exemplo, um vidro de visualização em uma caldeira, termopares, dispositivos de resistência térmica (RTDs), sensores de pressão, sensores de vazão e de fluxo mássico, sensores da velocidade do ar, sensores piezoelétricos, sensores de combustão foto-ótica, cromatógrafos de alta temperatura, sensores óticos, sensores UV, sensores infra-vermelhos, sensores de campo eletromagnético, sensores de onda eletromagnética, sensores de radiação, sensores químicos tóxicos, analisadores de gás, sensores de oxigênio, sensores de nitrogênio, sensores de NOx, sensores de SOx, sensores de CO₂, os sensores de CO, sensores da fuligem na exaustão do diesel, outros sensores de fuligem, sensores de H₂S e sensores de umidade, entre outros. Cuidados devem ser tomados para que a aplicação do composto metálico e a conversão a pelo menos um óxido metálico sejam conseguidas de modo a evitar danos ao sensor, ou evitar inibir a operação do sensor. Os danos podem ser minimizados ou evitados, em algumas modalidades, por meio da conversão em uma temperatura mais baixa, ou sem substancialmente aquecer a superfície. Alternativamente, em outras modalidades, elementos não sensíveis na superfície podem receber pelo menos um revestimento de óxido metálico antes do(s) elemento sensível ser montado dentro do sensor.

Algumas modalidades da presente invenção proporcionam um revestimento de óxido metálico em uma superfície que está sujeita a formação de coque. Tais superfícies incluem, mas não se limitam a uma ou mais superfícies de:

Os aquecedores, trocadores de calor, torre de vácuo, e os tubos que contatam as frações mais pesadas em uma unidade de petróleo bruto ou de uma unidade de vácuo;

o forno, os tubos do aquecedor, saídas do forno, e tubos de uma unidade de craqueamento de etileno;

os aquecedores, tubos de aquecimento, fundos do fracionador, fundos do extrator, trocadores de calor, e tubos de uma unidade de coqueamento retardado ou um quebrador de viscosidade;

as pernas de imersão do ciclone e os defletores separadores do reator, a linha aérea do reator, a linha de retorno do catalisador esgotado, a admissão do regenerador de catalisador, e as bandejas superior e inferior do fracionador de uma unidade de craqueamento catalítico fluido;

os aquecedores, tubos de aquecimento, reatores, tubos do produto, tubulações de transferência de catalizador, e tubos em uma unidade de reforma catalítica de leito fixo; e

os reatores, aquecedores, trocadores de calor, e canos de uma unidade de geração de gás de síntese.

Outras modalidades fornecem um revestimento de óxido metálico em uma superfície que está sujeita a ataque corrosivo por uma ou mais espécies presentes no fluxo de processo. Tais superfícies incluem, mas não se limitam a uma ou mais superfícies de:

os fornos, torres, separadores, refeedores, trocadores de calor, e canos de uma

unidade de petróleo bruto ou de uma unidade de vácuo;

os fracionadores, separadores, compressores, trocadores de calor, e tubos de uma unidade de coqueamento retardado;

5 um fracionador e tubulações daí provenientes de uma unidade de craqueamento catalítico fluido;

nos tambores extratores, tubos, compressores, refervedores, e trocadores de calor de uma unidade de recuperação de produtos leves do craqueamento catalítico;

10 os trocadores de calor, separadores de produto, desbutanizador, condensadores de sobrecarga, tambores de sobrecarga, e tubos de uma unidade de reforma catalítica contínua;

os reatores, aquecedores, lavadores de água, separadores, compressores de ciclo de hidrogênio, separadores, trocadores de calor, bombas e tubulações de uma unidade de hidrotreamento, hidrodessulfuração, ou hidrocraqueamento;

15 as bandejas, tubos, bombas, e os fundos de uma unidade de alquilação por ácido sulfúrico, incluindo as superfícies externas dos tubos que possam estar confinadas em isolamento;

o decantador, regenerador ácido, vaporizador, fracionador ácido, refervedor, separadores, condensadores, recicladores, trocadores de calor, defluorizadores, tratadores de KOH, bombas e tubulações de uma unidade de alquilação de HF ou ácido sulfúrico; e

20 o reator, separador, bombas e tubulações de uma unidade de refino de biodiesel.

Aquele usualmente versado na técnica irá notar que mais de um mecanismo pode operar para degradar a mesma superfície. Assim, as modalidades anteriores não sugerem mecanismos exclusivos para qualquer tipo de superfície.

25 Ainda outras modalidades da presente invenção fornecem métodos para reduzir ou prevenir o acúmulo de combustão em uma superfície aquecida por chama de um sistema de processamento ou de transporte de fluido, ou uma parte dele. Esse acúmulo de combustão pode ser de qualquer material que os depósitos nas superfícies, incluindo, por exemplo, escória, incrustação, coque, fuligem, e combinações desses mencionados. Uma superfície aquecida por chama inclui qualquer superfície exposta a combustão de combustível e seus produtos, como, por exemplo, as superfícies expostas ao fogo, fumaça, fuligem e/ou gases de combustão, mesmo que essa superfície não é contatado diretamente por um chama. Tais superfícies incluem, mas não limitado a, interior de fornos, pré-aquecedores, refervedores e chaminés; exteriores das caldeiras, os tubos do aquecedor, e reatores chama-aquecido, condutas de combustível, bem como, válvulas, ventiladores, queimadores, dispositivos de controle de combustão, condutos de cinzas e como próxima à área de combustão. Uma superfície aquecida por chama não inclui necessariamente processo fluido entrar em contato com superfícies. Para ilustrar, é contemplado que o calor é transferido a partir da superfície

30

35

aquecida por chama através da parede do vaso reacional para a superfície de contato com o fluido de processo. Assim, uma parede do vaso em geral tem duas superfícies, a superfície aquecida por chama e a superfície de contato com o fluido de processo.

Modalidades adicionais fornecem métodos para reduzir ou prevenir a incrustação de pelo menos uma superfície metálica de um sistema de motor a combustão, ou uma parte dele. Sistemas de motores a combustão incluem, mas não se limitam a, os motores de combustão interna, motores a dois tempos, motores a quatro tempos, motores a gasolina, motores diesel, motores turbo-propulsados, motores a jato, turbinas a gás e motores de foguete. As superfícies metálicas utilizadas incluem, mas não se limitam a, jato, turbo, turbofan, ram jet, scram jet, e superfícies de motores a turbina incluindo admissão, compressor, turbina, palhetas, recuperadores, pós-queimadores, bocal, superfícies de vetor de empuxo, e componentes de fornecimento de combustível; superfícies internas de motores a combustão incluem pistões, rotores, cilindros, carcaças, anéis de pistão, juntas, segmentos, cabeçotes de cilindros, cabeçotes de válvulas, pé de válvula, sedes de válvulas, faces de válvulas, componentes do trem de válvula, came, varetas impulsoras, seguidores de came, balancieiros, molas de válvulas, guias de válvulas, câmaras de combustão, cárteres, componentes do sistema de admissão, componentes do 'supercharger', coletores de escape, tubos de escape do gás de recirculação e válvulas, componentes turbocompressor, componentes do conversor catalítico, tubos de exaustão, injetores de combustível, e bomba de combustível; e superfícies de motores de foguetes incluindo admissão, sistemas de entrega de combustível, zonas de combustão de combustível, e as superfícies do vetor de empuxo. Em algumas modalidades, a camada de óxido metálico da superfície metálica de um sistema de motor a combustão é um revestimento oxidante. Em modalidades adicionais, o revestimento de óxido metálico ainda compreende pelo menos um metal. Os metais que podem ser desejados, tais como para fins catalíticos, por exemplo, incluem, mas não se limitam a platina, paládio, ródio, níquel, ouro, cério, prata, zinco, chumbo, rênio rutênio, e combinações de dois ou mais dos mesmos.

Ainda outras modalidades fornecem um sistema de processamento ou de transporte de fluido que compreende pelo menos uma superfície compreendendo pelo menos um revestimento de óxido metálico, em que o sistema tem um tamanho grande. Um tamanho grande é útil para os processos comerciais de incrustação. Os sistemas industriais de processamento ou o transporte de líquidos incluem, mas não estão limitados às refinarias de petróleo; sub-sistemas de refinaria de petróleo tais como unidades de cru, unidades atmosféricas, unidades de vácuo, coqueadores retardados, craqueadores catalíticos fluidos, craqueamento catalítico de leito fixo, reformadores catalíticos contínuos, reformadores de nafta, hidrotratadores, hidrocoqueadores, alquiladores incluindo alquiladores de ácido sulfúrico e alquiladores de HF, tratadores amina, unidades de recuperação de enxofre, separadores de

água ácida, unidades de isomerização e unidades de reforma por hidrogênio; unidades industriais de tratamento de água, sistemas de refrigeração de água tais como aqueles encontrados nas unidades industriais de fabricação e unidades de produção de energia; unidades de dessalinização; e sistemas de processamento encontrados na fabricação de corantes, fabricação de cosméticos, processamento de alimentos, fabricação de produtos químicos, fabricação de produtos farmacêuticos e semelhantes.

Em algumas modalidades, a superfície do sistema de processamento ou de transporte de fluido para receber um revestimento de óxido metálico, de acordo com a presente invenção tem uma superfície maior do que cerca de $9,29 \text{ m}^2$ (100 ft^2). Em outras modalidades, a superfície varia entre área de cerca de $9,29 \text{ m}^2$ (100 ft^2) até cerca de $46,45 \text{ m}^2$ (500 ft^2), entre cerca de $46,45 \text{ m}^2$ (500 ft^2) a cerca de $92,90 \text{ m}^2$ (1000 ft^2), entre cerca de $92,90 \text{ m}^2$ (1000 ft^2) até cerca de $929,03 \text{ m}^2$ (10.000 ft^2), entre cerca de $929,03 \text{ m}^2$ (10.000 ft^2), até cerca de $1858,06 \text{ m}^2$ (20.000 ft^2), entre cerca de $1858,06 \text{ m}^2$ (20.000 ft^2) até cerca de entre os cerca de 20.000 metros quadrados para cerca de $4645,17 \text{ m}^2$ (50.000 ft^2), entre cerca de $4645,17 \text{ m}^2$ (50.000 ft^2) até cerca de $9290,34 \text{ m}^2$ (100.000 ft^2), entre cerca de $9290,34 \text{ m}^2$ (100.000 ft^2) até cerca de $92903,40 \text{ m}^2$ ($1.000.000 \text{ ft}^2$), entre cerca de $929034,21 \text{ m}^2$ ($10.000.000 \text{ ft}^2$) até cerca de $2,59 \text{ km}^2$ (1 milha^2), entre cerca de $2,59 \text{ km}^2$ (1 milha^2) até cerca de $12,95 \text{ km}^2$ (5 milhas^2), entre cerca de $12,95 \text{ km}^2$ (5 milhas^2) até cerca de $25,90 \text{ km}^2$ (10 milhas^2), ou maior que $25,90 \text{ km}^2$ (10 milhas^2).

A superfície a ser tratada de acordo com a invenção também pode ser pré-tratada, em outras modalidades, antes da aplicação da composição. Em alguns casos, a superfície pode ser submetida a corrosão química de acordo com os métodos conhecidos, por exemplo, com uma lavagem ácida compreendendo ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido carboxílico, ou uma combinação de dois ou mais do mesmo, ou com uma lavagem básica compreendendo hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, por exemplo. Em outros casos, a superfície pode ser mecanicamente usinada ou polida, com ou sem o auxílio de um ou mais agentes do tipo reagentes químicos, abrasivos e agentes de polimento, para tornar a superfície mais áspera, ou mais suave. Em ainda outros casos, a superfície pode ser pré-tratada, como por cementação, nitretação, pintura, revestimento a pó, eletrodeposição, ou anodização. Películas delgadas de cromo, estanho e outros elementos, isoladamente ou em combinação, podem ser depositadas, em algumas modalidades. Métodos para depositar filmes finos são bem conhecidos e incluem deposição de vapor químico, deposição física de vapor, epitaxia de feixe molecular, aspersão de plasma, galvanoplastia, impregnação de íons, e outros.

Em algumas modalidades da presente invenção, um composto metálico compreende um átomo de metal de transição. Em outras modalidades, um composto metálico compreende um átomo de metal de terra rara. Em modalidades adicionais, a composição do

composto metálico compreende uma pluralidade de compostos metálicos. Em algumas modalidades, uma pluralidade de compostos metálicos compreende pelo menos um composto de metal de terras raras e pelo menos um composto de metal de transição, enquanto que em outras modalidades, uma pluralidade de compostos metálicos outros que pelo menos um composto de metal de terras raras e pelo menos um composto de metal de transição. Carboxilatos metálicos, alcóxidos metálicos e metal- β dicetonatos podem ser selecionados para algumas modalidades da presente invenção.

Em modalidades adicionais, uma mistura de compostos de metal compreende um composto metálico como seu principal componente, e um ou mais compostos metálicos adicionais, que podem funcionar como aditivos estabilizadores. Aditivos estabilizadores, em algumas modalidades, incluem compostos metálicos trivalentes. Compostos metálicos trivalentes incluem, mas não se limitam a, cromo, ferro, manganês, níquel e compostos. Uma composição de composto metálico, em algumas modalidades, compreende tanto compostos de cério e compostos de cromo.

Em algumas modalidades, o composto metálico que é o principal componente da composição de composto metálico contém uma quantidade de metal que varia de cerca de 65 a cerca de 97%, em peso, ou a partir de cerca de 80 a cerca de 87% em peso do peso total de metal na composição. Em outras modalidades, a quantidade do metal que forma o componente principal da composição de composto metálico varia de cerca de 90 a cerca de 97% em peso do metal total presente na composição. Em ainda outras modalidades, a quantidade do metal que forma o principal componente da composição de composto metálico varia na faixa de cerca de 97 a cerca de 100% em peso do metal total presente na composição.

Os compostos metálicos que podem funcionar como aditivos de estabilização, em algumas modalidades, podem estar presentes em quantidades tais que a quantidade total do metal em compostos metálicos que são os aditivos estabilizantes seja de pelo menos 3% em peso, em relação ao total peso do metal na composição do composto metálico. Isto pode ser alcançado em algumas modalidades, usando um único aditivo estabilizador ou vários aditivos de estabilização, desde que o peso total do metal nos aditivos de estabilização seja maior do que 3%. Em outras modalidades, a quantidade do metal de estabilização é inferior a 3% em relação ao peso total de metal na composição do composto metálico. Em ainda outras modalidades, o peso total do metal nos aditivos de estabilização varia de cerca de 3% até cerca de 35% em peso. Em ainda outras modalidades, o peso total do metal nos aditivos de estabilização varia de cerca de 3 a cerca de 30% em peso, em relação ao peso total do metal na composição do composto metálico. Em outras modalidades, a faixa de peso total para o metal nos aditivos de estabilização varia de cerca de 3 a cerca de 10% em peso. Em algumas modalidades, a faixa de peso total para o metal nos aditivos de estabili-

zação é de cerca de 7 a cerca de 8%, em peso, em relação ao peso total do metal na composição do composto metálico. Ainda outras modalidades fornecem o metal de estabilização numa quantidade maior que cerca de 35% em peso em relação ao peso total do metal na composição do composto metálico.

5 A quantidade de metal na composição do composto metálico, de acordo com algumas modalidades, varia de cerca de 20 a cerca de 150 gramas de metal por quilograma de composição do composto metálico. Em outras modalidades, a quantidade de metal na composição do composto metálico varia desde cerca de 30 a cerca de 50 gramas de metal por quilograma de composição do composto metálico. Em modalidades adicionais, a composição
10 ção pode conter compostos de metal desde cerca de 30 até cerca de 40 gramas do metal por kg de composição. Quantidades de metal menores que 20 gramas de metal por kg da composição do composto metálico ou maiores que cerca de 150 g de metal por kg da composição do composto metálico também podem ser usadas.

O composto metálico pode estar presente em qualquer composição adequada. Pó
15 muito finamente dividido, nanopartículas, solução, suspensão, composição multi-fase, gel, vapor, aerossóis e colar, entre outros, são possíveis.

A composição de composto metálico pode também incluir nanopartículas na faixa de tamanho médio inferior a 100 nm e sendo composto de uma variedade de elementos ou a combinação destas, por exemplo, Al_2O_3 , CeO_2 , Ce_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e outros. Em alguns casos, as nanopartículas podem ser divididas, aglomeradas, ou uma mistura de nanopartículas
20 dispersas e aglomeradas. As nanopartículas podem ter aplicada a elas uma carga negativa ou positiva, para ajudar na dispersão. Além disso, agentes de dispersão, tais como ácidos conhecidos ou agentes modificadores de superfície podem ser usados. A presença de nanopartículas pode diminuir a porosidade do revestimento final; o nível de porosidade geralmente diminui com o aumento da quantidade e diminuição do tamanho das nanopartículas
25 inclusas. A porosidade do revestimento também pode ser influenciada pela aplicação de camadas de revestimento adicionais de acordo com o processo da invenção; a porosidade geralmente diminui com um crescente número de camadas. Em algumas modalidades, as nanopartículas podem ser primeiramente misturadas com um líquido e, em seguida, misturada com a composição do composto; este método fornece um meio para criar uma dispersão
30 fina de um primeiro líquido que mantém a sua dispersão quando misturado com um segundo líquido segundo ou terceiro líquido. Por exemplo, as nanopartículas de elementos selecionados, óxidos, moléculas, ou ligas podem ser dispersos em um primeiro líquido e, após uma qualidade desejada de dispersão ser alcançado, as nanopartículas no primeiro
35 líquido podem ser misturadas com a composição líquida do composto metálico antes da exposição da composição final a um ambiente que irá converter pelo menos uma porção do composto metálico(s) em óxido metálicos. O resultado pode ser um filme mais denso, com

reduzida sítios porosos.

A aplicação da composição de composto metálico pode ser realizada por vários processos, incluindo os de imersão, pulverização, lavagem, deposição de vapor, impressão, litografia, rolar, girar revestimento, escovação, raspagem (por exemplo, com um “pig” de tecido ou outro material absorvente que contenha a composição do composto metálico e ser puxado através do equipamento), trem de “pigs” (em que a composição do composto metálico, presa entre dois ou mais “pigs”, é empurrada por um sistema de ar comprimido, por exemplo), ou qualquer outro meio que permite a composição do composto metálico a manter contato com as partes desejadas da superfície a ser tratada. Neste sentido, a composição do composto metálico pode ser líquida, e pode também incluir um solvente. O solvente opcional pode ser um hidrocarboneto e suas misturas. Em algumas modalidades, o solvente pode ser selecionado de ácidos carboxílicos, tolueno, xileno, benzeno, alcanos, como por exemplo, propano, butano, isobutano, hexano, heptano, octano e decano; álcoois, tais como metanol, etanol, n -propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol, aguarrás mineral; β -dicetonas, como acetilacetona; cetonas como acetona; hidrocarbonetos aromáticos de alto teor parafínico; e combinações de dois ou mais destes mencionados. Algumas modalidades empregam solventes que não contenham água ou água em quantidades traço ou maiores, enquanto outras modalidades empregam água como solvente. Em algumas modalidades, a composição de composto metálico compreende ainda pelo menos um ácido carboxílico. Algumas modalidades não empregam solventes na composição do composto metálico. Outras modalidades não empregam ácidos carboxílicos na composição do composto metálico.

A composição do composto metálico pode ser aplicada em algumas modalidades em que a composição tem uma temperatura inferior a cerca de 250 °C. Essa composição também pode ser aplicada ao substrato em modalidades adicionais numa temperatura inferior a cerca de 50 °C. Em outras modalidades, a composição líquida de composto metálico, é aplicada ao substrato, na temperatura ambiente. Ainda em outras modalidades, essa composição é aplicada a uma temperatura superior a cerca de 250 °C.

Em seguida da aplicação, o pelo menos um composto metálico é pelo menos parcialmente convertido a pelo menos um óxido metálico. Em algumas modalidades o pelo menos um composto metálico é totalmente convertido a pelo menos um óxido metálico.

Ambientes adequados para a conversão do pelo menos um composto metálico em pelo menos um óxido metálico incluem vácuo, vácuo parcial, a pressão atmosférica, a pressão alta igual a vários ambientes de alta pressão igual a várias centenas de atmosferas, gases inertes e gases reativos, como gases compreendendo oxigênio, incluindo o oxigênio puro, ar, ar seco, e as misturas de oxigênio em várias proporções, com um ou mais outros gases como o nitrogênio, dióxido de carbono, hélio, neônio e argônio, bem como o hidrogênio, misturas de hidrogênio em várias relações com um ou mais outros gases como nitrogê-

nio, dióxido de carbono, hélio, neônio e argônio, também de outros gases, tais como, por exemplo, nitrogênio, NH_3 , hidrocarbonetos, H_2S , PH_3 , cada um isoladamente ou em combinação com vários gases, e ainda de outros gases que podem ou não ser inertes no ambiente da conversão. Em algumas modalidades, um ambiente adequado para a conversão do
5 pelo menos um composto metálico em pelo menos um óxido metálico é livre ou substancialmente livre de oxigênio.

O ambiente pode ser aquecido em relação às condições ambientais, em algumas modalidades. Em outras modalidades, o ambiente pode incluir espécies reativas que induzam ou catalisem a conversão do composto metálico ao óxido metálico, como, por exemplo,
10 a hidrólise ácido-catalisada de alcóxidos metálicos. Em ainda outras modalidades, o composto metálico é induzido a se converter ao óxido metálico pelo uso de aquecimento por indução, lasers, emissão de microondas, ou plasma, conforme explicado abaixo.

O ambiente de conversão pode ser realizado de várias maneiras. Por exemplo, um forno convencional pode ser usado para trazer o substrato revestido a uma temperatura superior a aproximadamente $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante um determinado período de tempo. Em algumas
15 modalidades, o ambiente do substrato revestido é aquecido a uma temperatura superior a aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$, mas menos do que cerca de $450\text{ }^\circ\text{C}$ ou menor do que cerca de $500\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de tempo selecionado. Em outras modalidades, o ambiente do substrato revestido é aquecido a uma temperatura variando de cerca de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para cerca de
20 $650\text{ }^\circ\text{C}$. Em modalidades adicionais, o ambiente é aquecido a uma temperatura variando de cerca de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para cerca de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Em modalidades ainda mais, o ambiente é aquecido a uma temperatura que varia de cerca de $550\text{ }^\circ\text{C}$ para cerca de $650\text{ }^\circ\text{C}$, de cerca de $650\text{ }^\circ\text{C}$ para cerca de $800\text{ }^\circ\text{C}$, ou a partir de cerca de $800\text{ }^\circ\text{C}$ para aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Em uma modalidade, o ambiente é aquecido a uma temperatura de até cerca de $425\text{ }^\circ\text{C}$ ou 450
25 $^\circ\text{C}$. Dependendo do tamanho dos componentes e/ou equipamentos, tubulações, etc., o prazo pode ser prorrogado até que uma suficiente conversão de uma quantidade desejada do composto metálico aos óxidos metálicos tenha sido conseguida.

Em algumas aplicações, a oxidação da superfície a ser tratada não é desejada. Nestes casos, uma atmosfera inerte pode ser fornecida no ambiente de conversão para evitar uma tal oxidação. No caso de aquecimento do componente em um forno convencional,
30 um nitrogênio ou atmosfera de argônio pode ser utilizado, entre outros gases inertes, para evitar ou reduzir a oxidação da superfície, antes ou durante o processo de conversão.

O ambiente de conversão também pode ser criado usando aquecimento por indução através de meios familiares para aqueles hábeis na arte de aquecimento por indução.
35 Alternativamente, o ambiente de conversão pode ser feita utilizando um laser aplicado à superfície por tempo suficiente para permitir que pelo menos parte do composto metálico a converter aos óxidos metálicos. Em outras aplicações, o ambiente de conversão pode ser

criado usando uma fonte de luz infra-vermelha, que pode chegar a temperaturas suficientes para converter pelo menos parte dos compostos metálicos aos óxidos metálicos. Algumas modalidades podem empregar um dispositivo de emissão de microondas para induzir pelo menos parte do composto metálico a converter. Ainda outras modalidades empregam um plasma para proporcionar o ambiente para converter o composto metálico em óxido metálico. No caso de aquecimento por indução, aquecimento por microondas, lasers, plasmas e outros métodos de aquecimento podem produzir os desejados níveis de níveis de calor em um curto espaço de tempo, por exemplo, dentro de segundos, 1 minuto, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos , ou uma hora. Assim, em algumas modalidades, o ambiente de conversão podem ser criados sem o uso de um ambiente de gases inertes, permitindo assim a conversão deve ser feito ao ar livre, fora de um sistema fechado devido ao tempo reduzido para os compostos indesejáveis para desenvolver na superfície do material na presença de ar ambiente.

O gás acima do composto metálico sobre a superfície pode ser aquecido, em algumas modalidades, para converter o composto metálico do óxido metálico. O aquecimento pode ser conseguido através da introdução de gases a alta temperatura de processo, que são alimentados através do sistema montado de transporte ou de processamento de fluido, em que as juntas, soldas, conexões e uma ou mais superfícies internas do sistema de tratamento ou de processamento de fluido se tornam recobertas com um filme delgado protetor do(s) desejado(s) óxidos metálicos. Este gás de alta temperatura pode ser produzido por um forno convencional, serpentinas de aquecimento por indução, trocadores de calor, fornos de processo industrial, reações exotérmicas, emissão de microondas ou outro método adequado de aquecimento.

Se houver elementos do sistema de processo e componentes ou superfícies montadas sobre as quais não seja desejado ter camada nanocristalina aplicada (por exemplo, leitos fluidizados, superfícies catalíticas, etc.), estas podem ser temporariamente contornadas usando conhecidos métodos de tubulações, válvulas, portas, etc., durante uma ou mais etapas do método da invenção, seja durante a aplicação de uma composição nas superfícies internas ou durante a fase de alta temperatura de conversão, ou uma combinação dos dois. Da mesma forma, áreas que são para serem mantidas livres do revestimento da invenção podem ser preservadas com máscaras utilizando métodos conhecidos na arte antes da aplicação da composição do método e de sua conversão usando alguma fonte térmica ou de energia.

Em outras aplicações, a composição do composto metálico pode ser aplicada nas áreas escolhidas de um componente ou sistema e um elemento de aquecimento por indução pode ser passado bem próximo da área de interesse para criar o ambiente de conversão. Em algumas aplicações, a superfície interna de um componente pode não ser visível

através da linha de observação, mas um sensor de indução mantido bem próximo das superfícies internas ou externas do componente pode permitir suficiente calor a ser desenvolvido nas superfícies molhadas que estão sendo tratadas com os compostos metálicos tal que os óxidos desejados são formados por um método de aquecimento indireto. Esta técnica também pode ser possível usando o aquecimento por infravermelho proveniente do interior ou exterior de um componente, aquecimento por chama, ou outros métodos conhecidos de aquecimento onde o material do componente pode ser trazido até a desejada temperatura para assegurar a conversão dos compostos metálicos aos óxidos. A utilização deste método de aquecimento indireto também pode ser usado com uma atmosfera escolhida que pode ser fornecida próxima às superfícies molhadas do tubo ou componente, tal que uma atmosfera inerte feita de argônio, como um exemplo, que pode servir para impedir a formação de óxidos indesejáveis sobre a superfície do material a ser tratada.

Em outras aplicações, múltiplas camadas podem ser desejadas tal que proteção adicional da superfície do material seja provida. Para reduzir o tempo entre as aplicações do revestimento da invenção, métodos de resfriamento podem ser usados após cada ciclo de aquecimento para trazer as superfícies até as temperaturas requeridas antes das subsequentes aplicações dos compostos metálicos. Tais métodos de resfriamento podem ser utilizados os quais são conhecidos na arte, tais como pulverização de água, purga com vapor frio através do interior do sistema, métodos de resfriamento por evaporação, e outros.

Composições representativas de revestimentos que foram descobertos serem adequados nas modalidades da presente invenção incluem, mas não se limitam a:

ZrO₂ por exemplo, de 0 a 90% em peso

CeO₂, por exemplo, de 0 a 90% em peso

CeO₂-Zr₂ onde CeO₂ é de cerca de 10 a 90% em peso

Y₂O₃ zircônia estabilizado por ítria onde Y é de cerca de 1 a 50% em mol

TiO₂ por exemplo, de 0 a 90% em peso

Fe₂O₃ por exemplo, de 0 a 90% em peso

NiO por exemplo, de 0 a 90% em peso

Al₂O₃ por exemplo, de 0 a 90% em peso

SiO₂

Y₂O₃

Cr₂O₃

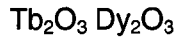
Mo₂O₃

HfO₂

La₂O₃

Pr₂O₃ Nd₂O₃

Sm₂O₃



5



As misturas destas composições também são adequadas para uso na invenção.

10

Óxidos dos seguintes elementos também podem ser usados em modalidades da presente invenção: lítio, berílio, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio, cálcio, Escândio, Titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, gálio, germânio, arsênio, bromo, rubídio, estrôncio, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, Tecnécio, rutênio, ródio, paládio, antimônio, telúrio, prata, cádmio, índio, estanho, Césio bário, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, Promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio, háfnio, tântalo, tungstênio, rênio, ósmio, irídio, platina, ouro, mercúrio, tálio, chumbo, bismuto, rádio, actínio, tório, Protactínio, Urânio, netúnio, plutônio, amerício, cúrio, Berquélío, califórnio, einsteinium, Férmio, mendelévio, nobélio, e laurêncio. Óxidos que contenham mais de um dos elementos que precedem, e óxidos contendo elementos

15 adicionalmente aos elementos supracitados, também pode ser usado em modalidades da presente invenção. Por exemplo, SrTiO_3 e MgAl_2O_4 estão incluídos. Esses materiais são susceptíveis de formar, pelo menos, em pequenas quantidades quando compostos metálicos apropriados sejam utilizados, dependendo das condições do processo de conversão. Em algumas modalidades, a razão molar de compostos metálicos depositados sobre a superfície

20 corresponde a uma proporção molar de óxidos metálicos após a conversão.

25

A invenção refere-se, em algumas modalidades, a revestimentos difusos e filmes finos (e artigos assim revestidos), contendo pelo menos um óxido metálico de terras raras, e pelo menos um óxido de metal de transição. Como usado aqui, "difuso" significa que as moléculas de óxido metálico, as nanopartículas, nanocristais, domínios maiores, ou mais de um

30 dos precedentes, têm penetrado no substrato. A difusão de óxidos metálicos pode variar de concentração desde raras inclusões intersticiais no substrato, até a formação de materiais que contêm quantidades significativas de óxido metálico. Uma película fina é entendida indicar uma camada, não importa quão fina, composta substancialmente de óxido metálico. Em algumas modalidades, uma película fina tem presente material muito pouco ou nenhum

35 substrato, enquanto que em outras modalidades, uma película fina compreende átomos, moléculas, as nanopartículas, ou domínios maiores de ingredientes do substrato. Em algumas modalidades, pode ser possível distinguir entre as porções difusas e filmes finos. Em

outras modalidades, podem existir um gradiente em que se torna difícil observar um limite entre a camada difusa e o filme fino. Além disso, algumas modalidades podem apresentar apenas um de uma camada difusa e uma película fina. Ainda outras modalidades incluem filmes finos em que uma ou mais espécies migraram do substrato para o filme fino. Os termos “camada de óxido metálico” e “superfície compreende pelo menos um óxido metálico” inclui todas as possibilidades, incluindo revestimentos difusos, filmes finos, empilhado de filmes finos, e combinações desses mencionados.

Como foi explicado aqui, o revestimento difuso de algumas modalidades da invenção proporciona maior desempenho, em parte, porque penetra a superfície do substrato revestido a uma profundidade fornecendo uma boa ancoragem para o material que está sendo revestido, sem necessidade de camadas intermediárias de ligação. Em algumas modalidades, a camada difusa penetra no substrato a uma profundidade de menos de cerca de 100 Angstroms. Em outras modalidades, a camada difusa penetra de cerca de 100 Angstroms a cerca de 200 Angstroms, de cerca de 200 Angstroms a cerca de 400 Angstroms, de aproximadamente 400 Angstroms a cerca de 600 Angstroms, e mais do que cerca de 600 Angstroms e, em algumas modalidades de cerca de 200 Angstroms a cerca de 600 Angstroms. Este revestimento difuso permite filmes muito mais finos [em algumas modalidades cerca 0,1-1 micra de espessura (ou cerca de 0,5 micron, quando cerca de 6 camadas são usadas)] a serem aplicado, e ainda podem garantir uma proteção equivalente ao proporcionado pelo revestimento convencional ou película fina tecnologias. Este, por sua vez, permite películas mais finas ou revestimentos a ser estabelecida, reduzindo significativamente o custo das matérias inerentes ao substrato. Dessa forma, algumas modalidades da presente invenção fornecem uma fina película com a espessura de cerca de 5 nm. Outras modalidades fornecem uma película fina com a espessura de cerca de 10 nm. Ainda outras modalidades fornecem uma película fina com a espessura de cerca de 20 nm. Ainda outras modalidades fornecem uma película fina com a espessura inferior a cerca de 25 micra. Ainda outras modalidades fornecem uma película fina com a espessura inferior a cerca de 10 micra. No entanto, outras modalidades fornecem uma película fina com a espessura inferior a cerca de 5 micra. Algumas modalidades fornecem uma película fina com a espessura inferior a cerca de 2,5 micra. Mesmo outras modalidades fornecem uma película fina com a espessura inferior a 1 micron.

Em algumas modalidades da invenção, o revestimento de óxido metálico pode conter outras espécies, como, por exemplo, espécies que tenham migrado do substrato para o revestimento de óxido metálico. Em outras modalidades, as outras espécies podem ser provenientes do ambiente no qual o pelo menos um composto metálico é convertido. Por e-

xemplo, a conversão pode ser realizada em um ambiente em que outras espécies são fornecidas através de métodos de deposição de vapor conhecida. Ainda outras modalidades fornecem outras espécies presentes no interior ou derivado do composto metálico, pelo menos, um ou composição compreendendo o composto. Apropriado outras espécies incluem

5 átomos metálicos, compostos metálicos incluindo os átomos de metais, tais como óxidos, carburetos, nitretos, sulfetos, fosfetos, e suas misturas, e assim por diante. A inclusão de outras espécies pode ser realizada por meio do controle das condições durante a conversão, como a utilização de um ambiente selecionado durante o processo de conversão de calor, por exemplo, um vácuo parcial ou uma atmosfera contendo O_2 , N_2 , NH_3 , um ou mais

10 hidrocarbonetos, H_2S , alquiltióis, PH_3 , ou uma combinação dos mesmos.

Algumas modalidades da presente invenção fornecem revestimentos de óxido metálico que são substancialmente livres de outras espécies. Por exemplo, pequenas quantidades de carburetos podem formar ao longo de óxidos de lado quando, por exemplo, carboxilatos metálicos são convertidos, se não são tomadas medidas especiais para eliminar o

15 carbono da ligantes carboxilatos. Assim, a conversão de compostos metálicos na presença de gás oxigênio, ar ou oxigênio misturado com outros gases, reduz ou elimina a formação de carbureto em algumas modalidades da presente invenção. Além disso, o aquecimento rápido do ambiente de conversão, como, por exemplo, com aquecimento por indução, aquecimento por microondas, lasers, plasmas e outros métodos de aquecimento que podem produzir os níveis de calor necessária em um curto espaço de tempo, reduz ou elimina a formação de outras espécies, em outras modalidades. Pelo menos uma técnica de aquecimento rápido é utilizado em combinação com uma atmosfera contendo oxigênio em ainda outras modalidades.

Modalidades adicionais empregam várias etapas de aquecimento para reduzir ou eliminar a formação de outras espécies. Por exemplo, a formação de metal duro pode ser

25 diminuída durante a formação do óxido metálico em algumas modalidades de aplicação de uma composição de precursor de metal contendo um composto carboxilato metálico a uma superfície, sujeitando a superfície a um cozimento a baixa temperatura a cerca de $250\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo introduzindo ar e mantendo a temperatura, e em seguida aumentando a temperatura para cerca de $420\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo ou atmosfera inerte para converter o carboxilato metálico no óxido metálico. Sem querer estar limitado pela teoria, acredita-se que o cozimento a baixa temperatura remove a maior parte, senão toda, do ligante, resultando em uma película de óxido substancialmente livre de carbureto metálico.

Ainda outras modalidades empregam mais de uma camada para alcançar pelo menos uma camada substancialmente, sem outras espécies. Por exemplo, em algumas modalidades, uma camada base de pelo menos um óxido metálico é formada por pelo menos um carboxilato metálico sob atmosfera inerte. Uma tal camada base pode conter carburetos

35

metálicos, devido à presença inicial dos ligantes carboxilatos. Além disso, como uma camada base podem apresentar uma boa aderência e resistência, por exemplo, quando a superfície é composta por uma liga de aço carbono. Então, um ou mais compostos metálicos subsequentes são repetidamente aplicados e convertidos em uma atmosfera contendo oxigênio, por exemplo, e as camadas subsequentes do óxido metálico se formam substancialmente sem carburetos metálicos. Em algumas modalidades, seis ou mais camadas são formadas na camada base.

Além disso, o efeito de quaisquer inadequações em física, química ou propriedades cristalográficas (particularmente no que diz respeito às diferenças nos coeficientes de expansão térmica) pode ser minimizado pelo uso de materiais de revestimento muito finos e os filmes resultantes. Além disso, a estrutura de pequenos cristalitos do filme (3-6 nanômetros, em algumas modalidades) aumenta a força Hall-Petch na estrutura do filme de forma significativa.

Em algumas modalidades, a presente invenção fornece métodos de reduzir as diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre um substrato e um revestimento de óxido metálico proximal ao substrato. Em algumas modalidades, os métodos de redução das diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre um substrato e pelo menos um óxido metálico compõem a interposição de uma camada difusa entre o substrato e o óxido metálico. Interposição este revestimento compreende aplicar difundida pelo menos um composto metálico ao substrato e, em seguida, pelo menos parcialmente converter o composto metálico de pelo menos um de pelo menos um óxido metálico.

A estabilidade térmica do revestimento de óxido metálico pode ser testada, em algumas modalidades, expondo o material revestido a choque térmico. Por exemplo, uma superfície com um revestimento de óxido metálico pode ser observada, como por microscopia. Em seguida, a superfície pode ser exposta a um choque térmico, como por rápido aquecimento ou de resfriamento rápido. O rápido resfriamento pode ser induzido mediante, por exemplo, mergulhar a superfície na temperatura ambiente ou em temperaturas mais altas dentro de nitrogênio líquido, mantendo a superfície sob nitrogênio líquido por um tempo, e depois remover a superfície do nitrogênio líquido. A superfície é então observada novamente, para procurar sinais de delaminação, fissuras, ou outro modo de degradação do revestimento devidos ao choque térmico. O teste de choque térmico pode ser repetido para ver quantos ciclos de choque de um dado revestimento de óxido metálico pode suportar antes da observação de eventual existência de um determinado grau de degradação. Desse modo, em algumas modalidades da presente invenção, o pelo menos um revestimento de óxido metálico resiste a pelo menos cinco, pelo menos dez, pelo menos vinte e cinco, pelo menos cinquenta, ou pelo menos cem ciclos de choque térmico desde a temperatura ambiente até a temperatura do nitrogênio líquido.

Os grãos nanocristalinos resultantes de algumas modalidades dos métodos da presente invenção têm uma dimensão média ou diâmetro de menos de cerca de 50 nm. Em algumas modalidades, grãos nanocristalinos de óxido metálico têm um tamanho médio variando de cerca de 1 nm a 40 nm ou cerca de 5 nm a 30 nm. Em outra modalidade, grãos nanocristalinos tem um tamanho médio variando de cerca de 10 nm a 25 nm. Em modalidades adicionais, grãos nanocristalinos têm uma dimensão média de menos de cerca de 10 nm ou menos cerca de 5 nm.

Em outras modalidades, a invenção se refere a revestimentos de óxido metálico (seja filme, difundida fina, ou ambos os filmes difusa e fino) e artigos compreendendo tais revestimentos, em que os revestimentos contêm dois ou mais óxidos metálicos de terras raras e pelo menos um transição de óxidos metálicos. Outras modalidades da invenção se referem a revestimentos de óxido metálico (ou objetos que os contenham), contendo céria, um segundo óxido de metal de terras raras, e um óxido de metal de transição. Algumas modalidades referem-se revestimentos de óxido metálico (ou objetos que os contenham), contendo ítrio, zircônio, e um segundo óxido de metal de terras raras. Em alguns casos, o segundo óxido de metal de terras raras pode incluir platina ou outro conhecido elementos catalisadores.

Em algumas modalidades, o composto metálico aplicadas na superfície compreende um composto de cério, e o revestimento de óxido metálico compreende óxido de cério (ou céria). Em outras modalidades, o composto metálico aplicadas na superfície compreende um composto de zircônio, e o revestimento de óxido metálico compreende zircônia. Em ainda outras modalidades, uma solução que compreende tanto um composto de cério e um composto de zircônio é aplicada, e o revestimento de óxido metálico resultante compreende céria e zircônia. Em alguns casos, a zircônia formados pelo processo da invenção compreende grãos de cristal com uma dimensão média de cerca de 3-9 nm, e a céria formada pelo processo da invenção compreende grãos de cristal com uma dimensão média de cerca de 9-18 nm . A zircônia nanoestruturada pode ser estabilizada em algumas modalidades com ítria ou qualquer outra espécie de estabilização sozinha ou em combinação. Em ainda outras modalidades, o revestimento de óxido metálico compreende zircônia, ítria ou alumina, cada uma isoladamente ou em combinação com uma ou ambas das outras.

Em modalidades adicionais, o método da invenção inclui ainda uma etapa de aplicar uma composição de silicone organossiloxano, sobre o revestimento de óxido formada e expor o substrato revestido a um ambiente que irá remover componentes voláteis da composição, sem decomposição ligações organo-silício. Além disso, outros tratamentos podem ser realizados após a formação de uma camada de óxido. Como foi explicado aqui, revestimentos de óxido metálico adicional, que pode ser o mesmo ou diferentes, podem ser adicionados. Em algumas modalidades, o óxido metálico(s) podem ser gravados e polidos, carbu-

rado, nitretado, pintadas, pó revestido, chapeado, ou anodizado. Em algumas modalidades, o pelo menos um óxido metálico serve como uma camada adesiva em pelo menos uma camada adicional. Tais revestimentos adicionais não precisam ser formados de acordo com a presente invenção. Algumas modalidades oferecem um revestimento de ligação óxido metálico que permite um revestimento adicional que possa não aderir também à superfície na ausência da camada ligante. Além disso, o substrato pode ser submetido a um tratamento térmico, antes ou depois de um revestimento de óxido metálico ser formado sobre o substrato. Por exemplo, um substrato possuindo um revestimento de óxido metálico, de acordo com a presente invenção pode ser recozidas em altas temperaturas para reforçar o substrato. Em outro exemplo, um substrato pode ser mantido próximo ao zero absoluto, antes ou depois de um revestimento de óxido metálico ser formado sobre o substrato. Temperaturas adequadas de tratamento térmico variam de cerca de 0K a vários milhares de K, e incluem as temperaturas do hidrogênio líquido, hélio, néon líquido, argônio líquido, criptônio líquido, xenônio líquido, radônio líquido, nitrogênio líquido, oxigênio líquido, do ar liquefeito e de gelo seco, e temperaturas obtidas por misturas, azeótropos e vapores desses e de outros materiais.

Os métodos da presente invenção podem ser usados durante ou após a fabricação de um determinado componente de um sistema de processamento ou de transporte de fluidos. Por exemplo, uma ou mais camadas de óxido pode ser aplicada a uma seção de tubo à medida em que está sendo fabricado, ou após a tubulação estar montada em um sistema de processamento ou de transporte de fluidos. Além disso, em algumas modalidades, os métodos da presente invenção podem ser incorporados em etapas de fabricação convencional. Por exemplo, depois de tubos serem soldados, muitas vezes são submetidos a um tratamento térmico para aliviar as tensões introduzidas pelo processo de soldagem. Em algumas modalidades da presente invenção, pelo menos um composto metálico é aplicado após a soldagem e antes desse tratamento térmico. Nestas modalidades, aquele um tratamento térmico converte pelo menos um composto metálico em pelo menos um óxido metálico e alivia as tensões decorrentes da solda.

O processo da invenção pode permitir a utilização de revestimentos em uma grande variedade de materiais, incluindo a aplicação de revestimentos de CeO_2 e ZrO_2 par materiais cerâmicos e/ou metais sólidos anteriormente não possíveis de serem revestidos com esses materiais. Algumas modalidades da presente invenção fornecem um processo de temperatura relativamente baixa, que não prejudicam ou distorcem muitos substratos, não produzem materiais aquosos tóxicos ou corrosivos, e podem ser aplicados no local, ou “no campo” sem a aquisição de bens de equipamento caros.

Além disso, a natureza dos limites intersticiais resultante de estruturas nanocristalinas da invenção em várias modalidades podem se compor de ingredientes selecionados de

modo a aumentar a condutividade iônica, enquanto diminui a condutividade eletrônica, ou pode ser composta de ingredientes selecionados de modo a aumentar a condutividade mista do material, ou modificar sua porosidade. De forma semelhante, muitas outras propriedades podem ser alteradas através da seleção criteriosa de ingredientes diversos, que são formulados, como parte da composição de composto metálico da invenção.

Em algumas modalidades da presente invenção, um substrato que compreende pelo menos uma parte da estrutura de um componente é colocado dentro de uma câmara de vácuo e a câmara é evacuada. Opcionalmente, o substrato pode ser aquecido ou resfriado, por exemplo, com gás introduzidos na câmara ou por um fluido de transferência de calor que flui através da estrutura do substrato de montagem. Se um gás é introduzido, o cuidado deve ser tomado para que ele não vai alterar o substrato de uma forma não intencional, como por oxidação de uma superfície quente contendo ferro por um gás contendo oxigênio. O gás introduzido opcionalmente pode ser evacuado uma vez que o substrato atinja a temperatura desejada. Vapor de um ou mais compostos de metal, como 2-hexanoato de cério(III), entra na câmara de vácuo e se deposita no substrato. Um volume específico de uma composição de fluido que contém o composto metálico pode fornecer uma quantidade específica de compostos para a superfície do substrato no interior da câmara de vácuo, dependendo do tamanho da câmara e outros fatores. Opcionalmente, um gás selecionado é ventilado para dentro da câmara e enche a câmara de vácuo até uma pressão escolhida, em um exemplo, igual a uma atmosfera. A câmara é aquecida a uma temperatura suficiente para converter pelo menos parte do composto a óxidos, por exemplo, 450 °C, durante uma quantidade determinada de tempo suficiente para o processo de conversão, por exemplo, de 30 minutos. Neste exemplo, forma-se uma camada de óxido de cério sobre o substrato. Opcionalmente, o processo pode ser repetido quantas vezes desejar, formando uma camada mais espessa de óxido de cério sobre o substrato. Em algumas modalidades, o componente pode ser resfriado em relação à temperatura ambiente, como, por exemplo, na temperatura do nitrogênio líquido, para auxiliar o processo de deposição. Em outras modalidades, uma atmosfera reductora pode ser usada para converter pelo menos uma parte dos óxidos metálicos ao metal.

Em outras modalidades, o substrato pode incluir um ou mais polímeros, tais como cloreto de polivinila. O substrato de polímero podem ser mantidos em temperaturas mais baixas suficientes para evitar a degradação do substrato durante o processo de aquecimento, por exemplo, a temperatura do nitrogênio líquido, enquanto o composto metálico converte ao óxido devido a qualquer técnica que aqueça o composto metálico, mas não o substrato a um grau significativo. Exemplos de técnicas de aquecimento, tais como lâmpadas de flash, lasers, e aquecimento por microondas. Além disso, os materiais que se degradam por exposição a altas temperaturas podem ser mantidas em temperaturas mais baixas usando as mesmas técnicas. Por exemplo, vidros, metais de fusão em baixas temperaturas, policarbo-

atos, e substratos semelhantes podem ser mantidos em baixas temperaturas enquanto o pelo menos um composto metálico é convertido a pelo menos um óxido metálico.

Quando usados neste documento em referência aos gases de processo usado para realizar o processo da invenção, o termo "temperatura alta" significa uma temperatura suficientemente elevada para converter o composto metálico em óxido metálico, geralmente na faixa de cerca de 200 °C a cerca de 1000 °C, como, por exemplo, de cerca de 200 °C a cerca de 400 °C, ou de cerca de 400 °C a cerca de 500 °C, de cerca de 500 °C a 650 °C, de cerca de 650 °C a cerca de 800 °C, ou de cerca de 800 °C a aproximadamente 1000 °C. Gases de processo em temperaturas ainda maiores podem ser usados, de modo que, quando o gás é passado através do Processo de gases a temperaturas ainda mais elevadas podem ser utilizadas, de modo que, quando o gás é passado através do sistema de transporte ou de processamento de fluido durante o processo de algumas modalidades da invenção, a temperatura do gás de saída do sistema fique dentro da faixa dada acima.

Uma dada modalidade da invenção aqui descrita pode envolver um ou mais dos vários conceitos básicos. Por exemplo, um conceito refere-se a um tratamento de superfície, que de modo geral atende às propriedades técnicas acima descritas e pode ser fabricada a um baixo custo. Outro conceito refere-se a um método para formar uma película protetora de óxido sobre a superfície de um metal. Outro conceito refere-se a um processo de duas etapas adaptado para formar uma camada profilática em superfícies internas de um transporte de fluido ou sistema de processamento. Outro conceito refere-se a criação de filmes finos de zircônia nanocristalino sobre superfícies de resistir crescimento fibroso de carbono e outros elementos. Outro conceito está relacionado a um meio para aplicar um revestimento protetor a um conjunto de diversos componentes através de um processo para aquecer um sistema fechado como um método de cura para o revestimento.

Em algumas modalidades da invenção, um revestimento oxidante podem ser formado sobre um substrato pela aplicação de uma composição líquida de composto metálico ao substrato através de um processo de imersão, pulverização, deposição de vapor, raspagem, escovação, ou qualquer outro meio conhecido de aplicação de um líquida a uma superfície interna de um conduto, ou equipamentos de processo. Esta composição líquida de composto metálico compreende pelo menos um sal de metal de terra rara de um ácido carboxílico e pelo menos um sal de metal de transição de um ácido carboxílico, em um solvente, em algumas modalidades. A superfície, uma vez molhado com a composição é, então, expostos a um ambiente aquecido que irá converter pelo menos parte dos compostos metálicos de óxidos metálicos, formando um revestimento oxidante sobre o substrato.

Os revestimentos de óxido metálico resultantes do processo de conversão, tais como filmes finos de materiais nanocristalinos, são aplicados a substratos material para formar uma ou mais finas camadas de proteção. Outras aplicações dos compostos metálicos, se-

guida da exposição de conversão ambiente (por exemplo, aquecendo a superfície através dos meios descritos acima) podem ser feitas para criar múltiplas camadas de filmes finos de óxidos empilhados uns sobre os outros.

5 O processo pode ser usado para criar uma estrutura que compreende uma nanocristalinos contendo molécula de oxigênio para as aplicações escolhidas. Alternativamente, a estrutura resultante nanocristalinos podem compreender um composto metálico contendo um metal, cerâmica, ou um 'cermet'.

10 Um benefício para algumas modalidades da invenção é a capacidade de aplicar a composição de composto metálico de um sistema montado e, em seguida, para liberar gases de alta temperatura, através do sistema para atingir o processo de conversão, resultando em uma camada bem dispersas de óxido metálico no todas as superfícies internas. Isso é especialmente benéfico para sistemas de tubos soldados, trocadores de calor, e componentes similares que utilizam soldagem para as suas montagens, a referida soldagem tipicamente destruindo quaisquer tratamentos de superfície aplicados aos tubos, trocadores de calor ou outras partes antes da soldagem. As condições de alta temperatura do processo de soldagem tendem a destruir todos os revestimentos de proteção. A invenção fornece uma maneira de criar um revestimento de óxido metálico final abrangendo todas as partes do sistema de processo, criando uma camada protetora para juntas soldadas e igualmente para os componentes internos.

20 Para criar um filme menos porosa fina, para algumas modalidades, o material pode ser adicionado ao fluido de base para atuar como material de carga. Desta forma, a porosidade do revestimento acabado é alterada com a inclusão de selecionados elementos nanopartículas na composição líquida do composto metálico antes da exposição a um ambiente que irá converter pelo menos uma porção do composto metálico(s) em óxidos metálicos. O resultado é um filme fino mais denso.

25 Em algumas aplicações, onde é desejável reduzir um óxido metálico a um metal puro, o substrato tratado pode ser exposto a um agente redutor, como o hidrogênio ou outro agente conhecido de redução através de meios conhecidos para a redução de óxido. Por exemplo, o hidrogênio 7% em argônio aquecido a 350 °C pode ser usado para formar platina em certas modalidades. Outros metais que podem ser desejada, como para fins catalíticos, por exemplo, incluem mas não se limitam a platina, paládio, ródio, níquel, ouro, cério, prata, zinco, chumbo, rênio rutênio, e combinações de duas ou mais da mesma.

30 Tal como descrito acima, o método da invenção pode ser usado para fornecer revestimentos profiláticos para superfícies internas de sistemas de transporte ou de processamento de fluidos, e tem utilidade particular na área de sistemas de transporte ou de processamento de fluidos nas indústrias de petróleo e gás natural, onde a incrustação de carbono, corrosão e fragilização pelo hidrogênio são problemas particulares em tubulações e

equipamentos de processamento. Por exemplo, o revestimento com a céria ou zircônia estabilizada com ítria, ou uma combinação de céria e zircônia irá reduzir significativamente a incrustação de carbono em superfícies de aço expostos ao petróleo e outros hidrocarbonetos em temperaturas de cerca de 570 °C, com efeito de proteção contra qualquer efetiva ou mensurável deposição de carbono. Superfícies de aço não revestidas expostas a condições similares se tornam suficientemente sujas com carbono de modo a exigir limpeza após cerca de 18 meses de serviço. A inibição de incrustações de carbono ocorre durante a exposição a petróleo ou outros hidrocarbonetos em temperaturas tão elevadas quanto 900 °C. Melhora similar na incrustação irá ocorrer em sistemas de processamento de fluido usado para processar o gás natural.

Além da proteção contra incrustações de carbono, o método da invenção fornece proteção contra incrustações e outros problemas de corrosão encontrados frequentemente em operações de processamento químico ou hidrocarbonetos em várias modalidades. Por exemplo, o método da invenção fornece uma barreira parcial ou total contra a intrusão de hidrogênio em um substrato de metal, reduzindo a superfície do substrato e da degradação por meio desse mecanismo conhecido, em algumas modalidades. Em particular, o método da invenção fornece uma barreira eficaz contra o ataque corrosivo em modalidades posteriores. Porque o revestimento de superfície resultante fornece uma barreira eficaz entre o material do equipamento de processo (normalmente de metal, como ferro ou de aço) e do ambiente (por exemplo, petróleo cru, hidrocarbonetos craqueados, ou fluxo de gás natural), e outras reações eletroquímicas entre do metal e o fluxo do processo são efetivamente reduzida ou impedida em ainda outras modalidades. Isto é particularmente importante para sistemas de tubulações em aço inox, onde as altas temperaturas envolvidas na soldagem do aço induz o cromo (o principal elemento passivação em aço inoxidável) a migrar para as fronteiras de grãos, criando um acoplamento galvânico entre áreas de alto Cr e áreas de baixo Cr, que pode levar a ataque corrosivo. Como o método da invenção permite a aplicação do revestimento após a solda ter sido formado (e qualquer dano a alta temperatura ocorreu) em algumas modalidades, as áreas do sistema adjacente à solda são isoladas da exposição ao ambiente potencialmente corrosivo do fluido que está sendo processado.

A exposição a certos tipos de soldadura, corrosão galvânica, e, mais importante-mente ao sulfeto de hidrogênio (frequentemente encontrado no petróleo e correntes de processo de gás natural) pode introduzir hidrogênio na estrutura cristalina do equipamento metálico de processo, levando à fragilização e rachaduras. O método da invenção, por prevenir a exposição dos metal a qualquer sulfeto de hidrogênio ou hidrogênio contido no fluxo de processo, pode reduzir ou eliminar essa forma de ataque em certas modalidades da presente invenção.

Outros sistemas podem ser também protegidos contra as várias formas de incrus-

tação. Os trocadores de calor que podem ser protegidos de acordo com várias modalidades da presente invenção incluem qualquer tipo de trocador de calor. Os trocadores de calor conhecidos transferem energia térmica, seja para propósitos e aquecimento ou de resfriamento, por exemplo, entre gases, entre gás e um líquido, entre um líquido e um sólido, e entre um gás e um sólido. Trocadores de calor para sistemas de duas fases, semissólidos, pasta e lamas fluidas são também conhecidos. Os trocadores de calor incluem, por exemplo, unidades de aquecimento de óleo em refinarias, torres de resfriamento, radiadores de uso automotivo, sistemas HVAC tais como condicionadores de ar, torres de energia solar, geotérmica colheitadeiras, unidades de refrigeração, e assim por diante.

Os materiais que podem ser protegidos contra incrustações de acordo com a presente invenção incluem qualquer material que possa receber um revestimento protetor de óxido metálico. Esses materiais incluem, por exemplo, metais, materiais cerâmicos, vidros e 'cermets', bem como compostos e polímeros que possam suportar as condições do processo de conversão do carboxilato metálico em óxido metálico. Os metais que podem ser protegidas incluem, mas não se limitam a, substancialmente metais puros, ligas e aços, tais como, por exemplo, aços de baixa liga, aços ao carbono, aço inoxidável, aço inoxidável série 300, aço inox série 400, ligas de base níquel, aços de alto teor de cromo, e aços de alto teor de molibdênio.

Os produtos industriais e comerciais que podem ser protegidos de acordo com a presente invenção não são limitados. Refinaria de petróleo; processamento petroquímico; transporte e armazenamento de petróleo, tais como oleodutos, navios petroleiros, veículos de transporte de combustível e depósitos de gás combustível e estação de bombas, sensores, fabricação de produtos químicos industriais, armazenamento e transporte, sistemas de fluidos automotivos, incluindo sistemas de combustível, sistemas de lubrificação, radiadores, aquecedores e refrigeradores de ar, sistemas de frenagem, e quebra, direção assistida, transmissões, sistemas hidráulicos e sistemas similares; sistemas de armazenamento e transporte de fluidos de uso aeronáuticos e aeroespacial incluindo sistemas de combustíveis e sistemas hidráulicos; e sistemas de processo de alimentos e laticínios; motores a combustão, motores de turbina, e motores de foguetes; entre tantos outros, podem se beneficiar da presente invenção.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Cinco cupons de 5,08 cm x 5,08 cm (2" x 2") de aço SS304 com acabamento (McMaster-Carr) foram individualmente designados "não revestidos", "zircônia", "vidro", "YSZ", e "argila". Essas composições imitam materiais quimicamente e termicamente inertes pelos mesmos nomes conhecidos na natureza e na indústria, em um modo inventivo. Uma vasta gama de materiais similares podem sugerir composições adicionais para serem usadas co-

mo modalidades da presente invenção. Ao cupom “não revestido” foi não foi dado nenhum revestimento, para funcionar como controle. Cada um dos outros cupons foram revestidos por um lado, com as seguintes composições de acordo com modalidades da presente invenção:

5 Zircão: 2-etilexanoato de zircônio (Peso 28%p da composição final, Alfa Aesar), silício 2-etilexanoato de silício (33,5% em peso, Alfa Aesar) e 2-etilexanoato de cromo (1%p, Alfa Aesar) foram misturadas em ácido 2-etilexanóico (peso de 37,5%p, Alfa-Aesar), e a composição foi revestida por rotação por sobre a superfície do substrato de aço.

10 Vidro: 2-etilexanoato de silício (Peso 74%p, Alfa Aesar), 2-etilexanoato de sódio (5,2%p, Alfa Aesar), 2-etilexanoato de cálcio (11%p, Alfa Aesar) e 2-etilexanoato de cromo (1,4% em peso, Alfa Aesar) foram misturadas em ácido 2-etilexanóico (8,4%p, Alfa Aesar), e a composição foi revestida por rotação por sobre a superfície do substrato de aço.

15 YSZ: 2-etilexanoato de ítrio em pó (2,4%p, Alfa Aesar) foi dissolvido em ácido 2-etilexanóico com agitação a 75-80 °C durante uma hora (60%p, Alfa Aesar). Uma vez a composição tenha resfriada até a temperatura ambiente, 2-etilexanoato de zircônio (36,6% em peso., Alfa Aesar) e 2-etilexanoato de cromo (1%p, Alfa Aesar) foram misturados. A composição foi revestida por rotação por sobre a superfície do substrato de aço.

20 Argila: 2-etilexanoato de alumínio (15%p, Alfa Aesar), 2-etilexanoato de silício (45%p, Alfa Aesar) e 2-etilexanoato de cromo (2% em peso, Alfa Aesar) foram misturadas em ácido 2-etilexanóico. Esta composição foi manualmente esfregada na superfície do substrato, devido à viscosidade da composição. A composição aparentemente reagiu com a umidade no ar e começou a se solidificar, tornando difícil a aplicação.

25 Os cupons de aço revestidos foram colocados em um forno a vácuo e evacuado para cerca de 20-60 millitorr. Os cupons foram aquecidos a 450 °C, e depois deixados para esfriar até a temperatura ambiente. O processo de depósito e de aquecimento foi repetido para aplicar oito revestimentos da composição adequada em cada cupom.

30 Cada cupom revestido foi montado em uma célula de ensaio com um cilindro de vidro (2,54 cm (1”) de diâmetro interno x 2,86 cm (1,125”) fixado na parte revestida do cupom. Uma junta de borracha formou uma vedação entre o cilindro de vidro e o cupom. Aqua Regia foi preparada a partir de HNO₃ (1 parte, vol., 70% estoque, # 33260, Alfa Aesar) e HCl (3 partes, vol., Estoque ~37%, # 33257, Alfa Aesar), vertida em cilindro de vidro, e deixada contatar o cupom por uma hora. Em seguida, o cupom foi retirado, lavado e fotografado. As fotografias dos cupons testadas aparecem nas Figuras 3-7.

35 Aqua Regia, assim chamada porque ela é conhecida por dissolver metais nobres como ouro e platina, gravou quimicamente de forma bastante o cupom de aço inox não revestido. Ver a Figura 3. O cupom de zircão, ao contrário, permanece em grande parte mostrando apenas pequenos pontos. Ver a Figura 4. O cupom de vidro também continua em

grande parte não atacado, mostrando características dissimuladas do tipo arranhões. Ver Figura 5. O cupom YSZ mostra ataque significativo. Ver a Figura 6. O cupom Argila também mostra o ataque, embora menos grave do que aquele do cupom não revestido. Ver a Figura 7.

- 5 Em uma escala de 0 a 10, com 0 representando corrosão severa e 10 representando uma proteção completa, os revestimentos apresentaram os seguintes desempenhos:

Cupom	Performance
Não revestido	0
Zircão	8
vidro	7-8
YSZ	0-1
Argila	0-1

10 A observação dos cupons de zircão e vidro em ampliações de 100x a 1000x antes da exposição a Aqua Regia revelou revestimentos uniformes, principalmente amorfos. A observação do cupom YSZ nessas ampliações mesmo revelou um revestimento de superfície possuindo uma estrutura cristalina. A observação do cupom argila revelou cobertura desigual, provavelmente devido à reação catalisada pela umidade e solidificação prematura. A preparação e aplicação da composição de argila em um ambiente de umidade e/ou livre de oxigênio pode melhorar as características e performance do revestimento.

15 Estes resultados demonstram proteção de um substrato de aço em um ambiente altamente corrosivo pelos revestimentos elaborados em conformidade com a presente invenção. Estes resultados também demonstram experiências simples para testar revestimentos de óxido metálico para avaliar como eles poderiam se desempenhar em um determinado ambiente.

20 Experiências semelhantes podem ser feitos em outros ambientes para determinar como revestimentos de óxido metálico pode realizar nesses ambientes. Aquele usualmente versado na técnica vai reconhecer que as composições que não tiveram um bom desempenho contra a Aqua Regia podem ter bons desempenhos em outros ambientes. Por exemplo, acredita-se que a camada de YSZ reduz ou impede o acúmulo de coque. Além disso, o desempenho de uma composição depende, em parte, das condições de aplicação e da conversão. Por exemplo, a composição de argila é esperada para um bom desempenho se for
25 aplicada e convertida em um ambiente adequado, como discutido acima.

Exemplo 2

30 A Figura 8 mostra uma micrografia TEM em ampliação de aproximadamente dois milhões x de um substrato de aço inoxidável SS304 (104) com oito camadas de uma composição de ítria/zircônia (102). A figura ilustra uma camada difusa, rotuladas de intercalação

óxido-substrato (106). Nesse exemplo, o revestimento difundido é de cerca de 10 nm de espessura. O TEM também mostra planos cristalinos, indicando a natureza nanocristalina da ítria/zircônia.

Exemplo 3

5 As superfícies internas de contato com o óleo de uma caldeira para uma coluna de destilação fracionada de petróleo são limpas e em seguida molhadas com uma composição bem agitada contendo 2-etilexanoato de cério(III) (203 g; todos os pesos são por quilograma da composição final), acetilacetato de cromo(III) (10,1 g) e nanopartículas de óxido de cério(IV) (10,0 g, 10-20 nm, Aldrich) em ácido 2-etilexanoico (777 g). A composição é apli-
10 cada aos tubos da caldeira através da inserção de um “pig” ao primeiro tubo de caldeira, adicionando uma alíquota da composição ao tubo, e colocando um segundo “pig” tal que o primeiro “pig” e o segundo “pig” contenham substancialmente a alíquota. Em seguida, nitrogênio comprimido é introduzido por trás do segundo “pig” e a pressão é aumentada acima de 1 atm, até que o pacote de raspagem se movimente. A pressão é mantida constante até
15 que o pacote de raspagem surja do outro lado da caldeira, e a superfície interna do tubo fique molhada com a composição. Vapor a 500 °C aquece a caldeira da forma habitual durante 30 minutos e em seguida, a caldeira é deixada para esfriar. Um revestimento de óxido de cério substancialmente não poroso estabilizado por óxido de cromo se forma sobre as superfícies da caldeira que contatam o óleo.

20 Exemplo 4

Sob uma atmosfera de nitrogênio saturada em etanol, superfícies que contatam leite de um pasteurizador de leite são molhadas com uma composição bem agitada contendo (IV) etóxido de titânio(IV) em etanol (500 g, 20% Ti, Aldrich) e etanol seco (500 g), utilizando um “pig”, como mostrado na Figura 1. Depois que o “pig” é removido do pasteurizador, nitro-
25 gênio seco aquecido a 450 °C faz uma purga através do pasteurizador por quinze minutos, e o pasteurizador é deixado a esfriar sob fluxo de nitrogênio até a temperatura ambiente. A análise irá revelar uma camada de dióxido de titânio sobre as superfícies do pasteurizador que têm contato com o leite.

Exemplo 5

30 Um coletor limpo para gases de escape de automóvel é mergulhado em um banho agitado contendo uma primeira composição que contém de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato de zircônio(IV) (459 g), e 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato de ítrio(III) (72,9 g), e hexanos (1 kg) tal que a composição contata as superfícies internas e externas. Opcionalmente, as aberturas podem ser obturadas de modo que a primeira composição não
35 contate com as superfícies internas. O coletor é removido da composição, suspenso, e girado para permitir que o excesso da composição caia dentro do banho. A radiação microondas irradia as superfícies externas por dez minutos, e o revestimento de zircônia estabiliza-

do por ítria se forma sobre a parte externa do coletor. As superfícies de contato com o escape do coletor são purgadas com uma segunda composição contendo 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato de zircônio(IV) (459 g), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato de ítrio (III) (72,9 g), acetilacetato de platina(II) (1,01 g) e hexanos (1 kg), e a composição é drenado do coletor. Gás argônio aquecido a 450 °C é transmitido através do interior do coletor por 30 minutos. Em seguida, o gás argônio contendo 7% de hidrogênio aquecido a 350 °C atravessa o interior do coletor por 30 minutos. Um revestimento de zircônia estabilizada com ítria se formará na superfície interna do coletor. A superfície interna também vai conter sítios de platina metálica para catalisar a oxidação do combustível hidrocarboneto parcialmente queimado. Além disso, um revestimento de zircônia estabilizada com ítria irá se formar para proteger da corrosão o exterior do coletor. Opcionalmente, o distribuidor pode ser resfriado até a temperatura ambiente e em seguida lentamente baixado em um banho de nitrogênio por algum tempo.

Exemplo 6

A superfície interna dos tubos de um coqueador descamado foram limpas e revestidas como a seguir. Um “pig” mecânico foi passado através dos tubos, impulsionado por água, para raspar resíduos de carbono das partes internas dos tubos. Um compressor de ar equipado com um secador de ar sopra ar seco através dos tubos úmidos de um dia para o outro numa pressão de 1.034 kPa (150 psi) e um volume de cerca de 4,5 m³ (160 pés cúbicos) padrão por minuto. Em seguida, foi introduzido gás nitrogênio nas tubulações e o coqueador foi aquecido gradualmente para o coker foi aquecida gradualmente para 398,9 °C-426,7 °C (750-800 °F) para secar ainda mais os tubos, e em seguida deixados gradualmente para esfriar.

Esponjas de aproximadamente 1 kg de polietileno de células abertas possuindo um diâmetro de polietileno de células de dois quilos aberto esponjas com um diâmetro de 21,6 cm a 35,6 cm (8,5” a 14”) foram espremidas com a mão (com luva de proteção) e imersas em uma composição compreendendo 2-etilhexanoato de zircônio (IV) (85% mol) e 2-etilhexanoato de cério (III) (15% mol), e deixadas a absorver a composição. Com base na estimativa de que um litro da composição cobre aproximadamente 200 m² de superfície interna do tubo, o volume do composto foi medido antes e após o contato da esponja com a composição. Uma esponja embebida foi então introduzida em um lançador de “pig” com 7,62 cm (3”) de diâmetro, que estava conectada por um flange aos tubos para ser tratados no lado efluente do processo. Os tubos a serem tratados continham diâmetros variados na faixa de 7,62 cm (3”) a 10,16 cm (4”), e também incluíram “orelhas de mula”, inserções a 90° de um tubo entrando em outro. As orelhas de mula fornecem um desafio particular a certos “pigs” de corpo rígido, tornando alguns sistemas muito difíceis para a passagem de um “pig” ao longo da sua extensão. Na extremidade oposta do tubo (entrada ao processo), um lança-

dor de “pigs” receptores foi anexado, e uma mangueira foi disposta para passar qualquer efluente fluido (gás e/ou líquido) através e separador de água ventilado para a atmosfera. O lançador de “pigs” com a esponja embebida foi selado, e ar comprimido de um compressor capaz de 4,5 m³ a 45,30 m³ (160 a 1600 ft³) e pressão de 413,7 kPa (60 psi) a 1.034 kPa (160 psi) de pressão levou a esponja embebida do lançador de “pig”, através dos tubos, e para dentro do lançador de recepção de “pig” numa velocidade variando de 6,10 m/s (20 ft/s) a 38,10 m/s (125 ft/s). Após a esponja ser recuperada, o tubo foi selado e purgado com gás nitrogênio. Os queimadores fo coqueador foram acionados um a um como é usual para o coqueador para evitar que os tubos aquecessem muito rapidamente, numa taxa máxima de aquecimento de 121,1 °C/h a (250 °F/h) até cerca de 437,8 °C/h (850 °F/h) até uma temperatura máxima de 593,4 °C (1100 °F). Em seguida, os queimadores foram desligados um por um para esfriar lentamente o coequador de modo a novamente proteger as tubulações na forma usual. Quando os tubos de refrigeração baixaram para 121,1 °C (250 °F), uma outra esponja embebida com a composição de revestimento foi passada através dos tubos da mesma maneira, seguido por uma purga de nitrogênio, aquecimento e resfriamento. Cada esponja recuperada foi observado quanto a umidade, danos e limpeza, indicando a tubulação estava sendo completamente molhada e limpa totalmente à medida que a esponja passava através dela.

Como dito anteriormente, as modalidades detalhadas da presente invenção são aqui divulgadas; todavia, é para ser entendido que as modalidades apresentadas são meramente representativas da invenção e podem ser materializadas em diversas formas. Será apreciado que muitas modificações e outras variações que serão percebidas por aqueles usualmente versados na técnica estão dentro do âmbito de aplicação da presente invenção de acordo com as reivindicações apresentadas adiante, sem se afastar das orientações, espírito e escopo pretendido para a invenção. Além disso, a descrição apresentada das diversas modalidades não necessariamente implicam em exclusão. Por exemplo, “algumas” modalidades podem incluir todo ou parte de “uma outra” e “outras mais” modalidades dentro do escopo dessa invenção. Adicionalmente, “um” pode significar “um e mais que um”, ele não significa “um e apenas um” no sentido da exclusão de itens duplicados ou de itens adicionais.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para limpar a superfície interna de uma tubulação, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

colocar um primeiro “pig” o mais próximo da superfície interna do tubo,

5 onde o primeiro “pig” é uma esponja compressível com diâmetro em um estado não comprimido de pelo menos cerca de 1,4 vezes o maior diâmetro interno do tubo;

aplicar uma primeira composição de limpeza na superfície interna com o primeiro “pig”, limpando desse modo a superfície interna,

onde a primeira composição de limpeza compreende um ácido carboxílico; e

10 remover substancialmente a primeira composição de limpeza da superfície interna.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a esponja compressível é esférica em um estado não comprimido.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a esponja compressível tem um diâmetro em um estado não comprimido de pelo menos cerca
15 de 2 vezes o maior diâmetro interno do tubo.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a esponja compressível tem um diâmetro em um estado não comprimido de pelo menos cerca de 3,5 vezes o maior diâmetro interno do tubo.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a
20 primeira composição de limpeza compreende ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico, ácido 2-etilexanóico, ou uma combinação de dois ou mais desses mencionados.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a primeira composição de limpeza consiste essencialmente de ácido 2-etilexanóico.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que
25 remover substancialmente a primeira composição de limpeza compreende o aquecimento do ambiente interno do tubo.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aquecimento é realizado na presença de nitrogênio, e na substancial ausência de oxigênio.

9. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o
30 aquecimento é a uma temperatura de cerca de 400 °C a 427 °C.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

antes de remover substancialmente a primeira composição de limpeza,

colocar um segundo “pig” o mais próximo da superfície interna do tubo; e

35 aplicar uma segunda composição de limpeza na superfície interna com o segundo “pig”,

onde a remoção substancial da primeira composição de limpeza também remove

substancialmente a segunda composição de limpeza.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o segundo "pig" é uma esponja compressível com diâmetro em um estado não comprimido de pelo menos cerca de 1,4 vezes o maior diâmetro interno do tubo.

5 12. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a segunda composição de limpeza é a mesma que a primeira composição de limpeza.

13. Método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

10 colocar pelo menos um primeiro "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente;
aplicar pelo menos uma composição de limpeza na superfície interna com o pelo menos um primeiro "pig";

15 remover substancialmente a pelo menos uma composição de limpeza da superfície interna;

colocar pelo menos um segundo "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte do fluido industrial ou de um seu componente;

aplicar pelo menos um composto metálico na superfície interna com o pelo menos um segundo "pig"; e

20 converter pelo menos parte do pelo menos um composto metálico a pelo menos um óxido metálico.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um primeiro "pig" é uma esponja única compressível que possui, em um estado não comprimido, uma forma esférica e um diâmetro de pelo menos cerca de 1,4 vezes o maior diâmetro interno do tubo.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a esponja compressível tem um diâmetro em um estado não comprimido de pelo menos cerca de 2 vezes o maior diâmetro interno do tubo.

30 16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a esponja compressível tem um diâmetro em um estado não comprimido de pelo menos cerca de 3,5 vezes o maior diâmetro interno do tubo.

17. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a pelo menos uma composição de limpeza compreende um ácido carboxílico.

35 18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a pelo menos uma composição de limpeza compreende ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico, ácido 2-etilhexanoico, ou uma combinação de dois ou mais desses mencionados.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que

a pelo menos uma composição de limpeza consiste essencialmente de ácido 2-etilexanóico.

20. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que remover substancialmente a pelo menos uma composição de limpeza compreende o aquecimento do ambiente interno do tubo.

5 21. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o aquecimento é realizado na presença de nitrogênio, e na substancial ausência de oxigênio.

22. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o aquecimento é a uma temperatura de cerca de 400 °C até cerca de 427 °C.

10 23. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um óxido metálico compreende pelo menos dois óxidos de metais de terras raras.

24. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um óxido metálico compreende céria.

15 25. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um óxido metálico compreende ítria e zircônia.

26. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um óxido metálico compreende de céria e zircônia.

20 27. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um óxido metálico compreende ítria, zircônia, alumina, ou uma combinação de dois ou mais destes mencionados.

28. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um óxido metálico é escolhido a partir de ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , NiO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , HfO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 ,
25 Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , e combinações de dois ou mais destes mencionados.

29. Método para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma superfície interna de um sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

30 colocar pelo menos um primeiro "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente;

aplicar pelo menos um primeiro composto metálico na superfície interna com o pelo menos um primeiro "pig";

aquecer o ambiente interno da superfície a uma temperatura variando de cerca de 400 °C até cerca de 427 °C;

35 colocar o pelo menos um segundo "pig" o mais próximo da superfície interna do sistema de processamento ou de transporte de um fluido industrial ou de um seu componente;

aplicar o pelo menos um segundo composto metálico na superfície interna com o

pelo menos um segundo "pig",

onde o pelo menos um primeiro composto metálico e o pelo menos um segundo composto metálico são iguais ou diferentes; e

aquecer o ambiente da superfície interna a uma temperatura variando de cerca de 438 °C até cerca de 604 °C, formando desse modo pelo menos um óxido metálico na superfície interna.

30. Método, de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma ou ambas as etapas de aquecimento são realizadas na presença de nitrogênio e na substancial ausência de oxigênio.

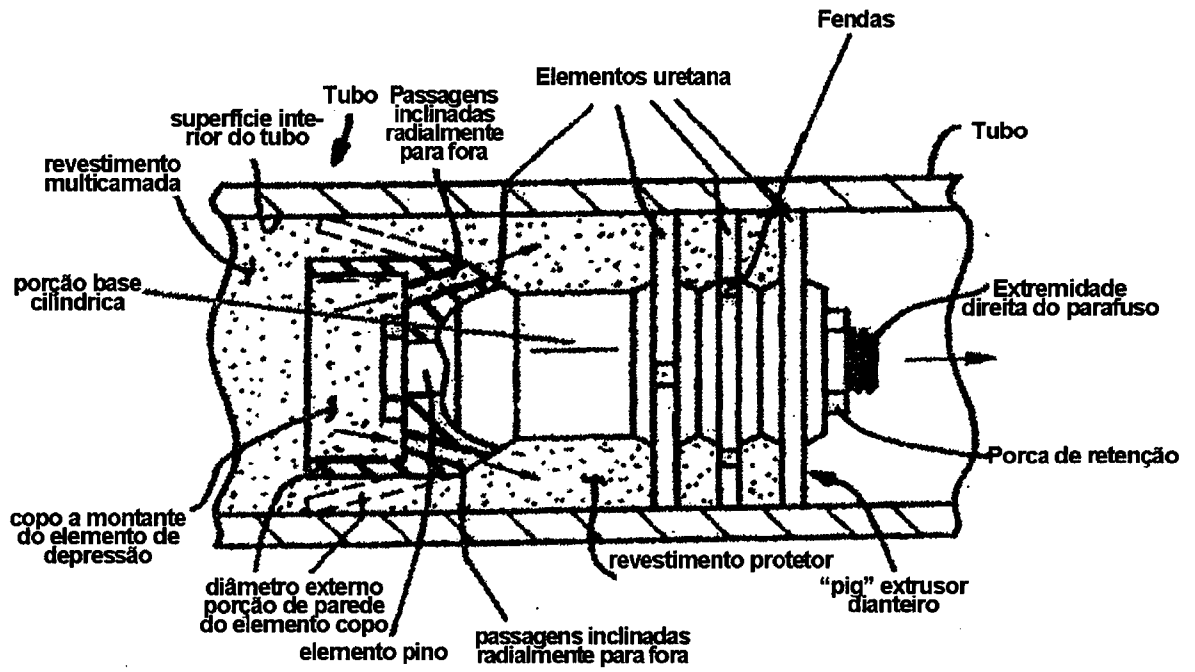


Figura 1

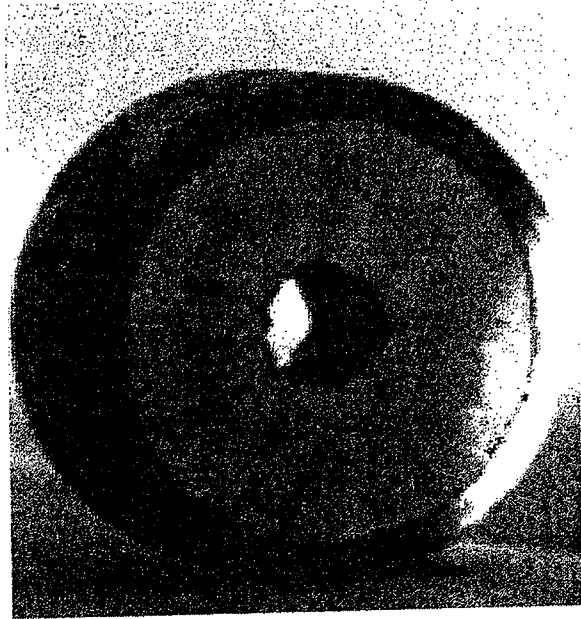


Figura 2

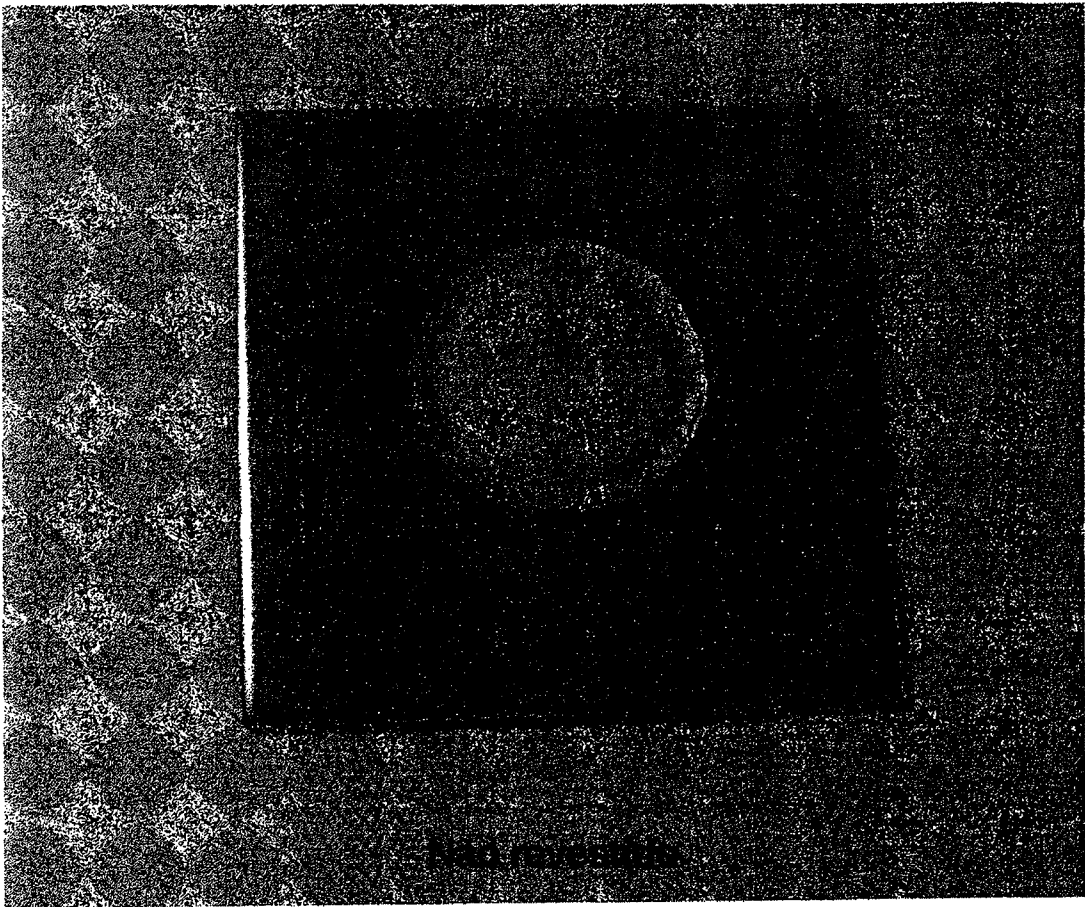


Figura 3

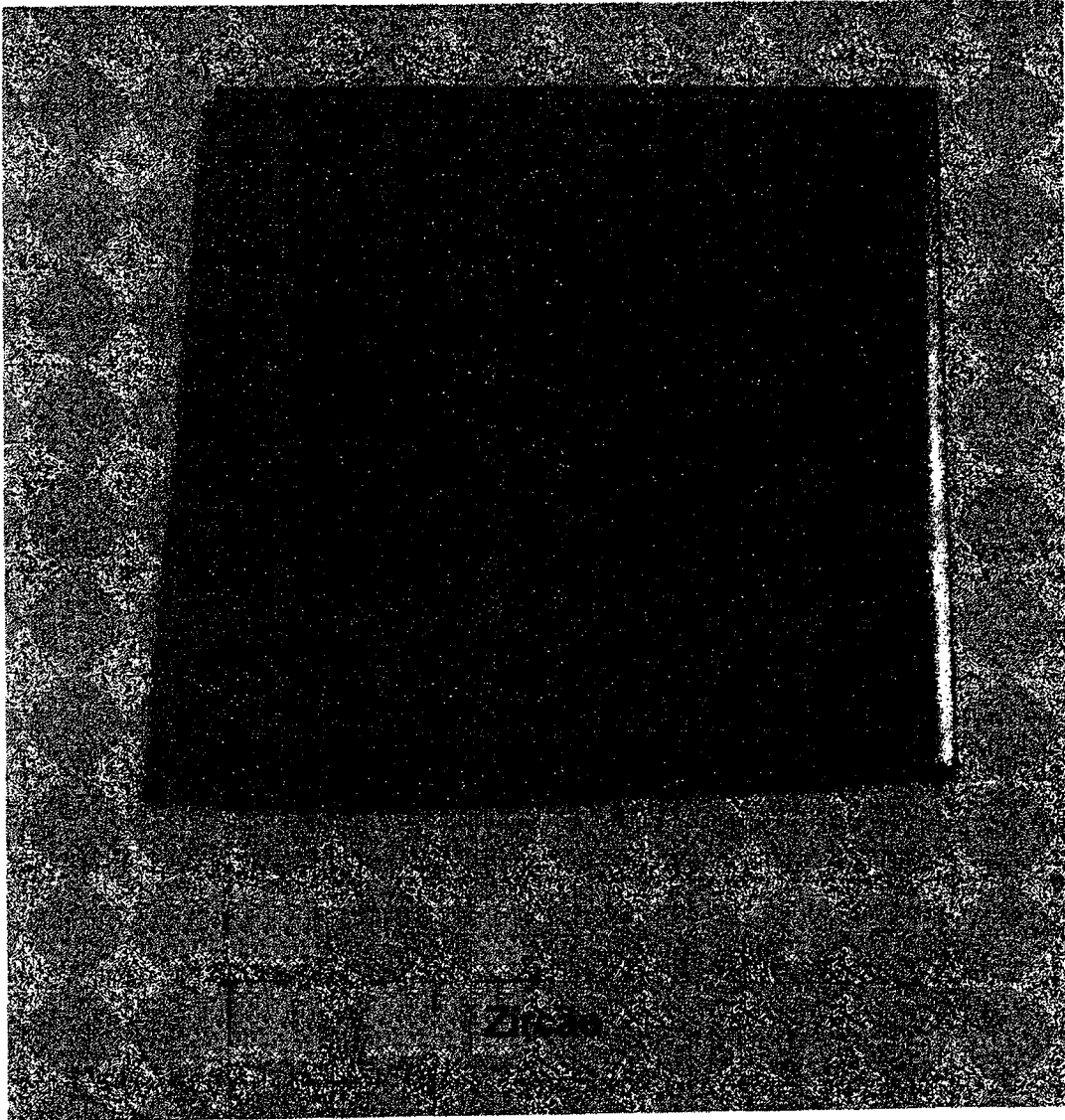


Figura 4

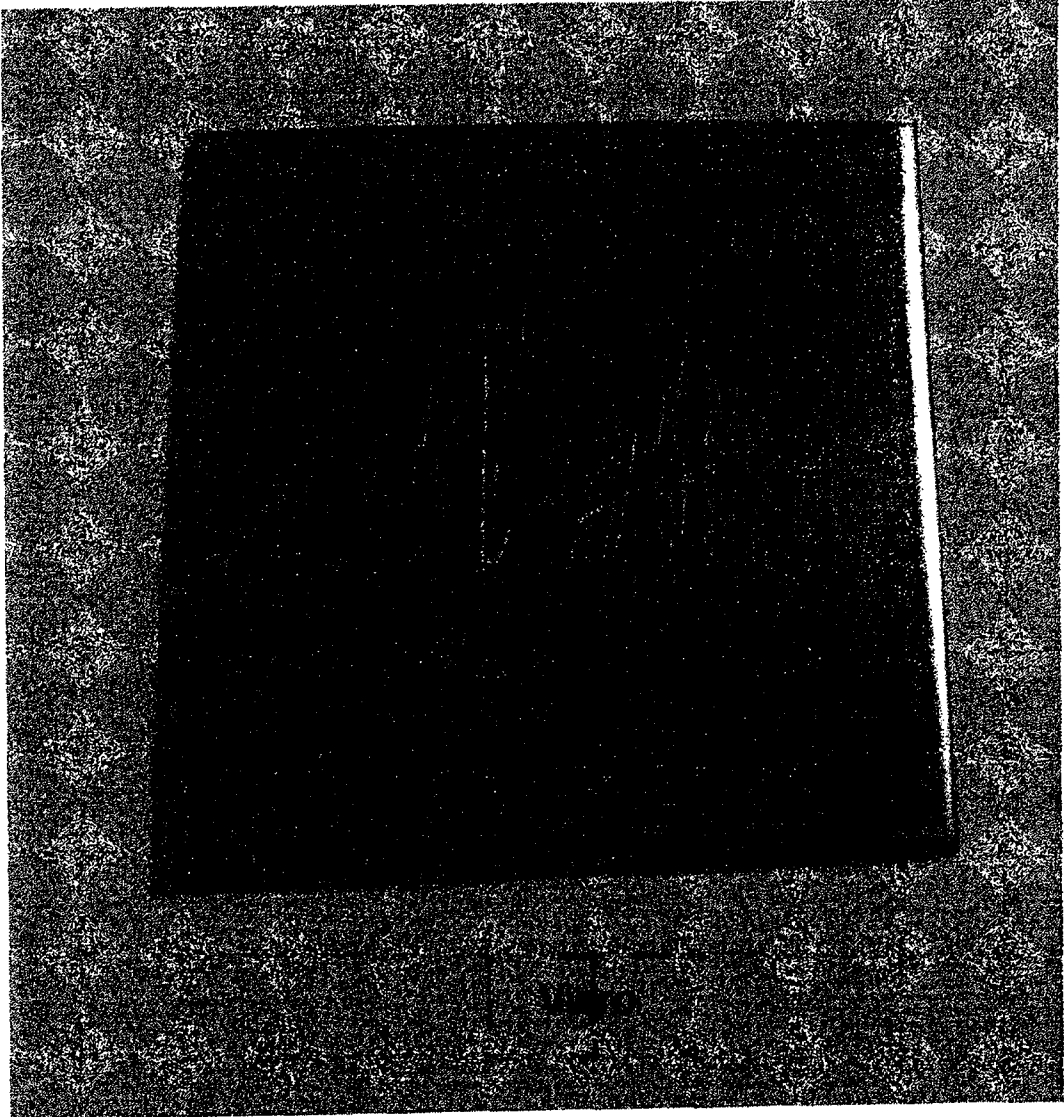


Figura 5

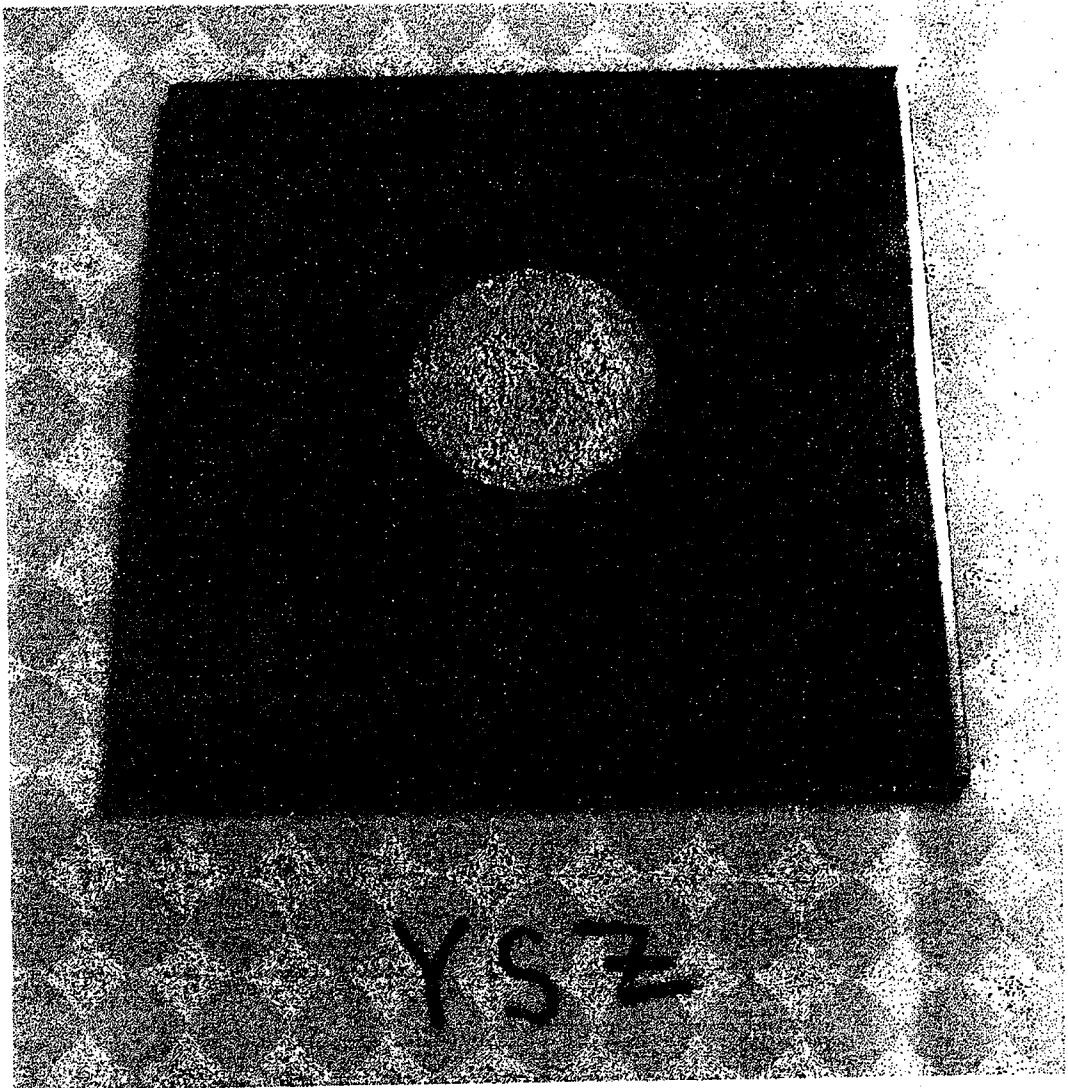


Figura 6

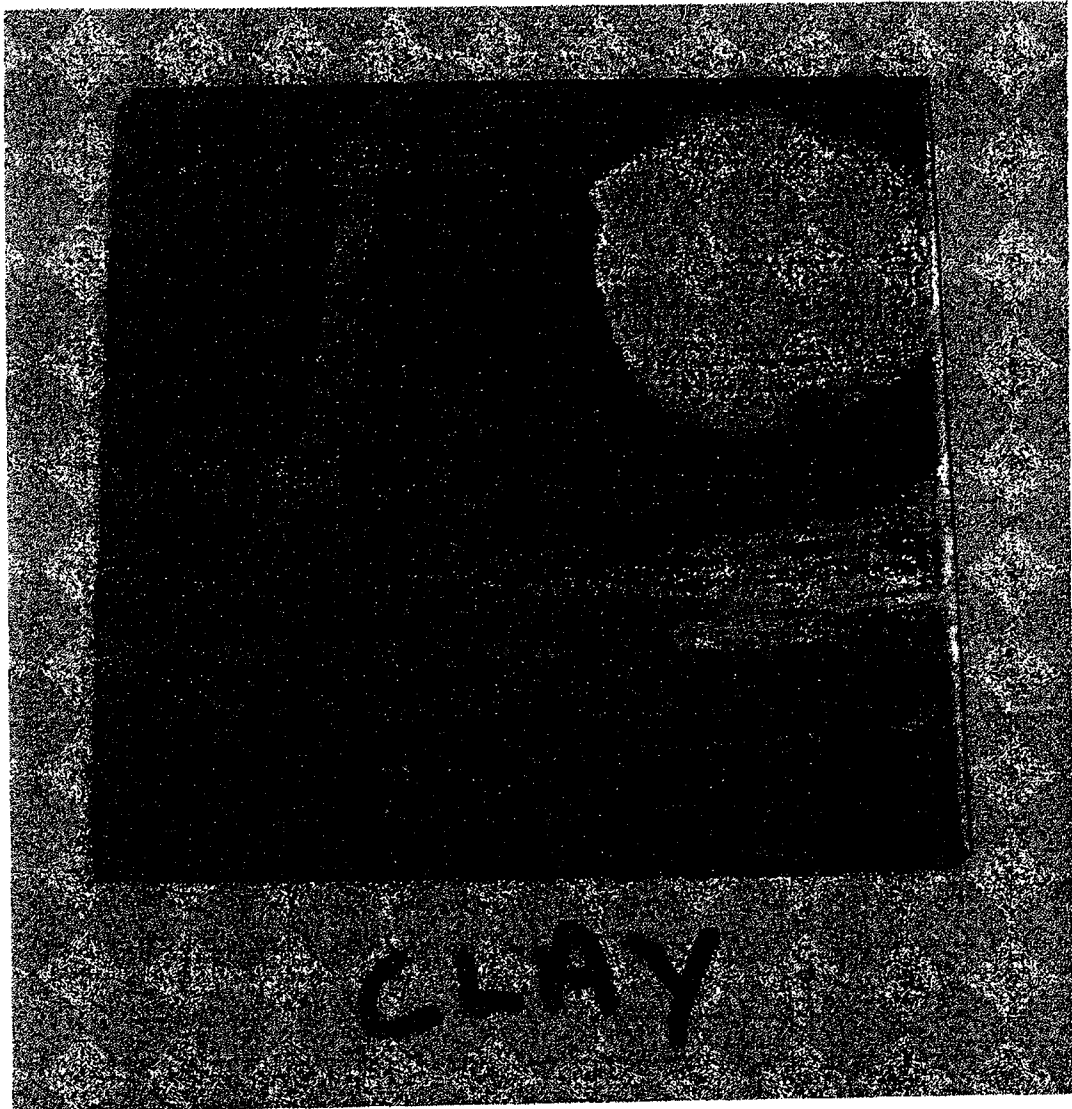


Figura 7

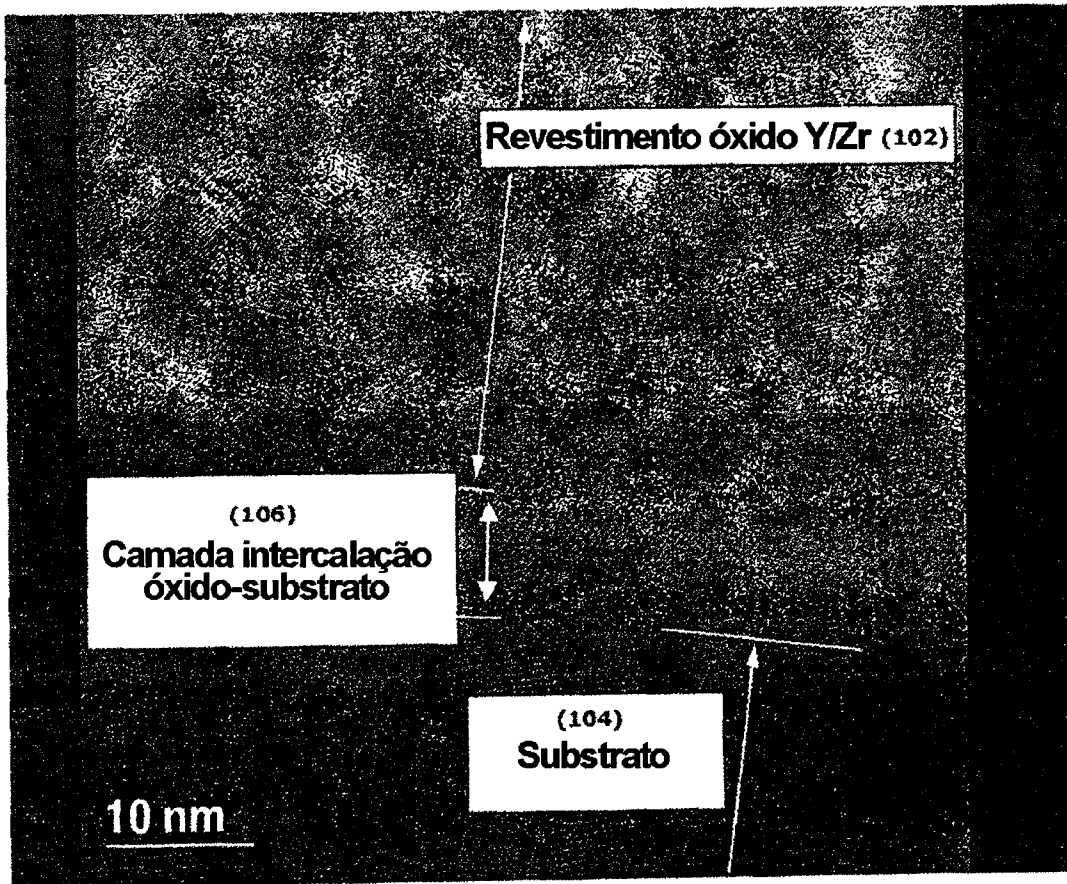


Figura 8

RESUMO

“PIG” E MÉTODO PARA APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS PROFILÁTICOS DE SUPERFÍCIE”

A invenção está relacionada a métodos para a formação de pelo menos um óxido metálico em uma ou mais superfícies internas de sistemas abertos ou parcialmente fechados de transporte ou de processamento de fluidos. O método envolve a aplicação de pelo menos um composto metálico nas superfícies internas a serem tratadas utilizando, por exemplo, um ou mais aplicadores móveis, comumente conhecidos como “pigs”. Em seguida, o pelo menos um composto metálico é convertido a pelo menos um óxido metálico, tal como mediante o aquecimento das superfícies. Em algumas modalidades, o pelo menos um óxido metálico proporciona um revestimento protetor de óxido metálico aderido a essas superfícies. Modalidades da presente invenção podem ser realizadas in-situ nos já existentes sistemas de processamento ou de transporte de fluidos.