



(11)

EP 3 559 321 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
27.01.2021 Bulletin 2021/04

(51) Int Cl.:
C25F 3/06 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **17821602.4**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2017/083566

(22) Date de dépôt: **19.12.2017**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2018/114963 (28.06.2018 Gazette 2018/26)

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT CHIMIQUE D'UNE PAROI REDUISANT LA FORMATION DE COKE.**

VERFAHREN ZUR CHEMISCHEN WANDBEHANDLUNG ZUR VERRINGERUNG VON
KOKSBILDUNG

CHEMICAL WALL-TREATMENT METHOD THAT REDUCES THE FORMATION OF COKE

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **VACHÉ, Nicolas**
31000 Toulouse (FR)
- **STEYER, Philippe**
38080 Four (FR)
- **DURET THUAL, Claude**
42800 Genilac (FR)
- **DUPOIRON, François**
69340 Francheville (FR)

(30) Priorité: **20.12.2016 FR 1662911**

(43) Date de publication de la demande:
30.10.2019 Bulletin 2019/44

(74) Mandataire: **Blaise, Lucie**
Total Recherche & Technologie Feluy
Patent Department
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (BE)

(73) Titulaires:

- **Total Raffinage Chimie**
92400 Courbevoie (FR)
- **Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (Insa Lyon)**
69100 Villeurbanne (FR)
- **Université Claude Bernard Lyon 1**
69100 Villeurbanne (FR)
- **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)**
75016 Paris (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-2010/108517 US-A- 5 873 950

(72) Inventeurs:

- **AUGUSTIN, Christel**
76600 Le Havre (FR)
- **CAZOTTES, Sophie**
38300 Bourgoin Jallieu (FR)

- **DATABASE WPI Week 197543 Thomson Scientific, London, GB; AN 1975-71875W XP002773476, & SU 441 355 A (URAL THERMOTECHN) 13 mai 1975 (1975-05-13)**
- **DATABASE WPI Week 199044 Thomson Scientific, London, GB; AN 1990-332529 XP002773477, & JP H02 240298 A (KOMATSU KK) 25 septembre 1990 (1990-09-25)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 3 559 321 B1

Description

DOMAINE TECHNIQUE

5 **[0001]** L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'une paroi métallique ayant pour effet de réduire la formation de coke à la surface de cette paroi. Plus précisément, l'invention concerne un procédé d'élimination surfacique de carbures d'une paroi en alliage métallique, notamment par traitement chimique. L'invention concerne également l'utilisation d'une paroi métallique traitée par le procédé de traitement dans un procédé de traitement d'hydrocarbures.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Les parois des réacteurs de certaines unités de l'industrie pétrochimique ou chimique sont parfois soumises à des conditions de service très sévères qui peuvent engendrer des phénomènes de cokage. Par exemple, la fabrication d'alcènes, monomères valorisés dans l'industrie des polymères, est obtenue par craquage des hydrocarbures dérivés du pétrole à des températures de l'ordre de 800 à 900°C. Dans ce type de procédé, un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau est mis en circulation à vitesse élevée dans des réacteurs, généralement constitués de tubes métalliques, souvent en alliages riches en nickel et en chrome. Les réacteurs sont ainsi soumis à des températures élevées et à des atmosphères agressives complexes et l'on observe la formation de carbone (coke) à la surface des parois des tubes, cette formation étant catalysée par le fer et le nickel présents dans l'alliage métallique constituant les parois. Ce dépôt de coke peut résulter en un encrassement des tubes, entraînant une perte de charge, une dégradation de la conductivité des parois et une diminution des rendements. Il est alors nécessaire d'arrêter l'unité afin d'éliminer le coke formé, opération préjudiciable à la productivité de l'unité.

[0003] C'est la raison pour laquelle de nombreuses recherches ont été conduites par les industriels afin de limiter la formation de coke.

25 **[0004]** Ces recherches ont permis la mise en œuvre de solutions comprenant notamment :

- la formation d'une couche protectrice en surface, en particulier une couche d'oxydes,
- l'utilisation de revêtements limitant la formation de cokage, voire augmentant les rendements,
- l'ajout d'espèces soufrées dans la charge ce qui conduit à la formation de sulfures métalliques ayant un rôle protecteur en surface,
- la réalisation d'un design particulier des réacteurs.

[0005] La formation d'une couche d'oxyde protectrice peut notamment être obtenue par utilisation d'alliages appropriés, par exemple riches en chrome ou en aluminium, ou par des prétraitements d'oxydation.

35 **[0006]** Malgré l'existence de ces solutions, il existe toujours un besoin pour un traitement simple et peu coûteux permettant de réduire la formation de coke.

RESUME DE L'INVENTION

40 **[0007]** A cet effet, il est proposé un procédé de traitement d'une paroi en alliage métallique Fe-Ni-Cr d'un réacteur industriel réduisant la formation de coke sur ladite surface lorsqu'elle est soumise à des conditions opérationnelles favorables au cokage, l'alliage métallique comprenant notamment au sein de sa structure des carbures dont certains peuvent affleurer la surface. Par exemple, l'alliage métallique contient au moins 5% en masse de fer, au moins 18% en masse de chrome, au moins 25% en masse de nickel et au moins 0,05% en masse de carbone.

45 **[0008]** Par « conditions opérationnelles favorables au cokage », on entend des conditions susceptibles d'engendrer la formation de coke sur la surface. Les paramètres influant le cokage comprennent par exemple la température, la nature des fluides liquides ou gazeux circulant à l'intérieur du réacteur et en contact avec la surface, le régime d'écoulement des fluides (turbulences).

50 **[0009]** Selon l'invention, le procédé comprend une étape chimique de traitement de surface, au cours de laquelle on élimine par dissolution électrolytique au moins une partie des carbures initialement présents dans l'alliage, notamment en surface.

[0010] De manière surprenante, alors que la formation de coke est catalysée essentiellement par la présence de fer et de nickel, on observe une amélioration de la résistance au cokage d'une surface en alliage métallique en utilisant le traitement selon l'invention. Autrement dit, la formation de coke est réduite par rapport à une surface non traitée.

55 **[0011]** Sans vouloir être lié par une théorie, l'élimination de la surface d'au moins une partie des carbures par dissolution électrolytique permet de réduire la formation de coke.

[0012] Une telle étape de traitement de surface présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et relativement peu coûteuse.

[0013] Avantageusement, plusieurs étapes chimiques de traitement par dissolution électrolytique peuvent être prévues.

[0014] Le procédé selon l'invention peut avantageusement être réalisé pour traiter une paroi d'un réacteur après la fabrication de celui-ci et avant la mise en service du réacteur.

[0015] Avantageusement, après l'étape chimique de traitement, une étape d'oxydation de la paroi peut être envisagée, ce qui permet de réduire davantage la formation de coke. Sans vouloir être lié par une théorie, le traitement de surface semble favoriser la formation d'une couche oxydée homogène et réduire ainsi la formation de coke.

[0016] L'invention est plus particulièrement adaptée pour traiter une paroi d'un réacteur de vapocraquage (four), ou de toute autre installation dans laquelle on observe la formation de coke catalysée par le fer, le nickel et éventuellement par d'autres éléments métalliques catalyseurs présents dans l'alliage métallique constituant le réacteur.

[0017] L'invention concerne ainsi également un procédé de traitement d'hydrocarbures dans des conditions aptes à provoquer la formation de coke, caractérisé en que l'on met les hydrocarbures en contact avec une surface d'une paroi en alliage métallique Fe-Ni-Cr, ladite surface de la paroi métallique étant préalablement traitée par un procédé de traitement selon l'invention de manière à réduire la formation d'un dépôt de coke. Notamment, l'alliage métallique est de préférence un alliage métallique contenant au moins 5% en masse de fer, au moins 18% en masse de chrome, au moins 25% en masse de nickel et au moins 0,05% en masse de carbone.

[0018] Le procédé de traitement des hydrocarbures peut être un procédé de craquage, dans lequel les hydrocarbures sont mis en contact avec la paroi en mélange avec de la vapeur d'eau. Un tel traitement est par exemple mis en œuvre dans un réacteur de vapocraquage.

[0019] Avantageusement, les hydrocarbures peuvent être mis en contact avec la surface de la paroi métallique à une température de 800 à 900°C, notamment en mélange avec de la vapeur d'eau.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Alliages métalliques

[0020] Le procédé de traitement selon l'invention est destiné aux traitements des alliages métalliques Fe-Ni-Cr, contenant notamment des carbures au sein de leur structure. Ces carbures peuvent affleurer la surface, autrement dit être en contact avec le milieu gazeux environnant l'alliage, et/ou peuvent être situés à proximité immédiate de la surface, par exemple à partir d'une profondeur de 1 µm ou plus.

[0021] La présence de ces carbures peut être observée par des observations au microscope à balayage électronique de la surface de la paroi et/ou de coupes de la paroi.

[0022] De tels carbures se forment par précipitation lors de la fabrication de la paroi. Ils peuvent également apparaître en partie en service. De manière connue, les carbures, particulièrement stables chimiquement, se forment à partir du carbone présent dans l'alliage métallique. Ces carbures peuvent notamment être observés pour une teneur en carbone de l'alliage métallique d'au moins 0,05% en masse.

[0023] Ce type d'alliage métallique est notamment adapté à une utilisation à haute température (« heat resistant alloys »)

[0024] Avantageusement, les alliages traités sont des alliages présentant une matrice Fe-Ni-Cr, éventuellement austénitique, au sein de laquelle précipitent des carbures de chrome (Cr_xC_y), voire des carbures de niobium (NbC) lorsque cet élément est présent et/ou des carbonitrides lorsque l'alliage contient de l'azote, et/ou d'autres carbures éventuellement.

[0025] De tels alliages comprennent ainsi :

- au moins 5% en masse de fer, de préférence de 10% à 50%, de manière préférée de 12 à 48% en masse,
- au moins 18% en masse de chrome, de préférence de 19% à 42% en masse,
- au moins 25% en masse de nickel, de préférence de 31% à 46% en masse.

[0026] En outre, ces alliages comprennent du carbone, notamment de 0,05 à 1% en masse de carbone, de préférence de 0,08 à 0,6% en masse.

[0027] Avantageusement, dans ces alliages, le nickel ou le fer peuvent être l'élément prépondérant. En général, la teneur en fer est le complément à 100% des teneurs des autres éléments présents dans l'alliage.

[0028] Les alliages métalliques traités peuvent comprendre d'autres éléments. Ils peuvent notamment comprendre un ou plusieurs des éléments suivants :

- du niobium, notamment en une teneur de 0,3 à 2,5% en masse, de préférence de 0,5 à 2% en masse,
- du manganèse, notamment en une teneur de 0,01 à 2% en masse, de préférence de 0,5 à 1,7% en masse,
- du silicium, notamment en une teneur de 0,5 à 3% en masse, de préférence de 1 à 2,5% en masse,

- de l'azote, notamment en une teneur d'au plus 1% en masse, par exemple de 0,01 à 0,5% en masse.

[0029] L'alliage métallique utilisé peut de préférence être adapté au moulage par centrifugation. Il peut notamment respecter la norme EN 10295 relative aux aciers moulés réfractaires. Cette technique consiste à couler le métal liquide dans un moule animé d'un mouvement de rotation autour de son axe principal. En général, le moule tourne à une vitesse telle qu'il crée une accélération moyenne de l'ordre de plusieurs centaines et jusqu'à 1000m/s² ou plus, dans certains cas. Les moules peuvent être en sable ou en coquille métallique, montés sur des machines à axe horizontal, vertical ou oblique. Les pièces obtenues par centrifugation possèdent de très bonnes caractéristiques physiques et mécaniques.

[0030] La paroi traitée peut ainsi avantageusement être réalisée par moulage par centrifugation.

Etape chimique de traitement de surface

[0031] Plus précisément, cette étape est une étape électrochimique, notamment une étape électrochimique de dissolution sélective.

[0032] Au cours de cette étape, on élimine par dissolution électrolytique au moins une partie des carbures initialement présents dans l'alliage, notamment en surface, à savoir les carbures affleurant la surface et/ou situés à proximité immédiate de la surface.

[0033] Notamment, cette étape est avantageusement mise en œuvre dans des conditions adaptées pour dissoudre au moins une partie de ces carbures sur une profondeur d'au moins 10μm (depuis la surface traitée), de préférence d'au moins 20μm, davantage de préférence d'au moins 30μm, voire d'au moins 40μm.

[0034] Notamment, les conditions de dissolution électrolytique peuvent avantageusement être adaptées pour dissoudre un ou plusieurs carbures choisis parmi les carbures de chrome, les carbures de niobium lorsque l'alliage contient du niobium, les carbonitrides lorsque l'alliage contient de l'azote voire d'autres carbures, de préférence les carbures de chrome.

[0035] En variante ou en combinaison, plusieurs étapes chimiques de traitement de surface peuvent être prévues. Ainsi, le procédé selon l'invention peut comprendre au moins une autre étape chimique de traitement, au cours de laquelle au moins une partie des carbures initialement présents dans l'alliage, notamment en surface, et non dissous au cours d'une précédente étape chimique de traitement, est éliminée par dissolution électrolytique.

[0036] Avantageusement, on peut mettre en œuvre une étape de traitement chimique qui est une étape de dissolution électrolytique de carbures de chrome et une autre étape de traitement chimique qui est une étape de dissolution électrolytique de carbures de niobium lorsque l'alliage contient du niobium, par exemple dans les quantités mentionnées plus haut.

[0037] Une étape de lavage peut être prévue entre deux étapes successives de traitement chimique dans des conditions aptes à éliminer les traces d'électrolytes de la surface traiter. Il peut s'agir d'une ou plusieurs étapes de rinçage de la paroi avec de l'eau, de préférence de l'eau distillée, optionnellement suivie d'une ou plusieurs étapes de rinçage avec un alcool, par exemple l'éthanol. Ce lavage peut être suivi d'un séchage dans des conditions permettant d'éliminer le ou les fluides de rinçage de la paroi à traiter.

[0038] Dans un mode de réalisation particulier, on procède à la dissolution électrochimique des carbures de chrome puis à la dissolution électrochimique des carbures de niobium.

[0039] L'étape chimique est mise en œuvre en plaçant la paroi à traiter à l'anode d'une cellule d'électrolyse, la cathode étant formée d'une pièce conductrice (par exemple métallique ou en graphite) et en appliquant un potentiel électrique au travers de la cellule d'électrolyse.

[0040] L'étape chimique de traitement peut être réalisée dans une cellule d'électrolyse comprenant une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin ou une solution aqueuse d'acide sulfurique.

[0041] Une procédure de dissolution des carbures de chrome est par exemple décrite dans le brevet US 4851093 A.

[0042] La solution électrolytique peut ainsi comprendre une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal soluble. Ce métal peut être un métal alcalin tel que Na, K, Li, par exemple Na.

[0043] La solution électrolytique peut comprendre de 100 à 200g/L d'hydroxyde de métal alcalin, de préférence de 120 à 150g/L.

[0044] De préférence, la teneur en chlorure de la solution est inférieure à 10ppm en masse.

[0045] Une procédure de dissolution des carbures de niobium est par exemple décrite dans "Anode dissolution characteristics of titanium, niobium and chromium carbides", 1971. V. Cihal, A. Desestret, M. Froment et G.H. Wagner.

[0046] La solution électrolytique peut ainsi être une solution aqueuse d'acide sulfurique dont la concentration en acide sulfurique peut être de 1 à 10 mol.L⁻¹, de préférence de 2 à 9 mol.L⁻¹. L'invention n'est toutefois pas limitée à ces conditions particulières : l'homme du métier est à même de déterminer d'autres concentrations d'acide sulfurique adaptées, voire d'utiliser d'autres solutions électrolytiques adaptées.

[0047] La différence de potentiel électrique appliquée à la cellule d'électrolyse peut être de 4 à 8 Volts ou de 3 à 5 Volts, voire de 3 à 5 Volts. Il peut être préférable d'éviter des différences de potentiels supérieures afin de ne pas générer trop

de chaleur.

[0048] Le flux de courant traversant la cellule d'électrolyse est variable en fonction de la surface à traiter. La densité de courant peut typiquement être de 5A/in² (7750A/m²) à 10A/in² (15500A/m²) de surface de paroi à traiter.

[0049] La durée du traitement peut être variable, par exemple de 4 à 50 heures ou de 2 à 50 heures, par exemple de 2 à 30 heures, en fonction de la quantité de carbures et/ou de la profondeur de paroi que l'on souhaite traiter.

[0050] La température de la solution électrolytique peut varier de la température ambiante jusqu'à 85°C environ. Il est toutefois préférable que la température de la solution soit maintenue inférieure à 60°C.

Etape mécanique de traitement de surface par impact

[0051] Lorsqu'elle est présente, cette étape est de préférence mise en œuvre après l'étape chimique de traitement précédemment décrite. Ce traitement de surface par impact est obtenu en martelant la surface par projection de particules dans des conditions adaptées pour obtenir une déformation plastique permanente de la surface, notamment dans des conditions adaptées pour obtenir un recouvrement des carbures initialement présents en surface par déformation plastique permanente de la surface.

[0052] Les carbures initialement présents en surface peuvent affleurer la surface et/ou être situés à proximité immédiate de la surface, notamment situés à une profondeur de 1µm et plus de la surface.

[0053] Ces projections de particules créent en surface une petite empreinte ou cratère. Cette surface est ainsi déformée plastiquement en traction ou en compression lors de l'impact.

[0054] Habituellement, l'objectif de ce type de traitement de surface par impact est de comprimer la matière sous la surface impactée : cette matière comprimée tend à retrouver son volume initial, entraînant de fortes contraintes résiduelles en compression. Ceci permet d'augmenter de manière notable la durée de vie d'une pièce en alliage car la quasi-totalité des ruptures en fatigue et en corrosion sous tension s'initient en surface de telles pièces.

[0055] Dans la présente invention, les impacts causés par les projectiles vont recouvrir cette surface d'une couche uniforme en compression.

[0056] Alors que l'étape de traitement chimique engendre la formation de cavités, la déformation plastique permanente obtenue par la mise en œuvre de l'étape de traitement mécanique permet de reboucher au moins en partie ces cavités. En outre, on observe également un recouvrement des carbures initialement présents en surface - autrement dit un recouvrement des carbures affleurant la surface et/ou situés à proximité immédiate de la surface avant le traitement mécanique - qui n'ont pas été dissous par l'étape de traitement chimique. De manière surprenante, cette modification de la surface limitant l'accès aux carbures piégés à l'intérieur de l'alliage métallique permet également de réduire la formation de coke.

[0057] Selon la forme des particules et la puissance de projection, un tel traitement de surface peut être désigné par les termes « microbillage » (utilisation de billes), « sablage », « corindonnage » (utilisation de particules de corindon), « grenaillage ».

[0058] Les particules peuvent être de nature diverse (minérale, métallique,...) de formes (sphériques ou anguleuses) et de dimensions variées.

[0059] Les particules peuvent ainsi être choisies parmi des particules d'oxyde d'aluminium (par exemple corindon blanc ou brun), des particules métalliques, des billes en matériau inerte dans les conditions opérationnelles d'utilisation de la paroi en alliage métallique, par exemple en verre ou en oxyde d'aluminium, des particules de nesosilicates.

[0060] Notamment, les particules de nesosilicate (grenat), présentent une formule générale $A_m B_n (SiO_4)_t$, où A est un métal de transition ou un alcalino-terreux et B est un métal de transition ou une terre rare. Notamment A peut être choisi parmi Mg, Ca et Mn et B peut être choisi parmi Y, Ce, La.

[0061] Les particules peuvent présenter un diamètre moyen de 100 à 500µm.

[0062] A titre d'exemple, on peut utiliser des billes de verre d'un diamètre moyen de 100 à 200µm, des particules d'oxyde d'aluminium de diamètre moyen de 250 à 500µm.

[0063] Les particules peuvent être projetées par un fluide gazeux, par exemple de l'air, de l'argon ou autre, sous une pression de 200 à 400kPa (2 à 4 bars), de préférence de 250 à 350kPa (2,5 à 3,5 bars).

[0064] Pour des billes de verre, une pression de 300 à 350kPa est utilisable. Pour des particules d'oxyde d'aluminium, on peut utiliser des pressions de 270 à 320kPa.

[0065] La distance de projection peut être de 5 à 25cm, par exemple de 10 à 20 cm.

[0066] La durée de projection peut être de 0,2 à 3 minutes, de préférence de 0,5 à 2 minutes (notamment pour une surface de quelques cm²).

[0067] A titre d'exemple, on peut utiliser une installation pouvant contenir environ 40 litres de particules, projetées à l'aide d'une buse de 7 à 8 mm de diamètre, avec de l'air comprimé sous pression de 2,5 à 3,5 bars.

[0068] D'autres conditions de projection peuvent néanmoins être envisagées en fonction des particules utilisées afin d'obtenir la déformation plastique de la surface telle que décrite dans l'objet de la revendication 5.

[0069] Avantagusement, l'étape de traitement de surface par impact peut être mise en œuvre dans des conditions

adaptées pour obtenir un recouvrement des carbures et/ou une fermeture des cavités sur une profondeur d'au moins 20 µm de préférence, sur une profondeur d'au moins 30 µm.

[0070] Cette étape mécanique est de préférence réalisée « à froid », autrement dit à température ambiante, à savoir une température allant de 18 à 35°C.

Etape d'oxydation

[0071] Cette étape est réalisée après l'étape chimique de traitement, optionnellement après l'étape mécanique de traitement de surface. Elle est réalisée dans des conditions permettant de former une couche d'oxyde(s) sur la surface traitée de la paroi, notamment une couche contenant un ou plusieurs oxydes de chrome.

[0072] Les conditions d'oxydation peuvent être celles habituellement utilisées pour former une couche d'oxyde(s) sur ce type d'alliage et connues de l'art antérieur.

[0073] A titre d'exemple, l'oxydation peut être réalisée à une température de 800 à 1100°C, sous une pression partielle de dioxygène de 10⁻⁶atm à 0,2atm, pendant une durée de 30min à 5h.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0074] L'invention est maintenant décrite au moyen d'exemples et en référence aux dessins annexés, non limitatifs, dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une cellule d'électrolyse utilisable pour l'étape chimique de traitement de surface ;
- les figures 2 et 3 représentent des photographies MEB de coupes de deux échantillons ayant subi un traitement électrochimique de dissolution sélective ;
- les figures 4 à 6 sont des représentations schématiques des observations en coupe d'échantillons ayant subi respectivement : uniquement un polissage (fig.4), un traitement de dissolution électrochimique (fig.5), un traitement de dissolution électrochimique suivi d'un traitement mécanique de surface (fig.6) ;
- les figures 7 à 9 sont des photographies MEB avec un détecteur d'électrons secondaires (tension d'accélération appliquée de 20kV-fig.7, 9 ou 25kV-fig.8) de coupes d'échantillons, selon deux grossissements :

- a : grossissement 35x, échelle de 500 µm
- b : grossissement 150x, échelle de 100 µm.

Les figures 7a, 7b montrent des photographies d'un échantillon de référence, les figures 8a, 8b montrent des photographies d'un échantillon ayant subi un traitement de dissolution électrochimique, les figures 9a, 9b montrent des photographies d'un échantillon ayant subi un traitement de dissolution électrochimique suivi d'un traitement mécanique de corindonnage.

DESCRIPTION DETAILLEE DES FIGURES

[0075] La figure 1 représente schématiquement une cellule d'électrolyse 1. Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes 2, 3 immergées dans une solution électrolytique 4. La borne positive est l'anode 2, siège d'une oxydation et la borne négative est la cathode 3, siège d'une réduction. Un générateur de courant continu 5 relié à l'anode 2 et à la cathode 3 fournit le courant.

[0076] La matière à dissoudre doit être située sur l'anode 2 (borne +). L'écart entre les deux électrodes 2, 3 est par exemple d'environ 1cm. Pour la cathode (la borne -), une simple plaque métallique peut être utilisée. L'électrolyte 4 sera par exemple une solution d'hydroxyde de sodium.

EXEMPLES

[0077] Des échantillons en alliage métallique de type HP modifié 25-35 et de type 35-45 ont été testés. Ces alliages sont constitués d'une matrice austénitique Fe-Ni-Cr au sein de laquelle précipitent des carbures de niobium (NbC) et de chrome (Cr₇C₃). Les caractéristiques des alliages métalliques des échantillons utilisés sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

EP 3 559 321 B1

Tableau 1: Composition chimique typique (% massique) des matériaux utilisés

	Cr	Ni	Fe	C	Si	Mn	Nb
HP 25-35	25	35	26	0,5	1,4	1,6	0,5
HP 35-45	35	45	15	0,5	2,5	1,6	0,4

[0078] Les échantillons utilisés sont des plaquettes de dimensions 8 x 30mm (échantillons C1 à C5) et 8 x 25mm (échantillons C6 à C9) et d'épaisseur 2mm obtenues par électroérosion au cœur de portions de 5cm de tubes de vapocraquage neufs, d'épaisseur initiale 8mm. L'état de surface initial est un état brut d'usinage.

[0079] Les tubes dont sont issus les échantillons testés ont été fabriqués par moulage par centrifugation.

[0080] Chaque échantillon testé a été poli au moyen de papiers abrasifs à base de SiC dans l'ordre suivant de finesse : 600, 800, 1200, 2400.

Techniques de caractérisation utilisées

[0081] Microscope électronique à balayage (MEB) pour l'observation des surfaces et de coupes. Les MEB utilisés sont le MEB PHILIPS XL 20 et MEB Zeiss Supra 55 VP.

[0082] Découpe ionique : les coupes transverses sont réalisées par découpe ionique par faisceau d'ions défocalisés. Cette technique utilise des ions argon accélérés pour arracher de la matière, permettant ainsi un polissage de surface très fin et exempt de pollution. Les échantillons sont collés sur des masques en titane à l'aide d'une « laque d'argent » constituée de fines plaquettes d'argent en suspension dans un solvant.

Exemple 1 : traitement électrochimique de la surface

[0083] Dans cet exemple, l'échantillon subit un traitement chimique de dissolution électrolytique.

[0084] L'échantillon à tester est placé à l'anode d'une cellule d'électrolyse telle que décrite en figure 1, la cathode étant une plaque métallique en acier inoxydable ou en graphite, de dimensions similaires ou plus importantes que l'échantillon. L'anode et la cathode sont écartées d'une distance d'environ 1 cm, les plaques étant sensiblement parallèles à l'intérieur de la cellule d'électrolyse.

[0085] On prépare une solution électrolytique en dissolvant sous agitation mécanique 135g de NaOH (sous forme de pastilles) dans 1L d'eau distillé, puis on remplit la cellule d'électrolyse de la solution obtenue. La teneur en chlorure de la solution est inférieure à 10ppm en masse.

[0086] Une différence de potentiel est appliquée entre l'anode (échantillon) et la cathode.

[0087] Deux séries de 5 et 4 tests ont été effectuées sur des alliages HP 25-35 qui ont tous été polis avant d'être placés dans la solution. Le tableau 2 rassemble les conditions utilisées pour chaque test.

Tableau 2 : Paramètres des décompositions électrolytiques

Nom d'échantillon	Durée (heures)	Tension (V)	Intensité (A)	Remarques
C1	20	6	15	Evaporation de la solution avant la fin de la durée
C2	2	8	16	
	3	6	10	
C3	15	6,5	12	
C4	15	6	10	
C5	20	6	10	
Nom d'échantillon	Durée (heures)	Tension (V)	Intensité (A)	Profondeur de dissolution des carbures de chrome
C6	2	3,72	5	environ 30 μm
C7	5	3,3	4,14	environ 50 μm
	5	4,75	8,34	environ 50 μm
C8	15	4,4	8,3	environ 72 μm

(suite)

Nom d'échantillon	Durée (heures)	Tension (V)	Intensité (A)	Profondeur de dissolution des carbures de chrome
C9	24	3,45	5	environ 100 μm

[0088] Dans les conditions testées, l'observation au MEB de la surface des échantillons C1 à C4 montre une dissolution des carbures de chrome Cr_7C_3 , mais pas de dissolution des carbures de niobium NbC. La matrice austénitique reste intacte.

[0089] On notera que l'intensité de courant ne semble pas influencer la profondeur de dissolution des carbures de chrome au contraire de la durée de la dissolution.

Observation MEB des échantillons en coupe transverse

[0090] Des coupes des différents échantillons ont été observées au MEB.

[0091] Les figures 2 et 3 sont des photographies de l'échantillon C4 dissous pendant 15h (fig.2) et de l'échantillon C5 dissous 20h (fig.3). La tension d'accélération appliquée pour la mesure est de 15kV, le grossissement de 619x (fig.2) et de 629x (fig.3) et l'échelle de 10 μm . Dans l'échantillon C4, on observe des cavités sur une profondeur de 40 μm environ, ce qui semble indiquer l'existence de réseaux de carbures interconnectés. Sur l'échantillon C5, les cavités s'étendent sur une profondeur de 80 μm . Entre 50 et 80 μm il existe encore des carbures de chrome, ce qui semble indiquer que le réseau de carbures n'est pas complètement interconnecté. Le tableau 2 indique pour les échantillons C6 à C9 la profondeur maximale jusqu'à laquelle une dissolution des carbures de chrome a été observée.

[0092] Il est ainsi possible d'agir sur la profondeur des carbures atteints en modifiant les conditions d'électrolyse.

[0093] Les figures 4 et 5 représentent schématiquement des observations typiques d'une coupe d'un échantillon non traité (fig. 4) et d'un échantillon ayant subi un traitement chimique (fig. 5). Sur ces schémas, les parties noires correspondent aux carbures de chrome, les parties grisées aux carbures de niobium.

[0094] On note ainsi sur la figure 5 la présence de carbures de niobium (NbC), de carbures de chrome (Cr_7C_3) et de cavités. Des carbures de niobium sont observés dans les cavités. Sans vouloir être lié par une théorie, lors de la dissolution électrolytique, la solution pourrait se propager en dissolvant les carbures de chrome issus des réseaux interconnectés mais en préservant les carbures de niobium (NbC). En outre, on observe que les cavités ne sont pas totalement vides. Une analyse chimique par le MEB /EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) montre que les carbures de chrome ont été partiellement dissous. On observe également la présence d'oxygène à l'intérieur des cavités, ce qui amène à penser qu'il y a formation d'oxyde ou d'hydroxyde, provenant probablement de la solution électrolytique.

Exemple 2 : traitement mécanique de surface / microbillage

[0095] Un échantillon d'alliage HP 25-35 poli est soumis au microbillage dans une cabine de sablage à manches. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Particules: Billes de verre Ø 100 - 200 μm
- Distance de projection : Environ 15cm
- Durée de la projection : 15 secondes pour un échantillon de quelques cm^2
- Gaz vecteur : air comprimé sous pression contrôlée de 2,5 à 3,5 bars, diamètre de buse 6 à 8 mm, 40 litres de particules en circuit fermé.

[0096] On obtient un échantillon M1.

Exemple 3 : traitement mécanique de surface / sablage (corindonnage)

[0097] Un échantillon d'alliage HP 25-35 poli est soumis au corindonnage dans une cabine de sablage à manches. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Particules: Corindon brun (Al_2O_3) Ø 250 - 400 μm
- Distance de projection : Environ 15 cm
- Durée de la projection : 15 secondes pour un échantillon de quelques cm^2
- Gaz vecteur : air comprimé sous pression contrôlée de 2,5 à 3,5 bars, diamètre de buse 6 à 8 mm, 40 litres de particules en circuit fermé.

[0098] On obtient un échantillon M3.

Exemple 4 : Traitement chimique + traitement mécanique/ microbillage

5 **[0099]** L'échantillon C4 de l'exemple 1 est soumis au même traitement de microbillage que celui décrit dans l'exemple 2. On obtient un échantillon CM4.

Exemple 5 : Traitement chimique + traitement mécanique/ corindonnage

10 **[0100]** L'échantillon C4 de l'exemple 1 est soumis au même traitement de microbillage que celui décrit dans l'exemple 3. On obtient un échantillon CM5.

[0101] La figure 6 représente schématiquement l'observation typique d'une coupe d'un échantillon d'alliage ayant subi un traitement chimique et mécanique. On note que les carbures de chrome ne sont plus en contact direct avec la surface et que les cavités formées par la dissolution électrochimique ont été au moins en partie fermées pour la plupart d'entre elles.

Exemple 6 : cokage

20 **[0102]** Des essais de cokage ont été réalisés sur les échantillons C4, CM4, CM5 préparés dans les exemples 1, 4, 5, ainsi que sur un échantillon de référence simplement poli. Les échantillons ont été portés à haute température en présence d'un mélange d'hydrocarbures légers et de vapeur d'eau (proches des conditions industrielles). Ils ont ainsi été soumis à des conditions favorisant la formation de coke.

[0103] Chaque échantillon a été soumis aux conditions suivantes :

- 25 1. Montée en température sous argon sec (impuretés en O₂ dans l'Argon d'environ 3ppm en volume) jusqu'à 900°C (5°C/min),
 2. Pré-oxydation des échantillons 900°C, 1h sous air synthétique,
 3. Balayage du four à l'argon sec 30min,
 4. Cokage des échantillons : 45 minutes 860°C : éthane + vapeur d'eau,
 30 5. Balayage du four sous argon sec 30min,
 6. Arrêt du système de chauffage et refroidissement lent des échantillons.

35 **[0104]** Les échantillons ont été observés au MEB. Les figures 7a et 7b sont des photographies (grossissements 35x et 150x respectivement) de la surface de l'échantillon de référence n'ayant subi aucun traitement particulier hormis le polissage initial. On observe la formation de coke à la surface. Les figures 8a et 8b sont des photographies de l'échantillon C4 ayant subi le traitement électrochimique (grossissements 35x et 150x respectivement), les figures 9a et 9b sont des photographies de l'échantillon CM5 (grossissements 35x et 150x respectivement).

[0105] Les échantillons ayant subi un traitement chimique présentent globalement moins de coke que l'échantillon de référence. On observe encore du coke sur environ 10% de la surface de l'échantillon.

40 **[0106]** Une réduction notable de la quantité de coke est également observée pour les échantillons ayant subi un traitement mécanique après le traitement chimique (échantillons CM4 et CM5), comme on peut le distinguer sur les figures 9a et 9b pour l'échantillon CM5.

Exemple 7 : traitement électrochimique de la surface

45 **[0107]** Dans cet exemple, l'échantillon subit un traitement chimique de dissolution électrolytique pour éliminer les carbures de niobium.

[0108] L'échantillon à tester est placé à l'anode d'une cellule d'électrolyse du même type que celle représentée figure 1 et décrite dans l'exemple 1.

50 **[0109]** On prépare une solution électrolytique d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 7,2 mol.L⁻¹ dont on remplit la cellule d'électrolyse.

[0110] Un premier test a été effectué sur un alliage HP 25-35 de dimensions 8 x 25 mm et d'épaisseur 2 mm qui a été poli avant d'être placé dans la solution d'acide sulfurique.

55 **[0111]** Une différence de potentiel de l'ordre de 0,8 V est appliquée entre l'anode (échantillon) et la cathode pendant 2 heures. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée puis à l'éthanol, séché et conservé dans un étui à l'abri des rayures et de l'air dans un dessiccateur.

[0112] Un deuxième test a été effectué dans les mêmes conditions d'électrolyse sur un échantillon de mêmes dimensions et du même alliage préalablement soumis à une dissolution électrolytique des carbures de chrome. Celle-ci est

réalisée avec une densité de courant de 5A.in^{-2} ($0,775\text{A.cm}^{-2}$) pendant 2 heures dans une solution de NaOH (135g sous forme de pastilles dans 1L d'eau). L'échantillon obtenu est ensuite rincé à l'eau distillée puis à l'éthanol et séché avant d'être introduit dans la solution d'acide sulfurique pour la dissolution des carbures de niobium.

[0113] Un examen de l'état de surface par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (mode d'imagerie sensible au contraste chimique) montre qu'il n'y a pas eu dissolution des carbures de niobium dans le cas du premier test.

[0114] Au contraire, on observe une dissolution de tous les carbures (chrome et niobium) par examen de l'état de surface de l'échantillon préalablement soumis à une dissolution des carbures de chrome. L'absence de carbures de niobium (NbC) en surface a été confirmée au MEB par une analyse EDX (Energy Dispersive X-ray). La répartition chimique du niobium sur la surface analysée montre quelques points localement riches en Nb mais plus aucun carbure de niobium.

[0115] Contrairement à une simple dissolution à l'acide sulfurique, la décomposition électrolytique successive des carbures de chrome et des carbures de niobium permet donc de dissoudre les NbC en surface. Sans vouloir être lié par une théorie, la dissolution électrolytique des $\text{M}_{23}\text{C}_6/\text{M}_7\text{C}_3$ pourrait venir en partie «déchausser» les NbC et augmenter la surface libre en contact avec l'électrolyte de la seconde dissolution.

Revendications

1. Procédé de traitement d'une paroi en alliage métallique Fe-Ni-Cr d'un réacteur industriel réduisant la formation de coke sur ladite paroi lorsqu'elle est soumise à des conditions opérationnelles favorables au cokage, l'alliage métallique comprenant au sein de sa structure des carbures dont certains peuvent affleurer la surface, le procédé comprenant :

- une étape chimique de traitement de surface, au cours de laquelle au moins une partie des carbures initialement présents dans l'alliage, notamment en surface, est éliminée par dissolution électrolytique.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel l'étape chimique de traitement est réalisée dans des conditions adaptées pour dissoudre au moins une partie des carbures sur une profondeur d'au moins $10\text{ }\mu\text{m}$, de préférence d'au moins $20\text{ }\mu\text{m}$.

3. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel l'étape chimique de traitement est réalisée dans des conditions adaptées pour dissoudre au moins une partie des carbures choisis parmi les carbures de chrome, le carbure de niobium lorsque l'alliage contient du niobium, les carbonitrides lorsque l'alliage contient de l'azote.

4. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, l'étape chimique de traitement est réalisée dans une cellule d'électrolyse comprenant une solution aqueuse choisie parmi une solution d'un hydroxyde de métal alcalin et une solution aqueuse d'acide sulfurique.

5. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant au moins une autre étape chimique de traitement, au cours de laquelle au moins une partie des carbures initialement présents dans l'alliage, notamment en surface, et non dissous au cours d'une précédente étape chimique de traitement, est éliminée par dissolution électrolytique.

6. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel :

- une étape de traitement chimique est une étape de dissolution électrolytique de carbures de chrome,
- une autre étape de traitement chimique est une étape de dissolution électrolytique de carbures de niobium, l'alliage métallique contenant du niobium.

7. Procédé de traitement selon la revendication 6, dans lequel on procède à la dissolution électrochimique des carbures de chrome puis à la dissolution électrochimique des carbures de niobium.

8. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre, après l'étape chimique de traitement de surface:

- une étape mécanique de traitement de surface par impact, au cours de laquelle on martèle la surface de la

paroi ayant subi le traitement chimique par projection de particules dans des conditions adaptées pour obtenir une déformation plastique permanente de la surface.

9. Procédé de traitement selon la revendication 8, dans lequel les particules utilisées au cours de l'étape mécanique de traitement sont choisies parmi des particules d'oxyde d'aluminium, des particules métalliques, des billes en matériau inerte dans lesdites conditions opérationnelles, des particules de nesosilicates.

10. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, dans lequel les particules utilisées au cours de l'étape mécanique de traitement ont un diamètre moyen de 100 à 500 µm.

11. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel, au cours de l'étape mécanique de traitement, les particules sont projetées par un fluide gazeux sous une pression de 200 à 400 kPa.

12. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'alliage métallique contient au moins 5% en masse de fer, au moins 18% en masse de chrome, au moins 25% en masse de nickel, au moins 0,05% en masse de carbone.

13. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il** comprend, après l'étape de traitement chimique, et optionnellement après l'étape de traitement mécanique de surface lorsqu'elle est mise en œuvre :

- une étape d'oxydation réalisée dans des conditions adaptées pour former une couche d'oxyde(s) sur la surface ayant subi le traitement chimique, et optionnellement le traitement mécanique, notamment une couche contenant un ou plusieurs oxydes de chrome.

14. Procédé de traitement d'hydrocarbures dans des conditions aptes à provoquer la formation de coke, caractérisé en que l'on met les hydrocarbures en contact avec une surface d'une paroi en alliage métallique Fe-Ni-Cr, ladite surface de la paroi métallique étant préalablement traitée par un procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 13 de manière à réduire la formation d'un dépôt de coke.

15. Procédé de traitement d'hydrocarbures selon la revendication précédente dans lequel les hydrocarbures sont mis en contact avec la surface de la paroi métallique à une température de 800 à 900°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer Wand aus Fe-Ni-Cr-Metalllegierung eines Industriereaktors zur Verringerung von Koksbildung an der Wand, wenn sie Betriebsbedingungen ausgesetzt ist, die für die Verkokung günstig sind, wobei die Metalllegierung innerhalb ihrer Struktur Carbide umfasst, von denen einige bündig mit der Oberfläche sein können, wobei das Verfahren umfasst:

- einen chemischen Oberflächenbehandlungsschritt, bei dem mindestens ein Teil der ursprünglich in der Legierung vorhandenen Carbide, insbesondere an der Oberfläche, durch elektrolytische Auflösung entfernt wird.

2. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, wobei der chemische Behandlungsschritt unter Bedingungen durchgeführt wird, die zum Auflösen mindestens eines Teils der Carbide bis zu einer Tiefe von mindestens 10 µm, vorzugsweise mindestens 20 µm, geeignet sind.

3. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei der chemische Behandlungsschritt unter Bedingungen durchgeführt wird, die zum Auflösen mindestens eines Teils der Carbide geeignet sind, ausgewählt aus Chromcarbiden, Niobcarbide, wenn die Legierung Niob enthält, Carbonitriden, wenn die Legierung Stickstoff enthält.

4. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der chemische Behandlungsschritt in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, die eine wässrige Lösung umfasst, ausgewählt aus einer Lösung eines Alkalimetallhydroxids und einer wässrigen Schwefelsäurelösung.

5. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend mindestens einen weiteren chemischen Behandlungsschritt, bei dem mindestens ein Teil der anfänglich in der Legierung, insbesondere an der Oberfläche,

vorhandenen und während eines vorherigen chemischen Behandlungsschritts nicht gelösten Carbide durch elektrolytische Auflösung entfernt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei:

- ein chemischer Behandlungsschritt ein Schritt der elektrolytischen Auflösung von Chromcarbiden ist,
- ein weiterer chemischer Behandlungsschritt ein Schritt der elektrolytischen Auflösung von Niobcarbiden ist, wobei die Metalllegierung Niob enthält.

7. Behandlungsverfahren nach Anspruch 6, bei dem die elektrochemische Auflösung der Chromcarbide durchgeführt wird, gefolgt von der elektrochemischen Auflösung der Niobcarbide.

8. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach dem chemischen Oberflächenbehandlungsschritt ferner umfasst:

- einen mechanischen Schritt der Oberflächenbehandlung durch Aufprall, bei dem die Oberfläche der Wand, die der chemischen Behandlung durch Sprühen von Partikeln unterzogen wurde, unter Bedingungen gehämmert wird, die geeignet sind, eine dauerhafte plastische Verformung der Oberfläche zu erhalten.

9. Behandlungsverfahren nach Anspruch 8, wobei die während des mechanischen Behandlungsschritts verwendeten Partikel ausgewählt sind aus Aluminiumoxidpartikeln, Metallpartikeln, unter den Betriebsbedingungen inerten Materialkugeln, Partikeln von Nesosilikaten.

10. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, wobei die in dem mechanischen Behandlungsschritt verwendeten Partikel einen durchschnittlichen Durchmesser von 100 bis 500 µm aufweisen.

11. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem während des mechanischen Behandlungsschritts die Partikel durch eine gasförmige Flüssigkeit unter einem Druck von 200 bis 400 kPa gesprüht werden.

12. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Metalllegierung mindestens 5 Massen-% Eisen, mindestens 18 Massen-% Chrom, mindestens 25 Massen-% Nickel, mindestens 0,05 Massen-% Kohlenstoff enthält.

13. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nach dem chemischen Behandlungsschritt und gegebenenfalls nach dem mechanischen Oberflächenbehandlungsschritt bei seiner Implementierung umfasst:

- einen Oxidationsschritt, der unter geeigneten Bedingungen durchgeführt wird, um (eine) Oxidschicht(en) auf der Oberfläche zu bilden, die der chemischen Behandlung und gegebenenfalls der mechanischen Behandlung unterzogen wurde, insbesondere eine Schicht, die ein oder mehrere Chromoxide enthält.

14. Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen unter Bedingungen, die die Bildung von Koks verursachen können, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenwasserstoffe mit einer Oberfläche einer Wand aus einer Fe-Ni-Cr-Metalllegierung in Kontakt gebracht werden, wobei diese Oberfläche der Metallwand zuvor durch ein Behandlungsverfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 behandelt worden ist, um die Bildung einer Koksablagerung zu verringern.

15. Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen nach dem vorhergehenden Anspruch, bei dem die Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur von 800 bis 900 °C mit der Oberfläche der Metallwand in Kontakt gebracht werden.

Claims

1. A method for treating an Fe-Ni-Cr metal alloy wall of an industrial reactor, which reduces the formation of coke on said wall when it is subjected to operating conditions conducive to coking, the metal alloy comprising carbides within its structure, some of which may be flush with the surface, the method comprising:

- a chemical surface treatment step, during which at least a part of the carbides initially present in the alloy, in

particular at the surface, is removed by electrolytic dissolution.

2. The treatment method according to claim 1, wherein the chemical treatment step is carried out under conditions suitable for dissolving at least a part of the carbides to a depth of at least 10 μm , preferably at least 20 μm .
3. The treatment method according to either of claims 1 and 2, wherein the chemical treatment step is carried out under conditions suitable for dissolving at least a part of the carbides chosen from chromium carbides, niobium carbide when the alloy contains niobium and carbonitrides when the alloy contains nitrogen.
4. The treatment method according to any one of claims 1 to 3, wherein the chemical treatment step is carried out in an electrolysis cell comprising an aqueous solution selected from a solution of an alkali metal hydroxide and an aqueous solution of sulphuric acid.
5. The treatment method according to any one of claims 1 to 4, comprising at least one other chemical treatment step, during which at least a part of the carbides initially present in the alloy, in particular at the surface, and not dissolved during a previous chemical treatment step, is removed by electrolytic dissolution.
6. The treatment method according to any one of claims 1 to 5, wherein:
 - one chemical treatment step is an electrolytic dissolution step of chromium carbides,
 - another chemical treatment step is an electrolytic dissolution step of niobium carbides, the metal alloy containing niobium.
7. The treatment method according to claim 6, wherein the electrochemical dissolution of chromium carbides is carried out followed by the electrochemical dissolution of the niobium carbides.
8. The treatment method according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** it further comprises, after the chemical surface treatment step:
 - a mechanical surface treatment step by impact, during which the surface of the wall which has undergone the chemical treatment is hammered by spraying particles under conditions suitable for obtaining a permanent plastic deformation of the surface.
9. The treatment method according to claim 8, wherein the particles used during the mechanical treatment step are chosen from particles of aluminium oxide, metal particles, balls of material that is inert under said operating conditions, and particles of nesosilicates.
10. The treatment method according to either of claims 8 and 9, wherein the particles used in the mechanical treatment step have an average diameter of 100 to 500 μm .
11. The treatment method according to any one of claims 8 to 10, wherein, during the mechanical treatment step, the particles are projected by a gaseous fluid under a pressure of 200 to 400 kPa.
12. The treatment method according to any one of claims 1 to 11, wherein the metal alloy contains at least 5 wt% iron, at least 18 wt% chromium, at least 25 wt% nickel and at least 0.05 wt% carbon.
13. The treatment method according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** it comprises, after the chemical treatment step, and optionally after the mechanical surface treatment step when it is implemented:
 - an oxidation step carried out under conditions suitable for forming a layer of oxide(s) on the surface which has undergone the chemical treatment, and optionally the mechanical treatment, in particular a layer containing one or more chromium oxides.
14. A method for the treatment of hydrocarbons under conditions capable of causing the formation of coke, **characterised in that** the hydrocarbons are brought into contact with a surface of a wall made of an Fe-Ni-Cr metal alloy, said surface of the metal wall being previously treated by a treatment process according to one of claims 1 to 13 so as to reduce the formation of a coke deposit.

- 15.** The method of treating hydrocarbons according to the preceding claim, wherein the hydrocarbons are brought into contact with the surface of the metal wall at a temperature of 800 to 900°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

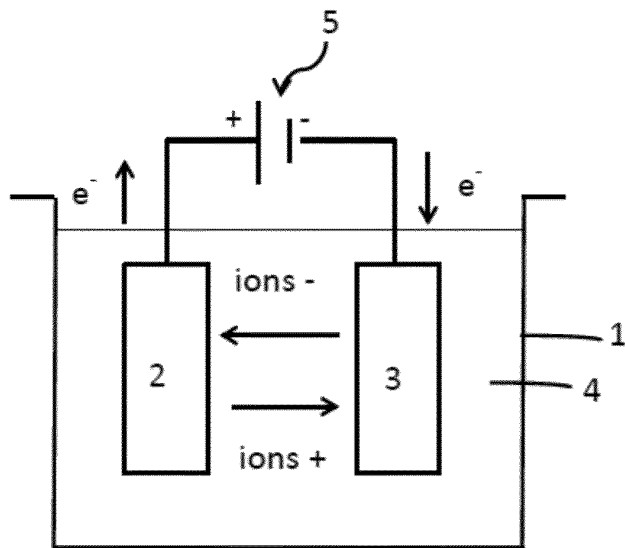


FIG. 1

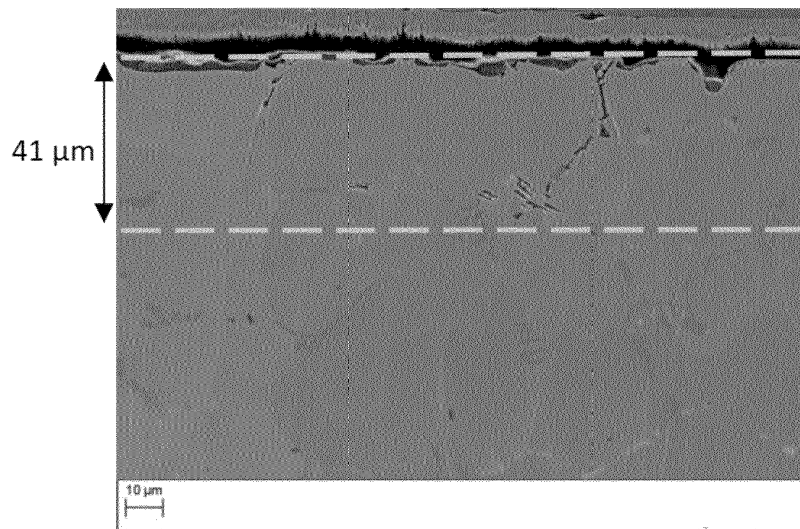


FIG. 2

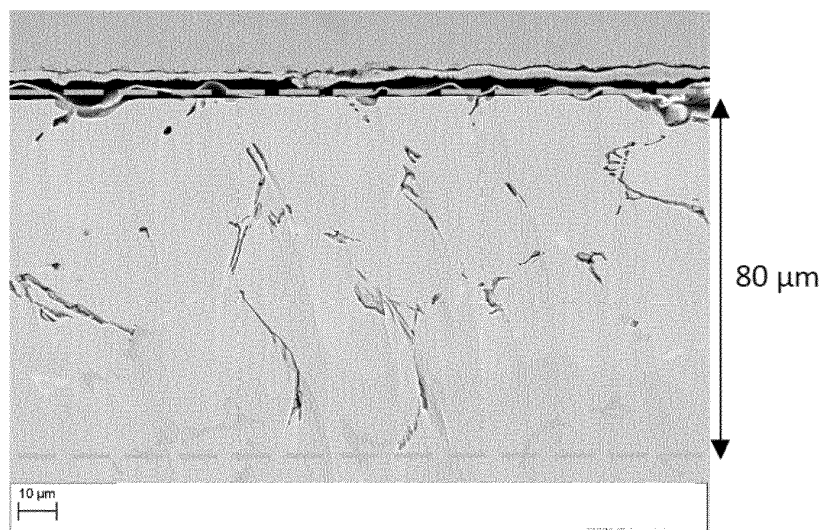


FIG. 3

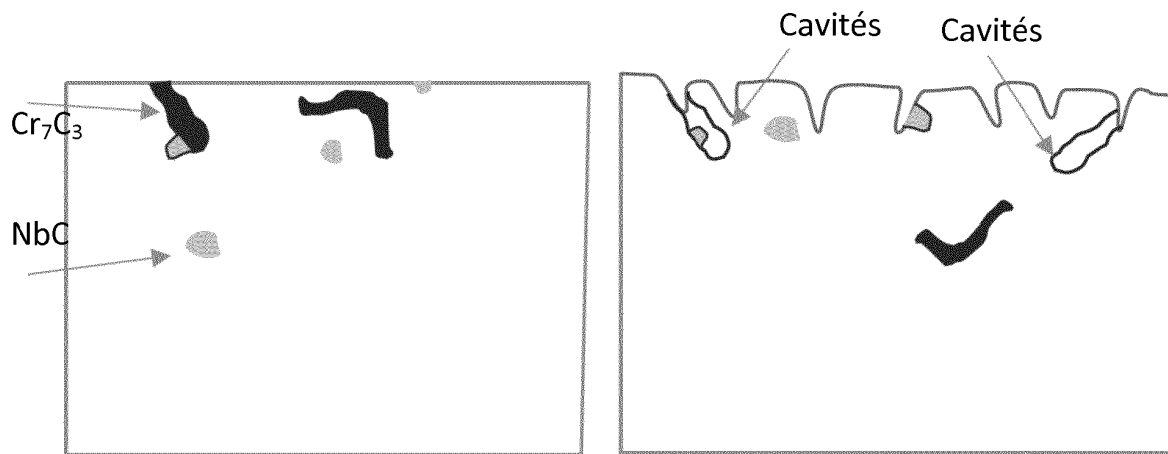


FIG. 4

FIG. 5

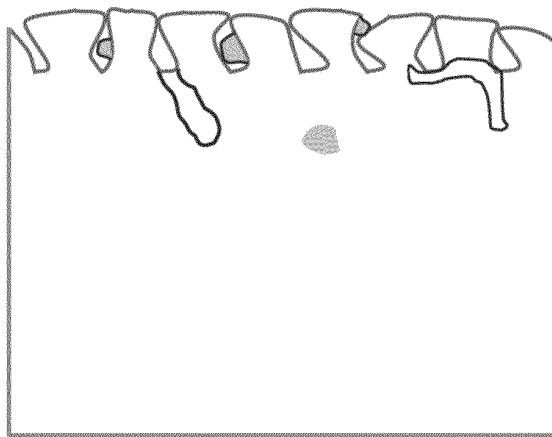


FIG. 6

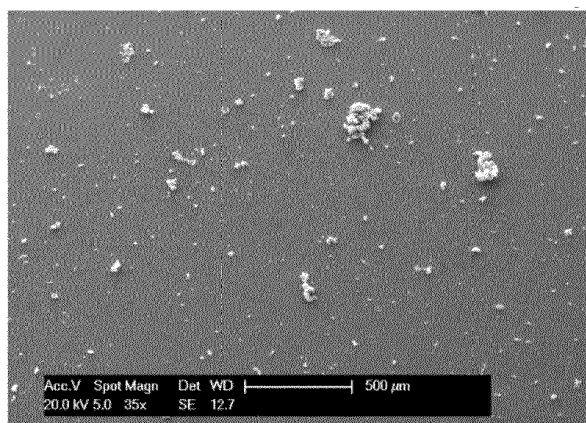


FIG. 7a

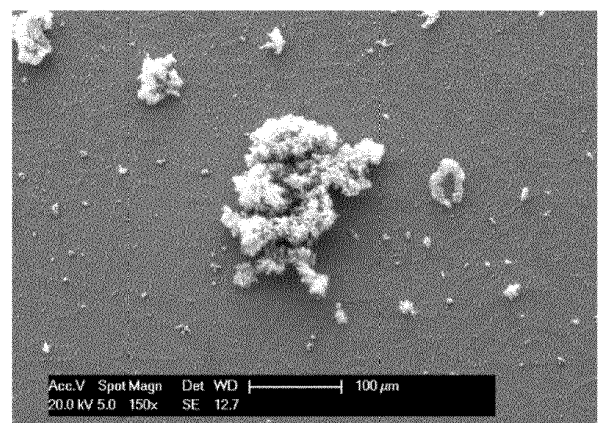


FIG. 7b

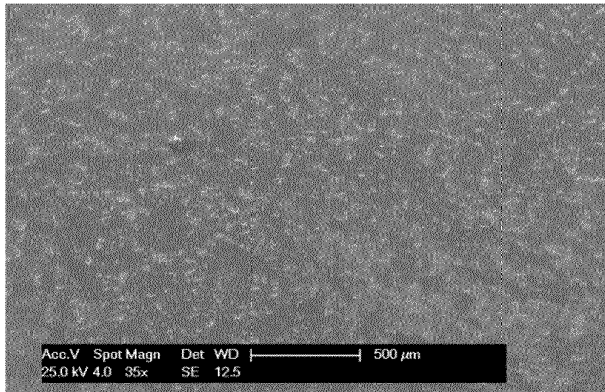


FIG. 8a

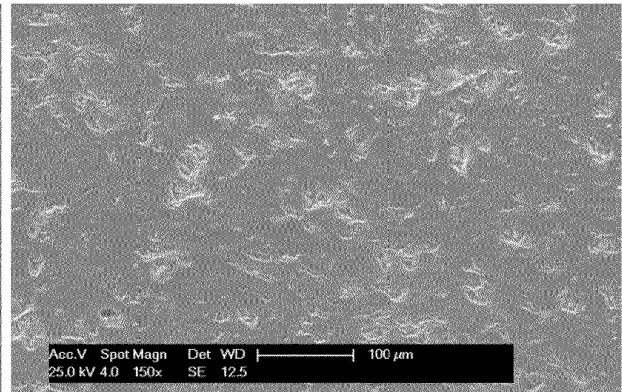


FIG. 8b

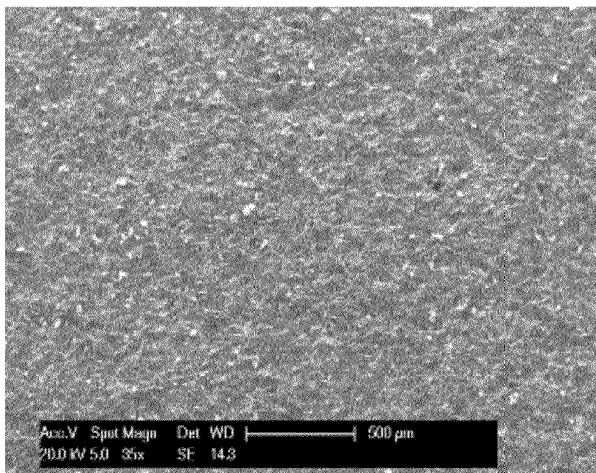


FIG. 9a

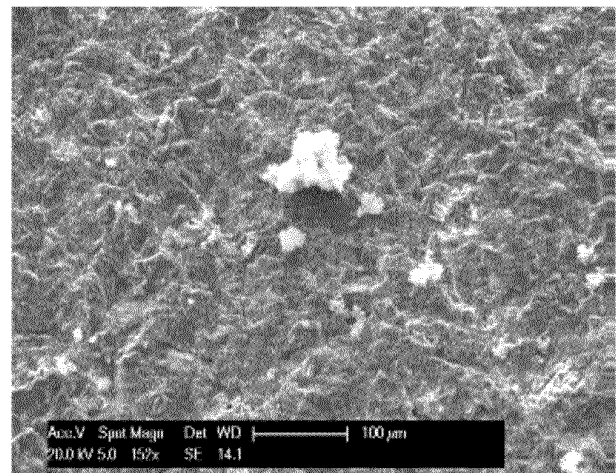


FIG. 9b

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4851093 A [0041]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **V.CIHAL ; A. DESESTRET ; M. FROMENT ; G.H. WAGNER.** *Anode dissolution characteristics of titanium, niobium and chromium carbides*, 1971 [0045]