

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C10G 9/16

C10G 9/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96198011.7

[43]公开日 1998 年 12 月 9 日

[11] 公开号 CN 1201480A

[22]申请日 96.10.31

[30]优先权

[32]95.10.31 [33]DE [31]19542219.8

[32]96.2.9 [33]US [31]60 / 011,401

[86]国际申请 PCT / EP96 / 04728 96.10.31

[87]国际公布 WO97 / 16507 英 97.5.9

[85]进入国家阶段日期 98.4.30

[71]申请人 K · T · I · 集团公司

地址 荷兰佐克特米尔

共同申请人 DSM公司 陶氏贝内鲁克斯公司

帕拉罗伊公司

[72]发明人 H · 沃尔德 G · 兹墨曼 C · 斯特巴特

F · R · 范布恩 R · J · N · 果曼斯

J · J · 琼斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 减少碳沉积物形成的方法

[57]摘要

本发明提供在部件表面上减少碳沉积物的催化诱导形成(催化结焦)的方法,所述部件由含有 Cr 和至少 Fe 和 Ni 二元素之一的耐热合金组成的耐热材料制成并被设计成热交换器、容器或导管,且该部件在处理装置中暴露在热的含碳处理气中;所述的处理装置是指用于生产化学物质的装置,特别是借助于热或催化裂化或蒸汽转化用于转化烃类或其它含碳物质的装置,或者是用于生产富 CO 还原气的装置,其中在所述部件表面区域中通过在含 Al 气氛中扩散退火完成 Al 富集;其中在温度 900 至 1200℃ 温度范围内进行扩散退火,且至少部分的处理时间是在含 Cr 气氛中直至 Cr 富集的渗透深度达到至少 20μm。

权 利 要 求 书

1、在部件表面上减少碳沉积物的催化诱导形成(催化结焦)的方法,所述部件由含有Cr和至少Fe和Ni二元素之一的合金组成的耐热材料制成并被设计成热交换器、容器或导管,且该部件在处理装置中曝露在热的含碳处理气中;所述的处理装置是指用于生产化学物质的装置,特别是借助于热或催化裂化或蒸汽转化用于转化烃类或其它含碳物质的装置,或者是用于生产富CO还原气的装置,其中在所述部件表面区域中通过在含Al气氛中扩散退火完成Al富集;其特征在于所述扩散退火在温度900至1200℃下进行,且至少部分的退火时间是在含Cr气氛中进行直至Cr富集的渗透深度达到至少20μm。

2、根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述扩散退火分两步进行,第一步使扩散退火保持在主要含Cr的气氛中直至达到所给出的Cr富集的最小渗透深度;第二步的扩散退火在主要含Al的气氛中进行。

3、根据上述任何一项权利要求所述的方法,其特征在于所述的Al富集持续至Al在基材的基质中的渗透深度达到至少20μm,优选至少50μm。

4、根据权利要求2所述的方法,其特征在于计算所述扩散退火的两个步骤的持续时间以使Cr的渗透深度达到至少30μm和Al的渗透深度达到至少100μm。

5、根据上述任何一项权利要求所述的方法,其特征在于所述Cr和Al的渗透深度最大为200μm。

6、根据权利要求2-5任何一项所述的方法,其特征在于所述扩散退火的第二步在较低温度下进行,优选在比所述第一步的温度低100-200℃的温度下进行。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述扩散退火在含Cr和Al两者的气氛中进行。

8、根据权利要求1 - 7任何一项所述的方法得到的金属部件，所述金属部件是指用在生产化学物质的装置中的并由含有Cr和至少Fe和Ni二元素之一的耐热基材制成的热交换器、容器或导管；其中将在所述化学物质生产期间暴露于热含C处理介质中的上述部件的表面进行处理。

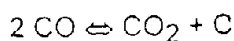
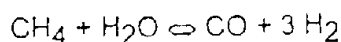
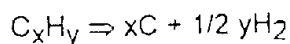
9、通过烃类的热或催化裂化或蒸汽转化，或者通过其它含C原料的转化方法生产化学物质的方法，其特征在于所述化学物质的生产在含有至少一个根据权利要求8所述的部件的工艺装置中进行。

说明书

减少碳沉积物形成的方法

本发明涉及减少碳沉积物在部件表面上催化诱导形成（催化结焦）的方法，所述部件由含有 Cr 和至少 Fe 和 Ni 二元素之一的合金组成的耐热材料制成并被设计成热交换器、容器或导管，且该部件在处理装置中曝露在热处理气中；所述的处理装置是指用于生产化学物质的装置，特别是借助于热或催化裂化用于例如烃类或者其它含碳物质的转化（例如用于将二氯乙烯转化为氯乙烯）的装置，或者用于生产富 CO 还原气的装置；其中在含 Al 气氛中通过扩散退火进行表面区域中的 Al 富集。

在具有含 C 组分的热处理气的加工装置中，在某些操作条件下（取决于原料、压力和温度）经常在曝露于处理气的表面上发生碳的沉积。在其它因素中，以下化学反应对此负有责任：



众所周知，通过某些金属，例如 Fe 和 Ni 的催化影响可明显促进结焦。这不仅导致在所涉及的表面上形成了上述的热绝缘层，该绝缘层明显降低了实用容量（特别是在热交换器管中），而且引起这些部件操作寿命的显著降低。由于碳以金属碳化物形式不可避免地扩散进入基材的基质，这些碳化物是不稳定的并因体积的相应改变而分解，结果破坏了表面区域物料的粘结性。在表面形成小孔（表面粗糙）。在这些小孔的区域，结焦倾向甚至进一步提高，于是，加速了对上文提到的部件的破坏。由“铝化乙烯炉管延长操作寿命（Aluminized ethylene furnace tubes extend operating life）（Oil & Gas Journal，8月31日，1987，TECHNOLOGY）得知，通过在上述部件的表面区域富集铝可以减轻上文所述的作用；因此，将这些部件在高温下在含 Al 气氛中进行热处理，从而使铝由外部扩散进入

基材（扩散退火 diffusion annealing）。

借助上述已知方法，可以在许多情况下明显降低催化结焦的倾向，并可相应延长部件的操作寿命。尽管如此，但是尚需既可以减少催化诱导的碳沉积物的形成，又尽可能有效和持久地减轻有关负效应的替代方案。

本发明的目的在于，首先，提供在用于生产化学物质（用于再加工的原料和终产物）的处理装置的部件中降低催化结焦倾向的替代方法；第二，提供了催化结焦倾向被降低了的部件；此外，还提供生产化学物质的备选方法，该方法中部件的催化结焦倾向被降低了。

上述目的是通过在部件表面上减少碳沉积物催化诱导形成（催化结焦）的方法来完成的；所述部件由含有 Cr 和至少 Fe 和 Ni 二元素之一的耐热合金组成的耐热材料制成并被设计成热交换器、容器或导管，且该部件在装置的操作期间暴露在热的含碳处理气中；所述的装置是指用于生产化学物质的装置，特别是借助于热或催化裂化用于转化如烃类或其它含碳物质等的装置，或者是用于生产富 CO 还原气的装置；其中在所述部件表面区域通过在含 Al 气氛中扩散退火完成 Al 富集；上述方法借助于在温度 900 至 1200 °C 下进行扩散退火，且至少部分的退火时间是在含 Cr 气氛中进行，该时间长至足以使 Cr 富集的渗透深度达到至少 20 μ m。

通过上述方法可得到本发明的金属部件，特别是用于在生产化学物质的装置中的并由含有 Cr 和至少 Fe 和 Ni 二元素之一的耐热基材制成的热交换器、容器或导管；其中在其表面区域的 Al 富集（该表面在化学物质生产期间暴露于热含 C 处理介质中）是通过在含 Al 气氛中扩散退火完成的。上述金属部件的特征在于在温度 900 至 1200 °C 下进行扩散退火，且至少部分的退火时间是在含 Cr 气氛中进行，该时间长至足以使 Cr 富集的渗透深度达到至少 20 μ m。

在抑制物质存在下的用于上述表面区域富集的扩散退火（本身是已知的）优选以两个步骤进行。该扩散退火在大约 900 至 1200 °C 的温度范围内进行。在本发明实行两个步骤的情况下，在第一步中，退火在含 Cr 气氛中进行，从而使 Cr 由外部扩散进入基材，以使 Cr 富集的渗透深度达到至少 20 μ m 来计算该扩散退火的时间。而后在第二步中，再在含 Al 气氛中扩散退火。优选至少持续到使 Al 富集达到渗透深度为 20 μ m，特别是 50 μ m。已证

实渗透深度至少对于Cr为30 μ m和Al为100 - 150 μ m是特别有益的。在渗透深度高达200 μ m时，效果特别好。尽管更高的值在技术上是可行的，但由于不能提供改进的效果而并非有益，特别是基于成本的原因。以上述次序的二步法进行上述两个扩散退火步骤是合理的，这样就扩散的Cr和Al原子在表面区域的分布而言，没有不希望有的不均匀性。如果颠倒扩散步骤的次序，因为Cr原子在基材介质中的扩散速度明显低于Al原子，从而会严重干扰本发明目的。在Al气氛中的扩散退火以低于扩散退火的第一步的温度（优选低于100 - 200 $^{\circ}$ C）进行同样也是合理的。

此外，在同时含有Cr和Al的气氛中进行扩散退火也是有益的。此时，通过适当设定气体分压可以在一定限度内改变Cr和Al的扩散速率。

通过热或催化裂化或蒸汽转化烃类或通过转化其它含碳原料用于生产化学物质的本发明方法的特征在于所述的方法在这样处理装置中进行，该装置含有至少一热交换器（如裂解管）、容器或导管部件，该部件曝露于热的含碳处理气的表面以上述方式通过扩散退火处理，同时，所述的扩散退火借助Cr和Al扩散进入基材而在其表面区域形成Cr和Al的富集。所述方法特别是用于烃类或者其它含碳物质的热或催化裂化方法（例如用于将二氯化乙烯转化为氯乙烯的方法或将石脑油转化为轻质烃的方法），生产富CO还原气的方法，或用于烃类蒸汽转化的方法。

根据本发明在处理装置的热交换器、容器或导管的表层通过扩散退火完成的Cr和Al的富集，较之将表面单独用Cr或单独用Al进行相应处理，就防治催化结焦而言效果更好。扩散退火，例如在单独的Cr气氛中，处理后确实短期在表面上产生好的抑制作用；但是，数次操作循环后，该作用急剧下降，并且此时甚至比未处理的表面的结果更差。本发明的明显优点在于即使当根据本发明处理的部件曝露在高温中时，该保护作用的也具有长效性。在单独用Cr扩散退火的部件中，在1100 $^{\circ}$ C下除焦经过仅100小时总的除焦时间后，抑制作用急剧下降；但是，本发明的情况并非如此。在通常的操作条件下，证实根据本发明富集了Al和Cr的表层具有非凡的长效性。

下面参考实施例进一步详细描述本发明。

实施例 1

在退火炉中，将具有以下组成（重量%）

Ni	34%
Cr	26%
Fe	38%
Si	2%

的合金样片（测得 $30 \times 7.5 \times 2\text{mm}$ ）进行二步扩散退火。在持续大约 6 小时的第一步中，样片暴露在大约 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的含 Cr 气氛中，其中所述含 Cr 气氛是通过将 Cr 化合物引入炉内在给定的退火温度下分解并释放出 Cr 元素制得的。在紧接第一步后在较低温度（即 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）下进行的第二步中，将样片暴露在以类似方法制得的含 Al 气氛中 6 小时。通过材料测试测得富集的 Cr 含量多至 55 %（约 $35\mu\text{m}$ 深度），以及富集的 Al 含量约为 30 %（至约 $150\mu\text{m}$ 深度），从而 Cr 富集扩散层中的 Ni 含量降至低于 3 %。

为了检验本发明处理方法的有效性，将处理过的样片与作为对照物的同样合金的未处理的样片一起在标准条件下进行结焦 试验。为了此目的，将处理过的和未处理的样片首先进行表面活化处理以使其在后续试验中获得“消时效应”（time-lapse effect），即缩短试验时间以清楚测定结焦。在活化处理中，在 N_2 气氛中，将二样片在 $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 5 小时；而后，在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 H_2 气中，继续热处理 1 小时（ H_2 供应 6Nl/h ）。为结束活化处理，在 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的正庚烷中，在上述二样片的每个上进行 10 次每次 15 分钟的结焦 / 除焦循环。

为了定量测定根据本发明处理过的活化样片的结焦 倾向，于 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以变化的持续时间将样片暴露在由异丁烷和 N_2 （重量比为 2：1）组成的处理气中，与同样材料、经过同样活化但未根据本发明处理的样片相比，根据本发明处理过的样片显示出在暴露于处理气的表面上催化诱导的碳沉积的明显减少。借助热标准测量碳沉积以测得结焦速率。结果在表 1 中给出。

表 1

时间 (分钟)	结焦速率 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)	
	未处理样片	处理样片
5	95	2.1
30	41	1.5
60	34	1.1

实施例 2

众所周知, 当预先通过用空气或水蒸汽 - 空气混合物氧化除去结焦层时, 结焦的倾向上升。为了测得该作用在根据本发明处理过的样片上发生的程度, 在分别曝露 60 分钟的数次上述操作循环后, 测量处理过的和未处理的样片的结焦速率。异丁烷/ N_2 处理气 (重量比为 2: 1) 的温度再次为 850°C 。每次结焦循环后, 在 850°C 的空气中进行 15 分钟除焦。用作处理过的和未处理的样片的材料具有与实施例 1 中相同的组成。在试验前, 进行与实施例 1 中相同的活化处理, 因此存在标准的条件。其结果示于表 2。与在较后循环中显示出结焦倾向增长 (见例如 Oil & Gas Journal, 8 月 15 日, 1988, 第 70 页) 的未处理样片相比, 处理过的样片的结焦速率大致保持为常数, 并且速率很低。

表 2

循环数	结焦速率 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$)	
	未处理样片	处理样片
1	8.8	1.8
2	16.9	1.4
3	20.8	1.4
4	25.0	1.4
5	26.9	1.9
6	32.7	1.6
7	36.5	1.6
8	37.7	1.6
9	41.5	1.6
10	44.6	1.6

实施例 3

将根据本发明如实施例 1 所述的处理的、材料相同和尺寸为 $20 \times 15 \times 5\text{mm}$ 的样片在管式炉中试验，并以相同材料的未处理样片作对比。为了活化其表面，在 820°C 下，将根据本发明处理过的样片和未处理样片曝露于由 22.5 体积%乙烷、27.5 体积%乙烯和 50 体积% H_2 组成的气体中 90 分钟；然后，在 800°C 下，在空气中除焦 30 分钟。此后，在上述的乙烷/乙烯/ H_2 气体中，再次在 820°C 下，测量 3 小时曝露期间的结焦速率。测得未处理样片的结焦速率为 $16.0\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{min}$ ，而根据本发明处理过的样片具有仅为 $0.6\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{min}$ 的低得多的结焦速率。

对比试验

在与实施例相似的条件下，将与实施例 1 组成相同、尺寸为 $20 \times 15 \times 5\text{mm}$ 的样片曝露进行扩散退火；但是，是在单独含 Al 的气氛中。此外，提供具有相同组成和形状的未处理对比样片。为了活化表面，将二样片于 820°C 下曝露于与实施例 3 中的乙烷/乙烯/ H_2 组成相同的气体中 90 分钟，接着，在 800°C 的空气中除焦 60 分钟。此后，再次在 820°C ，通过在上述乙烷/乙烯/ H_2 气中曝露 2 小时测量以此方式制得的样片在结焦处理期间的结焦速率。该测量是通过对比结焦处理前后的样片重量来完成的。结果，Al - 扩散退火样片的结焦速率仅是未处理样片结焦速率的 23 %。但是，在本发明实施例 3 中，事实上处理过的样片的结焦速率低于未处理样片结焦速率的 4 %。这清楚地显示出本发明令人惊讶的高效。