



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2264977 C 2009/12/08

(11)(21) **2 264 977**

(12) **BREVET CANADIEN**  
**CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1999/03/29  
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1999/09/30  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/12/08  
(30) Priorité/Priority: 1998/03/31 (FR98 04 088)

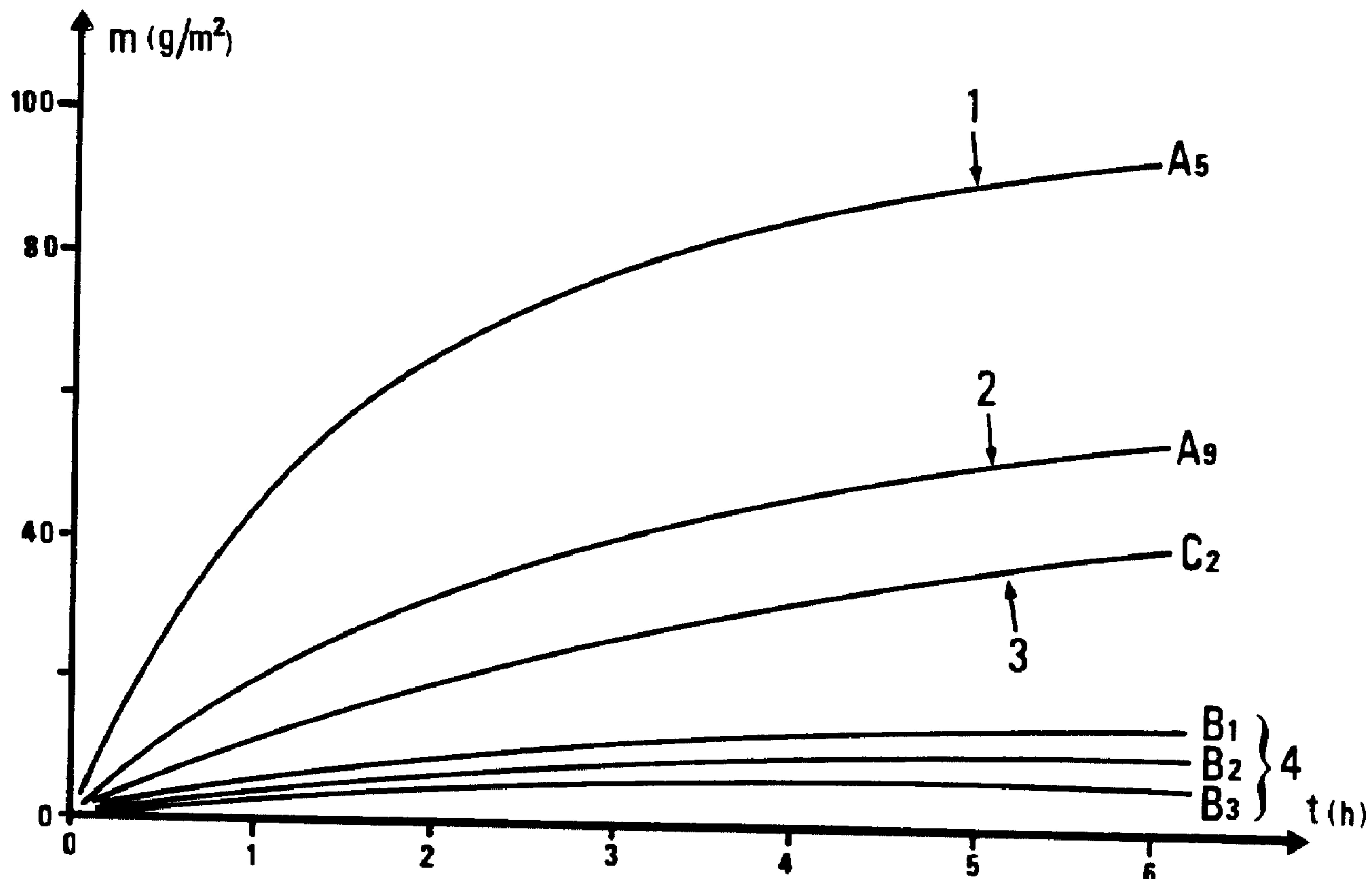
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22C 38/34* (2006.01),  
*B01J 19/02* (2006.01), *C07C 5/333* (2006.01),  
*C10G 35/04* (2006.01), *C22C 38/12* (2006.01),  
*C22C 38/22* (2006.01), *C23C 30/00* (2006.01),  
*C23C 4/08* (2006.01), *F27D 1/00* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
LECOUR, PHILIPPE, FR;  
LONGAYGUE, XAVIER, FR;  
ROPITAL, FRANCOIS, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : UTILISATION D'ACIERS FAIBLEMENT ALLIES DANS DES APPLICATIONS IMPLIQUANT DES PROPRIETES ANTI-COKAGE  
(54) Title: USE OF LOW ALLOY STEEL IN APPLICATIONS WHERE ANTI-COKING PROPERTIES ARE REQUIRED



(57) Abrégé/Abstract:

Pour fabriquer des éléments de fours, de réacteurs ou de conduites sur les parois desquels peut apparaître du coke, on utilise des aciers de composition adaptée à la résistance au cokage, qui comprennent, en poids, au plus 0,25 % de C, de 1,5 à 5 % de Si, de

**(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

4 à 10 % de Cr, de 0,5 à 2 % de Mo, de 0,3 à 1 % de Mn, au plus 0,030 % de S et au plus 0,03 % de P, le complément à 100% étant essentiellement du fer. Les compositions nouvelles d'acières utilisables dans ces applications sont celles qui comprennent, en poids, au plus 0,25 % de C, de plus de 2,5 à 5 % de Si, de 4 à 10 % de Cr, de 0,5 à 2 % de Mo, de 0,3 à 1 % de Mn, au plus 0,03 % de S et au plus 0,03 % de P, le complément à 100% étant essentiellement du fer.

**UTILISATION D'ACIERS FAIBLEMENT ALLIÉS DANS DES APPLICATIONS  
IMPLIQUANT DES PROPRIÉTÉS ANTI-COKAGE**

---

**PRÉCIS DE DIVULGATION**

Pour fabriquer des éléments de fours, de réacteurs ou de conduites sur les parois desquels peut apparaître du coke, on utilise des aciers de composition adaptée à la résistance au cokage, qui comprennent, en poids, au plus 0,25 % de C, de 1,5 à 5 % de Si, de 4 à 10 % de Cr, de 0,5 à 2 % de Mo, de 0,3 à 1 % de Mn, au plus 0,030 % de S et au plus 0,03 % de P, le complément à 100% étant essentiellement du fer. Les compositions nouvelles d'acières utilisables dans ces applications sont celles qui comprennent, en poids, au plus 0,25 % de C, de plus de 2,5 à 5 % de Si, de 4 à 10 % de Cr, de 0,5 à 2 % de Mo, de 0,3 à 1 % de Mn, au plus 0,03 % de S et au plus 0,03 % de P, le complément à 100% étant essentiellement du fer.

## UTILISATION D'ACIERS FAIBLEMENT ALLIÉS DANS DES APPLICATIONS IMPLIQUANT DES PROPRIÉTÉS ANTI-COKAGE

La présente invention concerne l'utilisation d'acières faiblement alliés dans des applications impliquant des propriétés anti-cokage. Ces aciers sont destinés notamment à la fabrication d'éléments d'appareillages tels que des réacteurs, des fours ou des conduites ou au recouvrement de tels appareillages utilisés notamment dans des procédés de raffinage ou de pétrochimie, ces aciers ayant une résistance au cokage améliorée.

10 L'invention concerne également des compositions nouvelles de tels aciers présentant une résistance au cokage améliorée.

Le dépôt carboné qui se développe dans les fours lors de la conversion des hydrocarbures est généralement appelé coke. Ce dépôt de coke est néfaste dans les unités industrielles. En effet, la formation du coke sur les parois des tubes et des réacteurs entraîne notamment une diminution des échanges thermiques, des bouchages importants et donc une augmentation des pertes de charge. Pour conserver une température de réaction constante, il peut être nécessaire d'augmenter la température des parois, ce qui risque d'entraîner un endommagement de l'alliage constitutif de ces parois. On observe aussi une diminution de la 15 sélectivité des installations et par conséquent du rendement.

20 On connaît la demande JP-A-03/10 4843 qui décrit un acier réfractaire anti-cokage pour tube de four de craquage à l'éthylène. Mais cet acier comporte plus de 15 % de chrome et de nickel et au moins 0,4 % de manganèse. Cet acier est développé pour limiter la formation du coke entre 750 et 900 °C pour le craquage de l'éthylène. On connaît également le brevet US-A-5 693 155 concernant des procédés pétrochimiques utilisant des aciers inoxydables peu cokants. Ces aciers contiennent au moins 10 % de nickel et au moins 25 10 % de chrome. Du fait de ces teneurs en chrome et en nickel, ces aciers sont plus coûteux que ceux de la présente invention.

30

Selon l'invention, pour obtenir une bonne résistance au cokage dans la fabrication d'éléments de fours, de réacteurs ou de conduites, on utilise un acier de composition déterminée comprenant :

- 35 - au plus 0,25 % de C,
- de 1,5 à 5 % de Si,
- de 4 à 10 % de Cr,

- de 0,5 à 2 % de Mo,
- de 0,3 à 1 % de Mn,
- au plus 0,03 % de S et
- au plus 0,03 % de P.

5

Plus particulièrement dans l'invention, on utilisera un acier qui comprend :

- environ 0,1 % de C,
- de 1,5 à 3 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn et
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

10

On pourra encore utiliser un acier qui comprend plus particulièrement :

- environ 0,1 % de C,
- de plus de 3 à 5 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn et
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

15

Les aciers utilisés dans l'invention peuvent comprendre en outre :

20

- au plus 0,1 % de Nb,
- au plus 0,40 % de V,
- au plus 0,10 % de N,
- au plus 0,05 % d'Al et
- au plus 0,4 % de Ni.

25

On peut selon l'invention fabriquer de toute pièce des éléments destinés à la fabrication de fours de réacteurs ou de conduites. Ces aciers peuvent être élaborés par les méthodes classiques de fonderie et de moulage, puis mis en forme par les techniques usuelles pour fabriquer par exemple des tôles, des grilles, des tubes, des profilés, des viroles ou des plaques. Ces produits semi-finis peuvent être utilisés pour construire les parties

30

35

principales des fours, des réacteurs ou des conduites, ou seulement des parties accessoires ou auxiliaires de ceux-ci.

Selon la présente invention on peut aussi utiliser ces aciers sous forme de poudres 5 pour effectuer des revêtements des parois internes de fours, de réacteurs ou de conduites.

On procède alors au recouvrement des parois internes d'un four, d'un réacteur ou d'une conduite par au moins une technique choisie parmi la co-centrifugation, la technique du « plasma », la technique PVD (« Physical Vapor Deposition »), la technique CVD (« Chemical Vapor Deposition »), la technique électrolytique, la technique « overlay » et le 10 placage.

Les appareillages ou les éléments fabriqués en utilisant les aciers de composition définie plus haut peuvent être destinées à des procédés de raffinage ou de pétrochimie se déroulant à des températures de 350 à 1100 °C, par exemple, le craquage catalytique ou 15 thermique et la déshydrogénéation.

Par exemple, pendant la réaction de reformage catalytique, qui permet d'obtenir du reformat à des températures de 450 à 650 °C, une réaction secondaire provoque la formation de coke. Cette formation de coke est catalytiquement activée par la présence de 20 nickel, de fer et/ou de leurs oxydes.

Une autre application peut être le procédé de déshydrogénéation de l'isobutane qui permet d'obtenir de l'isobutène à des températures de 550 à 700 °C.

25 L'invention porte également sur les aciers nouveaux que l'on peut utiliser dans les applications décrites ci-dessus.

Ces aciers sont définis d'une manière générale par le fait qu'ils comprennent :

- au plus 0,25 % de C,
- de plus de 2,5 à 5 % de Si,
- de 4% à 10 % de Cr,
- de 0,5 à 2 % de Mo,
- de 0,3 à 1 % de Mn,
- au plus 0,03 % de S,
- au plus 0,03 % de P,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

Ces aciers peuvent comprendre en outre :

- au plus 0,1 % de Nb,
- au plus 0,40 % de V,
- au plus 0,10 % de N,
- 5 - au plus 0,05 % d'Al et
- au plus 0,4 % de Ni.

Dans une première variante de l'invention, l'acier peut avoir la composition suivante :

- environ 0,1 % de C,
- 10 - de plus de 2,5 à 3 % de Si,
- environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn,
- au plus 0,40 % de V,
- 15 - le complément à 100% étant essentiellement du fer.

Dans une autre variante de l'invention, l'acier peut avoir la composition suivante :

- environ 0,1 % de C,
- de plus de 3 à 5 % de Si,
- 20 - environ 9 % de Cr,
- environ 1 % de Mo,
- environ 0,5 % de Mn,
- au plus 0,40 % de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples et des essais, nullement limitatifs, qui suivent, illustrés par les figures ci-annexées, parmi lesquelles :

- la figure 1 montre les courbes de cokage de différents aciers au cours d'une réaction de reformage catalytique ; et
- la figure 2 montre des courbes de cokage pour différents aciers pour une réaction de déshydrogénération de l'isobutane.

### Compositions des aciers

35 La composition des aciers testés dans les exemples suivants est donnée dans le tableau 1 ci-après. Ces aciers ont une structure bainitique ou martensitique revenue.

TABLEAU 1

ACIERS	C	Si	Mn	Mo	Cr	S	P	V
A9*	0,10	0,5	0,6	1,0	9,2	0,015	<0,04	<0,04
A5*	0,11	0,5	0,6	1,1	5,1	0,045	<0,04	<0,04
B1	0,10	1,6	0,6	1,1	9,1	0,015	<0,04	<0,04
B11	0,12	2,7	0,5	1,1	9,3	0,010	<0,04	<0,04
B2	0,10	3,5	0,6	1,0	9,2	0,015	<0,04	<0,04
B21	0,12	4,4	0,5	1,1	9,4	0,010	<0,04	<0,04
B3	0,11	5	0,6	1,1	9,0	0,015	<0,04	<0,04
C1	0,11	1,5	0,6	1,1	5,0	0,015	<0,04	<0,04

\* A9 et A5 sont des aciers standards utilisés couramment pour la fabrication de fours, de réacteurs ou d'élément de réacteurs.

5

Pour les tests réalisés comme décrit dans les exemples 1 et 2, les échantillons d'acier sont préparés comme indiqué ci-après :

- Les échantillons sont découpés par électro-érosion, puis polis au papier SiC # 180, pour assurer un état de surface standard et enlever la croûte d'oxyde qui a pu se former lors du découpage.
- On effectue un dégraissage dans un bain de  $CCl_4$ , puis dans un bain d'acétone et enfin dans un bain d'éthanol.

### Exemple 1

15

Les différents alliages du tableau 1 ont été testés dans un réacteur de reformage catalytique de naphta à 600 °C, réalisée avec un rapport molaire hydrogène/ hydrocarbures de 6/1. La réaction de reformage catalytique permet d'obtenir le reformat. Une réaction secondaire est la formation de coke. Aux températures utilisées pour ce procédé, le dépôt de coke est principalement constitué de coke d'origine catalytique.

Le protocole opératoire utilisé pour la réalisation des essais est le suivant :

- Les échantillons préparés comme décrit plus haut sont suspendus au bras d'une thermobalance.
- Le réacteur tubulaire est ensuite fermé. La montée en température est réalisée sous argon.

25

- Le mélange réactionnel constitué de naphta, d'hydrogène et d'argon est injecté dans le réacteur.
- La microbalance permet de mesurer en continu le gain de masse sur l'échantillon.

5 La figure 1 montre un graphique ayant en abscisses le temps en heures et en ordonnées la masse de coke qui se forme sur l'échantillon en cours de réaction, masse donnée en grammes par mètre carré (g/m<sup>2</sup>). Les courbes 1 et 2 sont relatives aux aciers A5 et A9, la courbe 3 à l'acier C1, l'ensemble des courbes 4 aux aciers B1, B11, B2, B21 et B3. La courbe correspondant à l'acier B11 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les 10 courbes correspondant aux aciers B1 et B2. De même, la courbe correspondant à l'acier B21 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B2 et B3.

15 Il est clair que, pour les échantillons d'aciers selon l'invention (représentés par la courbe 3 et l'ensemble des courbes 4), particulièrement pour les aciers B1, B11, B2, B21 et B3, le taux de cokage est réduit par rapport à celui observé pour les échantillons d'aciers standards A5 et A9 (courbes 1 et 2).

### Exemple 2

20

Un second test a été effectué dans une réaction de déshydrogénération de l'isobutane en isobutène, à une température d'environ 650 °C et avec un rapport molaire hydrogène/ hydrocarbures de 3/1. Le protocole de préparation des échantillons d'acier est celui décrit plus haut et le protocole de test est le même que celui de l'exemple 1.

25

La figure 2 montre que le cokage des échantillons d'aciers standards A5 et A9, représenté respectivement par les courbes 5 et 6, est nettement supérieur au cokage des échantillons d'aciers B1, B2 et B3, représenté par l'ensemble des courbes 8, et à celui de l'acier C1, représenté par la courbe 7. La courbe correspondant à l'acier B11 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B1 et B2. De même, la courbe correspondant à l'acier B21 n'a pas été représentée ; elle serait placée entre les courbes correspondant aux aciers B2 et B3.

35 Pour ce second test, tous les aciers de la présente invention, qui contiennent du silicium, ont un taux de cokage inférieur à celui des aciers standards qui ne contiennent pas de proportions significatives de cet élément.

Enfin, il faut noter les bonnes caractéristiques mécaniques en température des aciers B1, B2 et B3, ainsi que celles des aciers B11 et B21, selon l'invention. Les valeurs mesurées sont quasiment les mêmes pour chacun des cinq aciers. Elles sont données dans le tableau 2 ci-dessous, dans lequel la colonne 1 correspond à la température de l'échantillon, 5 la colonne 2 à la contrainte à la limite élastique, la colonne 3 à la contrainte à la rupture, la colonne 4 à l'allongement à la rupture et la colonne 5 correspond à la contrainte pour laquelle la rupture intervient lors du test de fluage après 100 000 heures.

TABLEAU 2

10

-1- T (°C)	-2- Re (MPa)	-3- Rm (MPa)	-4- A (%)	-5- t <sub>rup</sub> 100 000 (MPa)
500	180	410	40	350
650	160	390	40	160

**REVENDICATIONS**

1. Utilisation d'un acier comprenant:

- au plus 0,25% de C,
- de 1,5 à 5% de Si,
- de 4 à 10% de Cr,
- de 0,5 à 2% de Mo,
- de 0,3 à 1% de Mn,
- au plus 0,03% de S, et
- 10 - au plus 0,03% de P, avec éventuellement en outre
- au plus 0,1% de Nb,
- au plus 0,40% de V,
- au plus 0,10% de N,
- au plus 0,05% d'Al, et
- au plus 0,4% de Ni,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer,

dans la fabrication d'éléments de fours, de réacteurs ou de conduites, en totalité ou en partie, destinés à des procédés de raffinage ou de pétrochimie se déroulant à des températures de 350 à 1100°C, en vue d'obtenir une bonne résistance au

20 cokage lors de cette fabrication.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle on fabrique de toute pièce les éléments entrant dans la confection des fours, réacteurs ou conduites.

3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle on procède au recouvrement des parois internes des fours, réacteurs ou conduites par au moins une technique choisie parmi la co-centrifugation, la technique du «plasma», la

technique PVD («Physical Vapor Deposition»), la technique CVD («Chemical Vapor Deposition»), la technique électrolytique, la technique «overlay» et le placage.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'acier comprend:

- environ 0,1% de C,
- de 1,5 à 3% de Si,
- environ 9% de Cr,
- environ 1% de Mo,
- environ 0,5% de Mn, et
- 10 - au plus 0,40% de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'acier comprend:

- environ 0,1% de C,
- de plus de 3 à 5% de Si,
- environ 9% de Cr,
- environ 1% de Mo,
- environ 0,5% de Mn, et
- au plus 0,40% de V,
- 20 - le complément à 100% étant essentiellement du fer.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que lesdits procédés comportent une réaction de reformage catalytique de naphta à des températures de 450 à 650°C.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que lesdits procédés comportent une réaction de déshydrogénéation de l'isobutane à des températures de 550 à 700°C.

8. Acier utilisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend:

- au plus 0,25% de C,
- de plus de 2,5 à 5% de Si,
- de 4 à 9% de Cr,
- de 0,5 à 2% de Mo,
- de 0,3 à 1% de Mn,
- au plus 0,030% de S, et
- au plus 0,03% de P, avec éventuellement en outre
- au plus 0,1% de Nb,
- au plus 0,40% de V,
- au plus 0,10% de N,
- au plus 0,05% d'Al, et
- au plus 0,4% de Ni,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

9. Acier selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend:

- environ 0,1% de C,
- de plus de 2,5 à 3% de Si,
- environ 9% de Cr,
- environ 1% de Mo,
- environ 0,5% de Mn, et
- au plus 0,40% de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

10. Acier selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre:

- au plus 0,1% de Nb,
- au plus 0,40% de V,
- au plus 0,10% de N,
- au plus 0,05% d'Al, et
- au plus 0,4% de Ni.

11. Acier selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend:

- environ 0,1% de C,
- de plus de 3 à 5% de Si,
- environ 9% de Cr,
- environ 1% de Mo,
- environ 0,5% de Mn, et
- au plus 0,40% de V,
- le complément à 100% étant essentiellement du fer.

10

FIG.1

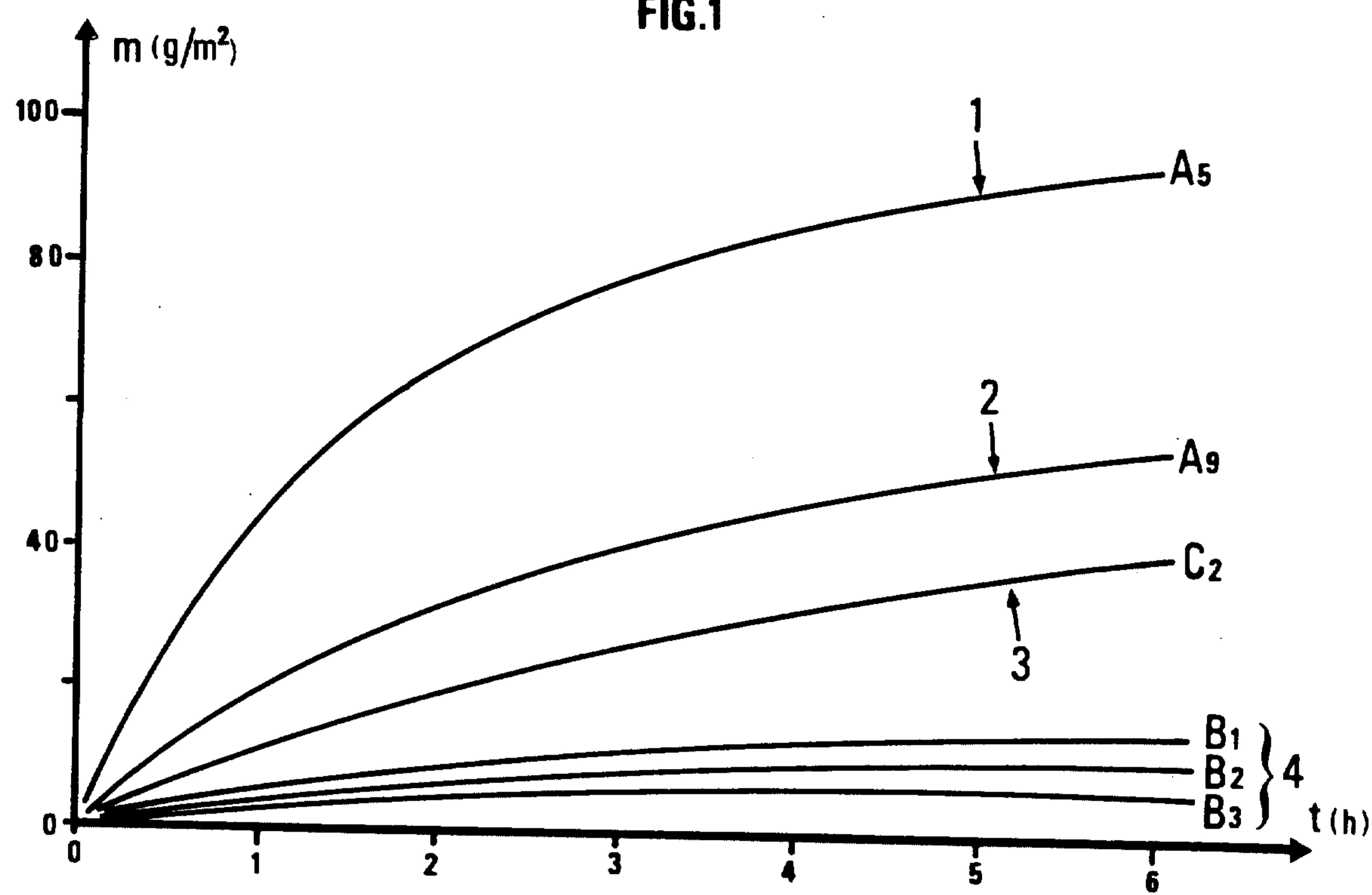


FIG.2

