

P - 36.538

"Ni-Al-Mo Hydrocracker
Steel"

346215

Memoria descriptiva

5 DIC 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad / ~~de~~ nacionalidad británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO DE HACER UN RECIPIENTE DE HIDRO-
GRAQUEO" (Clase Internacional B01h C22c).

29-11-67



Este invento se refiere a los recipientes a presión expuestos durante su empleo al ataque por el hidrógeno, y a los aceros para su fabricación. En especial, se refiere a los recipientes hidrocraqueadores, esto es, a los recipientes en los cuales el material petrolífero es tratado con gas hidrógeno, bajo presión y a elevada temperatura, en un proceso que combina la hidrogenación con el "craqueo" catalítico. En este proceso, conocido generalmente como hidrocraqueo, el gas hidrógeno puede estar, por ejemplo, a una presión de 0,7 a 1,4 kg/mm² y a una temperatura de 315 a 455°C. El producto final de este importante proceso es la gasolina u otro destilado de alta calidad.

Los recipientes de hidrocraqueo se caracterizan por su volumen y masa. No es extraordinario para un recipiente instalado de hidrocraqueo el tener unos 30 metros de longitud, 3 metros de diámetro interior y 18 cm. de espesor, con un peso de 450.000 kg. Semejantes dimensiones, especialmente el espesor de la pared, no sólo originan dificultades de fabricación, sino que también hacen engorrosos el transporte y la erección. Los recipientes de hidrocraqueo se construyen habitualmente de un acero normalizado de poca resistencia, libre de tensiones internas, al 2 y 1/4% de cromo y 1% de molibdeno (designación ASTM: A387D).

Es la poca resistencia mecánica de este acero, de 42 a 56 kg/mm² como resistencia máxima a la tensión o tracción, la que es principalmente responsable de la necesidad de hacer las paredes de los recipientes excesivamente gruesas para que puedan resistir las elevadas presiones



5 padecidas durante el funcionamiento. De acuerdo con ello, existe una necesidad de un acero que tenga mayor resistencia mecánica, de modo que el espesor de pared y el peso global de los recipientes de hidrocraqueo puedan ser reducidos.

10 La elevada resistencia no es, sin embargo, la única exigencia: un acero adecuado debe también conservar una elevada resistencia mecánica a las altas temperaturas que se emplean para el proceso de hidrocraqueo, y debe ostentar estabilidad a elevada temperatura, es decir, no debe producirse ningún cambio desfavorable en las propiedades mecánicas del acero durante largos períodos. El acero debe ser tenaz y dúctil, tanto a la temperatura ambiente como a la de trabajo, y resistente a la fragilidad debida al revenido.

15 Además, para ser utilizable en recipientes de hidrocraqueo, un acero, sea cualquiera su constitución estructural, ha de ser resistente al ataque del hidrógeno caliente. Las paredes interiores de los recipientes de hidrocraqueo van, en su mayor parte, revestidas con acero inoxidable austenítico. Sin embargo, los aceros que no son resistentes al ataque del hidrógeno caliente forman ampollas o grietas a pesar de este revestimiento. Además, a causa del gran espesor de las paredes de los recipientes de hidrocraqueo que corrientemente se utilizan, el revestimiento con acero inoxidable debe efectuarse por un procedimiento de recargue por soldadura, lo que es a la vez costoso e inconveniente, ya que ha de realizarse después de la fabricación del recipiente. Sin embargo, si los recipientes se fabricasen de un adecuado acero de alta re-



sistencia, podrían tener paredes más delgadas y entonces podrían emplearse técnicas normalizadas de revestimiento o chapeado por laminación, con las correspondientes ventajas.

5 Para superar estos problemas se ha propues-
to el empleo de un acero al 2 y 1/4% de cromo y 1% de
molibdeno, en estado de templado y revenido, en el cual
tiene una resistencia mayor que la obtenida en el estado
normalizado y libre de tensiones. Por ejemplo, se ha
10 informado que en el estado de templado y revenido, este
acero puede tener una resistencia a la tracción de unos
112 kg/cm². Sin embargo, la correspondiente resistencia
al choque Charpy con muesca en V era muy baja a los 1 a
1,2 kg-m/cm². Además, en este estado, el acero tendría
15 una estructura bainítica, la cual se sabe que es especial-
mente susceptible de fragilidad debida al revenido.

 Este invento se basa en el descubrimiento
de que ciertos aceros con un bajo contenido de carbono
y que contienen níquel, aluminio y molibdeno, y venta-
20 josamente también niobio, tienen una combinación de
propiedades, incluyendo alta resistencia mecánica a las
temperaturas ambientes y a las elevadas, tenacidad, ducti-
lidad, resistencia tanto al ataque del hidrógeno caliente
como a la fragilidad debida al revenido, y estabilidad
25 a elevadas temperaturas, que los hacen particularmente
adecuados para los recipientes de hidrocraqueo y cometidos
similares.

 Conforme al invento, los recipientes bajo
presión expuestos en su trabajo al ataque por hidrógeno
se fabrican de un acero que contiene, en peso, carbono en
30



una cantidad menor de 0,04%, de 5 a 10% de níquel, de 0,7 a 1,2 % de aluminio, de 0,5 a 2% de molibdeno, de 0 a 1,5% de cromo , de 0 a 1% de manganeso, de 0 a 1% de silicio, de 0 a 0,12% de niobio, de 0 a 5% de cobalto, de 0 a 2% de cobre, de 0 a 0,01% de boro, y de 0 a 0,2% de tántalo, siendo el resto (con excepción de las impurezas) hierro. Los aceros pueden modificarse por la sustitución parcial o completa del molibdeno por volframio, reemplazando dos partes en peso de volframio a una parte en peso de molibdeno. Sin embargo, el molibdeno es apreciablemente más eficaz que el volframio y se le prefiere con mucho a éste.

De entre las impurezas que pueden hallarse presentes, los elementos tales como el nitrógeno, el oxígeno, el azufre y el fósforo deben mantenerse a un nivel tan bajo como resulte practicable. Elementos como el vanadio y el titanio son completamente innecesarios para el invento, y unas cantidades elevadas de estos elementos afectarían desfavorablemente a la tenacidad. Sin embargo, pueden tolerarse en los aceros hasta un 0,2% de vanadio y análoga cantidad de titanio.

El contenido en carbono de los aceros debe ser menor de 0,04%, y será ventajoso que no exceda de 0,03%. Con cantidades más elevadas de carbono existe un mayor riesgo de que el hidrógeno naciente desarrollado durante la operación de hidrocraqueo, el cual atraviesa el revestimiento de acero inoxidable, reaccione químicamente con el carbono presente en los aceros en forma de carburos de hierro. Esta reacción conduce a la formación de gas metano en los límites del grano y en otras solu-



5 ciones de continuidad. Eventualmente, puede desarrollarse una presión suficiente, del gas ocluido, para que ocasione grietas o resquebrajaduras. Sin embargo, un contenido relativamente bajo de carbono, por sí solo, no resuelve necesariamente estas dificultades, puesto que otros aceros con baja proporción de carbono (no de acuerdo con el invento) han sido ensayados con el resultado de un fracaso.

10 El níquel es necesario para proporcionar la adecuada aptitud para el temple. Los márgenes convenientes de contenido de níquel van del 5 al 7% y, para una mejor aptitud para ser templado, del 8 al 9,5%.

15 El aluminio es un poderoso agente de temple y refuerzo, pero cantidades excesivas de este elemento, por ejemplo, del 1,5% , perjudican drásticamente la resistencia del acero al choque; por eso, el contenido de aluminio no debe exceder de 1,2%; preferentemente será al menos de 0,75%.

20 El molibdeno proporciona resistencia mecánica y resistencia a la fragilidad debida al revenido. Es ventajoso que el molibdeno esté presente en proporción del 0,75 al 1,5%.

25 El niobio imparte resistencia mecánica sin afectar desfavorablemente a la tenacidad, siempre que no se halle presente en proporción superior al 0,12%. Además, parece proporcionar resistencia al agrietamiento debido a su combinación con el carbono para formar carburos que son menos fácilmente atacados por el hidrógeno. Es ventajoso que los aceros contengan al menos 0,008% de niobio.

30
29-11-67



Los aceros de la composición arriba expuesta que contienen de 0,008 a 0,12% de niobio son originales y constituyen una adicional característica importante del invento.

5 Un conveniente margen de composición para los aceros es: carbono hasta un 0,03% , de 5 a 9,5% de níquel, de 0,75 a 1,2% de aluminio, de 0,75 a 1,5% de molibdeno, de 0,008 a 0,08% de niobio, de 0 a 1 % de cromo, de 0 a 0,75% de manganeso, de 0 a 0,5% de silicio, siendo el resto (excepto las impurezas) hierro. Un
10 acero particularmente satisfactorio tiene substancialmente la composición siguiente: 0,02% de carbono, 9% de níquel, 1% de aluminio, 0,9% de molibdeno, de 0,06 a 0,1% de niobio, 0,5% de manganeso, y 0,2% de silicio, siendo
15 el resto (excepto las impurezas) hierro.

Se darán ahora algunos ejemplos.

Cinco aceros, los Aceros Números 1 a 5, que pueden utilizarse para recipientes conforme al invento, y tres aceros comparativos, A, B y C, fueron preparados.
20 Las composiciones de estos aceros se dan en la Tabla I, siendo el resto de las composiciones (con excepción de las impurezas) hierro.

5 DIC.



TABLA I

Acero Nº	C %	Ni %	Mo %	Al %	Nb %	Mn %	Si %	Otros elementos
1	0,008	9,05	0,98	1,02	-	-	-	-
2	0,008	9,15	1,02	0,96	0,008	-	-	-
3	0,017	9,27	1,03	1,08	0,008	-	-	-
4	0,020	9,40	1,00	1,07	0,06	0,09	0,05	-
5	0,02	9,10	0,94	1,0	0,08	0,54	0,22	-
A	0,15	-	0,93	-	-	0,54	0,32	2,28Cr
B	0,02	0,91	-	*	0,03	0,38	0,18	1,47Cu
C	0,18	2,58	0,60	0,02	-	0,76	0,16	0,11V
								3,00Cr

* Se añadió Al al Acero B para fines de desoxidación.

346215



El Acero nº 4 y los Aceros B y C fueron fundidos al aire; los restantes aceros fueron fundidos por inducción y a vacío. Con los aceros se forjaron lingotes que luego se laminaron en caliente como barras redondas de 1,9 cm ó barras cuadradas de 1,6 cm , o (en el caso del Acero nº 5) en planchas de 1,25 cm. Luego se dieron a los aceros uno o más de los siguientes tratamientos térmicos.

Tratamiento Térmico:

- 10 A. 1. Calentado a 870°C durante 1 hora, enfriado al aire
- B. 1. Calentado a 870°C durante 1 hora, enfriado al aire
- 2. Calentado a 540°C durante 2 horas, enfriado al aire
- C. 1. Calentado a 870°C durante 1 hora, templado con agua
- 2. Calentado a 540°C durante 2 horas, enfriado al aire
- 15 D. 1. Calentado a 870°C durante 1 hora, y luego enfriado con ventilador para simular la velocidad de enfriamiento de una plancha de 9,2 cm de espesor templada con agua.
- 2. Calentado a 510°C durante 3 horas , enfriado al aire
- 20 E. 1. Calentado (envejecido) 1 hora a 565°C
- F. 1. Calentado a 870°C durante 1 hora, y luego enfriado con ventilador para simular la velocidad de enfriamiento de una plancha de 9,2 cm de espesor templada con agua
- 25 2 Calentado a 565°C durante 4 horas y enfriado al aire



Después del tratamiento, los aceros fueron probados mecánicamente a varias temperaturas, con los resultados que se consignan en la Tabla II, en la cual el límite aparente de elasticidad con deformación permanente del 0,2% (Y.S.), y la resistencia máxima a la tracción (U.T.S.), se dan en kilogramos por milímetro cuadrado (kg/mm^2), el alargamiento (El.) y la reducción de sección (R.A.) están expresados en porcentajes, y los valores de la prueba de choque Charpy con muesca en V (C. V. N.) se dan en kg-m/cm^2 .

29-11-67

346215

TABLA II

Acero Nº	Tratamiento Térmico	Temp. Prueba °C	Y.S. (kg/mm ²)	U.T.S. (kg/mm ²)	El. %	R.A. %	C.V.N. (kg-m/cm ²)
1	A	R.T.	69,5	78,4	21	80	31,8
	B	R.T.	105,3	108,5	21	71	1,81
	B	425	73,9	80,3	22	75	-
2	A	R.T.	69,0	79,8	19	82,5	31,3
	B	R.T.	105,8	109,2	19,5	70,8	2,94
	C	425	75,7	80,9	23	75	-
	A	R.T.	70,3	87,3	20	82,5	38,7
	B	R.T.	107,8	117,8	19	68,5	8,12
	B	425	80,6	91,0	20	75,0	-
C	C	425	87,9	95,9	20	71,5	-
	B	R.T.	98,5	100,9	21	76	19,9
	B	345	79,5	83,0	21	75	-
B	455	64,0	71,0	25	80,8	-	

346215



TABLA II (Cont.)

Acero Nº	Tratamiento Térmico	Temp. Prueba °C	Y.S. (kg/mm ²)	U.T.S. (kg/mm ²)	El. %	R.A. %	C.V.N. ² (kg-m/cm ²)
5	D	R.T.	112,5	140,1	16,5	59,5	5,17
	D	345	102,5	125,8	18,5	65,0	-
	D	455	93,1	113,9	17,0	59,8	-
A	Q & T	R.T.	76,2	94,2	18	63,8	2,7
	Q & T	345	70,0	104,9	17	47,2	-
	Q & T	455	61,9	94,7	19	49,0	-
B	E	R.T.	57,9	70,1	27	72,2	13,9
	E	345	47,2	58,5	23,5	59,5	-
	E	455	38,4	47,4	23,5	49,0	-
C	F	R.T.	85,7	96,3	19,5	68,8	13,7
	F	345	71,7	81,7	17,5	60,0	-
	F	455	63,4	73,6	20,5	70,2	-

Q & T = Templado y revenido

R.T. = Temperatura ambiente

346215

5 DIC.





Los resultados de la Tabla II muestran que las propiedades mecánicas de los aceros números 1 al 5 a las temperaturas ambiente y a temperaturas elevadas los hacen satisfactorios para los recipientes de hidrocráqueo y trabajos similares. El acero nº 5 tenía propiedades muy satisfactorias: una resistencia a la tracción de casi 140 kg/mm² y una resistencia al choque de 5,2 kg-m/cm² a la temperatura ambiente, y una resistencia a la tracción de más de 112 kg/mm² a 455°C.

La relativamente baja resistencia al choque a la temperatura ambiente en los Aceros números 1 y 2 después del tratamiento térmico B, es el resultado del bajo contenido de carbono de estos aceros, a causa de lo cual, los óxidos ocluidos ejercen una influencia perjudicial. Este efecto puede obviarse fácilmente mediante una elaboración conveniente o con el empleo de un mayor contenido de carbono, como se ve en el Acero nº 3. El Acero A es un ejemplo del acero normalizado al 2 y 1/4% de Cr y 1% de Mo. Se observará que la resistencia mecánica de este acero se elevó desde la habitual de 42 a 56 kg/mm² (que resulta de la normalización y liberación de tensiones hasta la de 94,2 kg/mm² mediante el temple y revenido, pero se observó una disminución substancial en la tenacidad.

Puede verse también por la comparación de los resultados a la temperatura ambiente entre los aceros números 3 y 4, después del tratamiento térmico B, que el aumento en el contenido de niobio desde 0,008% hasta 0,06% se tradujo en un marcado aumento de tenacidad, sin gran pérdida de resistencia.

5 DIC



5 El Acero nº 5 que contiene niobio conforme al invento y los Aceros B y C, fueron probados también para determinar su estabilidad a largo plazo, características de fragilidad debida al revenido y resistencia al hidrógeno bajo presión. Las diversas condiciones de las pruebas a que se sometieron estos aceros se dan en la Tabla III, en unión de las propiedades mecánicas resultantes de los aceros.

29-11-67

346215

TABLA III

Acero Nº	Condiciones	Y.S. ² (Kg/mm ²)	U.T.S. (kg/mm ²)	El. %	R.A. %	C.V.N. (kg-m/cm ²)
5	Antes de la exposición	112,5	140,1	16,5	59,5	5,19
	Después de 500 horas a 400°C	118,7	139,4	15	54,0	4,32
	Después de 5.000 h. a 400°C	122,0	139,5	16,5	59,8	3,80
	Después de 500 h. a 455°C	118,9	140,6	14	50,0	4,24
	Después de 500 h. a 400°C y 0,7 kg/mm ² sobrela pre- sión atmosférica, de H ₂	118,7	139,4	15	54,0	4,32
	Después de 500 h. a 455°C y 0,7 kg/mm ² sobre p.a., de H ₂	118,9	140,6	14,5	50,0	4,24
	Antes exposición	57,9	70,4	27	72,5	13,90
	Después de 5.000 h. a 345°C	57,5	68,9	24	72	8,30



346215B

TABLA III (Cont.)

Acero Nº	Condiciones	Y.S. (kg/mm ²)	U.T.S. (kg/mm ²)	EL. %	R.A. %	C.V.N. (kg-m/cm ²)
	Después de 5.000 h. a 455°C	59,9	70,3	25	69,5	5,71
	Después de 1.000 h. a 455°C y 0,7 kg/mm ² sobre p.a., de H ₂	46,7	53,9	7	7	0,17
C	Antes exposición	85,7	96,3	19,5	68,8	13,70
	Después 5.000 h. a 400°C	100,3	109,3	18,5	66,0	3,80
	Después 5.000 h. a 455°C	92,2	101,9	16,5	57,8	0,52

346215



F 5 DIC.



Puede verse en la Tabla III que el comportamiento del Acero n^o 5 fué completamente satisfactorio, mientras que los Aceros B y C se comportaron medianamente. El Acero B mostró propensión a la fragilidad debida al revenido, y fué también excesivamente propenso al ataque por el hidrógeno a pesar del bajo contenido de carbono. El exámen de este acero reveló ataque importante en los límites del grano. De modo semejante, el Acero C perdió virtualmente toda su resistencia al choque después de una prolongada exposición a 455^oC.

Los aceros del invento son especialmente adecuados para la fabricación de recipientes que trabajen a presión y requieran tener resistencia a los ataques del hidrógeno, y , en particular, a los recipientes de hidrocraqueo, pero pueden emplearse para otros fines, particularmente, donde se necesiten una resistencia relativamente alta y una buena tenacidad.

Pueden ser producidos y empleados en diversas formas, incluyendo planchas, barras, varilla y piezas forjadas.



5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 20 de Octubre de 1966, bajo el N^o 587.963, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

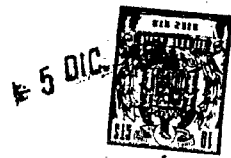
15 1.- Un procedimiento de hacer un recipiente de hidrocraqueo u otros recipientes que trabajen a presión, expuestos durante el uso al ataque por hidrógeno, caracterizado por la fabricación del recipiente con acero que contiene carbono en proporción menor del 0,04%, de 5 a 10% de níquel, de 0,7 a 1,2% de aluminio, de 0,5 a 2% de molibdeno, de 0 a 1,5% de cromo, de 0 a 1% de manganeso, 20 de 0 a 1% de silicio, de 0 a 0,12% de niobio, de 0 a 5% de cobalto, de 0 a 2% de cobre, de 0 a 0,01% de boro, y de 0 a 0,2% de tántalo, siendo el resto, excepto las impurezas, hierro.

25 2.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el cual el recipiente está fabricado de acero en el que el volframio reemplaza parcial o totalmente al molibdeno, reemplazando dos partes en peso de volframio a una parte en peso de molibdeno..

30 3.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el que el recipiente está fabricado

29-11-67

346215



dé acero que contiene del 5 al 7% de níquel.

4.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el que el recipiente está fabricado de acero que contiene del 8 al 9,5% de níquel.

5
5.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que el recipiente está fabricado de acero que contiene carbono en proporción menor del 0,04%, del 5 al 10% de níquel, del 0,7 al 1,2% de aluminio, del 0,5 al 2% de molibdeno, del 0,008 al 0,12% de niobio, del 0 al 1,5% de cromo, del 0 al 1% de manganeso, del 0 al 1% de silicio, del 0 al 5% de cobalto, del 0 al 2% de cobre, del 0 al 0,01% de boro y del 0 al 0,2% de tántalo, siendo el resto, excepto las impurezas, hierro.

15
6.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 5, en el que el recipiente está fabricado de acero que contiene carbono en proporción hasta de un 0,03%, de 5 a 9,5% de níquel, de 0,75 a 1,2% de aluminio, de 0,75 a 1,5% de molibdeno, de 0,008 a 0,08% de niobio, de 0 a 1% de cromo, de 0 a 0,75% de manganeso y de 0 a 0,5% de silicio, siendo el resto, excepto las impurezas, hierro.

25
7.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 5, en el que el recipiente está fabricado de acero, substancialmente de la composición siguiente: 0,02% de carbono, 9% de níquel, 1% de aluminio, 0,9% de molibdeno, de 0,06 a 0,1% de niobio, 0,5% de manganeso y 0,2% de silicio, siendo el resto, excepto las impurezas, hierro.

8.- Un procedimiento de hacer un recipiente de hidrocraqueo.

346215



Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 5 1908

P.A.

Alberto de Elzabur
[Handwritten signature]

346215

29-11-67

f.b.