

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 106**

51 Int. Cl.:

**C23C 26/00** (2006.01)

**C10G 35/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2006 PCT/US2006/020723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2006 WO06130548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2006 E 06771468 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 1899500**

54 Título: **Método de tratamiento de una superficie para proteger la misma**

30 Prioridad:

**02.06.2005 US 686792 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.02.2021**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 Six Pines Drive  
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**HISE, ROBERT L.;  
SCANLON, GEOFFREY E.;  
BERGMEISTER III, JOSEPH y  
KNORR, DANIEL B**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 805 106 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de tratamiento de una superficie para proteger la misma

5 Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos Número de Serie 60/686,792 presentada el 2 de junio de 2005.

10 Declaración sobre la investigación o desarrollo federalmente patrocinado

No aplica.

Campo de la invención

15

Campo de esta descripción

20 Esta invención se refiere generalmente a métodos para tratar un sustrato con una capa protectora de metal para protegerlo. Más específicamente, esta invención se refiere a capas protectoras para una superficie de un sustrato de metal para impedir la degradación del mismo.

Antecedentes de esta descripción

25 Los reactivos químicos en los sistemas de reactores a menudo tienen efectos secundarios adversos en la metalurgia del reactor. El ataque químico sobre un sustrato de metal de los diferentes componentes de los sistemas de reactor, tales como los tubos del horno, los recipientes del reactor o los componentes internos del reactor, puede dar lugar a procesos degradantes de carburación, pulverización metálica, agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro y/o coquización.

30 La "carburación" se refiere a la inyección de carbono en el sustrato de los diferentes componentes de un sistema de reactor. Este carbono puede residir en el sustrato en los límites de grano. La carburación del sustrato puede dar lugar a fragilización, pulverización metálica o pérdida de las propiedades mecánicas del componente. La "pulverización metálica" da como resultado una liberación de partículas de metal de la superficie del sustrato. La "coquización" se refiere a una pluralidad de procesos que implican la descomposición de hidrocarburos en carbono elemental esencialmente. El agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro puede ocurrir cuando el acero inoxidable austenítico entra en contacto con el haluro acuoso y representa un tipo único de corrosión en el que las grietas se propagan a través de la aleación. Todos estos procesos degradantes solos o en combinación pueden dar lugar a pérdidas financieras considerables tanto en términos de productividad como de equipos.

40 En la industria petroquímica, los reactivos químicos e hidrocarburos presentes en los sistemas de conversión de hidrocarburos pueden atacar el sustrato de un sistema de conversión de hidrocarburos y los diferentes componentes contenidos en él. Los "sistemas de conversión de hidrocarburos" incluyen sistemas de isomerización, sistemas de reformado catalítico, sistemas de craqueo catalítico, sistemas de craqueo térmico y sistemas de alquilación, entre otros.

45

Los "sistemas de reformado catalítico" se refieren a sistemas para el tratamiento de una alimentación de hidrocarburos para proporcionar un producto enriquecido con aromáticos (es decir, un producto cuyo contenido de aromáticos es mayor que en la alimentación). Normalmente, uno o más componentes de la alimentación de hidrocarburos sufren una o más reacciones de reformado para producir compuestos aromáticos. Durante el reformado catalítico, se pasa una mezcla predominantemente lineal de gas de alimentación de hidrocarburos/hidrógeno sobre un catalizador de metal precioso a temperaturas elevadas. A estas temperaturas elevadas, los hidrocarburos y los reactivos químicos pueden reaccionar con el sustrato de los componentes del sistema de reactor para formar coque. A medida que el coque crece y penetra en los vacíos del sustrato, impide el flujo de hidrocarburos y la transferencia de calor a través del componente del sistema de reactor. Con el tiempo, el coque eventualmente puede liberarse del sustrato causando daños al equipo aguas abajo y restringiendo el flujo en las pantallas aguas abajo, lechos de catalizador, lechos de tratamiento e intercambiadores. Cuando el coque catalítico se libera, una pieza de metal de un tamaño ínfimo a atómico puede retirarse del sustrato para formar un hoyo. Eventualmente, los hoyos crecerán y erosionarán la superficie del sistema de conversión de hidrocarburos y los componentes que contiene el mismo, hasta que se requiera reparación o reemplazo.

60

Tradicionalmente, las alimentaciones de hidrocarburos en los sistemas de reactores de reformado contienen azufre, que es un inhibidor de procesos degradantes como la carburación, la coquización y la pulverización metálica. Sin embargo, los catalizadores zeolíticos que se desarrollan para su uso en procesos de reformado catalítico son susceptibles de desactivación por azufre. Por lo tanto, los sistemas que emplean estos catalizadores deben operar en un entorno de bajo contenido de azufre que afecta negativamente a la metalurgia del sustrato al aumentar la velocidad de los procesos degradantes tales como los que se discutieron anteriormente.

65

Un método alternativo para inhibir la degradación en un sistema de conversión de hidrocarburos, tal como en un reformador catalítico, implica la formación de una capa protectora en la superficie del sustrato con un material resistente a las alimentaciones de hidrocarburos y los reactivos químicos. Estos materiales forman una capa resistente que se denomina "capa protectora de metal" (MPL). Se describen diferentes capas protectoras de metal y métodos para aplicar la misma en las patentes de los Estados Unidos Números 6,548,030, 5,406,014, 5,674,376, 5,676,821, 6,419,986, 6,551,660, 5,413,700, 5,593,571, 5,807,842 and 5,849,969.

Se describen métodos adicionales para revestir sustratos en los documentos 6,139,909 B y US 6,682,780 B2.

Una MPL puede formarse al aplicar una capa de al menos un metal sobre una superficie de sustrato para formar una capa de metal aplicada (AML). La AML puede procesarse o curarse adicionalmente a temperaturas elevadas según se necesite para formar la MPL. La uniformidad y el grosor, además de la composición de la MPL, son factores importantes en su capacidad para inhibir la degradación del sistema de reactor. Los procesos actuales para recubrir las superficies de sustrato del sistema de reactor y formar una MPL a continuación, necesitan apagar el sistema de reactor. Minimizar el tiempo que se requiere para recubrir una superficie de sustrato para formar una AML y curar la AML para formar una MPL minimizaría los gastos asociados con un apagado.

Dados los problemas anteriores, sería deseable desarrollar un método para aumentar la resistencia de los sistemas de reactor a procesos degradantes tales como la carburación, el agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro, la pulverización metálica y/o la coquización. También sería deseable desarrollar una metodología para la formación de una MPL en un sustrato del sistema de reactor que reduzca el costo asociado con el apagado del sistema de reactor. Finalmente, sería deseable desarrollar una metodología para modernizar o reparar componentes degradados de un sistema de reactor.

Breve resumen de algunas de las modalidades preferidas

En el presente documento se describe un método para tratar un sustrato como se define en la reivindicación 1, que comprende aplicar una capa de al menos un metal al sustrato para formar una "capa de metal aplicada" (AML) sobre el sustrato seguido del curado de la AML a una presión subatmosférica para formar una capa protectora de metal (MPL) sobre el sustrato. La MPL opcionalmente puede procesarse adicionalmente mediante procesos de movilización y secuestro. La presión puede ser desde aproximadamente 14 psia (97 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa) durante el proceso de curado. La AML puede aplicarse como pintura, recubrimiento, enchapado, revestimiento u otros métodos que se conocen por un experto en la técnica. La AML puede comprender estaño, antimonio, germanio, bismuto, latón, plomo, mercurio, arsénico, indio, telurio, selenio, talio, cobre, aleaciones intermetálicas o combinaciones de los mismos. La AML puede tener un grosor de aproximadamente 1 milésima desde pulgada (25  $\mu\text{m}$ ) hasta aproximadamente 100 milésimas de pulgada (2,5 mm). Después del curado, la MPL puede tener un grosor desde aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ . El sustrato puede comprender hierro, níquel, cromo o combinaciones de los mismos. La AML puede curarse en un entorno reductor para formar la MPL. La MPL puede comprender opcionalmente una capa de unión intermedia que ancla la capa al sustrato. En algunos casos, la capa de unión puede ser una capa de unión empobrecida en níquel. En otros casos, la capa de unión puede comprender inclusiones de la capa de estannuro.

El método como se define en la reivindicación 1 es un método para tratar un sustrato, que comprende aplicar una capa de al menos un metal a un sustrato de un componente sin ensamblar de una estructura para formar una AML en el sustrato del componente sin ensamblar y luego curar la AML en el sustrato del componente sin ensamblar para formar una MPL en el sustrato. La MPL opcionalmente puede procesarse adicionalmente mediante procesos de movilización y secuestro. El componente sin ensamblar puede ser un componente del sistema de reactor. La aplicación de la capa de metal, el curado de la AML, o ambas, puede realizarse en una ubicación distinta del sitio de ensamblaje final de la estructura. El componente sin ensamblar puede transportarse antes o después de cualquiera de las etapas de proceso individuales que se describen en el presente documento, que incluyen, pero no se limitan a, la aplicación de la AML, seguido del curado de la AML a una MPL, los procesos de movilización y secuestro, etcétera. El componente sin ensamblar puede retirarse de una estructura ensamblada antes de la aplicación de la capa de metal y el curado de la AML. El componente sin ensamblar puede ser una parte de reparación o reemplazo para una estructura ensamblada. El curado de la AML puede ser a presión subatmosférica, por ejemplo, desde aproximadamente 14 psia (97 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa). La aplicación de una capa de al menos un metal a un sustrato del componente del sistema de reactor sin ensamblar puede requerir menos tiempo de inactividad del sistema de reactor en comparación con un método idéntico en donde la capa de metal se aplica a un componente similar ensamblado del sistema de reactor.

El método como se define en la reivindicación 1 es un método para tratar un sustrato, que comprende aplicar una capa de al menos un metal al sustrato para formar una AML, seguido del curado de la AML a una primera temperatura y una primera presión durante un primer período de tiempo, y curar la AML a una segunda temperatura y una segunda presión durante un segundo período de tiempo, en donde el curado forma una MPL en el sustrato. La MPL opcionalmente puede procesarse adicionalmente mediante procesos de movilización y secuestro. La primera temperatura puede ser de aproximadamente 600 °F (316 °C) a aproximadamente 1400 °F (760 °C) y la primera presión puede ser desde aproximadamente 215 psia (1482 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa). La segunda

temperatura puede ser desde aproximadamente 600 °F (316 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C) y la segunda presión puede ser de aproximadamente 215 psia (1482 kPa) a aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa). La primera y segunda presión es subatmosférica. El sustrato puede ser un componente sin ensamblar de una estructura y la AML puede curarse para formar una MPL antes del ensamblaje del componente tratado sin ensamblar en la estructura.

Además, se describe en el presente documento un método para tratar un sustrato, que comprende aplicar una capa de al menos un metal al sustrato para formar una AML en el sustrato seguido del curado de la AML a una temperatura superior a aproximadamente 1200 °F (649 °C) para formar una MPL en el sustrato en donde la AML comprende óxido de estaño, un compuesto de estaño descomponible y polvo de estaño metálico. La MPL opcionalmente puede procesarse adicionalmente mediante procesos de movilización y secuestro. La capa de metal aplicada puede curarse a una temperatura desde aproximadamente 1200 °F (649 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C) y una presión desde aproximadamente una presión subatmosférica hasta aproximadamente 315 psia (2172 kPa). La capa protectora de metal puede unirse al sustrato a través de una capa de unión empobrecida en níquel. La capa de unión puede tener un grosor desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . La capa protectora de metal puede comprender estannuro y puede tener un grosor desde aproximadamente 0,25  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . El sustrato puede ser un componente sin ensamblar de una estructura y la capa de metal aplicada se cura antes del ensamblaje del componente sin ensamblar en la estructura.

Además, se describe en el presente documento una capa protectora de metal que comprende una capa de unión empobrecida en níquel que se dispone entre un sustrato y la capa protectora de metal, en donde la capa protectora de metal se forma al aplicar una capa de al menos un metal al sustrato para formar una capa de metal aplicada sobre el sustrato y el curado de la capa de metal aplicada forma la capa protectora de metal sobre el sustrato. La MPL opcionalmente puede procesarse adicionalmente mediante procesos de movilización y secuestro. La capa de metal aplicada puede comprender óxido de estaño, un compuesto de estaño descomponible y polvo de estaño metálico. La capa de metal aplicada puede curarse a una temperatura desde aproximadamente 1220 °F (660 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C) y/o a una presión desde aproximadamente 315 psia (2172 kPa) hasta aproximadamente 1 psia (0,05 Pa). La capa de unión puede comprender estannuro y puede tener un grosor desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . La capa de unión puede comprender desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 20 % en peso de estaño elemental. El sustrato puede ser un componente sin ensamblar de una estructura y la capa de metal aplicada se cura antes del ensamblaje del componente sin ensamblar en la estructura.

Además, se describe en el presente documento un sistema de conversión de hidrocarburos, que comprende al menos un horno; al menos un reactor catalítico; y al menos una tubería que se conecta entre dicho al menos un horno y dicho al menos un reactor catalítico para pasar una corriente de gas que contiene un hidrocarburo desde dicho al menos un horno hasta dicho al menos un reactor catalítico. Un sustrato de al menos un componente de dicho sistema de conversión de hidrocarburos que se expone a dicho hidrocarburo comprende una MPL que se prepara mediante un método que comprende aplicar una capa de al menos un metal al sustrato para formar una AML y curar la AML para formar una MPL antes para ensamblar el componente en el sistema de conversión de hidrocarburos.

El sistema de conversión de hidrocarburos puede producir cualquier cantidad de productos petroquímicos. El sistema de conversión de hidrocarburos puede convertir de forma no oxidativa u oxidativa hidrocarburos en olefinas y dienos. El sistema de conversión de hidrocarburos puede deshidrogenar etilbenceno a estireno, producir etilbenceno a partir de estireno y etano, convertir hidrocarburos ligeros en aromáticos, transalquilar tolueno a benceno y xilenos, desalquilar alquilaromáticos a alquilaromáticos menos sustituidos, producir combustibles y productos químicos a partir de hidrógeno y monóxido de carbono, producir hidrógeno y monóxido de carbono a partir de los hidrocarburos, producir xilenos mediante la alquilación de tolueno con metanol, o combinaciones de los mismos. En diferentes modalidades, los productos petroquímicos comprenden, sin limitación, estireno, etilbenceno, benceno, tolueno, xilenos, hidrógeno, monóxido de carbono y combustibles. En algunas modalidades, los productos petroquímicos comprenden, sin limitación, benceno, tolueno y xilenos.

El sistema de conversión de hidrocarburos puede tener componentes de acero inoxidable austenítico que se sujetan a condiciones de agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro. Estos componentes se proporcionan con una MPL que tiene una resistencia mejorada al agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro. El componente del sistema de conversión de hidrocarburos puede ser una pared del reactor, un tubo de horno, un revestimiento de horno, una concha de reactor, un distribuidor de flujo de reactor, una tubería central, una placa de cubierta, un intercambiador de calor o combinaciones de los mismos. El reactor puede ser un reactor de reformado catalítico y puede comprender además un catalizador de zeolita de poro grande sensible al azufre. El catalizador de zeolita de poro grande sensible al azufre puede comprender un metal alcalino o alcalinotérreo cargado con al menos un metal del Grupo VIII. El sustrato puede ser carburado, oxidado o sulfurado y puede limpiarse opcionalmente antes de la formación de la AML.

La AML puede formarse mediante recubrimiento, enchapado, revestimiento o pintura. Tal recubrimiento, enchapado, revestimiento o pintura puede comprender estaño. Por ejemplo, un recubrimiento puede comprender un compuesto metálico descomponible, un sistema disolvente, un metal finamente dividido y un óxido metálico. El metal finamente dividido puede tener un tamaño de partícula desde aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

La MPL proporciona resistencia a la carburación, la pulverización metálica, el agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro y/o la coquización. La MPL puede comprender un metal que se seleccione del grupo que consiste en cobre, estaño, antimonio, germanio, bismuto, latón, plomo, mercurio, arsénico, indio, telurio, selenio, talio, cobre, compuestos intermetálicos y aleaciones de los mismos, y combinaciones de los mismos. La MPL puede comprender una capa de unión empobrecida en níquel intermedia en contacto con el sustrato, que ancla la capa al sustrato. La capa de unión empobrecida en níquel intermedia puede contener inclusiones de estannuro y puede formarse al aplicar una capa de al menos un metal a un sustrato para formar una AML en el sustrato y curar la AML para formar una MPL en el sustrato.

Lo anterior ha esbozado de manera bastante amplia las características y ventajas técnicas de la presente invención para que la descripción detallada de la descripción que sigue pueda entenderse mejor. A continuación, se describirán características y ventajas adicionales que forman el tema de las reivindicaciones de esta descripción. Los expertos en la técnica deben apreciar que la concepción y las modalidades específicas descritas podrían utilizarse fácilmente como una base para modificar o diseñar otras estructuras para llevar a cabo los mismos propósitos de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración de un sistema de reactor de reformado.

La Figura 2 es una imagen SEM de retrodispersión de la MPL que se produce en el Ejemplo 10.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

En diferentes modalidades, se aplica un material protector a un sustrato para formar una AML, que puede curarse posteriormente para formar una MPL para el sustrato. Como se usa en el presente documento, la AML generalmente se refiere a las características del material protector antes y/o después de la aplicación del mismo a un sustrato, pero antes del procesamiento posterior o la conversión química, tal como mediante reducción, curado, etcétera. Como se usa en el presente documento, la MPL generalmente se refiere a las características del material protector después de dicho procesamiento o conversión química posterior a la aplicación. En otras palabras, la AML generalmente se refiere a un material protector precursor, mientras que la MPL generalmente se refiere a un material protector final. Sin embargo, en ciertos casos, pueden proporcionarse detalles sobre la AML que también serán aplicables a la MPL, o viceversa, como será evidente para una persona experta en la técnica. Por ejemplo, ciertos compuestos presentes en la AML, tales como metales o compuestos metálicos, también pueden estar presentes dentro o sobre la MPL, o sujetos a cualquier cambio inducido mediante el procesamiento de la AML a la MPL. Tales instancias pueden referirse en el presente documento por el término AML/MPL.

La AML/MPL puede comprender uno o más materiales protectores capaces de hacer que un sustrato sea resistente a procesos degradantes tales como agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro, coquización, carburación y/o pulverización metálica. En una modalidad, se forma una capa protectora que comprende el material protector que se ancla, adhiere o une de otra manera al sustrato. En una modalidad, el material protector puede ser un metal o una combinación de metales. En una modalidad, un metal adecuado puede ser cualquier metal o combinación de los mismos, resistente a la formación de carburos o coquización en condiciones de conversión de hidrocarburos, tales como reformado catalítico. Los ejemplos de metales o compuestos metálicos adecuados incluyen, sin limitación, compuestos de estaño tales como estannuros; antimonio tal como antimoniuros; bismuto tal como bismuturos; plomo; mercurio; arsénico; germanio; indio; telurio; selenio; talio; cobre; latón; aleaciones intermetálicas; o combinaciones de los mismos. Si bien no se desea limitarse a la teoría, se cree que la idoneidad de diferentes compuestos metálicos en la AML/MPL puede seleccionarse y clasificarse de acuerdo con su resistencia a la carburación, agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro, pulverización metálica, coquización y/u otros mecanismos de degradación.

La AML puede formularse para permitir que los materiales protectores se depositen, enchapen, recubran, revistan, pinten o apliquen sobre el sustrato. En una modalidad, la AML comprende un recubrimiento, que comprende además un metal o combinación de metales que se suspenden o disuelven en un disolvente adecuado. Un solvente como se define en el presente documento es una sustancia, usualmente pero no limitada a un líquido, capaz de disolver o suspender otra sustancia. El solvente puede comprender un líquido o sólido que puede ser químicamente compatible con los otros componentes de la AML. Una cantidad efectiva de solvente puede agregarse a los componentes sólidos para hacer que la viscosidad sea tal que la AML pueda pulverizarse y/o untarse. Los disolventes adecuados incluyen, sin limitación, alcoholes, alcanos, cetonas, ésteres, ésteres dibásicos o combinaciones de los mismos. El solvente puede ser metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-metil-1-propanol, alcohol neopentil, alcohol isopropílico, propanol, 2-butanol, butanodiolos, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, metiletilcetona, cualquier combinación de los mismos, o cualquier otro solvente que se describe en el presente documento.

La AML puede comprender además una cantidad eficaz de aditivos para mejorar o cambiar las propiedades de los mismos, que incluye, sin limitación, agentes espesantes, aglutinantes o dispersantes. En una modalidad, los agentes espesantes, aglutinantes o dispersantes pueden ser un único compuesto. Sin desear limitarse a la teoría, los agentes espesantes, aglutinantes o dispersantes pueden modificar las propiedades reológicas de la AML de manera que sus componentes se dispersen en el disolvente y mantengan una viscosidad estable al resistir la sedimentación. La adición de un agente espesante, aglutinante o dispersante también puede permitir que la AML se seque al tacto cuando se aplica sobre un sustrato y resista el funcionamiento o la acumulación. Los agentes espesantes, aglutinantes o

dispersantes adecuados se conocen por un experto en la técnica. En una modalidad, el agente espesante, aglutinante o dispersante es un óxido metálico.

En una modalidad, la AML puede ser un recubrimiento metálico que comprende una cantidad efectiva de un compuesto metálico descomponible por hidrógeno, un metal finamente dividido y un disolvente. El compuesto metálico descomponible por hidrógeno puede ser cualquier compuesto organometálico que se descomponga en una capa de metal lisa en presencia de hidrógeno. En algunas modalidades, el compuesto metálico descomponible por hidrógeno comprende compuestos organoestánicos, compuestos de organoantimonio, compuestos de organobismuto, compuestos de organosilicio, compuestos de organoplomo, compuestos de organoarsénico, compuestos de organogermanio, compuestos de organoindio, compuestos de organotelurio, compuestos de organoselenio, compuestos de organocobre, compuestos de organocromo, o combinaciones de los mismos. En una modalidad alternativa, el compuesto metálico descomponible por hidrógeno comprende al menos un compuesto organometálico tal como  $MR^1R^2R^3R^4$ , donde M es estaño, antimonio, bismuto, silicio, plomo, arsénico, germanio, indio, telurio, selenio, cobre o cromo y donde cada  $R^{1-4}$  es un metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, haluros o mezclas de los mismos. En una modalidad adicional, el compuesto metálico descomponible por hidrógeno comprende una sal metálica de un anión ácido orgánico que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, en donde el metal puede ser estaño, antimonio, bismuto, plomo, arsénico, germanio, indio, telurio, selenio, cobre o mezclas de los mismos. El anión ácido orgánico puede ser acetato, propionato, isopropionato, butirato, isobutiratos, pentanoato, isopentanoato, hexanoato, heptanoato, octanoato, nonanoato, decanoato oxiolato, neodecanoato, undecanoato, dodecanoato, tredecanoato, tetradecanoato, dodecanoato o combinaciones de los mismos.

El metal finamente dividido puede agregarse a la AML para asegurar la presencia de metal reducido capaz de reaccionar con el sustrato incluso en condiciones en las que la formación de metal reducido se desfavorece, tal como bajas temperaturas o una atmósfera no reductora. En una modalidad, el metal finamente dividido puede tener un tamaño de partícula desde aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Sin desear limitarse a la teoría, el metal de este tamaño de partícula puede facilitar una cobertura uniforme del sustrato por la AML.

En una modalidad, la AML que se menciona anteriormente puede ser un recubrimiento que contiene estaño y comprende al menos cuatro ingredientes (o sus equivalentes funcionales): (i) un compuesto de estaño descomponible por hidrógeno, (ii) un sistema disolvente (como se describió anteriormente), (iii) un metal de estaño finamente dividido y (iv) óxido de estaño como un agente espesante, aglutinante o dispersante reducible. El recubrimiento puede comprender sólidos finamente divididos para minimizar la sedimentación.

El ingrediente (i), el compuesto de estaño descomponible por hidrógeno, puede ser un compuesto de organoestaño. El compuesto de estaño descomponible por hidrógeno puede comprender octanoato de estaño o neodecanoato. Estos compuestos se secarán parcialmente hasta obtener una consistencia gomosa en el sustrato que sea resistente al agrietamiento y/o división, lo cual es útil cuando se manipula o almacena un sustrato recubierto antes del curado. El octanoato o neodecanoato de estaño se descompondrá suavemente en una capa de estaño que forma estannuro de hierro en hidrógeno a temperaturas tan bajas como aproximadamente 600 °F (316 °C). En una modalidad, el octanoato o neodecanoato de estaño puede comprender además menos de o igual a aproximadamente el 5 % en peso, alternativamente menos de o igual a aproximadamente el 15 % en peso, alternativamente menos de o igual a aproximadamente el 25 % en peso, del ácido octanoico o ácido neodecanoico respectivo. Al octanoato de estaño se le ha dado el número de registro 4288-15-7 por el Chemical Abstracts Service. Al neodecanoato de estaño se le ha dado el número de registro 49556-16-3 por el Chemical Abstracts Service.

El metal de estaño finamente dividido, el ingrediente (iii), puede agregarse para asegurar que el estaño reducido esté disponible para reaccionar con el sustrato, incluso en condiciones en las que la formación de metal reducido pueda ser desfavorable, tal como a bajas temperaturas o en condiciones no reductoras. El tamaño de partícula del metal de estaño finamente dividido puede ser desde aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , lo que permite una excelente cobertura de la superficie del sustrato que se recubrirá con metal de estaño. Las condiciones no reductoras pueden ser condiciones con bajas cantidades de agente reductor o bajas temperaturas. La presencia de estaño reducido asegura que, incluso cuando parte del recubrimiento no pueda reducirse por completo, el metal de estaño estará presente para reaccionar y formar la capa de MPL que se desea. Sin desear limitarse a la teoría, el metal de este tamaño de partícula puede facilitar una cobertura uniforme del sustrato por la AML.

El ingrediente (iv), el agente espesante, aglutinante o dispersante de óxido de estaño, puede ser un compuesto poroso que contiene estaño que puede absorber un compuesto organometálico de estaño, pero aún reducirse a estaño activo en una atmósfera reductora. El tamaño de partícula del óxido de estaño puede ajustarse por un experto en la técnica mediante cualquier medio conocido. Por ejemplo, el óxido de estaño puede procesarse a través de un molino coloidal para producir partículas muy finas que resisten la sedimentación rápida. La adición de óxido de estaño puede proporcionar una AML que se vuelve seca al tacto y resiste el funcionamiento. En una modalidad, el ingrediente (iv) se selecciona de manera que se convierta en una parte integral de la MPL cuando se reduce.

En una modalidad, una AML puede ser un recubrimiento que comprende menos de o igual a aproximadamente el 65 % en peso, alternativamente menos de o igual a aproximadamente el 50 % en peso, alternativamente desde aproximadamente el 1% en peso hasta aproximadamente el 45% en peso de compuesto metálico descomponible por

5 hidrógeno; además del óxido de metal; polvo de metal y alcohol isopropílico. En una modalidad adicional, una AML puede ser un recubrimiento de estaño que comprende hasta aproximadamente el 65 % en peso, alternativamente hasta aproximadamente el 50 % en peso, alternativamente desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 45 % en peso de compuesto de estaño descomponible por hidrógeno; además del óxido de estaño; polvo de estaño; y alcohol isopropílico.

10 La AML/MPL de esta descripción puede usarse en cualquier sustrato al que se adhiera, se pegue o se una y proporcione protección contra procesos degradantes. En una modalidad, cualquier sistema que comprende un material sensible a la coquización, sensible a la carburación, sensible al agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro, y/o sensible a la pulverización de metal, puede servir como un sustrato para la AML/MPL. En una modalidad adicional, el sustrato puede comprender acero al carbono, acero dulce, acero aleado, acero inoxidable, acero inoxidable austenítico, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de sistemas que pueden servir como sustratos para AML/MPL incluyen, sin limitación, sistemas tales como sistemas de conversión de hidrocarburos, sistemas de refinación tales como sistemas de refinación de hidrocarburos, sistemas de reformado de hidrocarburos o combinaciones de los mismos. El término "sistema de reactor", como se usa en el presente documento, incluye uno o más reactores que contienen al menos un catalizador y su horno correspondiente, intercambiadores de calor, tuberías, etcétera. Los ejemplos de componentes del sistema de reactor que pueden servir como sustratos incluyen intercambiadores de calor; partes internas del horno tales como paredes interiores, tubos del horno, revestimientos del horno, etcétera, y partes internas del reactor tales como paredes interiores del reactor, distribuidores de flujo, elevadores, conchas, tuberías centrales en un reactor catalítico de flujo radial, etcétera. En una modalidad, el sustrato puede ser un componente de un sistema de reactor de conversión de hidrocarburos. En una modalidad alternativa, el sustrato puede ser un componente de un reformador catalítico.

25 En una modalidad, el sustrato puede ser una superficie de un componente en un sistema de reactor de reformado catalítico tal como el que se muestra en la Figura 1. El sistema de reactor de reformado puede incluir una pluralidad de reactores de reformado catalítico (10), (20) y (30). Cada reactor contiene un lecho de catalizador. El sistema también incluye una pluralidad de hornos (11), (21) y (31); un intercambiador de calor (12); un separador (13); una pluralidad de tuberías (15), (25) y (35) que conectan los hornos a los reactores; y tuberías adicionales que conectan el resto de los componentes como se muestra en la Figura 1. Se apreciará que esta descripción es útil en reformadores catalíticos continuos que utilizan lechos móviles, así como también en sistemas de lecho fijo. Los sistemas de reformado catalítico se describen más detalladamente en el presente documento y en las diferentes patentes que se incorporan en el presente documento como referencia.

35 En una modalidad, el sustrato puede ser una superficie de un sistema de conversión de hidrocarburos (HCS) o un componente del mismo que se usa para fabricar cualquier cantidad de productos petroquímicos. El sistema de conversión de hidrocarburos puede funcionar para convertir de forma oxidativa hidrocarburos en olefinas y dienos. Alternativamente, el sistema de conversión de hidrocarburos puede funcionar para convertir hidrocarburos de forma no oxidativa en olefinas y dienos. Alternativamente, el sistema de conversión de hidrocarburos puede funcionar para llevar a cabo cualquier número de reacciones del sistema de conversión de hidrocarburos. En diferentes modalidades, las reacciones del sistema de conversión de hidrocarburos comprenden, sin limitación, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, la producción de etilbenceno a partir de estireno y etano, la transalquilación de tolueno a benceno y xilenos, la desalquilación de alquilaromáticos a alquilaromáticos menos sustituidos, la producción de combustibles y productos químicos a partir de hidrógeno y monóxido de carbono, la producción de hidrógeno y monóxido de carbono a partir de hidrocarburos, la producción de xilenos mediante la alquilación de tolueno con metanol, la conversión de hidrocarburos ligeros en compuestos aromáticos o la eliminación del azufre de productos de gasolina para motores. En diferentes modalidades, los productos petroquímicos comprenden, sin limitación, estireno, etilbenceno, benceno, tolueno, xilenos, hidrógeno, monóxido de carbono y combustibles. En algunas modalidades, los productos petroquímicos comprenden, sin limitación, benceno, tolueno y xilenos.

50 En otra modalidad, el sustrato puede ser una superficie de un sistema de refinación o un componente del mismo. Como se usa en el presente documento, los sistemas de refinación incluyen procesos para el enriquecimiento de un constituyente particular de una mezcla a través de cualquier metodología conocida. Una de tales metodologías puede comprender la conversión catalítica de al menos una porción de un reactivo al producto deseado. Una metodología alternativa puede implicar la separación de una mezcla en uno o más constituyentes. El grado de separación puede depender del diseño del sistema de refinación, los compuestos a separar y las condiciones de separación. Tales sistemas de refinación y condiciones de enriquecimiento se conocen por un experto en la técnica.

60 Los sustratos pueden tener una metalurgia de base que comprende compuestos sensibles al agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro, sensibles a la carburación, sensibles a la coquización y/o a la pulverización de metales, tales como níquel, hierro o cromo. En una modalidad, una metalurgia de base adecuada puede ser cualquier metalurgia que contenga una cantidad suficiente de hierro, níquel, cromo o cualquier otro metal adecuadamente reactivo para reaccionar con el metal en la AML y formar una capa uniforme. En una modalidad, una metalurgia de base adecuada puede ser cualquier metalurgia que contenga una cantidad suficiente de hierro, níquel o cromo para reaccionar con estaño y formar una capa de estannuro. Sin limitación, las metalurgias de base adecuadas comprenden acero inoxidable de las series 300 y 400.

A los términos metalúrgicos que se usan en el presente documento se les deben dar sus significados metalúrgicos comunes como se establece en THE METALS HANDBOOK de la Sociedad Estadounidense de Metales. Como se usa en el presente documento, los "aceros al carbono" son aquellos aceros que no tienen una cantidad mínima especificada para ningún elemento de aleación (que no sean las cantidades comúnmente aceptadas de manganeso, silicio y cobre) y que contienen solo una cantidad incidental de cualquier elemento que no sea carbono, silicio, manganeso, cobre, azufre y fósforo. Como se usa en el presente documento, "aceros suaves" son aquellos aceros al carbono con un máximo de aproximadamente el 0,25% en peso de carbono. Como se usa en el presente documento, los "aceros aleados" son aquellos aceros que contienen cantidades específicas de elementos de aleación (distintos del carbono y las cantidades comúnmente aceptadas de manganeso, cobre, silicio, azufre y fósforo) dentro de los límites que se reconocen para los aceros aleados de construcción, que se agregan para efectuar cambios en las propiedades mecánicas o físicas. Los aceros aleados contendrán menos de aproximadamente el 10 % en peso de cromo. Como se usa en el presente documento, los "aceros inoxidable" son cualquiera de varios aceros que contienen al menos aproximadamente el 10% en peso, alternativamente aproximadamente desde el 12% en peso hasta aproximadamente el 30% en peso, de cromo como el principal elemento de aleación. Como se usa en el presente documento, los "aceros inoxidable austeníticos" son aquellos que tienen una microestructura austenítica. Estos aceros se conocen en la técnica. Los ejemplos incluyen aceros inoxidable de la serie 300 tales como 304 y 310, 316, 321, 347. Los aceros inoxidable austeníticos contienen normalmente entre aproximadamente el 16% en peso y aproximadamente el 20% en peso de cromo y entre aproximadamente el 8 % en peso y aproximadamente el 15 % en peso de níquel. Los aceros con menos de aproximadamente el 5 % en peso de níquel son menos susceptibles al agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro. Los sustratos adecuados pueden comprender una o más de las metalurgias anteriores.

La AML puede enchaparse, pintarse, revestirse, recubrirse o aplicarse de otra manera al sustrato. En una modalidad, la AML se formula para aplicarse como un recubrimiento. Los métodos adecuados para aplicar la AML al sustrato como recubrimiento incluyen, sin limitación, pulverización, cepillado, laminado, pigging, inmersión, impregnación, decapado o combinaciones de los mismos. Los expertos en la técnica conocen los dispositivos para aplicar la AML al sustrato. La AML puede aplicarse como un recubrimiento húmedo con un grosor desde aproximadamente 1 milésima de pulgada (25  $\mu\text{m}$ ) hasta aproximadamente 100 milésimas de pulgada (2,5 mm), alternativamente desde aproximadamente 2 milésimas de pulgada (51  $\mu\text{m}$ ) hasta aproximadamente 50 milésimas de pulgada (1,3 mm) por capa. Múltiples aplicaciones pueden utilizarse (por ejemplo, múltiples capas) de la AML según sea necesario para impartir al sustrato las propiedades físicas y la protección que se desean. La AML puede tener características de viscosidad suficientes para proporcionar un recubrimiento sustancialmente continuo de grosor medible y sustancialmente controlable.

Una AML que se aplica al sustrato, tal como un componente del sistema de reactor, como un recubrimiento húmedo puede secarse por evaporación del solvente u otro líquido portador para formar un recubrimiento seco que puede ser adecuado para el manejo. En algunas modalidades, la AML puede tener una consistencia pegajosa o gomosa que es resistente al agrietamiento cuando se manipula o almacena un sustrato recubierto antes del curado. En una modalidad, la AML puede secarse aproximadamente instantáneamente al entrar en contacto con el sustrato; alternativamente, la AML puede secarse en menos de aproximadamente 48 horas desde el momento en que la AML entra en contacto con el sustrato. En algunas modalidades, puede usarse un dispositivo de secado para facilitar la eliminación del solvente para formar un recubrimiento seco, tal como aire forzado u otros medios de secado. Los dispositivos de secado adecuados se conocen por un experto en la técnica.

Una AML que se aplica a un sustrato como recubrimiento húmedo puede procesarse adicionalmente además de, en lugar de, o junto con el secado para proporcionar una MPL que sea resistente a los procesos degradantes descritos anteriormente. Los ejemplos de procesamiento adicional de la AML para formar la MPL incluyen, pero no se limitan a, curar y/o reducir. En una modalidad, la AML puede aplicarse a un sustrato como un recubrimiento que se seca para formar un recubrimiento, que puede curarse y/o reducirse adicionalmente para formar la MPL.

En una modalidad, el revestimiento puede pulverizarse sobre o dentro de los componentes del sistema de reactor. Deben aplicarse cantidades suficientes del recubrimiento para proporcionar un recubrimiento continuo del sustrato del componente del sistema de reactor. Después de rociar un componente, puede dejarse secar durante aproximadamente 24 horas y puede procesarse adicionalmente mediante la aplicación de una corriente lenta de gas. En diferentes modalidades, el gas puede ser un gas inerte, un gas que contiene oxígeno o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de gases incluyen aire, nitrógeno, helio, argón o combinaciones de los mismos. El gas puede calentarse. En una modalidad, el gas puede ser nitrógeno a aproximadamente 150 °F (66 °C) y puede aplicarse durante aproximadamente 24 horas. Posteriormente, puede aplicarse una segunda capa de recubrimiento al componente del sistema de reactor y puede secarse mediante el procedimiento que se describió anteriormente. Después de aplicarse la AML, la AML en el componente del sistema de reactor puede protegerse de la oxidación mediante la introducción de una atmósfera de nitrógeno y debe protegerse de la exposición al agua mediante el uso de métodos que se conocen por un experto en la técnica.

Las metodologías que se describen en el presente documento también pueden usarse para modernizar o reparar sistemas que se carburan, sulfurán u oxidan previamente para su uso en procesos con bajo contenido de azufre, y con bajo contenido de azufre y bajo contenido de agua. En una modalidad, una superficie de sustrato que se carburan

previamente puede tratarse con una AML/MPL que comprende uno o más de los materiales protectores que se describen en el presente documento. En otra modalidad, un sustrato sulfurado u oxidado de un componente del sistema de reactor puede tratarse con una AML/MPL que comprende uno o más de los materiales protectores que se describen en el presente documento.

5 Durante los procesos de modernización o reparación, el coque, el sustrato oxidado o el sustrato sulfurado pueden eliminarse de la superficie del componente del sistema de reactor antes de la aplicación de la AML, ya que pueden interferir con la reacción entre la AML y el sustrato. Son posibles varias técnicas de limpieza que incluyen (i) oxidar la superficie del sustrato, (ii) oxidar la superficie del sustrato y limpiar químicamente, (iii) oxidar la superficie del sustrato y limpiar químicamente seguido de pasivación, (iv) oxidar la superficie del sustrato y limpiar físicamente y (v) limpiar con chorro de agua a alta presión la superficie del sustrato. La técnica (i) puede ser útil para eliminar el coque residual y sería aceptable si la capa de óxido o sulfuro es lo suficientemente delgada como para permitir que se forme correctamente una MPL. Alternativamente, las técnicas (ii) - (v) pueden usarse para eliminar más a fondo la capa de óxido o sulfuro para impedir la interferencia con la formación de una MPL. Pueden usarse combinaciones de las técnicas de limpieza que se mencionaron anteriormente en una planta particular, o para un sistema particular. En última instancia, una serie de factores únicos para la planta o sistema en particular, tal como la geometría del reactor, pueden influir en la elección.

20 Se aplica una AML al sustrato de un componente no ensamblado de una estructura tal como un sistema de reactor. Del mismo modo, la AML puede curarse o procesarse como se describe en esta descripción antes del ensamblaje de la estructura. En una modalidad, un componente del reactor puede desmontarse de un reactor existente, opcionalmente limpiarse, recubrirse y procesarse como se describe en esta descripción antes de volver a ensamblar el componente en el sistema de reactor. Alternativamente, un nuevo componente del reactor o un componente de reemplazo puede recubrirse y procesarse como se describe en el presente documento antes de la incorporación del componente en un sistema ensamblado. De esta manera, una estructura de reactor existente que tiene alguna porción sin una capa protectora puede tener una AML que se aplica a componentes nuevos o de reemplazo de la misma, evitando así la exposición innecesaria de componentes previamente recubiertos a condiciones de curado.

30 En una modalidad, un sustrato que se ha tratado previamente con una capa protectora puede tener una MPL que se reaplica para mejorar la resistencia del sustrato a procesos degradantes. En una modalidad adicional, un reactor o un componente del mismo que se trata previamente, que haya experimentado cierto grado de desgaste puede aumentar su resistencia a los procesos degradantes mediante la limpieza opcional y la reaplicación de una AML al reactor o componentes del mismo, seguido del curado y procesamiento como se describe en esta descripción.

35 El sustrato puede calentarse después de aplicar la AML para curarlo. El curado de la AML puede dar lugar a que el metal de la AML reaccione y se una con el sustrato para formar una MPL continua que sea resistente a procesos degradantes como el agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro, la pulverización metálica, la coquización y/o carburación. En una modalidad, una AML que comprende un compuesto descomponible por hidrógeno (como el octanoato de estaño), un metal finamente dividido (como el estaño) y un óxido metálico (como el óxido de estaño) puede aplicarse y curarse para producir una MPL intermetálica que se une al sustrato a través de una capa de unión intermedia, tal como una capa de unión empobrecida en níquel. Las características de una capa de unión empobrecida en níquel intermedia se analizarán más adelante en el presente documento.

45 Cuando la AML se aplica al grosor que se describió anteriormente, las condiciones de reducción inicial darán como resultado que el metal migre para cubrir regiones pequeñas que originalmente no se recubrían. Esto puede recubrir completamente el sustrato. En el caso del estaño, se forman capas de estannuro tales como los estannuros de hierro y níquel.

50 En una modalidad, la AML puede curarse a cualquier temperatura y presión compatibles con el mantenimiento de la integridad estructural del sustrato. En una modalidad alternativa, la AML puede curarse a temperaturas y presiones suficientes y durante períodos de tiempo suficientes para maximizar la formación de una MPL mientras se minimiza el tiempo durante el cual un sustrato no está disponible para la operación normal o uso posterior.

55 En una modalidad, la AML puede curarse a una temperatura desde aproximadamente 600 °F (316 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C), alternativamente desde aproximadamente 650 °F (343 °C) hasta aproximadamente 1350 °F (732 °C), alternativamente desde aproximadamente 700 °F (371 °C) hasta aproximadamente 1300 °F (704 °C). En una modalidad adicional, una AML que comprende estaño puede curarse a una temperatura desde aproximadamente 600 °F (316 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C), alternativamente desde aproximadamente 650 °F (343 °C) hasta aproximadamente 1350 °F (732 °C), alternativamente desde aproximadamente 700 °F (371 °C) hasta aproximadamente 1300 °F (704 °C). El calentamiento puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 150 horas, alternativamente desde aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 130 horas, alternativamente desde aproximadamente 10 horas hasta aproximadamente 120 horas.

65 La AML se cura a presiones subatmosféricas. Sin desear limitarse a la teoría, curar la AML a presiones subatmosféricas puede permitir el uso de temperaturas elevadas que promueven la conversión rápida y casi completa

## ES 2 805 106 T3

de la AML a la MPL. Esta reacción puede dar lugar a una MPL uniforme de grosor suficiente para hacer que el sustrato sea resistente a procesos degradantes. El curado puede realizarse a presiones subatmosféricas desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa), alternativamente desde aproximadamente 14 psia (97 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-4}$  psia (1,3 Pa), alternativamente desde aproximadamente 10 psia (69 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-3}$  psia (13 Pa). En estas condiciones, la formación de una MPL que tiene las propiedades que se desean puede ocurrir en un período desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 150 horas.

En una modalidad, un sustrato que se ha recubierto con una AML puede curarse mediante un proceso de dos etapas que comprende calentar el sustrato recubierto durante un primer período de tiempo a una primera temperatura y presión, seguido de calentar en un segundo período de tiempo a una segunda temperatura y presión, en donde la segunda temperatura, presión o ambas son diferentes a la primera temperatura, presión o ambas. Sin desear limitarse a la teoría, un segundo calentamiento del sustrato revestido puede servir para reducir la cantidad de metal de la AML sin reaccionar que queda después del primer calentamiento.

En una modalidad, una AML que comprende óxido de estaño; un compuesto de estaño descomponible; y el polvo de estaño metálico puede curarse a altas temperaturas a presiones desde aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa) hasta aproximadamente 315 psia (2172 kPa). En una modalidad adicional, la temperatura puede ser igual o mayor que aproximadamente 1200 °F (649 °C), alternativamente desde aproximadamente 1200 °F (649 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C), alternativamente desde aproximadamente 1300 °F (704 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C). El curado puede realizarse a cualquiera de las presiones que se describieron anteriormente, tales como desde aproximadamente 315 psia (2172 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa) o desde 215 psia (1482 kPa) hasta aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa).

En una modalidad, el sustrato recubierto puede calentarse a una primera temperatura y presión durante un período de tiempo como se describió anteriormente. Después del primer calentamiento, el sustrato recubierto puede calentarse a una segunda temperatura aproximadamente mayor, igual o menor que la primera temperatura. El segundo calentamiento puede realizarse a temperaturas desde aproximadamente 600 °F (316 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C), alternativamente desde aproximadamente 650 °F (343 °C) hasta aproximadamente 1350 °F (732 °C), alternativamente desde aproximadamente 700 °F (371 °C) hasta aproximadamente 1300 °F (704 °C). En una modalidad, el segundo calentamiento puede llevarse a cabo a una segunda presión aproximadamente mayor, igual o menor que la primera presión. El segundo calentamiento puede realizarse a presiones desde aproximadamente  $1,9 \times 10^{-5}$  psia (0,13 Pa) hasta aproximadamente 215 psia (1480 kPa), alternativamente desde aproximadamente  $1,9 \times 10^{-4}$  psia (1,3 Pa) hasta aproximadamente 165 psia (1140 kPa), alternativamente desde aproximadamente  $1,9 \times 10^{-3}$  psia (13 Pa) hasta aproximadamente 115 psia (793 kPa). El segundo calentamiento puede llevarse a cabo durante un período de tiempo desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 120 horas.

En una modalidad, la AML puede curarse en condiciones reductoras. Curar la AML en condiciones reductoras puede facilitar la conversión de la AML a una MPL. Los agentes reductores adecuados dependen del metal en la AML y se conocen por un experto en la técnica.

En una modalidad, una AML que comprende compuestos de estaño puede curarse en presencia de un gas reductor. El gas reductor puede ser hidrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos o combinaciones de los mismos. En una modalidad adicional, el hidrógeno, el monóxido de carbono o los hidrocarburos pueden mezclarse con un segundo gas. El segundo gas puede ser argón, helio, nitrógeno, cualquier gas inerte o combinaciones de los mismos. El por ciento en volumen del gas reductor puede ser aproximadamente el 100% en volumen, alternativamente aproximadamente el 90% en volumen, alternativamente aproximadamente el 80% en volumen, alternativamente aproximadamente el 75% en volumen, alternativamente aproximadamente el 50% en volumen, alternativamente aproximadamente el 25% en volumen con el resto que se compone con el segundo gas o una combinación de los segundos gases.

En una modalidad, la AML puede tratarse en condiciones reductoras con hidrógeno, que puede estar en presencia o ausencia de hidrocarburos. En una modalidad, la AML puede curarse en presencia de aproximadamente el 80 % en volumen de hidrógeno y aproximadamente el 20 % en volumen de nitrógeno. En una modalidad adicional, la AML puede curarse en presencia de aproximadamente el 75 % en volumen de hidrógeno y aproximadamente el 25 % en volumen de nitrógeno.

En una modalidad, un sustrato puede limpiarse opcionalmente, la AML puede aplicarse al sustrato, la AML puede curarse o procesarse adicionalmente para formar la MPL, o combinaciones de las mismas en cualquier ubicación adecuada y mediante cualquier dispositivo o medio capaz de lograr las temperaturas, presiones y entorno operativo que se desean (tal como una atmósfera reductora) durante el período de tiempo que se desea. En una modalidad, la AML recubierta sobre el sustrato puede curarse en un horno de vacío que opera en las condiciones que se describieron anteriormente.

Un sustrato puede limpiarse, recubrirse y procesarse opcionalmente como se describe en esta descripción en cualquier sitio conveniente. En una modalidad, la limpieza y el recubrimiento opcionales del sustrato, y/o el curado de la AML

pueden llevarse a cabo en el sitio de operación del reactor, distal al sitio de operación del reactor o proximal al sitio de operación del reactor. En una modalidad, el sustrato puede limpiarse y recubrirse opcionalmente. En una modalidad, un componente del reactor puede transportarse a una instalación de limpieza, recubrimiento o curado desde una instalación de fabricación de componentes. Alternativamente, un componente del reactor puede limpiarse y recubrirse opcionalmente, y/o la AML puede curarse en una instalación de fabricación y posteriormente transportarse a una ubicación de ensamblaje final. Alternativamente, un componente de un sistema de reactor existente puede desmontarse, opcionalmente limpiarse y recubrirse, seguido del curado de la AML. El componente desmontado puede tener una AML que se aplica en el sitio y posteriormente se transporta a una instalación de curado, tal como un horno comercial a gran escala. Alternativamente, el componente desmontado puede transportarse y posteriormente limpiarse y recubrirse opcionalmente, y/o la AML puede curarse en una instalación fuera del sitio.

Un sustrato que tiene una MPL puede procesarse adicionalmente para eliminar cualquier cantidad de metales reactivos de la superficie del sustrato. En una modalidad, este proceso comprende poner en contacto la MPL con un agente de movilización, seguido de un proceso de secuestro para atrapar un metal móvil. Sin desear limitarse a la teoría, el tratamiento de los metales reactivos con un agente de movilización puede convertir los metales en formas más reactivas o más móviles y, por lo tanto, facilitar la eliminación mediante procesos de secuestro.

El término "secuestro" como se usa en el presente documento significa atrapar a propósito los metales o compuestos metálicos que se producen a partir de los metales reactivos por el agente de movilización para facilitar la eliminación. El secuestro también se refiere a absorber, reaccionar o atrapar de otro modo el agente de movilización. Los términos "metales móviles" o "estaño móvil" tal como se usan se refieren a los metales reactivos después de la reacción con el agente de movilización. Generalmente, son los metales móviles y el agente de movilización los que se secuestran. Como se usa en el presente documento, el término "metales reactivos", tal como "estaño reactivo", pretende incluir metales elementales o compuestos metálicos que están presentes en o sobre capas de MPL que pueden movilizarse en condiciones de proceso. El término "metales reactivos" como se usa en el presente documento comprende compuestos metálicos descritos en el presente documento que migrarán a temperaturas desde aproximadamente 200 °F (93 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C) cuando entren en contacto con un agente de movilización, y que de ese modo da lugar a la desactivación del catalizador o daños en el equipo durante la operación del sistema de reactor.

En una modalidad, el estaño reactivo se moviliza en condiciones de proceso que comprenden entre aproximadamente 0,1 partes por millón en peso (ppm) y aproximadamente 100 ppm de HCl. Por ejemplo, el estaño reactivo puede movilizarse cuando se usan catalizadores que contienen halógeno, que pueden desprender cloro, para el reformado catalítico en un sistema de reactor recién recubierto de estaño que tiene capas de MPL recién preparadas. Cuando se usa en el contexto del reformado, el término "estaño reactivo" comprende cualquiera de, estaño elemental, compuestos de estaño, intermetálicos de estaño, aleaciones de estaño o combinaciones de los mismos que migrarán a temperaturas desde aproximadamente 200 °F (93 °C) hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C) cuando entra en contacto con un agente de movilización, lo que daría lugar a la desactivación del catalizador durante las operaciones de reformado o durante el calentamiento de los tubos del horno reformador. En otros contextos, la presencia de metales reactivos dependerá de los metales particulares, el agente de movilización, así como el proceso del reactor y sus condiciones de operación.

El secuestro puede hacerse mediante el uso de etapas o procesos de tratamiento químico o físico. Los metales secuestrados y el agente de movilización pueden concentrarse, recuperarse o eliminarse del sistema de reactor. En una modalidad, los metales móviles y el agente de movilización pueden secuestrarse poniéndolos en contacto con un adsorbente, haciéndolo reaccionar con un compuesto que atraparé los metales móviles y el agente de movilización, o por disolución, tal como lavando las superficies de sustrato del sistema del reactor con un solvente y eliminando los metales móviles disueltos y el agente de movilización.

La elección del sorbente depende de la forma particular de los metales móviles y su reactividad para los metales móviles particulares. En una modalidad, el sorbente puede ser un material sólido o líquido (un adsorbente o absorbente) que atraparé los metales móviles. Los sorbentes líquidos adecuados incluyen agua, metales líquidos tales como metal de estaño, solución cáustica y otras soluciones básicas de lavado. Los sorbentes sólidos atrapan efectivamente los metales móviles y el agente de movilización por adsorción o por reacción. Los sorbentes sólidos son generalmente fáciles de usar y, posteriormente, fáciles de eliminar del sistema. Un sorbente sólido puede tener un área de superficie alta (tal como más de aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g), tener un alto coeficiente de adsorción con los metales móviles y el agente de movilización o reaccionar con los metales móviles y el agente de movilización para atraparlos. Un sorbente sólido conserva su integridad física durante este proceso, de manera que el sorbente mantiene una resistencia al choque aceptable, resistencia al desgaste, etcétera. Los sorbentes pueden además incluir virutas de metal, tal como virutas de hierro que reaccionará con cloruro de estaño móvil. En una modalidad, los sorbentes pueden ser alúminas, arcillas, sílices, alúminas de sílice, carbón activado, zeolitas o combinaciones de los mismos. En una modalidad alternativa, el sorbente puede ser una alúmina básica, tal como potasio sobre alúmina o calcio sobre alúmina.

En una modalidad, el agente de movilización puede ser un compuesto que contiene halógeno. Como se usa en el presente documento, el término "compuesto que contiene halógeno" o "gas que contiene halógeno" incluye, pero no

se limita a, halógeno elemental, haluros de ácido, haluros de alquilo, haluros aromáticos, otros haluros orgánicos, que incluyen los que contienen oxígeno y nitrógeno, halocarbonos y sales de haluro inorgánicas o mezclas de los mismos. El agua puede estar opcionalmente presente. En una modalidad, puede usarse un gas que comprende HCl como agente de movilización. Luego, el efluente HCl, el gas residual que contiene halógeno (si está presente) y los metales móviles, son secuestrados. Los compuestos que contienen halógeno pueden estar presentes en una cantidad desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm, alternativamente desde aproximadamente 1 ppm hasta aproximadamente 500 ppm, alternativamente desde aproximadamente 10 ppm hasta aproximadamente 200 ppm.

En una modalidad, la MPL se expone a un agente de movilización a una temperatura desde aproximadamente 200 °F (93 °C) hasta aproximadamente 1000 °F (538 °C), alternativamente desde aproximadamente 250 °F (121 °C) hasta aproximadamente 950 °F (510 °C), alternativamente desde aproximadamente 300 °F (149 °C) hasta aproximadamente 900 °F (482 °C) durante un período desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 200 horas. El secuestro y otros procesos para la eliminación de metales reactivos en o sobre la MPL se describen en la patente de Los Estados Unidos de Números 6,551,660 y 6,419,986.

En una modalidad, puede usarse una MPL para aislar el sustrato de un reactor o componente del reactor de los hidrocarburos. Una MPL que se forma mediante las metodologías que se describen puede mostrar un alto grado de homogeneidad con un grosor suficiente para hacer que el sustrato sea resistente a los procesos degradantes que se describieron anteriormente.

La capa de MPL puede comprender una capa de unión empobrecida en níquel intermedia que ancla la MPL al sustrato. En una modalidad, la MPL comprende una capa de estannuro con la capa de unión que se dispone entre la capa de estannuro y el sustrato. La capa de estannuro puede enriquecerse en níquel y comprender inclusiones de carburo, mientras que la capa de unión empobrecida en níquel intermedia puede comprender inclusiones de estannuro, como se muestra en la Figura 2. La capa de estannuro enriquecida en níquel se "enriquece" en comparación con la capa de unión empobrecida en níquel. Además, la capa de estannuro enriquecida en níquel puede comprender inclusiones de carburo que pueden estar aisladas o pueden ser extensiones o proyecciones continuas de la capa de unión empobrecida en níquel intermedia a medida que se extienden, sustancialmente sin interrupción, desde dicha capa de unión hasta dicha capa de estannuro, y las inclusiones de estannuro también pueden comprender extensiones continuas de la capa de estannuro enriquecida en níquel en la capa de unión intermedia empobrecida en níquel. La interfaz entre la capa de unión empobrecida en níquel intermedia y la capa de estannuro enriquecida en níquel puede ser irregular, pero de otra manera sustancialmente sin interrupción. El grado en que se desarrollan las fases, capas e inclusiones que se mencionaron anteriormente puede ser una función de las condiciones reductoras y la temperatura a la que se trata la AML, y la cantidad de tiempo que se mantiene la exposición.

En modalidades adicionales, la capa de unión empobrecida en níquel intermedia que comprende inclusiones de estannuro comprende desde aproximadamente el 0,5 % en peso hasta aproximadamente el 20 % en peso; alternativamente desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 17 % en peso; alternativamente desde aproximadamente el 1,5 % en peso hasta aproximadamente el 14 % en peso de estaño elemental. Si bien no desea limitarse a la teoría, se cree que la formación de la capa de unión intermedia empobrecida en níquel que comprende inclusiones de estannuro se controla mediante las temperaturas y presiones de curado, particularmente en condiciones que combinan altas temperaturas y bajas presiones. En algunas modalidades, las temperaturas necesarias para generar una capa de unión empobrecida en níquel intermedia que comprende inclusiones de estannuro comprende temperaturas desde aproximadamente 1220 °F hasta aproximadamente 1400 °F (760 °C) y presiones desde 315 psia (2172 kPa) hasta aproximadamente 1 psia (0,05 Pa).

En una modalidad, la MPL comprende una capa de estannuro que se une a un sustrato metálico (por ejemplo, acero) a través de una capa de unión empobrecida en níquel intermedia que comprende inclusiones de estannuro. La MPL puede tener un grosor total desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 150 µm, alternativamente desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 100 µm, alternativamente desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 50 µm. La capa de estannuro puede tener un grosor desde aproximadamente 0,25 µm hasta aproximadamente 100 µm, alternativamente desde aproximadamente 0,5 µm hasta aproximadamente 75 µm, alternativamente desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 50 µm. La capa de unión empobrecida en níquel intermedia que comprende inclusiones de estannuro tiene un grosor desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 µm; alternativamente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 µm; alternativamente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 µm.

En una modalidad, puede aplicarse una AML/MPL a la superficie del sustrato de un componente de un sistema de reformado catalítico para reformar hidrocarburos ligeros tales como nafta a hidrocarburos cíclicos y/o aromáticos. La alimentación de nafta pueden ser hidrocarburos con un intervalo de ebullición desde aproximadamente 70 °F (21 °C) hasta aproximadamente 450 °F (232 °C). En una modalidad, se produce un procesamiento de alimentación adicional para producir una alimentación que está sustancialmente libre de azufre, nitrógeno, metales y otros venenos catalíticos conocidos. Estos venenos de catalíticos pueden eliminarse primero mediante el uso de técnicas de hidrotamiento y luego mediante el uso de sorbentes para eliminar los compuestos de azufre restantes.

Mientras que el reformado catalítico normalmente se refiere a la conversión de nafta a aromáticos, otras materias

primas también pueden tratarse para proporcionar un producto enriquecido con aromáticos. Por lo tanto, aunque la conversión de nafta es una modalidad, los reformadores catalíticos pueden ser útiles para la conversión o aromatización de una variedad de materias primas como hidrocarburos saturados, hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos ramificados, hidrocarburos olefínicos, hidrocarburos acetilénicos, hidrocarburos cíclicos, hidrocarburos olefínicos cíclicos, mezclas de los mismos y otras materias primas conocidas por un experto en la técnica.

Los ejemplos de hidrocarburos ligeros incluyen, sin limitación, aquellos que tienen de 6 a 10 carbonos tales como n-hexano, metilpentano, n-heptano, metilhexano, dimetilpentano y n-octano. Los ejemplos de hidrocarburos de acetileno incluyen, sin limitación, aquellos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, tales como hexeno, heptino y octino. Los ejemplos de hidrocarburos de parafina acíclicos incluyen, sin limitación, aquellos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono tales como metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano. Los ejemplos típicos de hidrocarburos olefínicos cíclicos incluyen, sin limitación, aquellos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono tales como metilciclopenteno, ciclohexeno, metilciclohexeno y dimetilciclohexeno.

Algunas de las otras reacciones de hidrocarburos que ocurren durante la operación de reformado incluyen la deshidrogenación de ciclohexanos a compuestos aromáticos, la deshidroisomerización de alquilciclopentanos a compuestos aromáticos y la deshidrociclación de hidrocarburos acíclicos a compuestos aromáticos. También se producen otras reacciones, que incluyen la desalquilación de alquilbencenos, la isomerización de parafinas y las reacciones de hidrocrackeo, que producen hidrocarburos gaseosos ligeros como metano, etano, propano y butano. Por lo tanto, el "reformado" como se usa en el presente documento se refiere al tratamiento de una alimentación de hidrocarburos mediante el uso de una o más reacciones que producen compuestos aromáticos para proporcionar un producto enriquecido con compuestos aromáticos (es decir, un producto cuyo contenido de compuestos aromáticos es mayor que en la alimentación).

Los rangos de operación para un proceso de reformado típico incluyen temperaturas de entrada al reactor desde aproximadamente 700 °F (371 °C) hasta aproximadamente 1300 °F (704 °C); una presión de sistema desde aproximadamente 30 psia (207 kPa) hasta aproximadamente 415 psia (2860 kPa); una tasa de hidrógeno reciclado suficiente para producir una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo para la alimentación a la zona del reactor de reformado desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20; y una velocidad espacial líquida por hora para la alimentación de hidrocarburos sobre el catalizador de reformado desde aproximadamente 0,1 hr<sup>-1</sup> hasta aproximadamente 10 hr<sup>-1</sup>. Pueden lograrse temperaturas de reformado adecuadas al precalentar la alimentación a altas temperaturas que pueden variar desde aproximadamente 600 °F (316 °C) hasta aproximadamente 1800 °F (982 °C). El término reformado catalítico como se usa en el presente documento y en la técnica se refiere a la conversión de hidrocarburos sobre un catalizador de reformado en ausencia de agua añadida (por ejemplo, menos de aproximadamente 1000 ppm de agua). Este proceso difiere significativamente del reformado con vapor, que implica la adición de cantidades significativas de agua como vapor, y se usa más comúnmente para generar gas de síntesis a partir de hidrocarburos como el metano.

Para lograr las temperaturas adecuadas del reformador, a menudo puede ser necesario calentar los tubos del horno a altas temperaturas. Estas temperaturas a menudo pueden variar desde aproximadamente 600 °F (316 °C) hasta aproximadamente 1800 °F (982 °C), alternativamente desde aproximadamente 850 °F (454 °C) hasta aproximadamente 1250 °F (677 °C), alternativamente aproximadamente desde 900 °F (482 °C) hasta aproximadamente 1200 °F (649 °C).

Un compuesto catalizador multifuncional, que contiene un componente metálico de hidrogenación, deshidrogenación, o mezclas de los mismos, que se seleccionan del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos (también conocidos como grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica IUPAC) en un soporte de óxido inorgánico poroso (tales como los soportes de zeolita de poro grande unidos o los soportes de alúmina) puede emplearse en el reformado catalítico. La mayoría de los catalizadores de reformado están en forma de esferas o cilindros que tienen un diámetro de partícula promedio o un diámetro de sección transversal promedio desde aproximadamente 1/16 de pulgada (1,6 mm) hasta aproximadamente 3/16 de pulgada (4,8 mm). Los compuestos catalíticos para el reformado catalítico se describen en la patente de los Estados Unidos de Números 5,674,376 y 5,676,821.

Las metodologías que se describen también pueden ser útiles para reformar en condiciones de bajo contenido de azufre mediante el uso de una amplia variedad de catalizadores de reforma. Dichos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, metales nobles del Grupo VIII en óxidos inorgánicos refractarios tales como platino sobre alúmina, Pt/Sn sobre alúmina y Pt/Re sobre alúmina; metales nobles del Grupo VIII en zeolitas de poro grande tales como Pt, Pt/Sn y Pt/Re en zeolitas de poro grande.

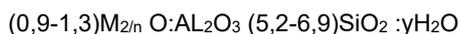
En una modalidad, el catalizador puede ser un catalizador sensible al azufre tal como un catalizador de zeolita de poro grande que comprende al menos un metal alcalino o alcalinotérreo cargado con al menos un metal del Grupo VIII. En tal modalidad, la alimentación de hidrocarburos puede contener menos de aproximadamente 100 partes por billón en peso (ppb) de azufre, alternativamente, menos de aproximadamente 50 ppb de azufre y, alternativamente, menos de aproximadamente 25 ppb de azufre. Si es necesario, puede emplearse una unidad de absorción de azufre para eliminar pequeños excesos de azufre.

## ES 2 805 106 T3

En una modalidad, el catalizador de esta descripción comprende un catalizador de zeolita de poro grande que incluye un metal alcalino o alcalinotérreo y cargado con uno o más metales del Grupo VIII. En una modalidad alternativa, dicho catalizador puede usarse para reformar una alimentación de nafta.

5 El término "zeolita de poro grande" como se usa en el presente documento se refiere a una zeolita que tiene un diámetro de poro efectivo desde aproximadamente 6 Angstroms (Å) hasta aproximadamente 15 Å. Las zeolitas cristalinas de poro grande, que son adecuadas para usar en esta descripción incluyen, sin limitación, la zeolita tipo L, zeolita X, zeolita Y, ZSM-5, mordenita y faujasita. Estos tienen tamaños de poro aparentes del orden de aproximadamente 7 Å a aproximadamente 9 Å. En una modalidad, la zeolita puede ser una zeolita de tipo L.

10 La composición de la zeolita tipo L expresada en términos de relaciones molares de óxidos puede representarse mediante la siguiente fórmula:



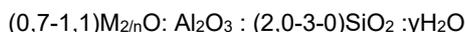
15 En la fórmula anterior, M representa un catión, n representa la valencia de M e y puede ser cualquier valor desde 0 a hasta aproximadamente 9. La zeolita L, su patrón de difracción de rayos X, sus propiedades y métodos para su preparación se describen en detalle en la patente de los Estados Unidos Número 3,216,789. La fórmula real puede variar sin cambiar la estructura cristalina. En una modalidad, la relación molar de silicio a aluminio (Si/Al) puede variar desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 3,5.

La fórmula química para la zeolita Y expresada en términos de relaciones molares de óxidos puede escribirse como:



25 En la fórmula anterior, x es un valor mayor que aproximadamente 3 y hasta aproximadamente 6; y puede ser un valor de hasta aproximadamente 9. La zeolita Y tiene un patrón de difracción de rayos X en polvo característico, que puede emplearse con la fórmula anterior para la identificación. La zeolita Y, sus propiedades y los métodos para su preparación se describen con más detalle en la patente de los Estados Unidos Número 3,130,007.

30 La zeolita X es un tamiz molecular zeolítico cristalino sintético que puede representarse mediante la fórmula:



35 En la fórmula anterior, M representa un metal, particularmente metales alcalinos y alcalinotérreos, n es la valencia de M e y puede tener cualquier valor hasta aproximadamente 8 dependiendo de la identidad de M y el grado de hidratación de la zeolita cristalina. La zeolita X, su patrón de difracción de rayos X, sus propiedades y métodos para su preparación se describen en detalle en la patente de los Estados Unidos Número 2,882,244.

40 Un metal alcalino o alcalinotérreo puede estar presente en la zeolita de poro grande. Ese metal alcalinotérreo puede ser potasio, bario, estroncio o calcio. El metal alcalinotérreo puede incorporarse a la zeolita mediante síntesis, impregnación o intercambio iónico.

45 Los catalizadores zeolíticos de poro grande que se usan en esta descripción se cargan con uno o más metales del Grupo VIII, tales como níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio o platino. En una modalidad, el metal del Grupo VIII puede ser iridio o alternativamente platino. El porcentaje en peso de platino en el catalizador puede ser desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso.

50 Los metales del grupo VIII se introducen en zeolitas de poro grande mediante síntesis, impregnación o intercambio en una solución acuosa de sal apropiada. Cuando se desea introducir dos metales del Grupo VIII en la zeolita, la operación puede llevarse a cabo de forma simultánea o secuencial.

55 Se ha descubierto que algunos catalizadores de reformado zeolíticos desprenden gases de haluro de hidrógeno en condiciones de reformado, especialmente durante las operaciones iniciales. Estos gases de haluro de hidrógeno que se desprenden, a su vez, pueden producir soluciones de haluro acuosas en las regiones más frías del equipo de proceso, tales como las áreas aguas abajo de los reactores. Alternativamente, pueden producirse haluros acuosos durante los arranques o paradas, cuando este equipo aguas abajo se expone a la humedad. Cualquier sección de acero inoxidable austenítico de este equipo que entre en contacto con una solución de haluro acuosa puede estar sujeta al agrietamiento por corrosión bajo tensión de haluro (HSCC). El HSCC es un tipo único de corrosión ya que esencialmente puede no haber pérdida del metal antes de que sea necesario repararlo o reemplazarlo.

60 En una modalidad, el HSCC de acero inoxidable austenítico puede impedirse mediante la aplicación de una AML y la formación de una MPL. El HSCC puede ocurrir cuando el acero inoxidable austenítico entra en contacto con haluro acuoso a temperaturas superiores a aproximadamente 120 °F (49 °C), alternativamente desde aproximadamente 130 °F (54 °C) hasta aproximadamente 230 °F (110 °C), mientras que también está sujeto a tensión de tracción. Si bien no se desea limitarse a la teoría, se cree que las grietas que causa el HSCC progresan por la disociación

electroquímica de la aleación de acero en la solución de haluro acuosa.

Se conoce la necesidad de proteger el acero inoxidable austenítico del HSCC. En general, si se encuentran condiciones de HSCC, cuando se diseña el equipo se selecciona un tipo diferente de acero o una aleación especial, la cual puede ser más costosa que el acero inoxidable austenítico. Alternativamente, las condiciones del proceso a veces pueden modificarse para que no ocurra el HSCC, tal como al operar a temperaturas más bajas o secar las corrientes del proceso. En otras situaciones donde las propiedades del acero inoxidable se requieren o son altamente deseables, se emplean medios para impedir el HSCC. En una modalidad, puede aplicarse una AML/MPL al acero inoxidable para eliminar el contacto del acero con el entorno de haluro.

El análisis microscópico puede determinar fácilmente el grosor de la AML o MPL que se describe en el presente documento. Para facilitar la medición del grosor del recubrimiento, pueden prepararse probetas que corresponden al sustrato del reactor a tratar. Estos pueden tratarse en condiciones idénticas a las del componente del reactor a gran escala a tratar. Las probetas pueden usarse para determinar el grosor de la AML y la MPL resultante.

### Ejemplos

En los ejemplos 1-13, las probetas de acero inoxidable tipo 347, generalmente de menos de aproximadamente 2 pulgadas cuadradas, se recubrieron con una composición para formar una AML en las probetas. La composición de recubrimiento comprendía aproximadamente el 32 % en peso de metal de estaño (tamaño de partícula 1-5  $\mu\text{m}$ ), aproximadamente el 32 % en peso de óxido de estaño (<325 mesh (0,044  $\text{mm}^2$ )), aproximadamente el 16% en peso de octanoato de estaño y el resto de alcohol isopropílico anhidro. En algunos casos, una mitad de la probeta se recubrió para determinar la migración de la MPL a la porción no recubierta de la probeta. Con referencia a la Tabla I, el recubrimiento se curó en una mezcla de hidrógeno: argón a una relación molar de aproximadamente 75:25 durante aproximadamente 40 o aproximadamente 100 horas a las temperaturas y presiones que se indican. Durante este proceso, la AML que contiene estaño forma una MPL que comprende estannuro en la superficie de las probetas. La identificación de la MPL que se forma se determinó montando la muestra en resina epoxídica, seguido de molienda y pulido para su examen con microscopios electrónicos fotográficos y de escaneo. La inspección visual y microscópica de la probeta confirmó la formación de una MPL que comprende estannuro con las características que se observan en la Tabla I, filas 9 y 10.

El curado se lleva a cabo a aproximadamente 1025 °F (552 °C) y a aproximadamente 14,7 psia (101 kPa), véanse los ejemplos 5 y 9, que sirven como condiciones de curado convencionales para propósitos comparativos. En contraste, en los ejemplos 1, 3, 7, 10 y 12 el curado se llevó a cabo a 1250 °F (677 °C). La Figura 2 es una imagen SEM de retrodispersión de la MPL que se produce en el Ejemplo 10. En algunos casos, véanse los ejemplos 2, 4 y 8, las probetas recubiertas se procesaron adicionalmente mediante un tratamiento con cloruro de hidrógeno como agente de movilización.

Los ejemplos 11 y 13 formaron una MPL que comprendía estannuro después de que las probetas se sometieron a un procedimiento de curado en dos etapas, que se realizó curando a una primera temperatura de aproximadamente 1250 °F (677 °C) y a una primera presión de aproximadamente 3,1 psia (21 kPa) durante aproximadamente 40 horas; seguido del curado a una segunda temperatura de aproximadamente 1250 °F (677 °C) y a una segunda presión de aproximadamente 0,2 psia (1,3 kPa) durante aproximadamente 10 horas. Las MPL que se formaron por medio del curado en dos etapas, ejemplos 11 y 13, eran más gruesas que las que se observaron cuando el proceso se llevó a cabo en una etapa, ejemplos 10 y 12 respectivamente.

TABLA I

Ejemplo	H <sub>2</sub> /Ar	Temperatura	Tiempo	Presión	Tiempo	Presión	HCl	Grosor medio de la capa de estannuro	Grosor de la capa de unión
		°F (°C)	hora	Psia (kPa)	hora	Psia (kPa)		$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
5	75/25	1025 (552)	100	14,7 (101)	--	--	--	11	0
9	75/25	1025 (552)	40	14,7 (101)	--	--	--	5	0
1	75/25	1250 (677)	40	0,2 (1,3)	--	--	--	0	-
3	75/25	1250 (677)	40	1,6 (11)	--	--	--	16	2
7	75/25	1250 (677)	40	3,1 (21)	10	0,2 (1,3)	--	15	-
10	75/25	1250 (677)	40	8,9 (61)	--	--	--	50	6
12	75/25	1250 (677)	40	14,7 (101)	--	--	--	26	3,4
2	75/25	1250 (677)	40	0,2 (1,3)	--	--	Sí	Despreciable	0
4	75/25	1250 (677)	40	1,6 (11)	--	--	Sí	27	2
8	75/25	1250 (677)	40	3,1 (21)	10	0,2 (1,3)	Sí	35	5,7
11	75/25	1250 (677)	40	14,7 (101)	10	0,2 (1,3)	--	55	4,2
13	75/25	1250 (677)	40	14,7 (101)	10	0,2 (1,3)	--	30	3,4

Los resultados demuestran que las MPL que comprenden estannuro que se formaron después de aproximadamente 40 horas de curado a aproximadamente 1250 °F (677 °C) y a presiones atmosféricas y/o subatmosféricas han aumentado el grosor en comparación con las capas del ejemplo 5 que se formaron en condiciones de curado de aproximadamente 1025 °F (552 °C) y presión atmosférica. Además, las MPL que comprenden estannuro que se formaron bajo temperaturas elevadas y presiones subatmosféricas pueden tener una cantidad reducida de estaño reactivo según se determina por la ausencia de pequeñas bolas metálicas de estaño en la superficie de la muestra en comparación con la MPL que comprende estannuro, que se forma mediante el uso de las condiciones de curado del ejemplo 5.

5

10 Las modalidades que se describen en el presente documento son solo ejemplares y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la descripción que se describe en el presente documento y están dentro del alcance de esta descripción. Se pretende que el uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación signifique que se requiere el elemento objeto, o alternativamente, que no se requiere. Se pretende que ambas alternativas estén dentro del alcance de la reivindicación. Debe entenderse que el uso de términos más amplios, como "comprende", "incluye", "tiene", etcétera, proporciona soporte para términos más limitados, tales como "consiste en", "consiste esencialmente en", "comprende sustancialmente", etcétera. A menos que se especifique lo contrario o sea evidente por el significado claro de la frase, la palabra "o" tiene el significado implícito. Los adjetivos "primero", "segundo", etcétera, no deben interpretarse como limitantes de los objetos modificados en un orden particular en el tiempo, el espacio o ambos, a menos que se especifique lo contrario o sea evidente por el significado claro de una frase.

15

20

De acuerdo con esto, el alcance de la protección no se limita por la descripción que se mostró anteriormente, sino que solo se limita por las reivindicaciones que siguen, el alcance incluye todos los equivalentes del contenido de las reivindicaciones. Cada una y todas las reivindicaciones se incorporan dentro de las especificaciones como una modalidad de la presente invención. Por lo tanto, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las modalidades preferidas de la presente invención. La discusión de una referencia en el presente documento no es una admisión de que sea una técnica anterior a la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de esta solicitud.

25

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para tratar un sustrato, que comprende: aplicar una capa de al menos un metal al sustrato de un componente sin ensamblar de una estructura para formar una capa de metal aplicada sobre el sustrato, seguido del curado de la capa de metal aplicada sobre el sustrato antes del ensamblaje de la estructura para formar una capa protectora de metal sobre el sustrato, en donde el curado de la capa de metal aplicada es a presión subatmosférica, y en donde la capa de metal aplicada comprende estaño, antimonio, bismuto, plomo, mercurio, arsénico, germanio, indio, telurio, selenio, talio, cobre, latón, aleaciones intermetálicas o combinaciones de los mismos.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de metal aplicada se cura a una presión desde aproximadamente 97 kPa (14 psia) hasta aproximadamente 0,13 Pa ( $1,9 \times 10^{-5}$  psia).
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de metal aplicada se cura a una temperatura desde aproximadamente 316 °C (600 °F) hasta aproximadamente 760 °C (1400 °F).
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de metal aplicada tiene un grosor desde aproximadamente 25 µm (1 milésima de pulgada) hasta aproximadamente 2,5 mm (100 milésimas de pulgada).
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa protectora de metal tiene un grosor desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 150 µm.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, en donde la capa de metal aplicada se cura en un entorno reductor.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto la capa protectora de metal con un agente de movilización, seguido de un proceso de secuestro.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa protectora de metal comprende además una capa de unión empobrecida en níquel.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la capa de unión comprende estannuro.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la capa de unión tiene un grosor desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 µm.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la capa de unión comprende desde aproximadamente el 1 % en peso hasta aproximadamente el 20 % en peso de estaño elemental.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente sin ensamblar de la estructura es un componente sin ensamblar de un sistema de reactor.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la aplicación de la capa de al menos un metal, el curado de la capa de metal aplicada, o ambos, se realiza en una ubicación distinta del sitio de ensamblaje final de la estructura.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente sin ensamblar se transporta antes o después de aplicar al menos una capa de metal; antes o después del curado de la capa de metal que se aplica; o además, antes o después de poner en contacto la capa protectora de metal con un agente de movilización seguido de un proceso de secuestro.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente sin ensamblar se retira de una estructura ensamblada antes de la aplicación de al menos una capa de metal.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente sin ensamblar es una parte de reparación o reemplazo para una estructura ensamblada.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la aplicación de la capa de al menos un metal al sustrato del componente del sistema de reactor sin ensamblar requiere menos tiempo de inactividad del sistema de reactor en comparación con un método idéntico en donde la capa de al menos un metal se aplica a un ensamblado como componente del sistema de reactor.
18. Un proceso que comprende:
  - (a) tratar un sustrato de un componente sin ensamblar de una estructura mediante el método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el componente sin ensamblar de la estructura es un

componente sin ensamblar de un sistema de reactor;

(b) ensamblar el componente sin ensamblar dentro de un sistema de reactor ensamblado;

(c) usar el sistema de reactor ensamblado para fabricar un producto petroquímico que comprende: introducir una materia prima dentro del sistema de reactor ensamblado y hacer reaccionar la materia prima en el sistema de reactor ensamblado en presencia de un catalizador.

5

FIGURA 1

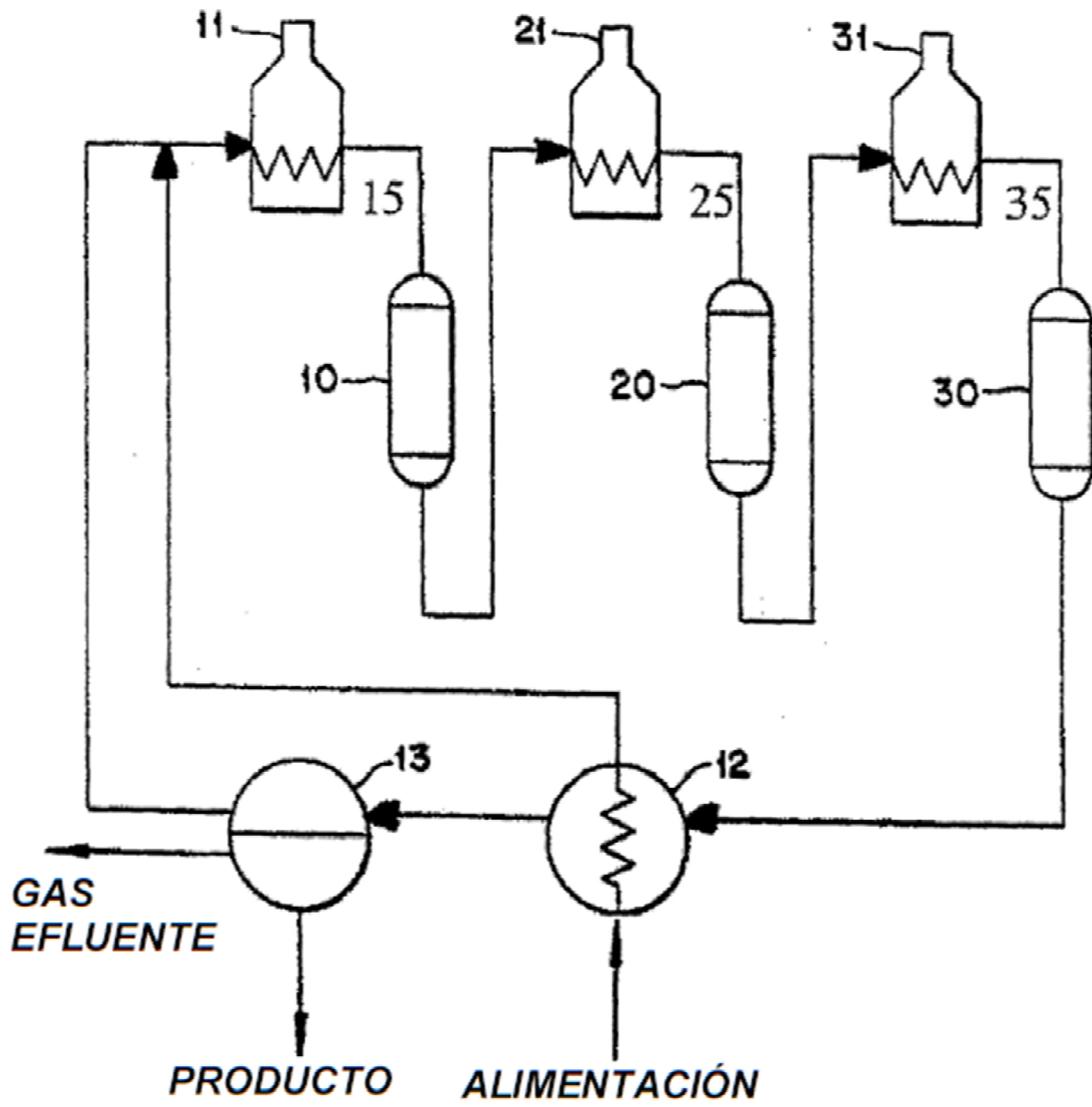


FIGURA 2

