

Этот патент является частично продолжением патента США № 666,696 от 8 Марта 1991 г., содержание которого включено при этом в виде ссылки, и имеет отношение к заявке США № 802,821 (надпись поверенного № 005950-316) и к заявке США № 803,215 (надпись поверенного № 005950-333), одновременно здесь рассматриваются и содержание которых включено при этом в виде ссылки.

Настоящее изобретение относится к улучшенным методам каталитического реформинга, в частности каталитического реформинга в низко-серных, а также низко-серных и низко-водных условиях. Более подробно, изобретение относится к открытию и разрешению проблем, возникающих в связи с осуществлением низко-серных, а также низко-серных и низко-водных процессов реформинга.

Каталитический реформинг хорошо известен в нефтяной промышленности и включает в себя обработку нефтяных фракций для улучшения октанового номинала путем производства ароматических соединений. Наиболее важные реакции углеводородов, которые имеют место в процессе операции реформинга, включают реакции дегидрогенизации циклогексанов к ароматическим соединениям, дегидроизомеризации алкилцикlopентанов к ароматическим соединениям и дегидроциклизации ациклических углеводородов к ароматическим соединениям. Осуществляются также некоторые другие реакции, включая деалкилизацию алкилбензолов, изомеризацию парафинов и реакции гидрокрекинга, в результате которых образуются легкие газообразные углеводороды, такие как метан, этан, пропан и бутан. Важно минимизировать реакции гидрокрекинга в процессе реформинга, поскольку они уменьшают выход газолиновых кипящих продуктов и водорода.

Поскольку существует спрос на высокооктановые газолины, то проводятся обширные исследования, посвященные поиску улучшенных катализаторов реформинга и процессов каталитического реформинга. Катализаторы для успешных процессов реформинга должны обладать хорошей селективностью. Это значит, что они должны быть эффективными в производстве с большим выходом жидких продуктов в ряду кипящих газолинов, содержащих большую концентрацию ароматических углеводородов с большим октановым числом. Одновременно должен быть низкий выход легких газообразных углеводородов. Катализаторы должны обладать высокой активностью для минимизации излишне высоких температур для производства продуктов определенного качества. Для катализаторов также необходимо либо обладать хорошей стабильностью для сохранения характеристик активности и селективности в течение длительных периодов работы, либо обладать достаточной способностью к регенерации, так чтобы можно было позволить их частую регенерацию без потери рабочих характеристик.

Каталитический реформинг также является важным процессом в химической промышленности. Существует значительно возрастающий спрос на ароматические углеводороды для использования при производстве различных химических продуктов, таких как синтетические волокна, инсектициды, клеи, очистители, пластмассы, синтетические каучуки, фармацевтические продукты, высокооктановые газолины, продукты парфюмерии, сухие масла, ионно-обменные смолы и различные другие продукты, хорошо известные специалистам.

Недавно появилось важное технологическое улучшение в каталитическом реформинге, которое включает использование сильно-пористых цеолитных катализаторов. Эти катализаторы, кроме того, характеризуются присутствием щелочных или щелочно-земельных металлов и содержат один или более металлов VII группы. Было найдено, что этот тип катализаторов преимущественно обеспечивает более высокую селективность и более длительное время каталитического действия, чем используемые ранее катализаторы.

При наличии обнаруженных селективных катализаторов с приемлемым циклом жизни успешное коммерческое использование ихказалось неизбежным. К сожалению, впоследствии обнаружено, что высоко селективный сильно-пористый цеолитный катализатор, содержащий металлы VIII группы, является необычно восприимчивым к отравлению серой. См. патент США № 4,456,527.

В соответствии с этим патентом способ каталитического реформинга углеводорода, включает стадию взаимодействия чувствительного к сере цеолитного катализатора реформинга с углеводородом, в условиях низкого содержания, менее чем около 100 ppb, серы, в реакторной

системе включающей печь, содержащую множество печных труб и реактор риформинга, включающий подложку для чувствительного к сере катализатора.

В конечном счете, было обнаружено, что для эффективного решения этой проблемы уровень серы в углеводородном сырье должен быть ультранизким, предпочтительно меньшим, чем 100 частей на миллиард (ppb), более предпочтительно меньшим, чем 50 ppb, для достижения приемлемой стабильности и уровня активности катализатора.

После обнаружения серной чувствительности, связанной с этими новыми катализаторами, и определения необходимости и приемлемых уровней количества серы в процессе вновь появилась возможность успешного коммерческого использования этих катализаторов; но только с исчезновением других появившихся проблем. Было обнаружено, что некоторые сильнопористые цеолитные катализаторы являются также неблагоприятно чувствительными к присутствию воды в типичных условиях реакции. В частности, было обнаружено, что вода существенно ускоряет скорость деактивации катализатора.

Оказалось, что водная чувствительность является серьезным препятствием, которое трудно эффективно преодолеть. Вода образуется вначале каждого цикла процесса, когда катализатор восстанавливается водородом. Также вода может образовываться при нарушениях процесса, когда вода протекает в сырье для реформинг-установки, или когда сырье загрязняется кислородсодержащими соединениями. В конечном счете, были также развиты технологии для защиты катализаторов от воды.

Опять с развитием различных низко-серных и низко-водных систем для катализитического риформинга стала казаться возможной практическая коммерциализация процесса с использованием высоко селективного, сильнопористого цеолитного катализатора с продолжительным временем жизни катализатора. В то время как низко-серные/низко-водные системы были начально-эффективными, было обнаружено, что реакторную систему необходимо останавливать только после нескольких недель работы. Реакторная система на одном проверенном заводе регулярно запиралась после таких коротких периодов работы. Было обнаружено, что эта закупорка была связана с коксованием. Однако, хотя коксование внутри частиц катализатора является общей проблемой при переработке углеводородов, масштабы и скорость образования коксовых закупорок на внешней стороне частиц катализатора, связанные с этой конкретной системой, превысили все ожидания.

После подробного анализа и исследования коксовых закупорок низкосерных реакторных систем было с удивлением обнаружено, что они содержат частицы и капельки металла; размеры капелек лежат в пределах до нескольких микрон. Это наблюдение привело к поразительному пониманию того, что существуют новые очень серьезные проблемы, которые не связаны с обычными технологиями риформинга, когда уровни серы и воды в процессе являются достаточно высокими. Более конкретно, было обнаружено, что существуют проблемы, которые относятся к эффективной и экономичной работоспособности систем, а также к физической целостности оборудования. Также было обнаружено, что эти проблемы возникают вследствие условий низко-серности, и с некоторым обобщением, низких уровней воды.

В последние сорок лет реакторные системы катализитического риформинга сооружались из обычной мягкой стали (например, 2<sub>1/4</sub> Cr 1 Mo). Опыт показал, что системы могут успешно функционировать в течение приблизительно двадцати лет без существенной потери физической прочности. Однако обнаружение металлических частиц и капелек в коксовых пробках в конечном счете приводит к исследованиям физических характеристик реакторной системы. Что удивительно, были обнаружены симптоматические условия потенциально сильной физической деградации всей реакторной системы, включая печные трубы, трубопроводы, реакторные стенки и другие детали, такие как катализаторы, содержащие железо, и металлические сетки в реакторе. В конце концов, было обнаружено, что эта проблема связана с излишним науглероживанием стали, которое вызывает ее охрупчивание, вследствие инжекции в металл углерода, обращающегося в процессе. Предположительно, в результате этих процессов могут произойти катастрофические физические разрушения реакторной системы.

При обычной технологии риформинга науглероживание не является

проблемой; его также не ожидалось в современных низко-серных/низко-водных системах. И предполагалось, что можно использовать оборудование для обычного процесса риформинга. Как видно, однако, присутствие серы в обычных системах эффективно подавляет науглероживание. Некоторым образом в обычных процессах процесс насыщения серой интерферирует с реакцией науглероживания. Но в экстремально низко-серных системах этой внутренней защиты более не существует.

На Фиг.1А представлена микрофотография внутренней части (со стороны процесса) печной трубы из мягкой стали коммерческой риформинг-установки. Труба около 19 лет находилась в условиях обычного риформинга. Эта фотография показывает, что поверхность трубы остается по существу неизменной с текстурой трубы, остающейся нормальной после длительной экспозиции к углеводородам при высоких температурах (черная часть фотографии представляет собой фон).

На Фиг.1В приведена микрофотография части образца из мягкой стали, который был помещен внутрь низко-серного/низко-водного демонстрационного реактора только на 13 недель. Фотография показывает эродированную поверхность образца (контрастирующую с черным фоном), с которой происходило распыление металла. Темные прожилки показывают науглероживание стали из окружающей среды; сталь науглерожена и охрупчена более чем на 1мм по глубине.

Конечно, с началом науглероживания физической системы возникают проблемы, связанные с ней. Науглероживание стальных стенок приводит к "распылению металла" - удаление каталитически активных частиц и расплавленных капелек металла вследствие эрозии металла.

Образование активных металлических частиц обеспечивает дополнительные места формирования кокса в системе. Поскольку деактивация катализаторов коксование является обычной проблемой риформинга, эти новые значительные источники формирования кокса приводят к новым проблемам коксовых пробок, которые излишне усугубляют проблему. Действительно, было установлено, что подвижные активные частицы кокса заражают метастазами коксования всю систему. Активные частички металла фактически индуцируют образование кокса на них и в любых местах, где эти частички собираются в системе, приводя к коксовым пробкам и к горячим областям экзотермических реакций деметанизации. В результате возникает неуправляемая и преждевременная коксовая закупорка реакторной системы, которая может привести к отключению системы в течение недель с начала работы.

Таким образом, задачей изобретения является создание способа каталитического риформинга углеводородов в условиях низкого содержания серы, который позволил бы избежать вышеуказанных проблем, связанных с низко-серными процессами, таких как краткие периоды работы.

Другим объектом изобретения является создание реакторной системы для каталитического риформинга углеводородов в условиях низкого содержания серы, которая позволила бы увеличить периоды работы.

Поставленные задачи решаются предложенным способом каталитического риформинга углеводорода, который включает стадию взаимодействия чувствительного к сере цеолитного катализатора риформинга с углеводородом, в условиях низкого содержания, менее чем около 100 ppb, серы, в реакторной системе, снабженной множеством печных труб и, в соответствии с изобретением, часть реакторной системы имеет устойчивость к науглероживанию и обсыпанию металла, по меньшей мере, не ниже, чем нержавеющая сталь, в условиях риформинга с низким содержанием серы.

Решению поставленных задач способствует и предлагаемая реакторная система для каталитического риформинга в условиях низкого содержания серы, которая включает печь, содержащую множество печных труб и реактор риформинга, включающий подложку для чувствительного к сере катализатора и в соответствии с изобретением, часть реакторной системы для каталитического риформинга, контактирует с углеводородным потоком с низким содержанием серы, и имеет повышенную устойчивость к науглероживанию.

Первый аспект изобретения относится к методу риформинга углеводородов, заключающемуся в контактировании углеводородов с катализатором риформинга, предпочтительно сильно-пористым

цеолитным катализатором, включающим щелочные и щелочно-земельные металлы и один или более металлов VIII группы, в реакторной системе, обладающей устойчивостью к науглераживанию и распылению металла, которая является усовершенствованием обычной реакторной системы из мягкой стали для низкосерных и часто низкосерных и низко-водных условий, сопротивляемость при риформинге должна быть такой, чтобы охрупчивание при науглераживании было меньше, чем около 2,5мм/год, предпочтительно меньше, чем 1,5мм/год, более предпочтительно меньше, чем 1мм/год, наиболее предпочтительно меньше, чем 0,1мм/год. Предупредительное охрупчивание до таких пределов будет значительно уменьшать распыление металла и коксование в реакторной системе и позволит увеличить время действия установки.

Другой аспект изобретения относится к реакторной системе, включая средства для обеспечения сопротивляемости к науглераживанию и распылению металла, которые являются усовершенствованием обычной системы из мягкой стали в методе риформинга углеводородов с использованием катализаторов риформинга, таких как сильно-пористые цеолитные катализаторы, включающие редкоземельные металлы и один или более металлов VIII группы, в низкосерных условиях, сопротивляемость должна быть такой, чтобы охрупчивание было меньшим, чем около 2,5мм/год, предпочтительно меньшим, чем 1,5мм/год, более предпочтительно меньшим, чем 1мм/год, наиболее предпочтительно меньшим, чем 0,1мм/год.

Таким образом, среди других факторов, настоящее изобретение основано на открытии того, что при низко-серном и низко-серном и низко-водном процессе риформинга существуют проблемы значительного науглераживания, распыления металла и коксования, проблемы, которые не имеют места в значительной степени в обычных процессах риформинга, где присутствует сера в значительных количествах. Это открытие привело к интенсивной работе и развитию решений проблем, решений, являющихся новыми для низко-серных процессов риформинга и направленных на определение и выбор материалов для низко-серных систем риформинга, путей для эффективного использования и применения дополнительных материалов (отличных от серы) для уменьшения науглераживания, распыления металлов и коксования, на поиск различных модификаций и конфигураций процесса и их комбинаций, которые эффективно решают проблему.

Более конкретно, открытие привело к поиску, идентификации и выбору материалов, устойчивых в низко-серных системах риформинга, предпочтительно для стенок реактора, печных труб и сеток, которые ранее не были необходимыми в обычных системах риформинга, таких как некоторые сплавы и нержавеющие стали, алюминированные и хромированные материалы и некоторые керамические материалы. Было также обнаружено, что другие специфические материалы, применяемые для электрогальванических покрытий, плакировки, покраски и т. п., могут быть эффективно устойчивыми. Эти материалы включают медь, олово, мышьяк, сурьму, латунь, свинец, висмут, хром, их интерметаллические соединения и сплавы, а также кремнезем и покрытия на кремниевой основе. В одном предпочтительном осуществлении изобретения предложена новая и устойчивая оловосодержащая краска.

Далее, открытие привело к созданию некоторых дополнительных, здесь и далее называемых как антинауглераживающие и антикоксующие материалы, которые с необходимостью являются по существу свободными от серы, предпочтительно полностью свободными от серы и новыми для риформинга. Такие новые вещества включают олово-органические соединения, сурьма-органические соединения, висмут-органические соединения, мышьяк-органические соединения и свинец-органические соединения.

Также проблемы, связанные с низко-серным риформингом, приводят к созданию некоторых модификаций и конфигураций процесса, ранее не обязательных в обычном реформинге. Они включают определенную аппаратуру управления температурой, использование сверхнагретого водорода между редакторами, более частую регенерацию катализатора, использование этапированных температурных зон, использование этапированных нагревателей и труб, использование сверхнагретых сырьевых материалов и использование труб с большим диаметром и/или более высоких скоростей в трубах.

Для лучшей иллюстрации сути изобретения на прилагаемых чертежах представлено:

Фиг.1А - представляет собой микрофотографию внутренней части (обращенной к процессу) печной трубы из мягкой стали, взятой из коммерческой установки риформинга, бывшей в употреблении в течение 19 лет; как также отмечено выше,

Фиг.1В - является микрофотографией части вырезанного образца из мягкой стали, который был помещен внутрь реактора низко-серной/низководной демонстрационной установки только на 13 недель.

Фиг.2 - является иллюстрацией реакторной системы риформинга, подходящей для использования в настоящем изобретении.

Используемые в данном описании металлургические термины имеют свое обычное металлургическое значение, как установлено в Металлургической энциклопедии (METAL HANDBOOK) Американского металлургического общества. Например, "углеродные стали" - это такие стали, которые не имеют никаких легирующих элементов сверх установленных минимальных количеств (других, кроме марганца, кремния и меди в общепринятых количествах), которые содержат только случайные количества любых элементов, кроме углерода, кремния, марганца, меди, серы и фосфора. "Мягкими сталью" называют такие углеродные стали, которые содержат не более 0,25% углерода. Легированные стали - это стали, содержащие определенные количества легирующих элементов (отличных от углерода и общепринятых количеств марганца, меди, кремния, серы и фосфора) в пределах, установленных для конструкционных легированных сталей, добавляемых для эффективного изменения механических или физических свойств. Легированные стали содержат меньше, чем 10% хрома. Нержавеющими считаются стали, содержащие по крайней мере 10, предпочтительно от 12 до 30% хрома как главного легирующего элемента.

Используемое здесь выражение "реакторная система" подразумевает наличие по крайней мере одного риформинг-реактора и соответствующих средств нагрева, и трубопроводов. Фиг.2 иллюстрирует типичную реакторную систему риформинга, подходящую для практического использования настоящего изобретения. Она может включать несколько риформинг-реакторов (10), (20) и (30). Каждый реактор содержит ложе катализатора. Система также включает несколько печей (11), (21) и (31); теплообменник (12) и сепаратор (13).

В процессе исследований, связанных с настоящим изобретением, было установлено, что вышеупомянутые проблемы с низко-серным риформингом могут быть эффективно разрешены путем подбора подходящих материалов реакторной системы для контакта с углеводородами в течение процесса. Типичная реакторная система риформинга сконструирована из мягких сталей или легированных сталей, таких как типичная хромистая сталь с незначительным науглераживанием и распылением. Например, в условиях обычного риформинга  $2\frac{1}{4}$  Cr-стальные печные трубы могут служить двадцать лет. Однако было обнаружено, что эти стали становятся непригодными в условиях низко-серного риформинга. Они быстро, в течение одного года становятся хрупкими благодаря науглераживанию. Например, было обнаружено, что сталь с  $2\frac{1}{2}$  Cr и 1 Mo науглераживается и окрупчивается со скоростью, большей чем 1мм/год.

Более того, было обнаружено, что материалы, считающиеся в обычной металлургической практике устойчивыми к коксование и науглераживанию, не являются с необходимостью устойчивыми в условиях низко-серного риформинга. Например, обогащенные никелем сплавы, такие как Инколой 800 и 825 (Incoloy), Инконел 600 (Inconel), Марсель и Хейнс 230 (Marcel and Heynes), являются неприемлемыми, поскольку они проявляют излишнюю способность к коксование и распылению.

Однако 300 серия нержавеющих сталей, предпочтительно 304, 316, 321 и 347, являются приемлемыми в качестве материалов по крайней мере для некоторых частей реакторной системы, которые контактируют с углеводородами, в соответствии с настоящим изобретением. Было найдено, что они обладают устойчивостью к науглераживанию, большей, чем мягкие стали и обогащенные никелем сплавы.

Вначале считалось, что алюминированные материалы, такие как продаваемые фирмой Alon Corporation ("Алонизированные стали"), не могут обеспечить адекватную защиту против науглераживания реакторной системы риформинга, рассматриваемого в изобретении процесса. Однако с тех пор было обнаружено, что покрытие металлических поверхностей реакторной системы риформинга тонким

алюминием или пленкой глинозема, или просто использование Алонизированных сталей при сооружении реактора может обеспечить поверхности, по существу устойчивые к науглераживанию и распылению металла в условиях низко-серного риформинга. Однако такие материалы относительно дороги и, обладая устойчивостью к науглераживанию и распылению металла, имеют тенденцию к трещинообразованию и демонстрируют значительное уменьшение разрывных напряжений. Трещины обнажают подстилающий основной металл, оставляя его незащищенным против науглераживания и распыления металла в условиях низко-серного риформинга.

Если для защиты от науглераживания в парах этилена используются алюминированные материалы, то эти процессы проводят при значительно более высоких температурах, чем риформинг; при этих температурах должно ожидаться науглераживание. В предшествующих процессах риформинга науглераживание и распыление металла просто не являются проблемой.

Поэтому другое решение проблемы науглераживания и распыления металла включает нанесение тонкого алюминия или глиноземных пленок по крайней мере на часть металлических поверхностей реакторной системы или их изготовление из алюминированных материалов. Действительно, металлические поверхности, особенно чувствительные к науглераживанию и распылению металла, могут быть защищены таким образом. Такие металлические поверхности включают стенки реактора, печные трубы, печные облицовки, но не ограничиваются этим.

При применении алюминиевых или глиноземных пленок предпочтительно, чтобы пленка имела коэффициент термического расширения, близкий к таковому металла поверхности, на который наносится пленка (такому как мягкая сталь), для того чтобы противостоять термическим ударам и повторяющимся температурным циклам, которые имеют место в процессе риформинга. Это предотвращает растрескивание или отслаивание пленки, которое может оставить незащищенной подстилающую поверхность металла против науглераживания в углеводородной среде.

Дополнительно пленка должна иметь теплопроводность, близкую или превышающую теплопроводность металлов, обычно используемых в конструкциях реакторных систем риформинга. Далее, алюминиевые или глиноземные пленки не должны деградировать в среде риформинга или в окисляющей среде, связанной с регенерацией катализатора; они также не должны приводить к деградации углеводородов в реакторной системе.

Подходящими методами для нанесения алюминиевых или глиноземных пленок на металлические поверхности, такие как поверхности мягких сталей, являются хорошо известные методы осаждения. Предпочтительные процессы включают диффузионные процессы из нанесенного на поверхность порошка и из паровой фазы, такие как процесс "Алонизации", который используется в промышленных масштабах фирмой Alon Processing, Inc., Территаун, шт. Пенсильвания.

Процесс "Алонизации" представляет собой высокотемпературный диффузионный процесс, с помощью которого алюминий внедряется в поверхность обрабатываемого металла, такого, например, как мягкая сталь коммерческих сортов. В этом процессе металл (например, мягкая сталь) располагается в реторте и окружается смесью алюминиевых порошков. Реторта затем герметически запаивается и ставится в печь с регулируемой атмосферой. При повышении температуры алюминий глубоко диффундирует в обрабатываемый металл, образовывая в результате сплав. После охлаждения печи материал вынимается из реторты, и лишний порошок удаляется. Затем при необходимости могут быть проведены выпрямление, очистка, торцевание и другие вторичные операции. Этот процесс может сделать обработанный ("алонизированный") металл устойчивым к науглераживанию и распылению металла в условиях низко-серного риформинга в соответствии с изобретением.

На металлические поверхности, подвергающиеся науглераживанию и распылению металла, такие как стенки реактора, печные облицовки и печные трубы, может быть нанесен также хром или окись хрома. Нанесение тонких пленок хрома или окиси хрома может быть полезным для любой поверхности системы, на которой обнаруживаются признаки науглераживания и распыления металла в условиях низко-серного риформинга.

При нанесении пленок хрома или окиси хрома предпочтительно,

чтобы пленки хрома или окиси хрома имели коэффициент теплового расширения близкий к таковому металла, на который они наносятся. В дополнение, пленки хрома или окиси хрома должны быть способны выдерживать тепловые удары и повторяющиеся температурные циклы, которые являются обычными при риформинге. Это позволяет избежать растрескивания или отслаивания пленок хрома или окиси хрома, что могло бы привести к контакту подлегающих поверхностей металла со средой, способствующей науглераживанию. Далее, пленки хрома или окиси хрома должны иметь теплопроводность, близкую или превышающую теплопроводность материалов, обычно используемых в реакторных системах риформинга (в частности, мягкие стали) с целью поддержания эффективного теплопереноса. Пленки хрома или окиси хрома также не должны деградировать в среде риформинга или в окисляющей среде, связанной с регенерацией катализатора; они также не должны индуцировать деградацию углеводородов в реакторной системе.

Подходящими методами для нанесения пленок хрома или окиси хрома на поверхности, такие как, например, поверхность мягкой стали, являются хорошо известные методы осаждения. Предпочтительные процессы включают "упаковку в порошок" и диффузию из паровой фазы, так называемый процесс "хромизации", используемый в коммерческих масштабах фирмой Alloy Surfaces, Inc., Уилмингтон, шт. Делавер.

Процесс "хромизации" по существу является диффузией из паровой фазы для нанесения хрома на металлические поверхности (аналогичен вышеописанному процессу "алонизации"). Процесс включает приведение металла в контакт с порошком хрома, за чем следует этап термической диффузии. Это эффективно создает сплав хрома с обрабатываемым металлом и делает поверхность исключительно устойчивой к науглераживанию и распылению металла в условиях низко-серного риформинга.

В некоторых областях реакторной системы локальная температура в течение процесса риформинга может стать исключительно высокой (например, 900 - 1250°F; 1,8°F = 1°C, 0°C = 32°F). Особенно это имеет место в печных трубах и в ложе катализатора, где внутри нормально возникающих коксовых шариков протекает экзотермическая реакция деметанации, обуславливающая локально нагретые области. 300 серия нержавеющих сталей проявляет некоторое коксование и распыление вблизи 1000°F, хотя все еще остается предпочтительной перед мягкими сталью и обогащенными никелем сплавами. Таким образом, 300 серия нержавеющих сталей не является наиболее предпочтительным материалом для использования в настоящем изобретении, хотя и может считаться полезной.

Обогащенные хромом нержавеющие стали, такие как 446 и 430, часто являются более устойчивыми к науглераживанию, чем 300 серия нержавеющих сталей. Однако эти стали обладают нежелательными свойствами в смысле тепловой устойчивости (они имеют тенденцию к охрупчиванию).

Устойчивые материалы, которые являются предпочтительнее 300 серии нержавеющих сталей для использования в настоящем изобретении, включают медь, олово, мышьяк, сурьму, висмут, хром, латунь, их интерметаллические соединения и сплавы (например, сплавы Cu-Sn, сплавы Cu-Sb, станиди, антимониды, висмутиды и т. п.). Стали и даже обогащенные никелем сплавы, содержащие эти металлы, могут также проявлять уменьшение науглераживания. В предпочтительном варианте осуществления изобретения эти материалы используются в виде электроосажденных покрытий, плакировки, окраски (например, оксидными красками) или в виде других покрытий основного конструкционного материала. В этом заключается основное преимущество, поскольку можно все еще использовать основные конструкционные материалы, но с поверхностью, которая контактирует с углеводородами, обработанной соответствующим образом. Из этих материалов олово является наиболее предпочтительным, поскольку оно реагирует с поверхностью, обеспечивая покрытие, которое имеет отличную устойчивость к науглераживанию при более высоких температурах и которое устойчиво к шелушению и отслаиванию покрытия. При этом можно считать, что оловосодержащий слой может иметь толщину вплоть до 1/10 микрометра и все еще предотвращать науглераживание.

На практике предпочтительно, чтобы устойчивые материалы наносились в виде, аналогичном окраске (в дальнейшем просто

"краска"), на новые или действующие реакторные системы. Такие краски могут распыляться, наноситься кистью или накаткой и т. п. на поверхности реакторной системы, такие как мягкие стали или нержавеющие стали. Наиболее предпочтительно, чтобы такие краски представляли собой способные разлагаться и реагировать оловосодержащие краски, восстановливающиеся до реагирующего олова и образующие станинды металлов (например, станинды железа или никель-железные станинды) при нагреве в восстановливающей атмосфере.

Наиболее предпочтительно, чтобы вышеупомянутая краска содержала по крайней мере четыре компонента (или их функциональные эквиваленты): (i) разлагаемое водородом соединение олова, (ii) систему растворителя, (iii) окончательно отделяемое металлическое олово и (iv) окись олова как восстанавливаемый губчатый / диспергирующий / связывающий агент. Краска должна содержать окончательно отделяемое твердое вещество для минимизации осаждения и не должна содержать нереагирующих материалов, которые будут препятствовать реакции реагирующего олова с поверхностью реакторной системы.

Особенно полезным в качестве соединения олова, разлагаемого водородом, является октонаат олова. Коммерческий вариант этого соединения вполне доступен, и на поверхности стали он частично застывает, образуя слой типа жевательной резинки; этот слой не трескается и/или не раскалывается. Это свойство необходимо для любых покрытий, используемых в данном контексте, поскольку возможна ситуация, когда материал с покрытием будет храниться в течение нескольких месяцев перед обработкой его водородом. Также, если некоторые части системы покрыты до окончательной сборки, то покрытие должно быть устойчиво к стружкообразованию в процессе монтажа. Как отмечено выше, октонаат олова является коммерчески доступным. У него умеренная стоимость, и он разлагается, образуя гладкий слой реагирующего олова, которое образует станинды железа в атмосфере водорода при температуре около 600°F.

Однако октонаат олова не должен использоваться в краске сам по себе. Он не является достаточно вязким. Даже когда из краски испаряется растворитель, оставшаяся жидкость будет скапливаться и стекать с покрытой поверхности. На практике, например, если такую краску использовать для покрытия горизонтальной печной трубы, то она соберется в нижней части трубы, образуя лужу.

Компонент (iv) - губчатый / диспергирующий / связывающий агент из окиси олова является пористым оловосодержащим соединением, которое способно делать губчатым металл-органическое соединение олова, а, кроме того, еще может восстанавливаться до активного олова в восстанавливающей атмосфере. В дополнение, окись олова может быть пропущена через коллоидную мельницу для получения очень тонких частиц, что замедляет быстрое осаждение. Добавление окиси олова создает краску, которая становится твердой при высыхании и не стекает при нанесении.

В отличие от типичных загустителей красок, компонент (iv) выбирается таким образом, чтобы он становился реагирующей частью покрытия при восстановлении. Он не является инертным подобноирующему кремнезему - типичному загустителю красок, которые после обработки должны оставлять нереагирующее поверхностное покрытие.

Окончательно отделяемое металлическое олово, компонент (iii), добавляется для страховки, чтобы имелось в наличии металлическое олово для реакции с покрываемой поверхностью при как можно более низких температурах даже в невосстанавливающей атмосфере. Размер частиц олова предпочтительно равен от одного до пяти микрон, что обеспечивает отличное укрытие покрываемой поверхности металлическим оловом. Невосстанавливающие условия могут иметь место в процессе высыхания краски и при сварке мест соединения трубопроводов. Присутствие металлического олова дает уверенность в том, что даже когда часть покрытия не будет полностью восстановлена, в покрытии будет присутствовать металлическое олово, которое будет реагировать и образовывать желательный слой станиндов.

Растворитель должен быть нетоксичным и эффективным настолько, чтобы делать краску при необходимости распыляемой и растекаемой. Он также должен быстро испаряться и иметь свойства растворителя, совместимого с разлагаемым водородом соединением олова. Наиболее предпочтительным является изопропиловый спирт, хотя при

необходимости можно использовать гексан и пентан. Ацетон, однако, приводит к преципитации олово-органических соединений.

В одном из воплощений изобретения можно использовать оловянную краску, состоящую из 20 процентного раствора "Тин Тен-Цем" (октаноат олова в октановой кислоте), окиси олова, металлического порошка олова и изопропилового спирта.

Оловянные краски могут быть нанесены многими различными способами. Например, печные трубы реакторной системы могут быть окрашены индивидуально или в модулях. Реакторная система риформинга в соответствии с настоящим изобретением может содержать различное число модулей печных труб (например, до 24 модулей печных труб) соответствующей длины, высоты и ширины (например, около 10 футов длины, около 4 футов в ширину и около 40 футов высоты; 1 фут = 30,48 см). Каждый типичный модуль включает два оголовка соответствующего диаметра, предпочтительно около 2 футов в диаметре, которые связаны четырьмя-десятью U-образными трубами соответствующей длины (например, около 42 футов длиной). Поэтому полная площадь поверхности, которая должна быть окрашена в модулях, может изменяться в широких пределах; например, в одном из воплощений изобретения она составляла около 16 500 ft<sup>2</sup> (кв. футов).

Окраска модулей, а не индивидуальных труб, может иметь преимущество по крайней мере в четырех отношениях: (i) окраска модулей, а не индивидуальных труб поможет избежать теплового разрушения оловянной краски, поскольку компоненты модулей обычно проходят тепловую обработку при экстремально высоких температурах при их производстве; (ii) окраску модулей, вероятно, можно провести быстрее и менее дорого, чем окраску индивидуальных труб; (iii) окраска модулей должна быть более эффективной в процессе производства по расписанию; и (iv) окраска модулей должна позволить провести окраску сварных швов.

Однако окраска модулей может не позволить полностью покрыть трубы краской, как это можно сделать, окрашивая трубы индивидуально. Если покрытие неудовлетворительное, то трубы могут быть окрашены индивидуально.

Предпочтительно, чтобы краска наносилась путем распыления в трубах и оголовках. Нужно использовать достаточно краски, чтобы полностью покрыть трубы и оголовки. После покраски модуля его нужно оставить для высыхания на 24 часа, после чего следует продувка медленным потоком нагретого азота (например, 150°F на 24 часа). После этого предпочтительно, чтобы был нанесен второй слой краски и также высушен путем применения описанной выше процедуры. После нанесения краски модуль предпочтительно должен быть выдержан под слабым давлением азота и не должен подвергаться действию температуры, превышающей 200°F до его установки, он также не должен подвергаться действию воды, исключая процесс гидроиспытаний.

В настоящем изобретении также могут быть полезными железосодержащие реагирующие краски. Такие железосодержащие реагирующие краски будут предпочтительно содержать различные соединения олова, к которым железо добавляется в количестве вплоть до одной трети отношения Fe/Sn по весу.

Железо может быть добавлено, например, в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Добавление железа в оловосодержащие краски должно давать достопримечательные преимущества; в частности, (i) оно должно способствовать реакции краски с образованием станинидов железа, действуя при этом в качестве флюса; (ii) оно должно разбавлять концентрацию никеля в станиндиных слоях, обеспечивая при этом более высокую защиту против коксования, и (iii) оно должно приводить к изменениям в самой краске, обеспечивая образование станинидов железа, дающих защиту против коксования, даже если подстилающая поверхность не прореагировала достаточно хорошо.

Другие средства для предотвращения науглероживания, коксования и распыления металла в низко-серной реакторной системе представляют собой нанесение металлического покрытия или плакирование поверхности обогащенных хромом сталей, которые содержатся в реакторной системе. Это металлическое покрытие или плакировка может состоять из олова, сурьмы, висмута или мышьяка. Особенно предпочтительным является олово. Эти покрытия или плакировка могут быть нанесены различными методами, включая электротермический, осаждение из паровой фазы, окунание обогащенной хромом стали в ванну с расплавленным металлом.

Было обнаружено, что в реакторных системах риформинга, в

которых науглераживание, коксование и распыление металла представляют собой особые проблемы, покрытие обогащенных хромом, никельсодержащих сталей слоем олова реально создает двойной защитный слой. В результате образуется внутренний обогащенный хромом слой, который является устойчивым к науглераживанию, коксование и распылению металла. Это связано с тем, что когда покрытая оловом обогащенная хромом сталь подвергается действию типичных температур риформинга вблизи 1200°F, олово реагирует со сталью с образованием железо-никелевых станинидов. При этом никель преимущественно выщелачивается с поверхности стали, оставляя слой обогащенной хромом стали. В некоторых ситуациях может быть желательным удалить слой железо-никелевых станинидов с поверхности нержавеющих сталей, подвергнув действию окружающей среды слой обогащенной хромом стали.

Например, было обнаружено, что когда слой плакировочного олова наносится на поверхность нержавеющей стали 304 типа и нагревается до температур около 1200°F, то в результате образуется слой обогащенной хромом стали, содержащий около 17% хрома и реально не содержащий никель, что сравнимо с нержавеющей сталью 430 типа.

При нанесении оловянного металлического покрытия или плакировании обогащенной хромом стали может быть желательным изменять толщину металлического покрытия или слоя плакировки для достижения желательной устойчивости против науглераживания, коксования и распыления металла. Это может быть сделано, например, путем регулирования промежутка времени, на который обогащенная хромом сталь погружается в ванну с расплавленным оловом. Это также будет влиять на толщину результирующего обогащенного хромом слоя стали. Может быть также желательным изменять температуру обработки или изменять состав обогащенной хромом стали, на которую наносится покрытие, с целью управления концентрацией хрома в обогащенном хромом слое стали.

Дополнительно было обнаружено, что покрытые оловом стали могут быть еще более защищены от науглераживания, распыления металла и коксования путем дополнительной обработки, которая включает нанесение тонкого окисного покрытия предпочтительно окиси хрома, такой как Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это покрытие должно быть тонким, толщиной несколько микрометров. Нанесение такого слоя окиси хрома будет защищать стали, покрытые как оловом, так и алюминием, такие как "алонизированные" стали, в условиях низко-серного риформинга.

Слой окиси хрома может быть нанесен различными методами, включающими нанесение хроматной или дихроматной краски, за которым следует процесс восстановления; обработка парами хром-органических соединений; или нанесение пленки металлического хрома, за которым следует окисление получившейся окованной хромом стали.

Испытания сталей с нанесенным электрогальваническим методом слоем олова, которые на продолжительный период времени были помещены в условия низко-серного риформинга, показали, что когда слой окиси хрома наносится на поверхность станиндного слоя или под станиндный слой, то этот слой окиси хрома не вызывает ухудшения станиндного слоя, однако способствует увеличению устойчивости стали к науглераживанию, коксование и распылению металла. Соответственно, нанесение слоя окиси хрома на сталь, покрытую либо оловом, либо алюминием, будет приводить к дальнейшему увеличению устойчивости сталей к науглераживанию и коксование в условиях низко-серного риформинга. Это процесс дополнительной обработки особенно применим для обработки сталей, покрытых оловом или алюминием, которые нуждаются в ремонте после длительной выдержки в условиях низко-серного риформинга.

Далее было обнаружено, что алюминированные, например "алонизированные" стали, которые являются устойчивыми к науглераживанию в условиях действующего или низко-серного р&форминга, могут быть сделаны более устойчивыми путем дополнительной обработки покрытой алюминием стали в виде нанесения слоя олова. Эта операция дает сталь, которая является более устойчивой к науглераживанию, поскольку возникают кумулятивные эффекты устойчивости к науглераживанию, полученной как от покрытия алюминием, так и от покрытия хромом. Эта дополнительная обработка приносит дополнительную выгоду в том, что она залечивает любые дефекты или трещины в алюминиевом, например "алонизированном" покрытии. Так же такая дополнительная обработка должна приводить к

меньшей стоимости, поскольку на поверхность стали можно наносить более тонкое алюминиевое покрытие, которое затем будет дополнительно обработано путем нанесения олова. В дополнение, эта обработка будет защищать подлежащий слой стали, подвергающийся изгибам алюминированной стали, которые могут вводить трещины в алюминиевый слой и подвергать сталь науглераживанию в условиях риформинга. Также этот процесс дополнительной обработки может предотвращать образование кокса на поверхностях обработанных сталей, а также предотвращать образование кокса, имеющее место на дне трещин, которые появляются на алюминированных, но не покрытых дополнительно оловом стальных.

Исследования показали, что на образцах алюминированных сталей, окрашенных с одной стороны оловом, наблюдается осаждение черного кокса только на необработанной стороне в условиях низко-серного риформинга. Кокс, который образуется на алюминированной поверхности, является доброкачественным коксом, возникающим на трещинах в местах окислившегося алюминия. Он не способен индуцировать дополнительное осаждение кокса. Соответственно, дополнительная обработка нанесением оловянного покрытия на алюминированные стали может обеспечить дальнейшую минимизацию проблем науглераживания, коксования и распыления металла в реакторной системе, работающей в условиях риформинга в соответствии с изобретением.

Не желая ограничиваться теорией, можно считать, что пригодность различных материалов для настоящего изобретения может быть отобрана и классифицирована по их отклику на науглераживающую атмосферу. Например, железо, кобальт и никель образуют относительно нестабильные карбиды, которые будут впоследствии науглераживаться, коксоваться и распыляться. Такие элементы, как хром, ниобий, ванадий, вольфрам, молибден, tantal и цирконий будут образовывать стабильные карбиды, которые являются более устойчивыми к науглераживанию, коксование и распылению. Такие элементы, как олово, сурьма и висмут не образуют карбидов или кокса. И эти элементы могут образовывать стабильные соединения со многими металлами, такими как железо, никель и медь в условиях риформинга. Станиды, антимониды и висмутиды, а также соединения свинца, ртути, мышьяка, германия, индия, теллура, селена, талия, серы и кислорода также являются устойчивыми. Последняя категория материалов включает такие элементы, как серебро, медь, золото, платину и тугоплавкие окислы, такие как кремнезем и глинозем. Эти материалы являются устойчивыми и не образуют карбидов или не реагируют с другими металлами в науглераживающей среде в условиях риформинга.

Как обсуждалось выше, выбор подходящих металлов, устойчивых к науглераживанию и распылению металла, и их использование в качестве материалов покрытия металлических поверхностей в реакторной системе является одним из средств решения проблем науглераживания и распыления металла. Однако науглераживание и распыление металла может быть преобладающим для широкого класса металлов, а устойчивые к науглераживанию металлы могут быть более дорогими или редкими по сравнению с обычными материалами (например, мягкими стальми), используемыми при сооружении реакторных систем риформинга. Соответственно, может быть желательным в реакторной системе изобретения использовать керамические материалы, которые не образуют карбидов в типичных условиях риформинга и поэтому невосприимчивы к науглераживанию, для по крайней мере части металлических поверхностей реакторной системы риформинга. Например, по крайней мере часть печных труб или печной облицовки или обе вместе могут быть сооружены из керамических материалов.

При выборе керамических материалов для использования в настоящем изобретении предпочтительно, чтобы керамический материал имел теплопроводность, приблизительно равную или превышающую теплопроводность материалов, обычно используемых в конструкциях реакторных систем риформинга. Дополнительно, керамические материалы должны иметь достаточную структурную прочность при температурах, которые имеют место внутри реакторных систем риформинга. Далее, керамические материалы должны быть способны выдерживать термические удары и повторяющееся температурное циклирование, которые могут иметь место в процессе работы реакторной системы. Когда керамические материалы используются для сооружения печной облицовки, то керамические

материалы должны иметь коэффициент теплового расширения, близкий к таковому металла внешней поверхности, с которым облицовка находится в тесном контакте. Это позволит избежать нежелательных напряжений в соединениях в течение температурного циклирования, которое имеет место при включении и выключении установки. Дополнительно, керамическая поверхность не должна быть восприимчива к деградации в углеводородной среде или в окисляющей атмосфере, которая имеет место в процессе регенерации катализатора. Выбранный керамический материал также не должен содействовать деградации углеводородов в реакторной системе.

Подходящие керамические материалы включают, но не ограничиваются такими материалами, как карбиды кремния, оксиды кремния, нитриды кремния и нитриды алюминия. Среди этих материалов карбиды кремния и нитриды кремния являются особенно предпочтительными, так как они оказались способными обеспечить полную защиту реакторной системы в условиях низкосерного риформинга.

По крайней мере часть металлических поверхностей в реакторной системе может быть также покрыта пленкой кремния или кремнезема. В частности, металлические поверхности, которые могут быть покрыты, включают, но не ограничиваются стенками реактора, печными трубами и печной облицовкой. Однако любая металлическая поверхность в реакторной системе, которая проявляет признаки науглераживания и распыления металла в условиях низко-серного риформинга, будет иметь выгода от нанесения тонкой кремниевой или кремнеземной пленки.

Для нанесения кремниевых или кремнеземных пленочных покрытий на металлические поверхности могут быть использованы обычные методы. Кремнезем или кремний могут быть нанесены электротяганическим методом и методом химического осаждения из паровой фазы аллоксисилана в потоке несущего газа. Предпочтительно, чтобы кремниевая или кремнеземная пленки имели коэффициент теплового расширения, близкий к таковому металлической поверхности, на которую они наносятся. Дополнительно, кремниевые или кремнеземные пленки должны быть способными выдерживать термические удары и повторяющееся температурное циклирование, которые имеют место в процессе риформинга. Это позволяет избежать растрескивания или отслаивания кремниевой или кремнеземной пленки и потенциального обнажения подлегающей металлической поверхности в индуцирующей науглераживание углеводородной среде. Также кремнеземная или кремниевая пленка должна иметь теплопроводность, приблизительно равную или превышающую теплопроводность металлов, обычно используемых в реакторных системах риформинга, так чтобы сохранить эффективный теплоперенос. Пленка кремния или кремнезема также не должна деградировать в среде риформинга или в окисляющей среде, связанной с регенерацией катализатора. Она также не должна вызывать деградацию самих углеводородов.

Поскольку различные области реакторной системы изобретения (например, различные области в печах) могут подвергаться действию температур в широком интервале, нужно провести подбор материалов так, чтобы материалы, обеспечивающие наилучшую устойчивость к науглераживанию, использовались в тех областях системы, которые подвергаются действию наиболее высоких температур.

В связи с выбором материалов было обнаружено, что окисленные поверхности металлов VII группы, таких как железо, никель и кобальт, являются более активными в смысле коксования и науглераживания, чем их неокисленные дубликаты. Например, было обнаружено, что прожаренные на воздухе образцы 347 нержавеющей стали были значительно более активны, чем неокисленные образцы той же стали. Думается, что это обусловлено перевосстановлением окисленной стали, в результате чего образуются очень мелкозернистые железо и/или никель. Такие металлы являются наиболее активными для науглераживания и коксования. Таким образом, желательно избегать использования этих материалов по возможности более полно в процессах окислительной регенерации, которые типично используются в катализитическом риформинге. Однако было обнаружено, что прожаренная на воздухе нержавеющая сталь 300 серии, покрытая оловом, может обеспечить такую же устойчивость к коксование и науглераживанию, как и непрожаренные образцы той же покрытой оловом нержавеющей стали 300 серии.

Более того, сделана оценка того, что окисление будет представлять

собой проблему в системах, где не интересуются серной чувствительностью катализатора и где серу используют для пассивации металлических поверхностей. Если уровни серы в таких системах станут когда-либо недостаточными, любые сульфиды металлов, которые образуются на металлических поверхностях, после окисления и восстановления должны привести к мелкозернистому металлу. Этот металл должен быть сильно чувствителен к науглераживанию и коксование. Потенциально это может вызвать катастрофическую неудачу металлургии или большую закоксовку системы.

Как отмечено выше, в районе каталитического ложе могут иметь место избыточно высокие температуры, когда экзотермические реакции деметанации внутри коксовых шариков обусловливают локально горячие области. Эти горячие пятна также представляют собой проблему в обычных реакторных системах риформинга (так же как и в других областях химических и нефтехимических технологий).

Например, наблюдалось, что сетки центральных труб реформера истощаются и в них образуются дырки; в конечном счете, это приводит к миграции катализатора. В обычных процессах риформинга температура внутри коксовых шариков в процессе образования и зарождения, по-видимому, достаточно высока, чтобы превысить способность серы в процессе подавить коксование, науглераживание и распыление. Металлические сетки поэтому науглераживаются и являются более чувствительными к истощению путем межзеренного окисления (один из типов коррозии) в течение процесса регенерации. Отверстия сеток увеличиваются, и образуются дырки.

Таким образом, идеи настоящего изобретения применимы также в обычном риформинге, так же как в других областях химических и нефтехимических технологий. Например, вышеупомянутые электрогальваническое осаждение, плакирование и покрытия могут быть использованы при изготовлении сеток центральных труб во избежание развития излишних отверстий и миграции катализатора.

В дополнение, поскольку описываемые здесь объекты могут быть использованы для управления науглераживанием, коксование и распылением металла при избыточно высоких температурах, то они могут быть использованы в печах крекинга, работающих при температурах от 1400 до 1700°F. Например, можно управлять износом стали, который имеет место в печах крекинга, работающих при таких температурах, путем нанесения различных металлических покрытий. Эти металлические покрытия можно нанести путем погружения в расплав, электроосаждения и окраски. Окраска является наиболее предпочтительной.

Например, покрытие сурьмой, нанесенное на основанные на железе стали, защищает эти стали от науглераживания, коксования и распыления металла в описанных условиях крекинга. Фактически, сурьмяная краска, нанесенная на основанные на железе стали, будет обеспечивать защиту против науглераживания, коксования и распыления металла при 1600°F.

Висмутовое покрытие, нанесенное на обогащенные никелем стальные сплавы (например, INCONEL 600), может защищать эти стали от науглераживания, коксования и распыления металла в условиях крекинга. Это было продемонстрировано при температурах вплоть до 1600°F.

Висмутовые покрытия могут быть также нанесены на основанные на железе стали и могут обеспечивать защиту от науглераживания, распыления металла и коксования в условиях крекинга. Также можно использовать металлическое покрытие, представляющее собой комбинацию висмута, сурьмы и/или олова.

Возвращаясь опять к низко-серному риформингу, можно сказать, что для решения проблем, поставленных в соответствии с настоящим изобретением, могут также быть использованы другие методы. Они могут быть использованы совместно с выбором подходящих материалов для реакторной системы или они могут быть использованы сами по себе. Предпочтительной среди дополнительных методик является добавка в процесс риформинга несерного анти-науглераживающего, анти-коксующего вещества (веществ). Эти вещества могут добавляться непрерывно в течение процесса и служить для взаимодействия с теми поверхностями реакторной системы, которые контактируют с углеводородами, или они могут применяться как предварительная обработка реакторной системы.

Не желая ограничиваться теорией, предполагаем, что эти вещества

взаимодействуют с поверхностями реакторной системы путем разложения и разъедания поверхности с образованием железо и/или никелевых интерметаллических соединений, таких как станинды, антимониды, висмутиды, пломбиды, арсениды и т. п. Такие интерметаллические соединения являются устойчивыми к науглераживанию, коксованию и распылению и могут защищать подстилающие металлы.

Также считается, что интерметаллические соединения являются более стабильными, чем сульфиды металлов, которые образуются в системах, когда для пассивации металлов используется  $H_2S$ . Эти соединения не восстанавливаются водородом, как сульфиды металлов. В результате они покидают систему с меньшей вероятностью, чем сульфиды металлов. Поэтому непрерывное добавление подавителей науглераживания вместе с сырьем может быть минимизировано.

Предпочтительные несерные анти-науглераживающие и антиокисляющие вещества включают металло-органические соединения, такие как олово-органические соединения, сурьма-органические соединения, висмут-органические соединения, мышьяк-органические соединения и свинец-органические соединения. Подходящие свинец-органические соединения включают тетраэтил и тетраметил свинца. Олово-органические соединения, такие как тетрабутил олова и гидрид тетраметила олова, являются особенно предпочтительными.

Дополнительные специальные металл-органические соединения включают неодеканоат висмута, октоат хрома, нафтенат меди, карбоксилат марганца, неодеканоат палладия, неодеканоат серебра, тетрабутилгерманий, трибутилсурьма, трифенилсурьма, трифенилмышьяк и октоат циркония.

Не является критическим, как и где эти вещества будут введены в реакторную систему, это будет зависеть в первую очередь от технических характеристик конкретного процесса. Например, они могут добавляться непрерывно или прерывисто вместе с сырьем.

Однако добавление этих веществ к сырью не является предпочтительным, поскольку они будут стремиться аккумулироваться начальными частями реакторной системы. Они не смогут обеспечить требуемой защиты в других частях реакторной системы.

Предпочтительно, чтобы эти вещества обеспечивали покрытие до сооружения, до начала работы или *in-situ* (т. е. в существующей системе). При добавлении *in-situ* это должно быть сделано сразу после регенерации катализатора. Может быть нанесено очень тонкое покрытие. Например, можно считать, что при использовании олово-органических соединений покрытие станиндов железа толщиной 0,1 микрон может быть эффективным.

Предпочтительным методом нанесения веществ на существующие или новые поверхности реактора или на новые или существующие печные трубы является разложение металло-органических соединений в водородной атмосфере при температурах около 900°F. Для олово-органических соединений, например, эта процедура дает реагирующее металлическое олово на поверхности труб. При этих температурах олово в дальнейшем будет реагировать с поверхностью металла и пассивировать ее.

Оптимальные температуры нанесения будут зависеть от конкретного металло-органического соединения или смеси соединений, если желательно получить сплавы. Типичная процедура нанесения заключается в том, что излишек металло-органического вещества, создающего покрытие, подается в трубы в высокоскоростном потоке водорода, так чтобы пронести покрывающее вещество через систему во взвешенном состоянии. Скорость потока затем может быть уменьшена, с тем, чтобы позволить металлической взвеси покрыть и прореагировать с печными трубами или поверхностью реактора. Альтернативная процедура заключается в том, что соединение может быть введено в систему в виде паров, которые разлагаются и реагируют с нагретыми стенками труб или реактора в восстанавливающей атмосфере.

Как обсуждалось выше, реакторные системы риформинга, восприимчивые к науглераживанию, распылению металла и коксованию, могут быть обработаны путем нанесения разлагающегося покрытия, содержащего разлагающееся металло-органическое соединение олова, на те поверхности реакторной системы, которые наиболее восприимчивы к науглераживанию. Такой подход особенно хорош для применения в печах с контролируемой температурой.

Однако такой контроль осуществляется не всегда. Существуют

"горячие пятна", которые развиваются в реакторной системе, особенно в печных трубах, где металл-органическое соединение может разложиться и образовать отложения. Поэтому другой аспект изобретения заключается в создании процесса, в котором такие отложения удаляются в реакторной системе риформинга, где температуры контролируются не полностью и где существуют области высокотемпературных тепловых пятен.

Такой процесс включает предварительный прогрев всей реакторной системы до температур от 750 до 1150, предпочтительно от 900 до 1100, и наиболее предпочтительно около 1050°F, нагретым газовым потоком водорода. После предварительного прогрева в предварительно прогретую реакторную систему вводится более холодный газовый поток, содержащий пары металл-органического соединения олова и водород при температурах от 400 до 800, предпочтительно от 500 до 700, и наиболее предпочтительно около 550°F. Эта газовая смесь вводится против течения и может обеспечить "волну" разложения, которая проходит через всю реакторную систему.

По существу этот процесс работает потому, что нагретый газ водорода производит однородно нагретую поверхность, которая будет разлагать более холодный металл-органический газ при его прохождении в виде волны через реакторную систему. Более холодный газ, содержащий металл-органическое соединение олова, будет разлагаться на горячей поверхности и образовывать на ней покрытие. Пары металл-органического олова будут продолжать двигаться по течению в виде волны и обрабатывать более нагретые поверхности реакторной системы. Поэтому вся реакторная система может получить однородное покрытие металл-органическим соединением олова. Может быть также желательным выполнить несколько таких температурных циклов нагрева-охлаждения, чтобы гарантировать однородное покрытие всей реакторной системы металл-органическим соединением олова.

При работе реакторной системы риформинга в соответствии с настоящим изобретением сырья нефть конвертируется с образованием ароматических соединений. Нефтяное сырье представляет собой легкие углеводороды, предпочтительно нагретые в пределах от 70°F до 450°F, более предпочтительно от 100 до 350°F. Нефтяное сырье содержит алифатические или парафиновые углеводороды. Эти алифатические соединения конвертируются, по крайней мере частично, в ароматические соединения в зоне реакции системы риформинга.

В "низко-серной" системе изобретения сырье будет предпочтительно содержать менее чем 100ppb серы, более, предпочтительно, меньше чем 50ppb серы. При необходимости для удаления небольших излишков серы можно использовать блок поглощения серы.

Предпочтительные условия процесса риформинга включают температуру между 700 и 1050°F, более предпочтительно между 850 и 1025°F; и давление между 0 и 400 psig, более предпочтительно, между 15 и 150 psig; скорость рециклирования водорода, достаточную для получения молярного отношения водорода к углеводородам для сырья в зоне реакции риформинга между 0,1 и 20, более предпочтительно между 0,5 и 10; ежечасную пространственную скорость жидкости для углеводородного сырья через катализатор риформинга между 0,1 и 10, более предпочтительно между 0,5 и 5.

Для достижения подходящих температур реформера часто бывает необходимым нагреть печные трубы до высоких температур. Эти температуры часто лежат в пределах от 600 до 1800°F, обычно от 850 до 1250°F, и наиболее часто от 900 до 1200°F.

Как отмечено выше, было обнаружено, что проблемы науглераживания, коксования и распыления металла в низко-серных системах связаны с локальными процессами, проходящими при избыточно высоких температурах в реакторных системах, и являются особенно существенными в печных трубах системы, которые характеризуются особенно высокими температурами. В обычном методе риформинга, где присутствуют высокие уровни серы, типичные температуры поверхности печных труб достигают 1175°F в конце пробега. Тем не менее, избыточные науглераживание, коксование и распыление металла не наблюдаются. В низко-серных системах, однако, было обнаружено, что избыточное и быстрое науглераживание, коксование и распыление металла имеет место на CrMo стальных при температурах выше 950°F и на нержавеющих стальных при температурах выше 1025°F.

Соответственно, другим аспектом изобретения является понижение

температур металлических поверхностей внутри печных труб, линий подачи и/или реакторов системы риформинга ниже вышеупомянутых уровней. Например, температуры могут быть измерены с использованием термопар, установленных в различных местах реакторной системы. В случае печных труб термопары могут быть установлены на их внешних стенках, предпочтительно в наиболее горячих точках печи (обычно вблизи выпускного отверстия трубы). При необходимости для поддержания температуры на желательном уровне можно ввести регулировку течения процесса.

Существуют также другие способы понизить воздействие нежелательно высоких температур на поверхности системы. Например, области переноса тепла могут быть изготовлены с использованием устойчивых (и обычно более дорогих) труб вблизи конечной стадии, где температуры обычно бывают наиболее высокими.

В дополнение, между реакторами системы риформинга можно добавлять сверхнагретый водород. Также можно использовать более высокий заряд катализатора. Кроме того, можно более часто регенерировать катализатор. В случае регенерации катализатора ее лучше проводить, используя процесс с движущимся ложем, когда катализатор извлекается из финального ложа, регенерируется и заряжается в первое ложе.

Науглераживание и распыление металла могут быть также минимизированы в низко-серной реакторной системе риформинга, рассматриваемой в изобретении с использованием некоторых других новых конфигураций оборудования и условий протекания процесса. Например, реакторная система может быть сконструирована с этапированными нагревателями и/или трубами. Другими словами, нагреватели или трубы, которые находятся в наиболее экстремальных температурных условиях в реакторной системе, могут быть сконструированы из материалов, более устойчивых к науглераживанию, чем материалы, обычно используемые в конструкциях реакторной системы риформинга, такими материалами, как описанные выше. Нагреватели или трубы, которые не находятся в условиях экстремальных температур, можно продолжать конструировать из обычных материалов.

С использованием такого поэтапного конструирования реакторной системы становится возможным уменьшить полную стоимость системы (поскольку устойчивые к науглераживанию материалы являются в общем случае более дорогими, чем обычные материалы), обеспечивая при этом достаточную устойчивость реакторной системы к науглераживанию и распылению металла в условиях низко-серного риформинга. Дополнительно это должно обеспечить переоборудование существующих реакторных систем риформинга с тем, чтобы сделать их устойчивыми к науглераживанию и распылению металла в низко-серных условиях работы; поскольку поэтапное конструирование позволяет заменить или модифицировать более мелкие части реакторной системы.

Реакторная система может также работать с использованием по крайней мере двух температурных зон; по крайней мере одна с более высокими и одна с более низкими температурами. Этот подход основан на наблюдении, что распыление металла имеет температурный максимум и минимум, выше и ниже которых распыление минимизировано. Поэтому термин "более высокие" температуры означает, что температуры являются более высокими, чем те, которые обычно используются в реакторных системах риформинга, и выше, чем температурный максимум распыления. Термин "более низкие" температуры означает, что температура равна или находится вблизи тех температур, при которых обычно проводится процесс риформинга, и ниже тех температур, при которых распыление металла становится проблемой.

Работа различных частей реакторной системы в различных температурных зонах должна уменьшить распыление металла по сравнению с реакторной системой, работающей при температурах, способствующих распылению металла. Также другие преимущества таких конструкций включают улучшенную эффективность теплопереноса и возможность уменьшить размеры оборудования, поскольку некоторые части системы работают при более высоких температурах. Однако работа некоторых частей реакторной системы на уровнях выше и ниже тех, которые способствуют распылению металла, будет только минимизировать, но не позволит полностью избежнуть температурной области, в которой имеет место распыление металла. Ее полностью

избегнуть нельзя вследствие флюктуации температуры, которые имеют место в течение ежедневной работы реакторной системы риформинга, особенно флюктуации в течение процессов включения и выключения системы, температурных флюктуации в процессе циклирования и температурных флюктуации, которые будут иметь место при нагреве жидкостей в реакторной системе.

Другой подход к минимизации распыления металла состоит в обеспечении нагрева системы с использованием сверхнагретых сырьевых материалов (таких как, например, водород), минимизируя таким образом потребность нагрева углеводородов через стенки печи.

Еще один подход к модификации процесса состоит в снабжении предварительно существующей реакторной системы риформинга трубами большего диаметра и/или большей скоростью течения продуктов в трубах. Использование труб большего диаметра и/или больших скоростей в трубах будет минимизировать воздействие углеводородов на нагретые поверхности реакторной системы.

Как отмечалось выше, каталитический риформинг является хорошо известным процессом в нефтяной промышленности и используется для обработки нефтяных фракций для улучшения октанового числа путем производства ароматических соединений. Наиболее важные реакции углеводородов, которые имеют место в процессе риформинга, включают дегидрогенизацию циклогексанов к ароматическим соединениям, дегидроизомеризацию алкилцикlopентанов к ароматическим соединениям и дегидроциклизацию ациклических углеводородов к ароматическим соединениям. В дополнение, имеет место также некоторое число других реакций, включая деалкилирование алкилбензолов, изомеризацию парафинов и реакции гидрокрекинга, в результате которых образуются легкие газообразные углеводороды, например метан, этан, пропан и бутан; эти реакции гидрокрекинга должны быть минимизированы в течение процесса риформинга, поскольку они уменьшают выход газолиновых кипящих продуктов и водорода. Таким образом, используемый здесь термин "риформинг" относится к обработке углеводородного сырья путем использования одной или более реакций, в которых производятся ароматические соединения, с целью получения обогащенного ароматическими соединениями продукта (т. е. продукта, содержащего ароматических соединений в котором больше, чем в сырье).

Хотя настоящее изобретение направлено в первую очередь на каталитический риформинг, оно может быть полезным в общем случае при производстве ароматических углеводородов из различного углеводородного сырья в условиях низкого содержания серы. То есть, хотя каталитический риформинг типично относится к конверсии сырой нефти, с таким же успехом можно обрабатывать другое сырье для получения обогащенного ароматическими соединениями продукта. Таким образом, хотя конверсия сырой нефти является предпочтительным воплощением, но настоящее изобретение может быть полезным для конверсии или ароматизации множества типов сырья, таких как парафиновые углеводороды, олефиновые углеводороды, ацетиленовые углеводороды, циклические парафиновые углеводороды, циклические олефиновые углеводороды, их смеси и особенно насыщенные углеводороды.

Примерами парафиновых углеводородов являются углеводороды, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, такие как n-гексан, метилпентан, n-гептан, метилгексан, диметилпентан и n-октан. Примерами ацетиленовых углеводородов служат углеводороды, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, такие как гексин, гептин и октин. Примерами ациклических парафиновых углеводородов являются углеводороды, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, такие как метилцикlopентан, циклогексан, метилциклогексан и диметилциклогексан. Типичными примерами циклических олефиновых углеводородов являются углеводороды, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, такие как метилцикlopентан, циклогексен, метилциклогексен и диметилциклогексен.

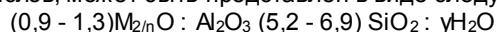
Настоящее изобретение будет также полезным для риформинга в низкосерных условиях с использованием множества различных катализаторов риформинга. Такие катализаторы включают, но не ограничиваются благородными металлами VII группы на тугоплавких неорганических окислах, таких как платина на глиноземе и Pt/Re на глиноземе; благородные металлы VII группы на цеолите, такие как Pt, Pt/Sn и Pt/Re на цеолитах, таких как L-цеолиты, ZSM-5, силикаллит и бета;

благородные металлы VIII группы на щелочных и щелочно-земельных обменных L-цеолитах.

Предпочтительное воплощение изобретения подразумевает использование сильно-пористого цеолитного катализатора, включающего щелочные или щелочно-земельные металлы и заряженного одним или более металлов VIII группы. Наиболее предпочтительным является воплощение, в котором такой катализатор используется для риформинга сырой нефти.

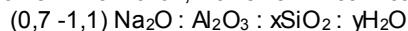
Термин "сильно-пористый цеолит" относится обычно к цеолиту, имеющему эффективный диаметр пор от 6 до 15 ангстрем. Предпочтительно сильно-пористые кристаллические цеолиты, которые являются полезными в настоящем изобретении, включают цеолит типа L, цеолит X, цеолит Y и фоязит. Эти цеолиты имеют подходящие размеры пор порядка от 7 до 9 ангстрем. Наиболее предпочтительным цеолитом является цеолит типа L.

Состав цеолита типа L, выраженный в молярных отношениях окислов, может быть представлен в виде следующей формулы:



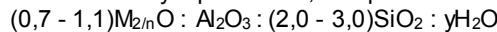
В вышеприведенной формуле M представляет катион, n представляет валентность M и у может быть любой величиной от 0 до 9. Цеолит L, картина дифракции на нем рентгеновских лучей, его свойства и метод его изготовления подробно описаны, например, в патенте США № 3,216,789, на который мы здесь ссылаемся. Реальная формула может изменяться без изменения кристаллической структуры. Например, молярное отношение кремния к алюминию (Si/Al) может изменяться от 1,0 до 3,5.

Химическая формула цеолита Y, выраженная в терминах молярных отношений окислов, может быть записана как:



В вышеприведенной формуле x - величина большая, чем 3, вплоть до 6, у может иметь значение вплоть до 9. Цеолит Y имеет характерную картину рентгеновской дифракции на порошке, которую можно использовать вместе с вышеприведенной формулой для идентификации. Цеолит Y очень подробно описан в патенте США № 3,130,007, на который мы здесь ссылаемся.

Цеолит X представляет собой синтетическое кристаллическое цеолитное молекулярное сито, которое можно представить формулой:



В вышеприведенной формуле M представляет металл, в частности щелочной или щелочно-земельный металл, n - валентность металла, у может иметь любое значение вплоть до 8 в зависимости от конкретного металла и от степени водности кристаллического цеолита. Цеолит X, его рентгеновская дифракционная картина, его свойства и метод его изготовления подробно описаны в патенте США № 2,882,244, на который мы здесь ссылаемся.

В сильно-пористом цеолите предпочтительно присутствует щелочной или щелочно-земельный металл. Этот щелочноземельный металл может быть барием, стронцием или кальцием, предпочтительно барием. Щелочноземельный металл может быть внедрен в цеолит при синтезе, путем пропитки или методом обмена ионов. Барий является предпочтительным перед другими щелочными землями, поскольку он дает несколько меньшую кислотность катализатора. Сильная кислотность является нежелательной в катализаторе, поскольку она способствует крекингу, приводя к меньшей избирательности.

В другом воплощении по крайней мере часть щелочного металла можно обменять на барий, используя известный метод обмена ионов в цеолитах. Этот метод заключается в контактировании цеолита с раствором, содержащим избыточные ионы Ba<sup>++</sup>. В этом воплощении барий должен предпочтительно составлять от 0,1% до 35% от веса цеолита.

Сильно-пористые цеолитные катализаторы, используемые в изобретении, заряжены одним или более металлов VIII группы, например никелем, рутением, родием, палладием, иридием или платиной. Предпочтительными металлами VIII группы являются иридий и особенно платина. Эти металлы являются более избирательными по отношению к дегидроциклизации, и они также являются более стабильными в условиях реакции дегидроциклизации, чем другие металлы VIII группы. При использовании предпочтительный весовой процент платины в катализаторе лежит между 0,1% и 5%.

Металлы VIII группы вводятся в сильно-пористые цеолиты при

синтезе, путем пропитки или обмена в водном растворе подходящей соли. Если желательно ввести в цеолит два металла VIII группы, то эти операции могут быть проведены либо одновременно, либо последовательно.

Для получения более полного понимания настоящего изобретения ниже приведены следующие примеры, иллюстрирующие некоторые аспекты изобретения. Необходимо понимать, однако, что изобретение никоим образом не ограничивается отдельными деталями, приведенными ниже в этих примерах.

#### ПРИМЕР 1

Были проведены тесты для демонстрации влияния серы и воды на науглераживание в реакторах риформинга.

В этих тестах для изучения науглераживания и растрескивания проволоки из 347 нержавеющей стали были использованы медные трубы восьми дюймов в длину и с наружным диаметром 1/4 дюйма. Три из этих проволок из нержавеющей стали, имеющие диаметр 0,035 дюйма, были вставлены в трубу, в то время как часть трубы, длиной четыре дюйма, выдерживалась при однородной температуре в 1250°F в печи. Давление в системе поддерживалось при 50 psig. В реактор был введен гексан со скоростью 25 микролитров/мин (1,5 мл/час) и водород со скоростью 25 см<sup>3</sup>/мин (отношение H<sub>2</sub> к углеводородам составляло 5 : 1). В истекающих продуктах измерялось содержание метана для определения существования экзотермических метановых реакций.

Была выполнена контрольная прогонка с использованием особенно чистого гексана, содержащего менее, чем 0,2 ppm серы. Было обнаружено, что труба полностью заполнена углеродом только после трех часов. Это не только остановило поток водорода и гексанового сырья, рост углерода реально расщепил трубу и образовал наплыты в реакторе. Содержание метана в истекающих продуктах составляло 60 - 80 вес.% перед закупоркой.

Была выполнена другая прогонка с использованием существенно тех же условий за исключением того, что было добавлено 10 ppm серы. Прогонка продолжалась в течение 50 часов перед ее остановкой для исследования проволок. Никакого увеличения содержания метана не было замечено в течение прогонки. Оно оставалось постоянным на уровне около 16 вес.% вследствие термического крекинга. Не было обнаружено никаких коксовых пробок, и не наблюдалось науглераживание стальных проволок.

Была выполнена еще одна идентичная прогонка, за исключением того, что только 1 ppm серы было добавлено (в 10 раз меньше, чем при предыдущей прогонке). Эта прогонка показала незначительное образование метана или закупорку после 48 часов. Исследование стальных проволок показало малое количество поверхностного углерода и отсутствие углеродных полос.

Была выполнена еще одна прогонка с тем отличием, что в гексане была добавлена вода в количестве 1000 ppm (0,1%) в виде метанола. Сера не добавлялась. Прогонка продолжалась в течение 16 часов, при этом в реакторе не образовывались пробки. Однако после расщепления трубы было обнаружено, что около 50% трубы заполнено углеродом. Но рост углерода не был настолько резким, как при контрольной прогонке.

#### ПРИМЕР 2

Следующие тесты были проведены для определения подходящих материалов для использования в низко-серных реакторных системах риформинга; материалов, которые должны проявлять лучшую устойчивость к науглераживанию, чем мягкие стали, обычно используемые в методике низкосерного риформинга.

В этих тестах был использован аппарат, включающий глиноземную печную трубу Линдберга с температурой, контролируемой с точностью до одного градуса при помощи термопары, установленной на внешней поверхности трубы в нагретой зоне. Печная труба имела внутренний диаметр 5/8 дюйма. Было проведено несколько прогонок при температурах 1200°F с использованием термопары, подвешенной внутри горячей зоны ( $\approx$ 2 дюйма) трубы. Внутренняя термопара постоянно показывала температуры на 0 - 10°F меньшие, чем внешняя термопара.

Образцы мягких сталей (C сталь и 2<sub>1/4</sub> Cr) и образцы 300 серии нержавеющих сталей были испытаны при 1100°F, 1150°F и 1200°F в течение двадцати четырех часов и при 1100°F в течение девяноста часов, в условиях, которые моделируют выдержку материалов в условиях низко-серного риформинга. Образцы различных материалов были расположены в открытых кварцевых лодочках внутри нагретой

зоны печной трубы. Лодочки имели один дюйм в длину и 1/2 дюйма в ширину и хорошо помещались внутри двухдюймовой горячей зоны трубы. Лодочки были прикреплены к кремнеземным стеклянным стержням для помещения в трубу и удаления. Внутренние термопары не использовались, когда лодочки помещались внутри трубы.

Перед началом теста труба была промыта потоком азота в течение нескольких минут. Науглераживающий газ в виде коммерчески приготовленной смеси из 7% пропана в водороде пропускался через литровую флягу толуола при комнатной температуре с тем, чтобы ввести около 1% толуола в питающую газовую смесь. В аппарате поддерживались атмосферное давление и газовый поток в пределах от 25 до 30 см<sup>3</sup>/мин. Образцы доводились до рабочей температуры со скоростью 144°F/мин.

После выдержки материалов в науглераживающем газе в течение желательного периода при желательной температуре аппарат охлаждался потоком воздуха, направленным на внешнюю поверхность трубы. Когда аппарат был достаточно холодным, углеводородный газ удалялся при помощи азота, и лодочка вынималась из трубы для исследования и анализа.

Перед началом испытаний материалы обрезались по размерам и форме, подходящим для немедленной визуальной идентификации. После любой предварительной обработки, такой как очистка или прожарка, образцы взвешивались. Большинство образцов весили меньше, чем 300 мг. Типично каждая прогонка проводилась с тремя-пятью образцами в лодочке. Образец 347 нержавеющей стали присутствовал при каждой прогонке в качестве внутреннего стандарта.

После выполнения каждой прогонки условия, в которых находились лодочка и каждый материал, тщательно фиксировались. Лодочка обычно фотографировалась. Затем каждый материал взвешивался для определения изменений, проявляя при этом осторожность для сохранения любых отложений кокса на соответствующих материалах подложки. Образцы затем заливались в эпоксидную смолу, грунтовались и полировались с тем, чтобы подготовить их для петрографического анализа и анализа на электронном сканирующем микроскопе для определения коксования, распыления металла и науглераживания каждого материала.

С необходимостью времени выдержки в науглераживающем газе, используемое в этих тестах, было значительно выше, чем при типичных коммерческих операциях. Таким образом, считалось, что экспериментальные условия могут быть более резкими, чем коммерческие условия. Некоторые из материалов, которые не вытерпели этих испытаний, вполне могут быть коммерчески надежными. Тем не менее, тест обеспечивает надежный показатель относительной устойчивости материалов к коксование, науглераживанию и распылению металла.

Результаты испытаний приведены в следующей таблице 1.

ТАБЛИЦА 1\*

	Вес. % Прироста C	Распыление	Состав
1200°F; 24 часа			
С сталь	86	Резкое	
2 <sub>1/4</sub> Cr	61	Резкое	
304	Малый	Нет	18Cr10Ni
347	Малый	Нет	18Cr10Ni
1150°F; 24 часа			
С сталь	63	Резкое	
2 <sub>1/4</sub> Cr	80	Резкое	
304	1	Нет	
347	1	Нет	
1100°F; 24 часа			
С сталь	Следы	Следы локализован- ные	
2 <sub>1/4</sub> Cr	0	Нет	
304	0	Нет	
347	0	Нет	

1100°F; 90 часов			
C сталь	52	Резкое	
2 <sub>1/4</sub> Cr	62	Резкое	
304	5	Нет	
347	1	Нет	

\* 15% C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> + 50% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub> (по весу)

Конечно, вышеупомянутые результаты являются качественными и зависят от морфологии поверхности, т. е. микроскопической шероховатости металлов. Прирост веса углерода является индикатором поверхностного коксования, которое является автокатализитическим.

#### ПРИМЕР 3

Аналогичный использованному выше метод был снова использован для проверки широкого ассортимента материалов при температуре 1200°F в течение 16 часов. Результаты представлены ниже. Каждая группа представляет сравнение различных материалов, помещенных в одну лодочку в идентичных условиях.

ТАБЛИЦА 2<sup>(1)</sup>

	Вес.% Прироста C	Распыление	Состав
<b>Группа 1</b>			
Инконель 600	57	Резкое	15Cr75Ni
347 окисл. <sup>(2)</sup>	21	Умеренное	
347 свежий	4	Нет	18Cr10Ni
<b>Группа 2</b>			
Инконель 600	40	Резкое	15Cr75Ni
310	8	Мягкое	25Cr20Ni
Инколой 800	5	Умеренное	21Cr32Ni
347		Следы	
<b>Группа 3</b>			
Инколой 825	<1	Умеренное	
Хейнз 230	2	Мягкое	22Cr64Ni
Алонизированная 347	3	Следы	
347	<1	Следы	
<b>Группа 4</b>			
Ni (чистый)	656	Резкое	100 Ni
Cu (чистый)	0	Нет	100 Cu
Sn (переплавленный )	0	Нет	100 Sn
Tin Can	0	Нет	Sn + C сталь

<sup>(1)</sup> 15% C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> + 50% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub> (по весу)

<sup>(2)</sup> Прожаренные на воздухе в течение 2 часов для получения тонкой оксидной корки

#### ПРИМЕР 4

Были исследованы дополнительные материалы снова с использованием методов, описанных в примере 2 (если не отмечены другие методы).

Образцы 446 нержавеющей стали и 347 нержавеющей стали были размещены в лодочке для образцов и испытаны одновременно в аппарате для науглераживания при 110°F в течение двух недель. 446 нержавеющая сталь имела тонкое коксование покрытие, однако не было отмечено никаких других изменений. С другой стороны, 347 нержавеющая сталь имела массивные локализованные осаждения кокса и углубления, глубиной более чем 4мила (1мил = 1 тысячной дюйма), из которых извергались кокс и металлическая пыль.

Были испытаны также образцы углеродной стали, защищенные электроосажденным оловом, серебром, медью и хромом. Образцы имели покрытие толщиной приблизительно 0,5мил. После 16-часового испытательного науглераживающего теста при 1200°F кокс не образовывался на защитной пленке осажденного олова и осажденного хрома. Кокс образовывался на защитной пленке осажденного серебра и

осажденной меди, но только в тех местах, где покрытие шелушилось. Незащищенные покрытием образцы углеродной стали испытывались одновременно с защищенными образцами, демонстрируя резкое науглераживание коксом и распыление металла.

Были испытаны также образцы защищенной 304 нержавеющей стали; на каждый образец электротермическим методом нанесено одно из покрытий олова, серебра, меди и хрома. Образцы имели покрытие с толщиной приблизительно 0,5мил. После 16-часового испытательного науглераживающего теста при 1200°F кокс не образовывался ни на одном из осажденных покрытий, за исключением локальных осаждений на защитном покрытии из осажденной меди в местах, где покрытие имело вздутия и шелушения. Тонкое покрытие кокса наблюдалось на незащищенных образцах 304 нержавеющей стали, которые испытывались одновременно с осажденными защитными покрытиями.

Были испытаны образцы защитного покрытия 304 нержавеющей стали; на каждый образец электротермическим методом наносилось одно из покрытий олова и хрома. Эти образцы испытывались одновременно с образцом 446 нержавеющей стали в науглераживающем teste при 1100°F. Образцы выдерживались в аппарате в течение пяти недель. Каждую неделю образцы охлаждались до комнатной температуры для наблюдения и фотографической документации. Затем они вновь нагревались до 1100°F. Защитное покрытие из осажденного олова было свободно от кокса, защитное покрытие из осажденного хрома было также свободно от кокса, за исключением локальных мест, где покрытие хрома шелушилось. Кусочек 446 нержавеющей стали был однородно покрыт коксом.

Образцы непокрытого Инконеля 600 (75% Ni) и покрытого оловом (электротермическим методом) Инконеля 600 (75% Ni) были испытаны при 1200°F в течение 16 часов. Покрытый оловом образец закоксовывался и распылялся, но не до такой степени, как непокрытый образец.

#### ПРИМЕР 5

Были поставлены следующие эксперименты для изучения экзотермической реакции метанизации, имеющей место в течение процессов образования и выжигания коксовых шариков при риформинге в условиях низкого содержания серы. В дополнение было изучено олово, как добавка, уменьшающая образование метана.

В реакторной системе низко-серного риформинга были найдены осаждения кокса, содержащие расплавленные частицы железа. Такое образование расплавленного железа в течение процесса риформинга при температурах между 900 и 1200°F считается обусловленным очень экзотермическими реакциями, имеющими место в процессе риформинга. Считается, что существует только одна возможность генерирования таких температур, связанная с реакцией образования метана, которая является очень экзотермической. Высокие температуры являются особенно удивительными, поскольку риформинг, вообще говоря, является эндотермическим по природе и реально стремится охладить реакторную систему. Высокие температуры могут генерироваться внутри хорошо изолированных коксовых шариков путем диффузии водорода внутрь мест каталитического распыления железа, где оно катализирует образование метана из кокса и водорода.

В этом эксперименте были использованы стальные волоски для изучения образования метана в маленькой опытной установке. В трубу из нержавеющей стали в 1/4 дюйма было упаковано 0,14 грамм стальных волосков, и все это помещено в печь при 1175°F. Через железо пропускались гексан и водород, и выходящий поток анализировался на сырье и образовавшиеся продукты. Стальные волоски предварительно выдерживались в водороде в течение двадцати часов перед введением гексана. Затем в реактор вводился гексан со скоростью 25 микролитров/мин при скорости водорода порядка 25 см<sup>3</sup>/мин.

Вначале образование метана было низким с тенденцией к увеличению при продолжении прогонки, окончательно достигнуто 4,5%. Затем в очищенный поток сырья впереди железа было введено 0,1 см<sup>3</sup> тетрабутила олова, растворенного в 2 см<sup>3</sup> гексана. Образование метана уменьшилось до приблизительно одного процента и продолжало оставаться на уровне 1% следующие три часа. Данные суммированы в таблице 3, приведенной ниже.

ТАБЛИЦА 3

ЧАСЫ	CH <sub>4</sub>	ЭТАН	ПРОПАН	ГЕКСАН
19,2	0,0	0,5	0,3	98,6
20,7	1,06	2,08	1,74	93,4
21,2	2,62	4,55	3,92	85,3
21,5	3,43	4,23	3,83	84,6
21,9	4,45	4,50	4,32	82,4
22	Добавление тетрабутила олова			
22,6	1,16	3,81	4,12	86,2
23,0	1,16	3,96	4,24	85,9
23,3	1,0	4,56	3,77	87,5
24,3	0,97	3,60	3,76	87,6
25,3	1,0	4,47	3,57	88,0

Из вышеприведенных результатов можно увидеть, что добавление олова к стальным волоскам останавливает ускорение образования метана и понижает его содержание в продукте до приемлемых уровней.

#### ПРИМЕР 6

Были проведены дополнительные эксперименты с использованием стальных волосков, предварительно покрытых тетрабутилом олова. В частности, как и в Примере 5, было проведено три инъекции раствора 0,1 см тетрабутила олова в 2см<sup>3</sup> гексана в 1/4-дюймовую стальную трубу, содержащую 0,15 грамм стальных волосков. Раствор был пронесен через стальные волоски в потоке водорода при 900°F.

Затем было введено углеводородное сырье при 1175°F со скоростью углеводородов 25 микролитров/мин при скорости водорода порядка 25см<sup>3</sup>/мин. Выходящий газ анализировался на содержание метана, которое оставалось ниже 1% в течение 24 часов. Затем реактор был остановлен, реакторная трубка была открыта и исследована. На стальных волосках имело место очень незначительное науглераживание.

Напротив, был проведен контрольный эксперимент без предварительной обработки тетрабутилом олова. Он проводился в течение одного дня в условиях, аналогичных описанным выше. После 24 часов на выходе трубы нельзя было зарегистрировать ни водорода, ни углеводородного сырья. Входное давление увеличилось до 300 lbs с начальных 50 lbs. Когда реакторная трубка была открыта и исследована, было обнаружено, что кокс полностью закупорил трубку.

Таким образом, можно увидеть, что олово-органические соединения могут предотвращать науглераживание стальных волосков в условиях риформинга.

#### ПРИМЕР 7

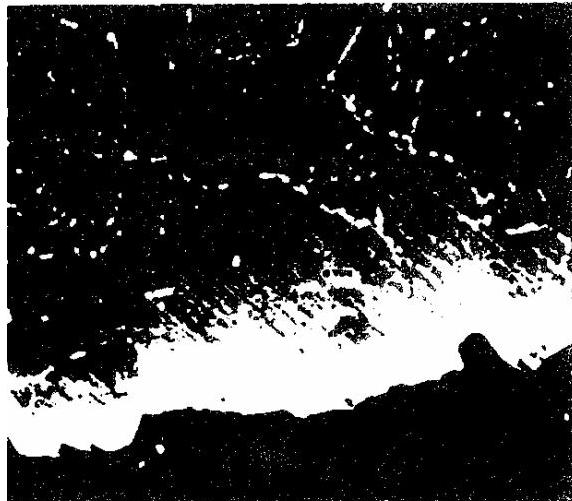
Еще один эксперимент типа контрольного эксперимента Примера 1 был проведен для исследования влияния науглераживающих условий на проволочки из нержавеющей стали, покрытые оловом из паровой фазы, помещенные в реакторную трубу, защищенную электроосажденным золотом. Эксперимент отличался от контрольного только тем, что использовалась более высокая скорость прокачки водорода порядка 100мл/мин.

Прогонка продолжалась в течение восьми часов без закупорки или образования избыточного метана. Когда трубка была открыта и проанализирована, то не наблюдалось ни закупорок, ни полосок углерода. Только одна черная прожилка углерода появилась на проволоке. Вероятно, это обусловлено недостаточно качественным покрытием.

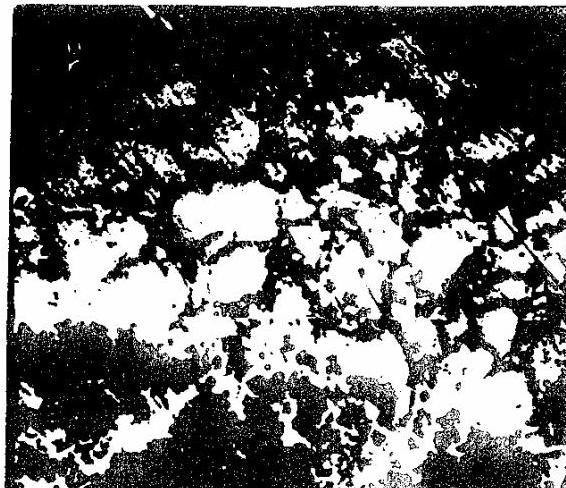
Этот эксперимент показывает, что олово может защищать нержавеющую сталь от науглераживания подобно сере. Однако, в отличие от серы, его не нужно непрерывно инжектировать в сырье. Сера должна быть непрерывно введена в сырье для поддержания парциального давления сульфида водорода в системе на достаточном уровне для поддержания сульфидной поверхности на стали. Любое удаление серы из сырья будет приводить к началу науглераживания после того, как реакторная система будет лишена серы. Это обычно случается в течение 10 часов после удаления серы.

В то время как изобретение было описано выше в терминах предпочтительного воплощения, нужно понимать, что можно использовать различные изменения и модификации, как это может быть оценено опытными людьми. Например, часть стали в реакторной системе может быть покрыта ниобием, цирконием, кремнеземной керамикой, вольфрамом или хромом (хромизация), хотя эти способы могли бы быть излишне сложными для исполнения или использования

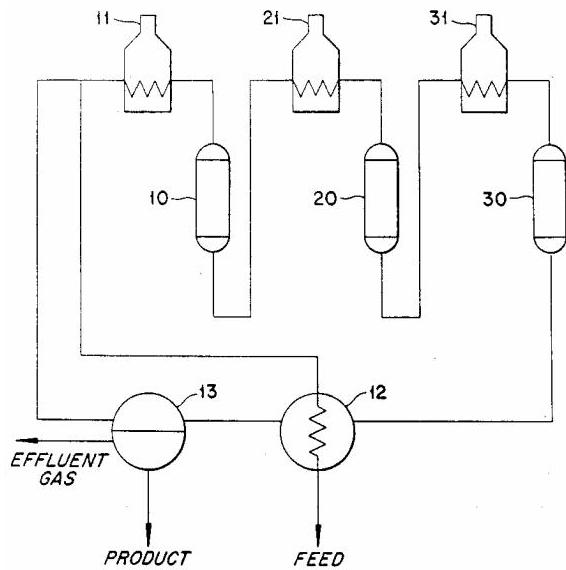
или чрезмерно дороги. Или использование теплообменников для нагрева углеводородов до температуры реакции могло бы быть минимизировано. Тепло могло бы быть обеспечено сверхнагретым водородом. Или время выдержки нагретых поверхностей в углеводородах может быть уменьшено путем использования труб большего диаметра и большей скорости движения в трубах. Существенно поэтому, что существует много изменений и модификаций вышеупомянутых предпочтительных воплощений изобретения, которые без труда станут очевидными опытным людям и которые обсуждаются в рамках изобретения, как определено следующей формулой изобретения.



ФИГ.1А



ФИГ.1В



ФИГ.2