

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 718 415 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.06.1996 Bulletin 1996/26

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/40**

(21) Numéro de dépôt: **95402864.3**

(22) Date de dépôt: **18.12.1995**

(84) Etats contractants désignés:

AT BE DE GB IT NL SE

(30) Priorité: **20.12.1994 FR 9415453**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:

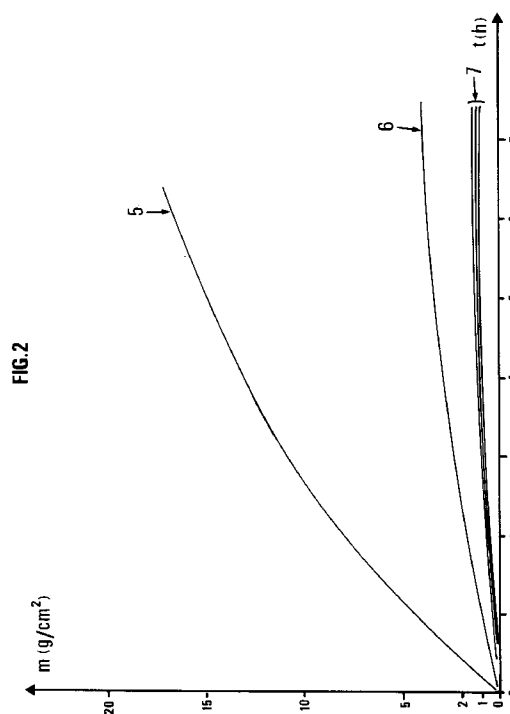
- **Mousseaux, Valérie**
F-75011 Paris (FR)
- **Ropital, François**
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
- **Sugier, André, Le Lido Casanova A2**
F-06800 Cagnes sur mer (FR)

(54) **Aciers anti-cokage**

(57) La présente invention concerne des aciers dont la composition est adaptée à la résistance au cokage.

Ces aciers contiennent en poids :

- environ 0,05 % de carbone,
- de 2,5 à 5 % de silicium,
- de 10 à 20 % de chrome,
- de 10 à 15 % de nickel,
- de 0,5 à 1,5 % de manganèse,
- au plus 0,8 % d'aluminium,
- le complément à 100 % étant essentiellement du fer.
- Application des aciers selon l'invention à la fabrication de tubes, plaques pour la réalisation de réacteurs ou de certains de leurs éléments.
- Application des aciers selon l'invention au revêtement des parois internes de fours, réacteur ou conduites où peut apparaître du coke.



EP 0 718 415 A1

Description

La présente invention concerne des aciers destinés à fabriquer des réacteurs, des fours, des conduites ou certains de leurs éléments utilisés notamment dans des procédés pétrochimiques, ces aciers ayant une résistance au cokage améliorée.

L'invention concerne également la fabrication de réacteurs, de fours, de conduites ou de certains de leurs éléments, au moyen de ces aciers.

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

Il s'avère donc nécessaire d'arrêter périodiquement les installations afin de procéder à un décokage. Il est donc intéressant économiquement de développer des matériaux ou des revêtements susceptibles de diminuer la formation du coke.

On connaît la demande JP 03-104843 qui décrit un acier réfractaire anti-cokage pour tube de four de vapocraquage à l'éthylène. Mais cet acier comporte plus de 15 % de chrome et de nickel, et moins de 0,4 % de manganèse. Cet acier est développé pour limiter la formation du coke entre 750°C et 900°C pour le vapocraquage d'un naphta, d'éthane ou d'un gasoil.

Ainsi, la présente invention concerne des aciers de composition déterminée pour obtenir une bonne résistance au cokage. Ces aciers ont la composition pondérale suivante :

- environ 0,05 % de carbone,
- de 2,5 % à 5 % de silicium,
- de 10 % à 20 % de chrome,
- de 10 à 15 % de nickel,
- de 0,5% à 1,5 % de manganèse,
- au plus 0,8 % d'aluminium,
- le complément à 100 % étant essentiellement du fer.

Les aciers de l'invention peuvent contenir en outre de 0,25 à environ 0,5 % en poids de titane.

Selon une variante de l'invention, les aciers peuvent avoir la composition pondérale suivante :

- environ 0,06 % de carbone,
- environ 3,5% à 5 % de silicium,
- environ 17,5 % de chrome,
- environ 10 % de nickel,
- environ 1,2 % de manganèse,
- environ 0,5 % de titane,
- environ 0,07 % l'aluminium,
- le complément à 100 % étant essentiellement du fer.

Ils peuvent alors présenter une structure austéno-ferritique.

Selon une autre variante de l'invention, les aciers peuvent avoir la composition pondérale suivante :

- environ 0,05 % de carbone,
- d'environ 2,5 % à 3 % de silicium,
- 5 - d'environ 17 à 17,5 % de chrome,
- environ 12 % de nickel,
- environ 1,2 % de manganèse,
- 10 - environ 0,35 % de titane,
- et environ 0,06 % d'aluminium,
- 15 - le complément à 100 % étant essentiellement du fer.

Ils peuvent alors présenter une structure austénitique.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'éléments d'installations destinées à des procédés pétrochimiques se déroulant à des températures comprises entre 350 et 1100°C, dans lequel, pour améliorer la résistance au cokage desdits éléments, on les fabrique, dans leur totalité ou en partie, en utilisant un acier tel que défini plus haut.

Ces aciers peuvent être utilisés pour fabriquer des installations mettant en oeuvre des procédés pétrochimiques, par exemple, le craquage catalytique ou thermique et la déshydrogénation.

Par exemple, pendant la réaction de déshydrogénation de l'isobutane qui permet d'obtenir de l'isobutène entre 25 550°C et 700°C, une réaction secondaire produit la formation de coke. Cette formation de coke est catalytiquement activée par la présence de nickel, fer et de leurs oxydes.

Une autre application peut concerner un procédé de vapocraquage de produits comme un naphta, l'éthane ou un gasoil, qui conduit à la formation d'hydrocarbures insaturés légers, notamment l'éthylène, etc... à des températures de 750°C à 1100°C.

30 Les aciers selon l'invention peuvent être utilisés pour fabriquer en totalité des tubes ou des plaques destinés à la fabrication de fours ou de réacteurs.

Dans ce cas, les aciers selon la présente invention peuvent être élaborés par les méthodes classiques de fonderie et de moulage, puis mis en forme par les techniques usuelles pour fabriquer des tôles, des grilles, des tubes, des profilés, etc... Ces produits semi-finis peuvent être utilisés pour construire les parties principales des réacteurs ou 35 seulement des parties accessoires ou auxiliaires.

On peut également utiliser les aciers selon l'invention pour le recouvrement des parois internes de fours, réacteurs, ou conduites, par l'une au moins des techniques suivantes: co-centrifugation, plasma, électrolytique, "overlay". Ces aciers peuvent alors être utilisés sous forme de poudre pour effectuer des revêtements des parois internes des réacteurs, des grilles ou tubes, en particulier après montage des installations.

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

- la figure 1 montre les courbes de cokage de différents aciers au cours d'une réaction de déshydrogénation de l'isobutane,
- 45 - la figure 2 compare l'effet cumulé de cokage puis décokage pour les aciers selon l'invention en comparaison avec un acier standard pour la même réaction,
- la figure 3 montre des courbes de cokage pour différents aciers pour une réaction de vapocraquage de l'hexane.

50 Les aciers utilisés dans les exemples ont les compositions indiquées ci-après (% poids) :

ACIERS	C	Si	Mn	Ni	Cr	S	P	Al	Ti
AS	0,06	0,5	1,1	10	17,5	0,015	<0,04	0,07	0,5
F1	0,37	2,31			10,25				
D1	0,04	1,9	1,8	12,5	19,3	0,001	0,02	0,06	0,005

EP 0 718 415 A1

(suite)

ACIERS	C	Si	Mn	Ni	Cr	S	P	Al	Ti
D2	0,2	3,6	0,8	14,5	18,5	0,015	<0,04	1,0	<0,01
C1	0,06	5	1,2	10	17,5	0,015	<0,04	0,07	0,5
C2	0,06	3,5	1,2	10	17,5	0,015	<0,04	0,07	0,5
C3	0,05	3	1,2	12	17,5	0,015	<0,04	0,06	0,35
C4	0,05	2,5	1,2	12	17,0	0,05	<0,04	0,06	0,35

AS est un acier standard utilisé couramment pour la fabrication de réacteurs ou d'éléments de réacteurs. Les aciers F1, D1 et D2 sont également présentés à titre comparatif.

Exemple 1:

Différents alliages ont été testés dans un réacteur de déshydrogénation de l'isobutane. La réaction de déshydrogénation de l'isobutane permet d'obtenir de l'isobutène. Une réaction secondaire est la formation de coke. Aux températures utilisées pour la déshydrogénation de l'isobutane, le dépôt de coke est principalement constitué de coke d'origine catalytique.

L'acier F1 présente une structure ferritique, les aciers C1 et C2 une structure austéno-ferritique et les aciers C3 et C4 une structure austénitique. Les teneurs en chrome et nickel des aciers C3 et C4 ont été ajustées en utilisant les coefficients d'équivalence de Guiraldenq et Pryce, afin de situer ces aciers dans le domaine monophasé austénitique du diagramme de Schaeffer.

Les alliages C1, C2, C3 et C4 ont la faculté de développer une couche d'oxyde stable et inerte vis-à-vis des phénomènes de cokage catalytique. La présence de silicium dans ces alliages favorise la formation d'une couche externe et sensiblement continue pratiquement constituée uniquement d'oxyde de chrome sans oxydes spinelles Cr₂Ni₃Fe. Cette couche d'oxyde de chrome est séparée du substrat métallique par une zone d'oxyde riche en silicium. L'atmosphère de la réaction chimique, par exemple de déshydrogénation de l'isobutane, est alors pratiquement uniquement en contact avec une couche d'oxyde de chrome inerte catalytiquement vis-à-vis du phénomène de cokage.

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

- Les échantillons d'acier sont découpés par électro-érosion puis polis au papier SiC # 180 pour assurer un état de surface standard et enlever la croûte d'oxyde qui a pu se former lors du découpage.
- Un dégraissage dans un bain de CCl₄, acétone puis éthanol est effectué.
- Les échantillons sont ensuite suspendus au bras d'une thermobalance.
- Le réacteur tubulaire est ensuite fermé. La montée en température est réalisée sous argon.
- Le mélange réactionnel constitué d'isobutane, d'hydrogène et d'argon et environ 300 ppm d'oxygène est injecté dans le réacteur.

La microbalance permet de mesurer en continu la gain de masse sur l'échantillon.

La figure 1 montre un graphique ayant en abscisses le temps en heures et en ordonnées la masse de coke qui se forme sur l'échantillon en cours de réaction, masse donnée en gramme par mètre carré (g/m²). La courbe 1 est relative à l'acier AS, la courbe 2 à l'acier F1, les courbes 3 et 3b respectivement aux aciers D1 et D2, l'ensemble des courbes 4 aux aciers C1, C2, C3 et C4.

Il est clair que pour les aciers C1, C2, C3 et C4 selon l'invention le taux de cokage est réduit. Dans les mêmes conditions, les aciers F1, D1 et D2 montrent une moins bonne résistance au cokage.

La figure 2 montre les courbes de cokage lors de plusieurs cycles de cokage/décokage successifs. Les décokages ont été réalisés sous air à 600°C, pendant le temps nécessaire pour brûler le coke déposé (de 5 à 10 minutes). La courbe 6 représente le cokage pour l'acier AS au premier cycle, la courbe 5 représente le cokage pour l'échantillon d'acier AS après 20 cycles de cokage/décokage.

Les courbes 7 représentent les courbes de cokage/décokage après 20 cycles pour les aciers C3 et C4.

Après 20 cycles de cokage/décokage, les aciers C3 et C4 ont la même résistance vis-à-vis du cokage. Leur couche d'oxyde de chrome superficielle n'a pas évolué et elle a conservé sa très faible activité catalytique originelle vis-à-vis du cokage. Par contre, pour l'acier standard qui ne contient pratiquement pas de silicium, après 20 cycles de coka-

EP 0 718 415 A1

ge/décokage, le taux de dépôt de carbone au bout de 6 heures d'essai a été multiplié par quatre. La couche protectrice de l'acier standard n'est pas stable: lors des décokages successifs, il se produit un enrichissement de cette couche en élément métallique catalytique comme le fer ou le nickel.

5 Exemple 2:

Un second test a été effectué avec une réaction de vapocraquage de l'hexane à une température d'environ 850°C. Le protocole de préparation des échantillons d'acier et de test est le même que pour l'exemple 1.

10 La figure 3 montre le cokage d'un échantillon d'acier AS, représenté par la courbe 8, nettement supérieure aux courbes 9 et 10 représentant respectivement le cokage des échantillons d'aciers C4 et C3.

Pour ce second test, les alliages C3 et C4 qui contiennent notamment du silicium ont un taux de cokage inférieur à celui des aciers standards.

Il faut noter les bonnes caractéristiques mécaniques en température des aciers C3 et C4 selon l'invention:

15	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-	-7-
	T	Re	Rm	A	t _{rup} 10000	t _{rup} 100000	t _{1%} 10000
20	(°C)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
	600	140	370	40	210	150	140
	700	130	320	44	75	30	50
	800	120	300	50	15	7,5	8

25 La colonne 1 correspond à la température de l'échantillon, la colonne 2 à la contrainte à la limite élastique, la colonne 3 à la contrainte à la rupture, la colonne 4 à l'allongement à la rupture. La colonne 5 correspond à la contrainte à la rupture en test de fluage après 10000 heures, la colonne 6 après 100000 heures, et la colonne 7 à la contrainte pour un allongement de 1% en test de fluage après 10000 heures.

30

Revendications

1. Acier présentant une résistance au cokage améliorée caractérisé en ce qu'il présente essentiellement la composition pondérale suivante :

35

- environ 0,05 % de carbone,
- de 2,5 à 5 % de silicium,
- de 10 à 20 % de chrome,
- de 10 à 15 % de nickel,
- de 0,5 à 1,5 % de manganèse,
- au plus 0,8 % d'aluminium,
- le complément à 100 % étant essentiellement du fer.

40

2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en outre de 0,25 à environ 0,5 % en poids de titane.

45

3. Acier selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il présente essentiellement la composition pondérale suivante :

- environ 0,06 % de carbone,
- environ 3,5 à 5 % de silicium,
- environ 17,5 % de chrome,
- environ 10 % de nickel,
- environ 1,2 % de manganèse,
- environ 0,5 % de titane,
- et environ 0,07 % d'aluminium,
- le complément à 100 % étant essentiellement du fer.

50

55

4. Acier selon la revendication 3 ayant une structure austéno-ferritique.

EP 0 718 415 A1

5. Acier selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il présente essentiellement la composition pondérale suivante :

- environ 0,05 % de carbone,
- d'environ 2,5 à 3 % de silicium,
- d'environ 17 à 17,5 % de chrome,
- environ 12 % de nickel,
- environ 1,2 % de manganèse,
- environ 0,35 % de titane,
- et environ 0,06 % d'aluminium,
- le complément à 100 % étant essentiellement du fer.

6. Acier selon la revendication 5 ayant une structure austénitique.

7. Procédé de fabrication d'éléments d'unités destinées à des procédés pétrochimiques se déroulant à des températures comprises entre 350 et 1100°C, caractérisé en ce que, pour améliorer la résistance au cokage desdits éléments, on les fabrique, dans leur totalité ou en partie, en un acier selon l'une des revendications 1 à 6.

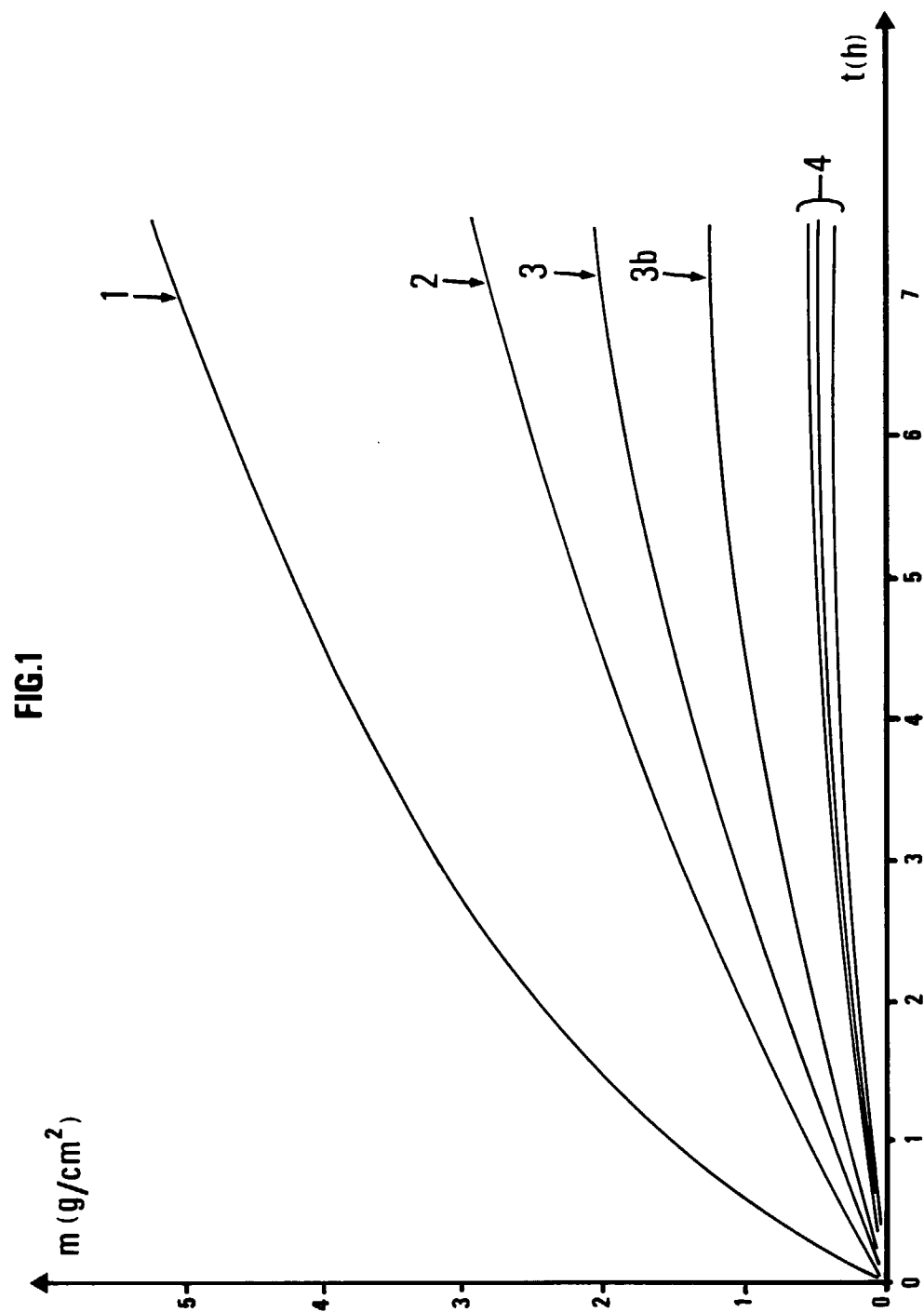
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lesdits éléments sont fabriqués en totalité en ledit acier.

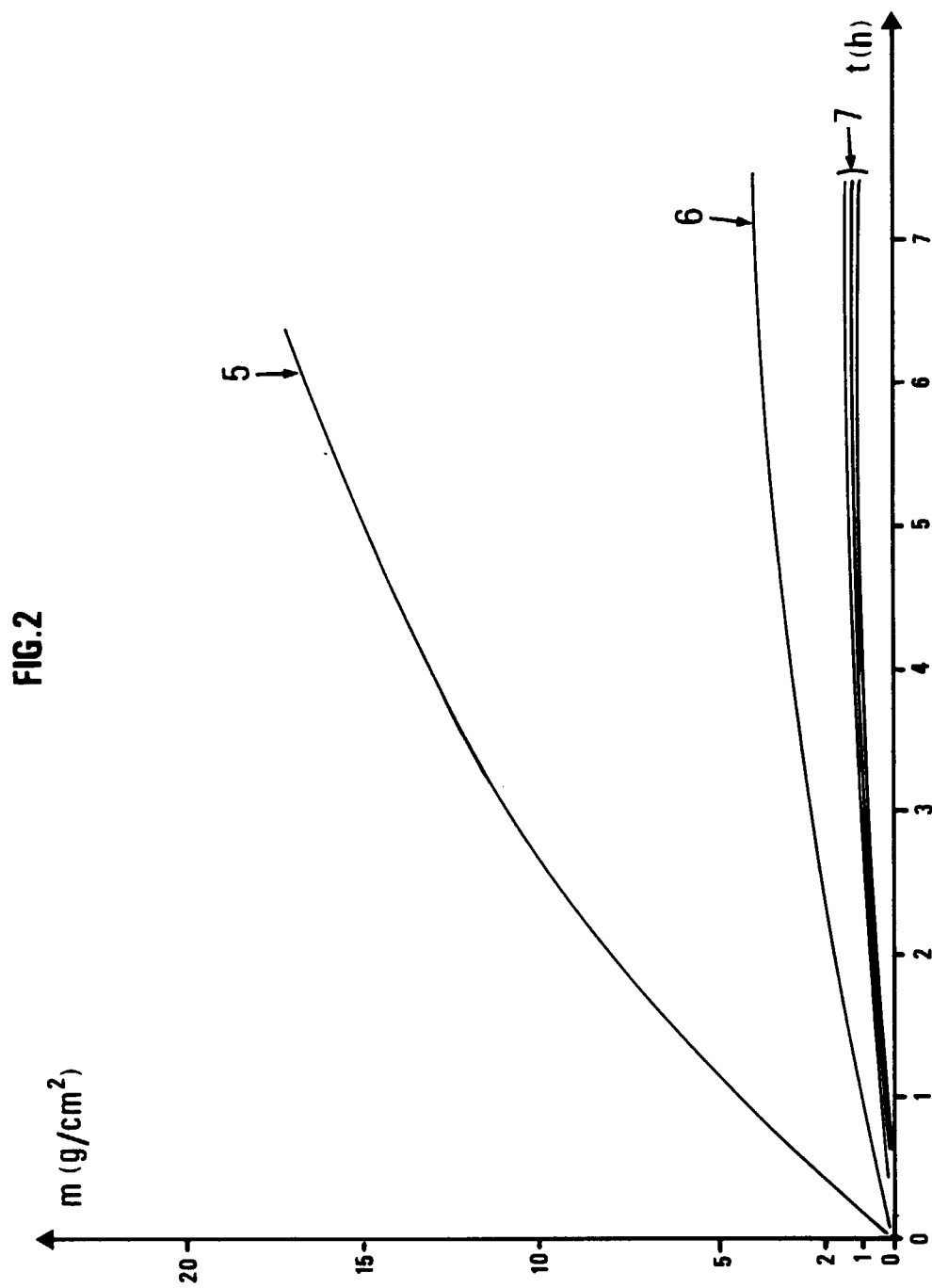
9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que l'on effectue le recouvrement par ledit acier des parois internes des éléments desdites unités après leur montage.

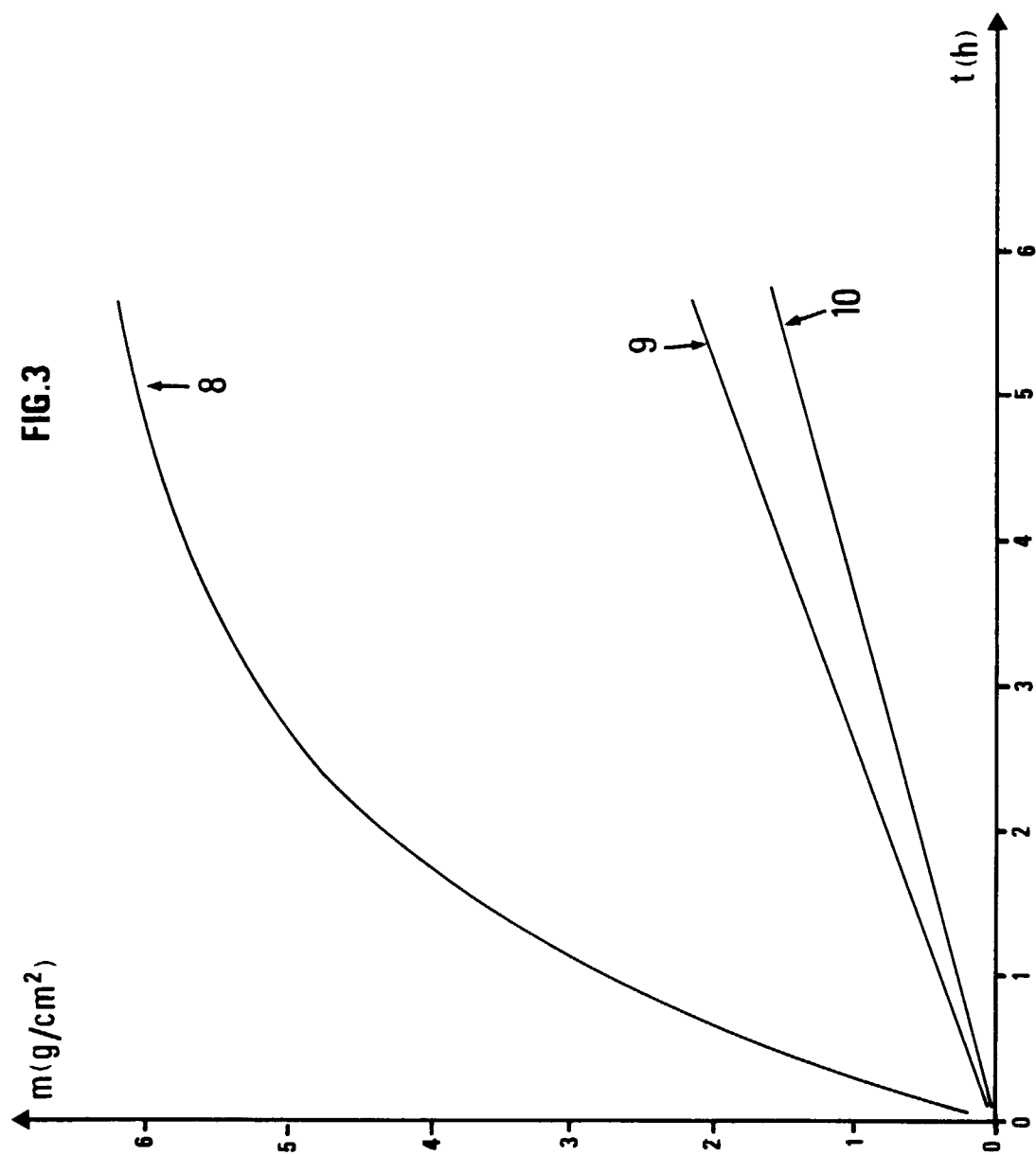
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit recouvrement est effectué par au moins une technique choisie parmi la co-centrifugation, la technique de plasma, le recouvrement électrolytique et la technique dite "overlay".

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'unité est une unité de déshydrogénation de l'isobutane fonctionnant entre 550 -700°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'unité est un vapocraquage de naphta, d'éthane ou de gasoil fonctionnant entre 750 et 1100°C.









Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2864

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL.6)
X	EP-A-0 190 408 (HITACHI) *Revendications 1,2; page 1,1.1-10; page 4,1.12- page 5,1.3; page 9,1.16-page 10,1.4; page 10,1.10-16* ---	1	C22C38/40
A	US-A-4 102 225 (MICHELS) * le document en entier * ---	1,5,6	
Y	US-A-5 223 214 (CULLING) *Revendications 1,11,12; colonne 1,1.15-32* ---	1	
Y	US-A-4 999 159 (UEMATSU ET AL.) *Revendications 1-12; colonne 1,1.17-35* ---	1,5,6	
Y	FR-A-2 255 388 (NISSHIN STEEL COMPANY) *Revendications 1,2,6,7* ---	1,5,6	
A	US-A-3 910 788 (FUJIOKA ET AL.) * le document en entier * ---	1-6	
A	JP-A-02 156 049 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES) *Résumé* -----	1,5,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 Mars 1996	Examineur Lippens, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul V : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)