

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 746 597 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**03.02.1999 Patentblatt 1999/05**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C10G 9/16**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/DE95/00281**

(21) Anmeldenummer: **95911204.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 95/22588 (24.08.1995 Gazette 1995/36)**

(22) Anmeldetag: **21.02.1995**

(54) **VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DER VERKOKUNG VON WÄRMEAUSTAUSCHFLÄCHEN**

PROCESS FOR REDUCING COKING OF HEAT EXCHANGE SURFACES

PROCEDE DE REDUCTION DU COKAGE DE SURFACES D'ECHANGE DE CHALEUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **21.02.1994 DE 4405884**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**11.12.1996 Patentblatt 1996/50**

(73) Patentinhaber:

- **MANNESMANN Aktiengesellschaft**  
**40213 Düsseldorf (DE)**
- **K.T.I. Group B.V.**  
**NL-2700 AB Zoetermeer (NL)**

(72) Erfinder:

- **ZIMMERMANN, Gerhard**  
**D-04299 Leipzig (DE)**
- **ZYCHLINSKI, Wolfgang**  
**D-04318 Leipzig (DE)**

(74) Vertreter: **Presting, Hans-Joachim, Dipl.-Ing. et al**

**Meissner & Meissner**  
**Patentanwaltsbüro**  
**Hohenzollerndamm 89**  
**14199 Berlin (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 269 332**  
**DE-B- 1 234 205**

**EP-A- 0 540 084**  
**US-A- 4 410 418**

**EP 0 746 597 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Wärmeaustauschflächen in Reaktoren und Röhrenwärmeaustauschern von Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen im Zusammenhang mit dem Problem der Verkokung dieser Austauschflächen,

**[0002]** Beispielsweise werden zur Herstellung von Ethylen und anderen niederen Olefinen Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische in von außen beheizten Reaktoren aus metallischen Werkstoffen thermisch gecrackt und die dabei erhaltenen heißen Crackprodukte nach Verlassen der Cracköfen in von außen mit Druckwasser als Kühlmittel betriebenen Wärmeaustauschapparaten gekühlt.

**[0003]** Die Cracköfen bestehen vorzugsweise aus chrom- und nickelhaltigen Hochtemperaturstählen, die Röhrenwärmeaustauscher vorzugsweise aus niederlegierten Stählen bzw. Kesselbaustahl. Derartige Apparate werden auch zur Herstellung anderer organischer Produkte benutzt, so z.B. bei der Erzeugung von Vinylchlorid durch Pyrolyse von 1,2-Dichlorethan.

**[0004]** Die Wirksamkeit der Arbeitsweise solcher aus metallischen Werkstoffen bestehenden Apparate hängt stark davon ab, in welchem Umfange während des Betriebes sich an deren Innenoberflächen kohlenstoffreiche Ablagerungen bilden, die nicht nur den gewünschten Wärmeübergang behindern, sondern auch den für die Aufrechterhaltung des Durchsatzes wichtigen freien Querschnitt der verwendeten Rohre verringern können. Das ist bei den heute verwendeten Apparaten der Fall, wobei für die Abhängigkeit der Menge der abgelagerten koksartigen Produkte  $m$  von der Reaktionszeit  $t$  der in Fig. 1, Kurve A, dargestellte Verlauf typisch ist.

**[0005]** Nach bestimmten Betriebszeiten erreichen die auf den mit den organischen Verbindungen in Kontakt tretenden Seiten der Apparate gebildeten Ablagerungen ein solches Ausmaß (Fig. 1, zulässige Koks-schichtdicke  $S$ ), daß die dadurch bedingten Leistungsminderungen zu einer Außerbetriebnahme und zu aufwendigen Reinigungsprozeduren zwingen. Die Entfernung der koksartigen Ablagerungen erfolgt meist in der Weise, daß sie durch ein Gemisch aus heißem Wasserdampf und Luft vergast werden, wobei die metallischen Oberflächen wieder zum Vorschein kommen und der angestrebte Wärme-fluß gewährleistet ist.

**[0006]** Trotz gründlicher Entfernung des abgelagerten Kokes können die erneut gebildeten Ablagerungen bereits nach relativ kurzen Betriebszeiten (z.B. nach 20 bis 60 Tagen) wieder zur Außerbetriebnahme und Entkokung zwingen. Da die angewendeten oxidativen Entkokungsprozeduren gleichzeitig eine Veränderung der Werkstoffoberflächen bedingen, sind derartige Entkokungsprozeduren stets mit einer Erhöhung der katalytischen Aktivität der Werkstoffoberflächen verbunden, welche die unerwünschte Bildung von Oberflächenkoks fördert. Mit zunehmender Zahl der Entkokungsprozeduren, denen eine entsprechende Wärmeaustauschfläche ausgesetzt wird, steigt diese katalytische Aktivität, und die Betriebszeiten zwischen zwei Entkokungen nehmen ständig ab. Dies ist aus technischer wie aus wirtschaftlicher Sicht gleichermaßen unerwünscht, weil auf diese Weise nicht nur möglichst lange stationäre Betriebszustände verhindert werden, sondern auch die effektive Anlagennutzung verringert wird und die Kosten für die Reinigungsprozedur häufiger anfallen. Man ist deshalb seit Jahren bemüht, Lösungen zu finden, die einer raschen Verkokung der Innenoberflächen von derartigen Apparaturen entgegenwirken. Zum Erreichen dieses Zieles wurde u.a. die Verhinderung der Bildung katalytisch aktiver Zentren bzw. deren Blockierung auf den Innenoberflächen der Rohre entsprechender Apparate durch Ausbildung von passivierend wirkenden Oxidschichten (z.B. US 3 919 073), die Beschichtung der inneren Rohrwände durch dünne Überzüge niedriglegierter oder nickelfreier Stähle (DE-A 3 247 568), die Erzeugung von Auflage- oder Diffusionsschichten aus Chrom (Brown, S.M., und Albright, L.F.: ACS Symp. Ser. 32 (1976) 296), Aluminium (Frech, K.J., Hopstock, F.H., und Hutchings, D.A.: ACS Symp. Ser. 32 (1976) 197) oder Silizium (Brown, D.E., Clark, J.T.K., Foster, A.J., McCarroll, J.J., und Sims, M.L.: ACS Symp. Ser., New York, 1982. 202, 23; Bach, G., Zychlinski, W., Zimmermann, G., Kopinke, F.-D., und Anders, K.: Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146; Ansari, A.A., Saunders, S.R.J., Bennett, M.J., Tuson, A.T., Ayres, C.F., und Steen, W.M.: Materials Science and Engineering 88 (1987) 135) und die Zugabe gas- oder dampfförmiger Additive aus schwefelhaltigen (z.B., Boone, K.: Oilgas J. 81 (1983) 93), phosphorhaltigen (Gosh, K.K., und Kunzru, D.: Ind. Engng. Chem. Res. 27 (1988) 559; US 4 835 332; US 4 842 716; US 4 900 426) und stickstoffhaltigen Verbindungen (Egiasarov, J. G., Cores, B.Ch., und Potapova, L.L.: Neftechimija (Erdölchem.) 25 (1985) 627) zum Einsatzprodukt vorgeschlagen.

**[0007]** Aus US 4 835 332, 4 842 716 und 4 900 426 ist es bekannt, die Bildung koksähnlicher Ablagerungen auf den Reaktorinnenoberflächen durch die Zugabe von organischen Phosphorverbindungen zu verringern, wobei die phosphororganischen Verbindungen (einschließlich Thiophosphororganika) sowohl als solche als auch als Bestandteile von speziellen Compounds eingesetzt werden können. Die Zugabe von organischen Phosphorverbindungen ist stets mit der Bildung mehr oder weniger leichtflüchtiger Phosphine verbunden, die nicht nur toxisch sind, sondern auch zur Katalysatorvergiftung in nachgeschalteten Prozessen führen können. Die Zugabe von Phosphororganika ist nur in einem begrenzten Umfange wirksam.

**[0008]** Über die Wirkung von Schwefelverbindungen auf die Koks-bildung gibt es widersprüchliche Aussagen (vgl. z. B. CS-A 180861 und Froment, G.F. in: Reviews in Chem.Eng. 6 (4) 293 (1990)).

**[0009]** Dennoch werden Schwefelverbindungen bis heute in der industriellen Praxis häufig dann eingesetzt, wenn

schwefelfreie Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden sollen. Für die meisten industriell verfügbaren Kohlenwasserstofffraktionen (Naphtha, Kerosin, Gasöl...) wird bei Zusatz von Schwefelverbindungen kaum eine Beeinflussung der Koksbildung beobachtet. Sie besitzen ad hoc Schwefelverbindungen als Gemischbestandteile; dennoch wird bei der Pyrolyse derartiger Kohlenwasserstofffraktionen eine mehr oder weniger ausgeprägte Bildung von koksartigen Ablagerungen beobachtet.

**[0010]** Das Aufbringen von oxidischen Schutzschichten, wie es u.a. in EP-A 0 110 486 vorgeschlagen wird, führte zwar zu Verbesserungen, kann aber noch nicht als zufriedenstellende Lösung angesehen werden.

**[0011]** Eine weitere Verbesserung ist durch eine Beschichtung auf der Basis von Siliconöl gegeben, das anschließend zur Herstellung einer Schutzschicht unter ganz bestimmten Bedingungen thermisch zersetzt wird (Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146). Das Verfahren ist ebenso wie die Erzeugung von laserinduzierten SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschichten relativ aufwendig, und die dabei erzeugten SiO<sub>2</sub>-Schichten sind bei einem Temperaturwechsel im Bereich zwischen 750 und 1100 °C (Rohraußenwandtemperatur) nicht stabil. Das trifft auch auf jene passivierte Schichten zu, die nach dem von British Petroleum Co. Ltd. beschriebenen Silica-Coating erhalten werden (ACS Symp. Ser., New York, 1982, 202, 23 - 43; vgl. hierzu Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146 ff).

**[0012]** Schließlich ist noch auf die versuchte Verwendung von Rohren aus Stahllegierungen zu verweisen, deren innere Oberfläche durch dünne Überzüge aus niedriglegierten oder nickelfreien Stählen belegt sind (DE-A 3 247 568). Es gilt als erwiesen, daß bei einer solchen Plattierung Aufwand und Ergebnis in keinem vertretbaren Verhältnis stehen.

**[0013]** Sieht man von der Verringerung der Koksbildung durch Zugabe von phosphor und/oder schwefelhaltigen Additiven zu Pyrolyseeinsatzprodukten ab, so ist allen bisher beschriebenen Lösungsvorschlägen gemeinsam, daß sie praktisch nur in Neuanlagen oder bei einer Neuberohrung erfolgen können, nicht aber in bereits genutzten Anlagen.

**[0014]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue verbesserte Wärmeaustauschflächen vorzuschlagen, sowie ein Verfahren zur Verminderung der Verkokung bereitzustellen, mit dem die entsprechenden Apparate (Ausrüstungen) einer bereits komplett installierten Anlage sowohl vor deren erstmaliger Inbetriebnahme als auch nach jeder Entkokung so behandelt werden können.

**[0015]** Erfindungsgemäß ist die Wärmeaustauschfläche in Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern von Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen in der Gasphase dadurch gekennzeichnet, daß die mit den organischen Stoffen in Kontakt kommenden metallischen Flächen mit einem Gemisch aus einem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt und einem trockenen, gegenüber dem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt inerten Gasstrom, bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C über einen Zeitraum von mindestens 0,5 Stunden behandelt sind.

**[0016]** Dabei ist das Silizium und Schwefel enthaltende Produkt vorzugsweise ausgewählt unter (1) einer oder mehreren Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen, (2) einem Gemisch von siliziumhaltigen flüchtigen Verbindungen und einem Gemisch von schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen und (3) einem Gemisch von Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen und flüchtigen siliziumhaltigen und/oder flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen, wobei das Atomverhältnis von Silizium und Schwefel bei (1), (2) oder (3) jeweils 5:1 bis 1:1 beträgt. Besonders vorteilhafte Verbindungen sind dabei Trimethylsilylmercaptan, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid und Bis-Trimethylsilylsulfid und deren Gemische.

**[0017]** Wenn die erfindungsgemäß behandelte Wärmeaustauschfläche die metallische Rohrrinnenfläche eines Rohrreaktors ist, beträgt die Behandlungstemperatur 800 bis 1000 °C. Wenn die erfindungsgemäß behandelte Wärmeaustauschfläche die metallische Rohrrinnenfläche eines dem Rohrreaktor nachgeschalteten Wärmeaustauschers ist, beträgt die Behandlungstemperatur 300 bis 750 °C. Bei einem nachgeschalteten Wärmeaustauscher kann allerdings örtlich auch eine noch höhere Temperatur auftreten. So kann die Temperatur an der Aufprallplatte am Eingang des Wärmeaustauschers in bestimmten Fällen auch über 800 °C betragen, zum Beispiel 875 °C. Normalerweise liegt sie jedoch im oben angegebenen Bereich.

**[0018]** Die Behandlungszeit beträgt, wie oben bereits ausgeführt, mindestens 0,5 Stunden und im allgemeinen bis zu maximal 12 Stunden. Bei einer Behandlungszeit von weniger als 0,5 Stunden ist der auftretende Effekt zu gering, als daß eine dauerhafte Wirkung erkennbar wäre. Zeiten von mehr als 12 Stunden sind durchaus möglich, im allgemeinen jedoch unwirtschaftlich.

**[0019]** Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß man den zu Beginn jeder Inbetriebnahme von Cracköfen, deren Reaktorrohre entweder neu oder deren Rohrrinnenoberflächen von bereits abgelagerten kohlenstoffreichen Produkten befreit sind, stets beobachteten sehr starken Anstieg der Koksbildung wirksam verringern kann, wenn man vor der Erstinbetriebnahme eines Crackofens und/oder nach jeder Wiederinbetriebnahme von Cracköfen nach vorangegangener Dampf/Luft-Entkokung die Rohrrinnenoberflächen, die nach Inbetriebnahme mit den Crackprodukten in Berührung kommen, einer geeigneten Hochtemperaturbehandlung mit Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen unterzieht. Das geschieht zweckmäßigerweise so, daß ein Gemisch aus den Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen und einem inerten trockenen Trägergas, das die der Erfindung zugrundeliegenden Verbindungen aufnimmt, in einer solchen Zusammensetzung durch die Rohre eines Crackofens und des sich daran anschließenden Röhrenwärmeaustauschers geschickt wird, daß nicht nur die auf den Rohrrinnenoberflächen a

priori vorhandenen und für die katalytische Koksbildung verantwortlichen katalytisch aktiven Zentren durch chemische Reaktionen in katalytisch passive Oberflächenverbindungen umgewandelt werden, sondern auch eine Anreicherung der in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Elemente Silizium und Schwefel in Form reaktiver Spezies in der Oberfläche der metallischen Werkstoffe stattfindet. Wenn die Umwandlung der katalytisch aktiven Zentren auf der Innenoberfläche der Rohre unter Bildung katalytisch inaktiver Oberflächenverbindungen erfolgt ist und gleichzeitig das Eindringen von silizium- und schwefelhaltigen Spezies in die Werkstoffoberfläche ein ausreichendes Ausmaß erreicht hat, kann der Crackofen nebst Röhrenwärmeaustauscher wieder in Betrieb genommen werden. Da die Rohreninnenoberflächenschichten insbesondere mit Silizium angereichert und die katalytisch aktiven Zentren durch Aufwachsen von thermisch stabilen und katalytisch inaktiven Silizium-Schwefel-Spezies deaktiviert sind, setzt eine erneute Verkokung erst mit großer zeitlicher Verzögerung und auf einem sehr niedrigen Niveau ein (schematische Darstellung siehe Fig. 1, Kurve B). Durch diese vergleichsweise einfache Zusatzbehandlung vor einer Erstinbetriebnahme eines bereits fertig montierten Crackofens oder nach dessen üblicher Reinigung durch Entkokung mit einem Wasserdampf/Luft-Gemisch ermöglicht die vorliegende Erfindung eine erhebliche Verlängerung der Betriebszeiten von Cracköfen. Wesentlich dabei ist es, daß an den Cracköfen und Röhrenwärmeaustauschern selbst keine baulichen Veränderungen vorgenommen werden müssen und daß das Verfahren auch für bereits betriebene Anlagen anwendbar ist. Aufwendige Beschichtungen vorgefertigter Rohre, die während der Montage unter teilweiser Zerstörung der Schutzschichten verschweißt werden müssen, wobei der angestrebte Effekt teilweise wieder aufgehoben wird, entfallen. Außerdem wird das Auftragen geschlossener Deckschichten, die den Wärmeübergang beeinträchtigen können, vermieden.

**[0020]** Es hat sich als günstig herausgestellt, ein Gemisch aus einem inerten und trockenen Trägergas, wie etwa das Kopfprodukt aus dem Demethanizer der Spaltgaszerlegungsanlage oder auch Stickstoff, und den erfindungsgemäßen Verbindungen bei der üblichen Betriebstemperatur eines Crackofens, also bei Rohrwandtemperaturen oberhalb 800 °C, und eines Röhrenwärmeaustauschers (TLE), also bei etwa 400 - 550 °C, durch das Ofensystem zu leiten, wobei das Molverhältnis der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen zum Trägergas zwischen 0.0005 und 0.03 und eine Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Konzentration der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen zwischen 30 Minuten und 12 Stunden vorzusehen ist. Neben gleichzeitig Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen können auch Gemische aus silizium- und schwefelhaltigen Verbindungen eingesetzt werden. Das Atomverhältnis des Siliziums zum Schwefel kann zwischen 5:1 und 1:1 liegen; ein bevorzugter Bereich liegt bei 1:1 bis 2:1. Der Druck des durchgeleiteten Gemisches kann den üblichen Drücken eines Crackofensystems entsprechen, also z.B. 0.5 - 20 bar betragen; ein bevorzugter Bereich liegt bei 1 - 2 bar. Als Trägergas kann auch ein anderes für das System inertes Gas verwendet werden.

**[0021]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand mehrerer Vergleichsbeispiele und erfindungsgemäßer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die Figuren 2 bis 10 beschreiben die Abhängigkeiten der Koksbildungsgeschwindigkeiten an voraktivierten Probekörpern aus Chrom-Nickel-Stahl von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan z. T. nach erfindungsgemäßen thermischen Vorbehandlungen.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Menge der abgelagerten koksartigen Produkte von der Reaktionszeit t bei Apparaten des Standes der Technik,

Fig. 2 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten (E = Entkokung mit Luft), aber nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus Chrom-Nickel-Stahl X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von reinem n-Heptan ( $T_R = 715\text{ °C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $N_2$  als Verdünnungsmittel),

Fig. 3 - zeigt den Einfluß von 85 ppm Dimethyldisulfid (DMDS) als Zusatz zum n-Heptan auf die Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten, aber nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ( $T_R = 715\text{ °C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $N_2$  als Verdünnungsmittel).

Fig. 4 - zeigt den Einfluß von 1000 ppm Triphenylphosphinoxid (TPPO) an Stelle von Dimethyldisulfid als Zusatz zum n-Heptan auf die Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten, aber nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ( $T_R = 715\text{ °C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $N_2$  als Verdünnungsmittel)

Fig. 5 - zeigt die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten und bereits mehrfach entkokten und erfindungsgemäß mit Trimethylsilylmethylmercaptan thermisch bei 880 °C vorbehandelten Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan und mehrfacher Unterbrechung der Pyrolysereaktion zum Zwecke des Abbrennens von abgelagertem Koks mit Hilfe von Luft ( $T_R = 715\text{ °C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $N_2$  bzw. Wasserdampf als Verdünnungsmittel)

- Fig. 6 - zeigt die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit von der Versuchszeit an einem erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus unbenutztem, voraktiviertem Incoloy 800 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan und mehrfacher Unterbrechung der Pyrolysereaktion zum Zwecke des Abbrennens von abgelagertem Koks mit Hilfe von Luft ( $T_R = 750^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0.6\text{ s}$ , Wasserdampf als Verdünnungsmittel)
- Fig. 7 - zeigt den Einfluß des zur thermischen Vorbehandlung der Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 verwendeten Trärgases auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ( $T_R = 715^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $\text{N}_2$  als Verdünnungsgas)
- Fig. 8 - beschreibt den Temperatureinfluß bei der erfindungsgemäßen Vorbehandlung der Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 auf die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ( $T_R = 715^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $\text{N}_2$  als Verdünnungsgas)
- Fig. 9 - beschreibt den Einfluß der Vorbehandlungszeit auf die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ( $T_R = 715^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $\text{N}_2$  als Verdünnungsgas)
- Fig. 10 - zeigt die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an unterschiedlich vorbehandelten Probekörpern aus X 8CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ( $T_R = 715^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$ ,  $\text{N}_2$  als Verdünnungsmittel).

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0022] Die Geschwindigkeiten der bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen sich an metallischen Werkstoffen abscheidenden festen, koksartigen Ablagerungen lassen sich in speziellen vertikal angeordneten und elektrisch beheizbaren Laborreaktoren messen, wenn in dem Inneren dieser Reaktoren die entsprechenden Werkstoff-Probekörper an einem dünnen Platin- oder Quarzdraht aufgehängt und mit einer Thermowaage verbunden werden (vgl. z.B. F.-D. Kopinke, G. Bach, G. Zimmermann: J. Anal. Appl. Pyrolysis 27 (1993) 45).

[0023] In einer derartigen Pyrolyseapparatur aus Quarzglas ( $d_i = 20\text{ mm}$ ;  $V_R = 13\text{ ml}$ ), an dem sich ein separat beheiztes Rohrsegment aus Quarzglas gleichen Durchmessers anschloß, in dem Gasraumtemperaturen simuliert werden können, die denen entsprechen, die in technischen Röhrenwärmeaustauschern zur Kühlung von Pyrolysegasen eingesetzt werden, wurde n-Heptan als Modellkohlenwasserstoff bei Temperaturen zwischen  $715$  und  $800^\circ\text{C}$  unter Bedingungen pyrolysiert, die zu einem Ethylen:Propylen-Massenverhältnis im Pyrolysegas zwischen  $2.0$  und  $2.7$  führten. Führt man die Pyrolysen mit Stickstoff als Verdünnungsmittel ( $n_{\text{Heptan}}:n_{\text{N}_2} = 0,5$ ) und in Gegenwart von Werkstoffprobekörpern durch, an denen zum Zwecke der Herbeiführung einer erhöhten katalytischen Koksbildung mehrfach durch Pyrolyse Koks abgeschieden und die anschließend durch Abbrennen des Kokes entkocht wurden, können nachfolgend absolute Koksbildungsgeschwindigkeiten  $r$  gemessen werden, die vorzugsweise im Bereich zwischen  $r = 50$  und  $300\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$  liegen, wobei die Höhe der gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten eine integrale Meßgröße ist, die bei einer definierten Crackschärfe und definierten Crackbedingungen für den jeweils vermessenen Probekörper charakteristisch ist, aber im hohen Maße auch davon abhängt, wieviel Verkokungs/Entkokungs-Zyklen der jeweilige Probekörper erfahren hat. Ein typisches Beispiel für die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem Probekörper aus dem Chrom-Nickel-Stahl X 8 CrNi Ti 18 10 von der Reaktionszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan bei  $780^\circ\text{C}$  gibt Figuren 2 für fünf aufeinanderfolgende Verkokungs-/Entkokungs-Zyklen wieder.

### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0024] In der gleichen Apparatur und unter analogen äußeren Bedingungen, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde zunächst der Verlauf der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten Probekörper aus X 8 CrNi Ti 18 10 bei der Pyrolyse von n-Heptan bei  $715^\circ\text{C}$  über eine Versuchszeit von 60 Minuten bestimmt. Danach wurde das n-Heptan als Pyrolyseeinsatzprodukt durch eine n-Heptancharge substituiert, die 85 ppm Dimethyldisulfid, einer Verbindung, die als Koksbildungsinhibitor bekannt ist und industriell genutzt wird, enthielt.

[0025] Fig. 3 informiert über den Verlauf der dabei gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten an dem verwendeten Probekörper in Abhängigkeit von der Versuchszeit, wobei ein mehrfacher Wechsel der genannten Einsatzprodukte vorgenommen wurde. Die gemessenen Unterschiede in den Koksbildungsgeschwindigkeiten bestätigen die inhibierende Wirkung von Dimethyldisulfid auf die Koksbildung an metallischen Werkstoffoberflächen.

### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0026] In der gleichen Apparatur wie im Beispiel 1 und unter den Bedingungen wie im Beispiel beschrieben, wurde

an Stelle von Dimethyldisulfid die Wirkung eines bekannten phosphorhaltigen Inhibitors (US 4 900 426) auf die Koks-  
 bildungsgeschwindigkeit bei 715 °C verfolgt. In Fig. 4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt. Es  
 ist ersichtlich, daß ein Zusatz von 1000 ppm Triphenylphosphinoxid (der P-Gehalt ist auf den S-Gehalt der im Beispiel  
 2 verwendeten Verbindung normiert) zum n-Heptan dessen Koksbildungsneigung unter den angewendeten Pyrolyse-  
 bedingungen nicht nachweisbar beeinflußt.

#### Beispiel 4 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

[0027] In der gleichen Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde ein mehrfach voraktivierter Probekörper aus  
 X 8 CrNi Ti 18 10 über eine Zeit von 60 Minuten mit 3l/h eines Gasstromes (Volumengeschwindigkeit  $V = 25 \text{ ml/ml} \cdot \text{min}$ )  
 von 0,005 mol Trimethylsilylmethylmercaptan in 3 l eines trockenen äquimolaren Gemisches aus Wasserstoff und  
 Methan bei 880 °C behandelt. Der Reaktor wurde 5 Minuten mit Stickstoff bei 715 °C gespült. Anschließend wurde n-  
 Heptan in Gegenwart von Stickstoff ( $n_{\text{Heptan}}:n_{\text{N}_2} = 0,5$ ) bei 715 °C, wie im Beispiel 1 beschrieben, pyrolysiert und die  
 Koksbildungsgeschwindigkeit an dem vorbehandelten Probekörper in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt  
 (Fig. 5). Die Koksbildungsgeschwindigkeit von  $r = 4 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$  blieb über einen Versuchszeitraum von über 18 Stun-  
 den nahezu konstant. Durch eine willkürliche Unterbrechung des Versuches wurde die Oberfläche des Probekörpers  
 nach 8, 12 und 15 Versuchsstunden jeweils durch Abbrennen des Kokes mit Luft gereinigt. Eine Beeinträchtigung  
 der Oberflächenpassivität trat dadurch nicht ein. Nach 18 Versuchsstunden wurde der als Verdünnungsmittel verwen-  
 dete Stickstoff durch Wasserdampf ersetzt und der Versuch über weitere 24 Stunden fortgesetzt. Die Koksbildungs-  
 geschwindigkeit sank dabei auf Werte um  $3 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$  ab und blieb über den genannten Versuchszeitraum nahezu  
 konstant.

#### Beispiel 5 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

[0028] In der gleichen Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Probekörper aus unbenutztem Incoloy  
 800, wie im Beispiel 4 angeführt, unter den dort angegebenen Bedingungen vorbehandelt und anschließend die Koks-  
 bildungsgeschwindigkeit bei der Pyrolyse von n-Heptan bei 750 °C verfolgt. Dabei wurde die Pyrolyse in Gegenwart  
 von Wasserdampf an Stelle von Stickstoff als Verdünnungsmittel ausgeführt. In Fig. 6 sind die gemessenen Koksbil-  
 dungsgeschwindigkeiten gegen die Versuchszeiten aufgetragen, wobei die Pyrolyse mehrmals unterbrochen und der  
 Probekörper mit Luft entkocht wurde. Die Ergebnisse weisen aus, daß die Koksbildungsgeschwindigkeit über den ge-  
 samten Versuchszeitraum bei niedrigen Werten um  $2,5 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$  liegt.

#### Beispiel 6 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

[0029] In der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, und unter den Bedingungen des Beispiels 4 wurde  
 der Einfluß des zur Vorbehandlung verwendeten Trärgases auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der Pyrolyse  
 von n-Heptan untersucht. An Stelle eines 1:1-Gemisches von Wasserstoff und Methan wurde Wasserstoff, Methan,  
 Stickstoff und Wasserdampf verwendet. Die Variation des zur Vorbehandlung verwendeten Trärgases zeigt, daß  
 Wasserdampf nicht zur dauerhaften Unterdrückung der Koksbildung an mit Trimethylsilylmethylmercaptan vorbehan-  
 delten Werkstoffen geeignet ist. Nach Messung vergleichbarer niedriger Anfangswerte ( $r = 1,7 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$ ) stieg die  
 Koksbildungsgeschwindigkeit kontinuierlich an und erreichte nach einer Versuchszeit von 120 Minuten bereits wieder  
 Werte von  $r = 25 \mu\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$ .

[0030] In Fig. 7 sind die nach den entsprechenden Vorbehandlungen bei der n-Heptan-Pyrolyse an der Oberfläche  
 der Probekörper gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt.

#### Beispiel 7 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

[0031] In der unter Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden voraktivierte Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 bei  
 vier verschiedenen Temperaturen über eine Zeitspanne von jeweils 60 Minuten mit 3l/h eines äquimolaren Gasstromes  
 aus Wasserstoff und Methan behandelt, dem 0.005 mol Trimethylsilylmethylmercaptan zugesetzt waren. Nach dieser  
 Behandlung und Spülung des Reaktors mit Stickstoff wurden an den Probekörpern die Koksbildungsgeschwindigkeiten  
 bei der Pyrolyse von n-Heptan in Gegenwart von Stickstoff bei 715 °C gemessen ( $n_{\text{Heptan}}:n_{\text{N}_2} = 0,5$ ).

[0032] In Fig. 8 sind die gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit an den  
 bei vier verschiedenen Temperaturen mit Trimethylsilylmethylmercaptan behandelten Probekörpern gegenüberge-  
 stellt. Es ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäße Behandlung der Werkstoffoberflächen vor der Pyrolyse von Koh-  
 lenwasserstoffen von der Vorbehandlungstemperatur abhängig ist. Bei Vorbehandlungstemperaturen über 880 °C wird  
 die Koksbildung dauerhaft unterdrückt.

**Beispiel 8 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)**

[0033] In der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden unter analogen Bedingungen, wie sie dem Beispiel 7 zugrunde lagen, voraktivierte Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 über unterschiedlich lange Zeiten mit einem Trimethylsilylmethylmercaptan enthaltenden äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Methan bei 900 °C vorbehandelt. Die anschließend an diesen Probekörpern bei der Pyrolyse von n-Heptan in Stickstoff bei 715 °C in Abhängigkeit von der Versuchsdauer gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten sind für vier Probekörper in Fig. 9 gegenübergestellt.

[0034] Die Variation der Vorbehandlungsdauer zeigt, daß bei Vorbehandlungszeiten oberhalb 1h die Koksbildung gleichermaßen über lange Versuchszeiten hinweg wirksam unterdrückt wird.

**Beispiel 9 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)**

[0035] In der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, und unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 4 angegeben, wurde der Einfluß von Art und Zusammensetzung der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen bei der Vorbehandlung eines voraktivierten Probekörpers mit Hilfe eines aus jeweils 50 Molprozenten Wasserstoff und Methan bestehenden Trärgases auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der n-Heptanpyrolyse in Stickstoff als Verdünnungsmittel untersucht.

[0036] Die bei einer Vorbehandlungstemperatur von 880 °C, einer Vorbehandlungsdauer von 60 Minuten und einem Anteil von 0,005 mol der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindung bzw. der Summe der silizium- und schwefelhaltigen Verbindungen in 3 l/h eines äquimolaren Wasserstoff-Methan-Gemisches erhaltenen Probekörper wurden nacheinander den bei der Pyrolyse entstehenden reaktiven Gasphasen ausgesetzt und die Koksbildungsgeschwindigkeiten an diesen Probekörpern in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt.

[0037] In Tabelle 1 sind die Koksbildungsgeschwindigkeiten, die an den mit unterschiedlichen Silizium- und Schwefelverbindungen vorbehandelten Probekörpern erhalten wurden, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt.

[0038] Es ist ersichtlich, daß das Ziel der erfindungsgemäßen Vorbehandlung nicht auf die Verwendung von gleichzeitig Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen beschränkt ist; es wird vielmehr auch erreicht, wenn Silizium bzw. Schwefel enthaltende Verbindungen im Gemisch angewendet werden. Die erfindungsgemäße Vorbehandlung wird dabei über einen weiten Bereich des Atomverhältnisses von Silizium und Schwefel sichergestellt. Ein besonders vorteilhaftes Verhältnis liegt bei Si: S = 2:1 bis 1:1 vor.

**Beispiel 10 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)**

[0039] In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 und unter den analogen Bedingungen wie in Beispiel 4 wurde der Einfluß des Gehaltes an Trimethylsilylmethylmercaptan in dem zur Vorbehandlung verwendeten äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Methan auf die Koksbildungsgeschwindigkeit an Probekörpern aus X 8 CrNiTi 18 10 bestimmt. Dem zur Vorbehandlung verwendeten Wasserstoff-Methan-Gemisch (3 l/h) wurden 0,002, 0,005, 0,01 und 0,02 mol Trimethylsilylmethylmercaptan zugesetzt und die Vorbehandlung jeweils mit 3 l des vorstehend angegebenen konditionierten Trärgases über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 880 °C durchgeführt.

[0040] Die an den in Abhängigkeit von dem Trimethylsilylmethylmercaptan-Gehalt im Wasserstoff-Methan-Gemisch vorbehandelten Probekörpern bei der n-Heptan-Pyrolyse im Stickstoffstrom bei 715 °C gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

[0041] Die Ergebnisse zeigten keine wesentliche Abhängigkeit der gemessenen Koksbildungs-geschwindigkeiten vom Trimethylsilylmethylmercaptan-Gehalt in dem zur Vorbehandlung eingesetzten Wasserstoff-Methan-Gemisch.

**Beispiel 11 (Vergleiche und Erfindung)**

[0042] In einer Laborpyrolyseapparatur gemäß Beispiel 1 wurden vier Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 jeweils mit 3 l eines Wasserstoff und Methan in äquimolaren Mengen enthaltenden Gasstromes über eine Zeitspanne von 60 Minuten bei 880 °C vorbehandelt, dem jeweils 0,005 mol Tetramethylsilan (Probekörper PK 1) bzw. Dimethylsulfid (Probekörper PK 2) bzw. eines 1:1 -Gemisches aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid (Probekörper PK 3) bzw. Trimethylsilylmethylmercaptan (Probekörper PK 4) zugesetzt waren. Es wurden somit nur die Probekörper PK 3 und PK 4 erfindungsgemäß behandelt. Alle vier Probekörper wurden anschließend nacheinander der reaktiven Gasphase ausgesetzt, die bei der Pyrolyse von n-Heptan im Stickstoffstrom bei 715 °C (Verweilzeit 1 s) entsteht und die Koks-bildungsgeschwindigkeiten an diesen Probekörpern in Abhängigkeit von der Dauer der Pyrolyseversuche gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 graphisch dargestellt. Ein Vergleich zeigt, daß nur an den erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörpern 3 und 4 die für alle Probekörper typischen niedrigen Koksbildungsgeschwindigkeiten über lange Versuchszeiten erhalten bleiben. Aus den ermittelten Daten ist zu schließen, daß die erfindungsgemäße Vorbehand-

lung eine signifikante Laufzeitverlängerung gegenüber einer Fahrweise ohne Vorbehandlung oder mit einer lediglich Silizium oder Schwefel enthaltenden Verbindung ermöglicht.

Tabelle 1:

<b>Einfluß des Silizium- zu Schwefel-Verhältnisses in dem zur Vorbehandlung von voraktivierten Probekörpern aus X 8 CrNiTi 18 10 (880 °C, 60 min) eingesetzten Inertgas (Gesamtgehalt an Si-S-Additiv: 0,005 mol) auf die Koksbildungsgeschwindigkeit r bei der n-Heptan-Pyrolyse im Stickstoffstrom</b>							
Atomverhältnis Si:S	a) 1:1	b) 1:1	c) 2:1	d) 2:1	e) 3:1	f) 4:1	g) 5:1
Versuchszeit [min]	r [ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ]						
10	3,0	2,9	2,8	3,0	3,5	3,8	4,8
30	3,1	3,2	3,0	3,0	4,0	4,2	5,0
50	3,0	3,0	2,9	2,8	4,0	4,4	5,5
70	3,1	3,0	3,0	3,1	4,1	4,5	5,2
90	3,2	3,3	3,1	3,2	4,2	4,7	5,8
100	3,2	3,2	3,0	3,3	4,3	4,6	5,6

Zur Vorbehandlung eingesetzte Si, S-Verbindungen:

- a) Trimethylsilylmethylmercaptan
- b) 1:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- c) Bis-trimethylsilylsulfid
- d) 2:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- e) 3:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- f) 4:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- g) 5:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid

Tabelle 2:

<b>Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit r vom Trimethylsilylmethylmercaptan-Gehalt im Inertgas der thermischen Vorbehandlung von Probekörpern aus X 8 CrNiTi 18 10 bei der n-Heptan-Pyrolyse im Stickstoffstrom</b>				
Gehalt an Trimethylsilylmethylmercaptan im Inertgas [mol]	0.002	0.005	0.01	0,02
Versuchszeit [min]	r [ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ]			
10	3,5	3,0	2,9	2,9
30	3,5	3,1	2,9	2,8
50	3,4	3,0	3,0	2,9
70	3,6	3,1	3,0	3,0
90	3,8	3,2	2,9	2,8
120	3,7	3,2	3,1	2,9

## Patentansprüche

1. Wärmeaustauschfläche in Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern von Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den organischen Stoffen in Kontakt kommenden metallischen Flächen mit einem Gemisch aus einem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt und einem trockenen, gegenüber dem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt inerten Gasstrom bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C über einen Zeitraum von mindestens 0,5 Stunden behandelt sind.
2. Wärmeaustauschfläche nach Anspruch 1,



dadurch gekennzeichnet,  
daß das Silizium und Schwefel enthaltende Produkt ausgewählt ist unter (1) einer oder mehreren Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen, (2) einem Gemisch von siliziumhaltigen flüchtigen Verbindungen und einem Gemisch von schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen und (3) einem Gemisch von Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen und flüchtigen siliziumhaltigen und/oder flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen, wobei das Atomverhältnis von Silizium und Schwefel jeweils 5:1 bis 1:1 beträgt.

3. Wärmeaustauschfläche nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die metallische Fläche die Rohrrinnenfläche eines Rohrreaktors ist und bei einer Temperatur von 700 bis 1000 °C, vorzugsweise 800 bis 1000 °C behandelt ist.

4. Wärmeaustauschfläche nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die metallische Fläche die Fläche eines Wärmeaustauschers ist und die Temperatur 300 bis 750 °C beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch desaktivierten metallischen Oberfläche in chemischen Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Seiten der Wärmeaustauschflächen, die mit dem Einsatzprodukt und/oder den Reaktionsprodukten in Kontakt treten, vor der ersten Inbetriebnahme und/oder nach einer durchgeführten Reinigung, bei der die metallischen Oberflächen freigelegt werden, mit einem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt in einem trockenen Inertgasstrom bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C über einen Zeitraum von mindestens 0,5 Stunden behandelt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Silizium und Schwefel enthaltende Produkt ausgewählt ist unter (1) einer oder mehreren Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen, (2) einem Gemisch von siliziumhaltigen flüchtigen Verbindungen und schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen und (3) einem Gemisch von Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen und flüchtigen siliziumhaltigen und/oder flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen, wobei das Atomverhältnis von Silizium und Schwefel jeweils 5:1 bis 1:1 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Molverhältnis zwischen der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindung oder dem Gemisch von siliziumhaltiger und schwefelhaltiger Verbindung einerseits sowie dem Inertgas andererseits im Bereich von 0,001 bis 0,01, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,004 liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Zeitraum bis zu 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 8 Stunden und besonders bevorzugt 1 bis 6 Stunden beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die metallische Fläche die Rohrrinnenfläche eines Rohrreaktors ist, insbesondere eines der Verkokung ausgesetzten Rohrreaktors, und bei einer Temperatur von 700 bis 1000 °C behandelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die metallische Fläche die Fläche eines Wärmeaustauschers ist, insbesondere die Fläche eines der Verkokung ausgesetzten Wärmeaustauschers, und die Temperatur 300 bis 750 °C beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das aus dem Rohrreaktor austretende Gas bei Temperaturen oberhalb 500 °C dem Wärmeaustauscher zugeleitet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Inertgas ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Wasserstoff und Methan und Wasserstoff enthaltende Gase, vorzugsweise Methan und Wasserstoff enthaltendes Restgas aus der Spaltgastreinnung.

## Claims

1. A heat-exchange surface in reactors and/or heat-exchangers of installations for reacting hydrocarbons and other organic compounds at high temperature in the gaseous phase, characterised in that the metal surfaces which come into contact with the organic substances are treated with a mixture of a product containing silicon and sulphur and a dry gas stream which is inert to the product containing silicon and sulphur, at a temperature of 300 to 1000°C over a period of at least 0.5 hours.
2. A heat-exchange surface according to Claim 1, characterised in that the product containing silicon and sulphur is selected from: (1) one or more volatile compounds containing silicon and sulphur, (2) a mixture of silicon-containing volatile compounds and a mixture of sulphur-containing volatile compounds, and (3) a mixture of volatile compounds containing silicon and sulphur and volatile silicon-containing and/or volatile sulphur-containing compounds, the atomic ratio of silicon and sulphur being 5:1 to 1:1 in each case.
3. A heat-exchange surface according to Claim 1, characterised in that the metal surface is the tubular inner surface of a tubular reactor and is treated at a temperature of 700 to 1000°C, preferably 800 to 1000°C.
4. A heat-exchange surface according to Claim 1, characterised in that the metal surface is the surface of a heat-exchanger and the temperature is 300 to 750°C.
5. A method for the production of a catalytically deactivated metal surface in chemical reactors and/or heat-exchangers, characterised in that the sides of the heat-exchange surfaces which come into contact with the charged product and/or the reaction products, before the first start-up operation and/or after cleaning in which the metal surfaces are exposed has been performed, are treated with a product containing silicon and sulphur in a dry inert gas stream at a temperature of 300 to 1000°C over a period of at least 0.5 hours.
6. A method according to Claim 5, characterised in that the product containing silicon and sulphur is selected from (1) one or more volatile compounds containing silicon and sulphur, (2) a mixture of silicon-containing volatile compounds and sulphur-containing volatile compounds, and (3) a mixture of volatile compounds containing silicon and sulphur and volatile silicon-containing and/or volatile sulphur-containing compounds, the atomic ratio of silicon and sulphur being 5:1 to 1:1 in each case.
7. A method according to Claim 5, characterised in that the molar ratio of the compound containing silicon and sulphur or the mixture of silicon-containing and sulphur-containing compound on one hand and the inert gas on the other hand lies in the range from 0.001 to 0.01, preferably between 0.001 and 0.004.
8. A method according to Claim 5, characterised in that the period is up to 12 hours, preferably 1 to 8 hours, and particularly preferably 1 to 6 hours.
9. A method according to Claim 5, characterised in that the metal surface is the tubular inner surface of a tubular reactor, in particular a tubular reactor subjected to coking, and is treated at a temperature of 700 to 1000°C.
10. A method according to Claim 5, characterised in that the metal surface is the surface of a heat-exchanger, in particular the surface of a heat-exchanger which is subjected to coking, and the temperature is 300 to 750°C.
11. A method according to one of Claims 5 to 10, characterised in that the gas emerging from the tubular reactor is fed to the heat-exchanger at temperatures above 500°C.
12. A method according to Claim 5, characterised in that the inert gas is selected from the group consisting of nitrogen, hydrogen, and methane- and hydrogen-containing gases, preferably residual gas containing methane and hydrogen from cracked gas separation.

**Revendications**

- 5      1. Surface d'échange de chaleur de réacteurs et/ou d'échangeurs de chaleur d'installations destinées à la conversion à hautes températures en phase gazeuse d'hydrocarbures et d'autres composés organiques, caractérisée en ce que les surfaces métalliques entrant en contact avec les matières organiques sont traitées à une température de 300 à 1000 °C pendant une durée d'au moins 0,5 heure avec un mélange d'un produit contenant du silicium et du soufre et un flux de gaz sec inerte par rapport au produit contenant du silicium et du soufre.
- 10     2. Surface d'échange de chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit contenant du silicium et du soufre est choisi parmi (1) un ou plusieurs composés volatils contenant du silicium et du soufre, (2) un mélange de composés volatils contenant du silicium et un mélange de composés volatils contenant du soufre, et (3) un mélange de composés volatils contenant du silicium et du soufre et de  
15 composés volatils contenant du silicium et/ou de composés volatils contenant du soufre, le rapport atomique entre le silicium et le soufre étant à chaque fois de 5:1 à 1:1.
- 20     3. Surface d'échange de chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface métallique est la face intérieure d'un tube d'un réacteur tubulaire, et en ce qu'elle est traitée à une température de 700 à 1000 °C, de préférence de 800 à 1 000 °C.
- 25     4. Surface d'échange de chaleur selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface métallique est la surface d'un échangeur de chaleur, et en ce que la température est de 300 à 750 °C.
- 30     5. Procédé destiné à la réalisation d'une surface métallique catalytiquement désactivée dans des réacteurs chimiques et/ou dans des échangeurs de chaleur caractérisé en ce que, avant la première mise en service et/ou après l'exécution d'un nettoyage au cours duquel les surfaces métalliques sont mises à nu, les faces des surfaces d'échange de chaleur entrant en contact avec les produits utilisés et/ou les produits réactifs sont traitées avec un produit contenant du silicium et du soufre dans un flux de gaz inerte sec à une température de 300 à 1 000 °C pendant une durée d'au moins 0,5 heure.
- 35     6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le produit contenant du silicium et du soufre est choisi parmi (1) un ou plusieurs composés volatils contenant du silicium et du soufre, (2) un mélange de composés volatils contenant du silicium et un mélange de composés volatils contenant du soufre, et (3) un mélange de composés volatils contenant du silicium et du soufre et de  
40 composés volatils contenant du silicium et/ou de composés volatils contenant du soufre, le rapport atomique entre le silicium et le soufre étant à chaque fois de 5:1 à 1:1.
- 45     7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le composé contenant du silicium et du soufre ou le mélange de composés contenant du silicium et du soufre, d'une part, et le gaz inerte d'autre part, se situe dans la plage de 0,001 à 0,01, de préférence entre 0,001 et 0,004.
- 50     8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la durée peut aller jusqu'à 12 heures, qu'elle est de préférence comprise entre 1 et 8 heures, et de façon particulièrement préférée entre 1 et 6 heures.
- 55     9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la surface métallique est la face intérieure d'un réacteur tubulaire, notamment d'un réacteur tubulaire exposé à la cokéfaction, et en ce qu'elle est traitée à une température de 700 à 1 000 °C.

10. Procédé selon la revendication 5,  
caractérisé en ce que  
la surface métallique est la surface d'un échangeur de chaleur, notamment la surface d'un échangeur de chaleur  
exposé à la cokéfaction, et en ce que la température est de 300 à 750 °C.

5

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10,  
caractérisé en ce que  
le gaz sortant du réacteur tubulaire est envoyé dans l'échangeur de chaleur à des températures supérieures à  
500 °C.

10

12. Procédé selon la revendication 5,  
caractérisé en ce que  
le gaz inerte est choisi dans le groupe constitué des gaz contenant de l'azote, de l'hydrogène, et du méthane et  
de l'hydrogène, et qu'il s'agit de préférence de gaz résiduel contenant du méthane et de l'hydrogène provenant  
de la séparation de gaz de craquage.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

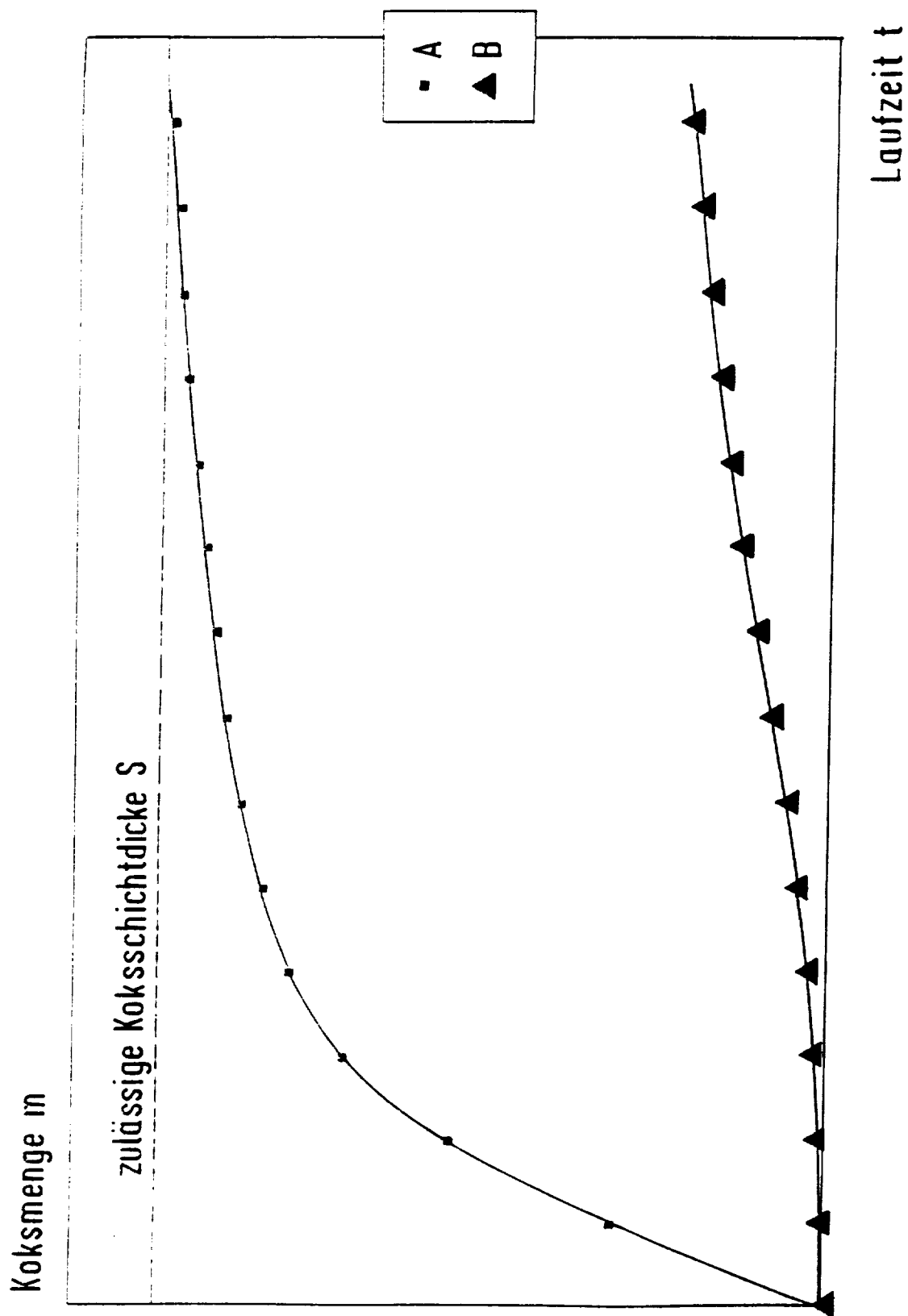


Fig.2

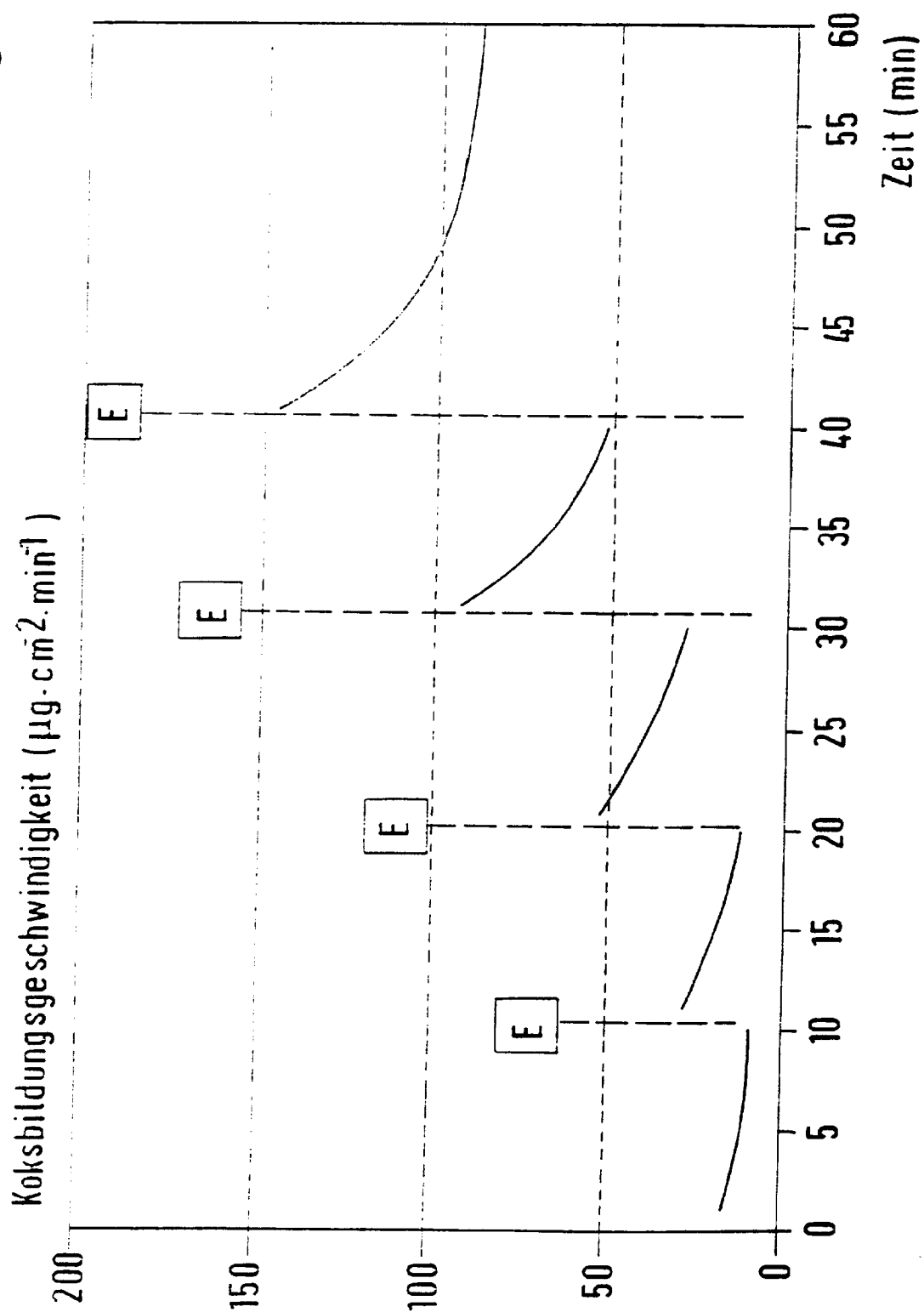


Fig.3

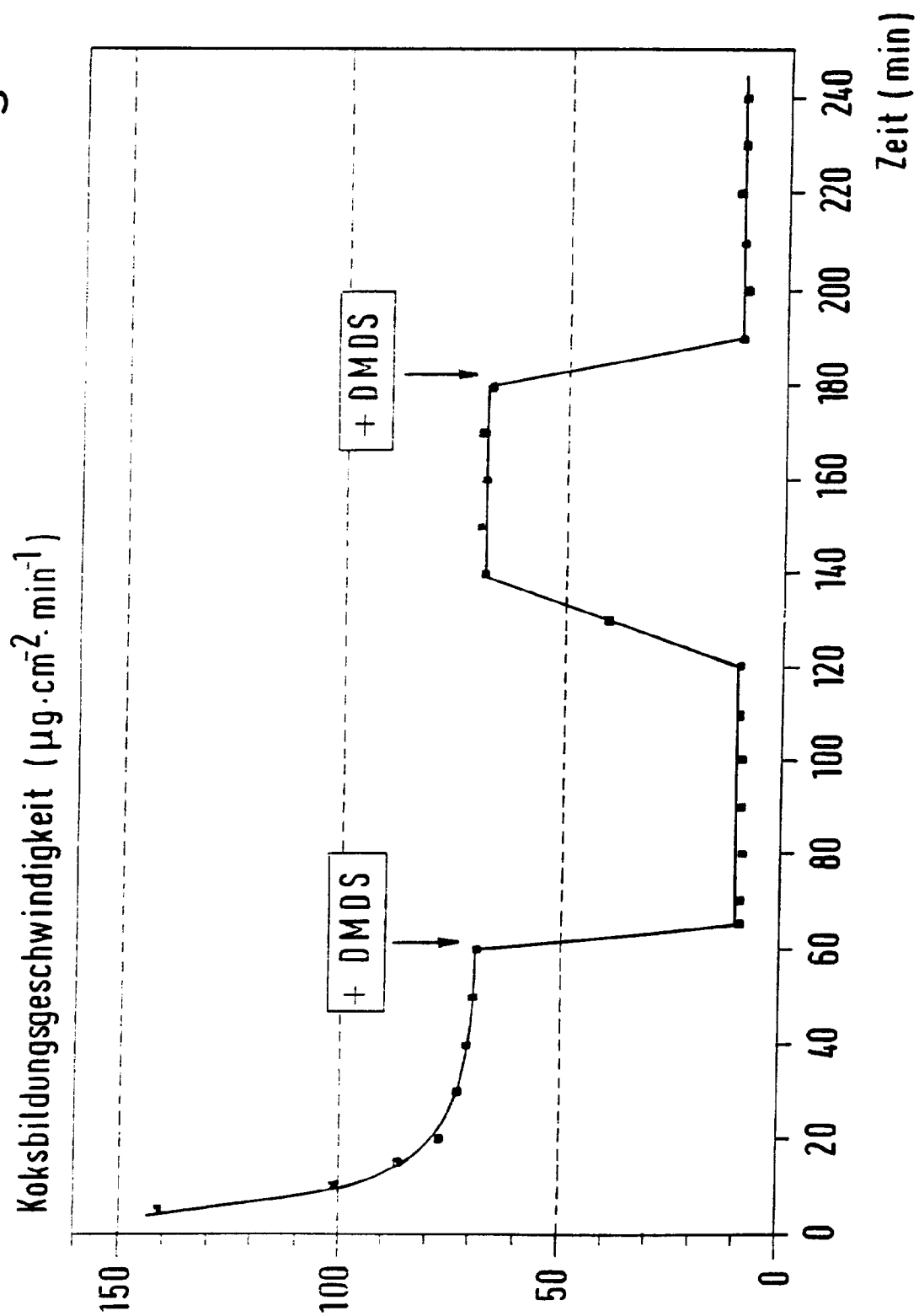


Fig.4

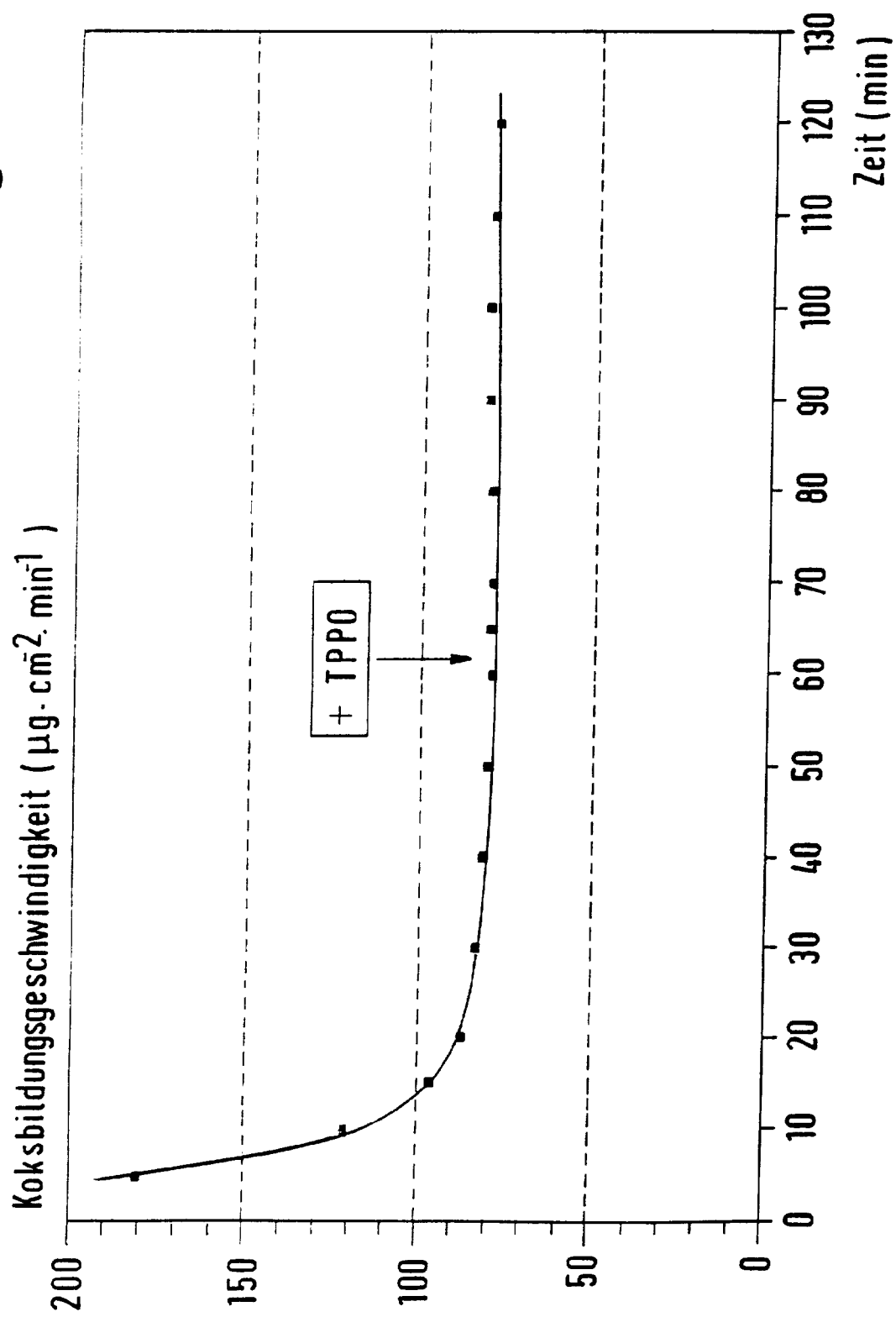




Fig.5

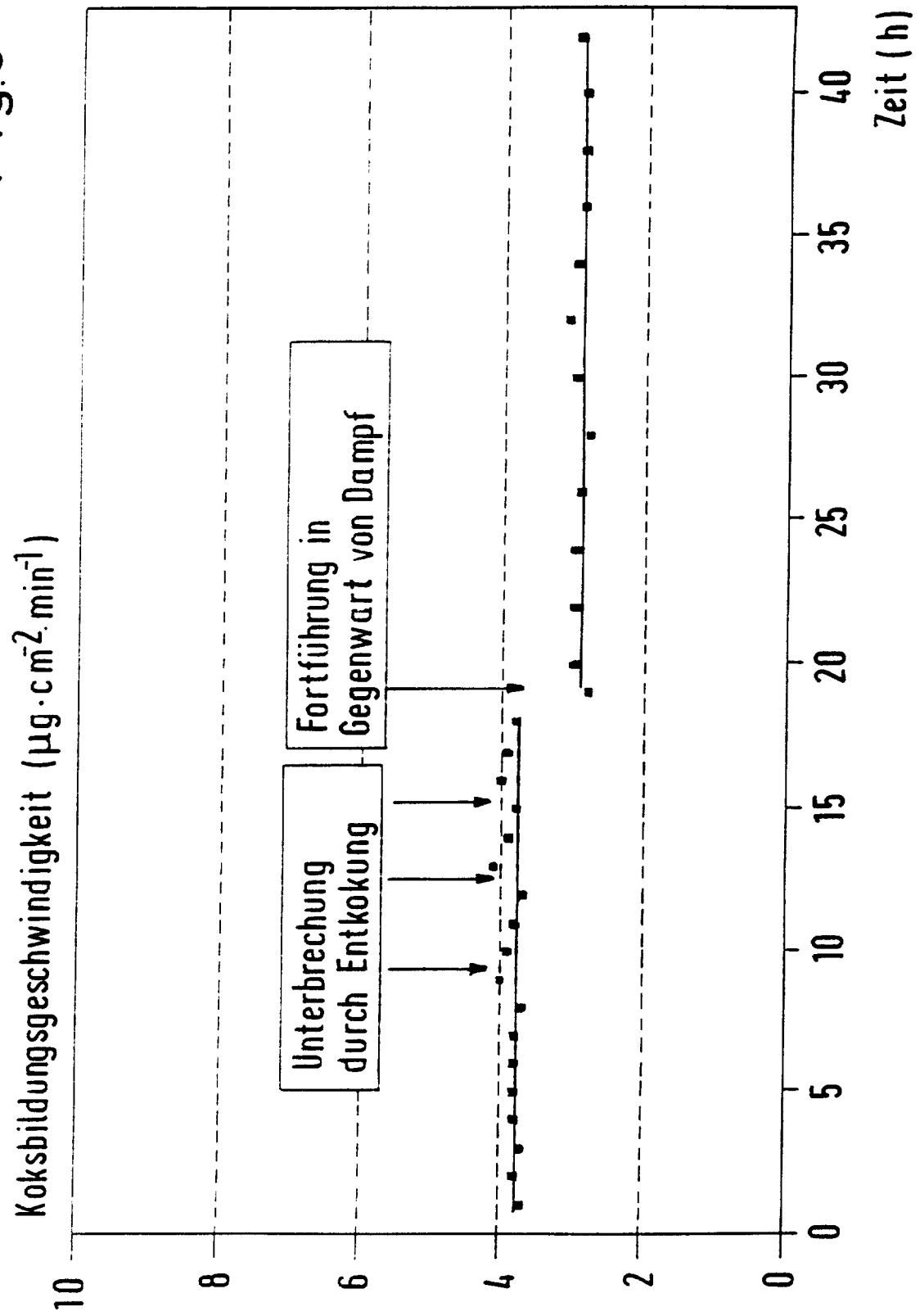
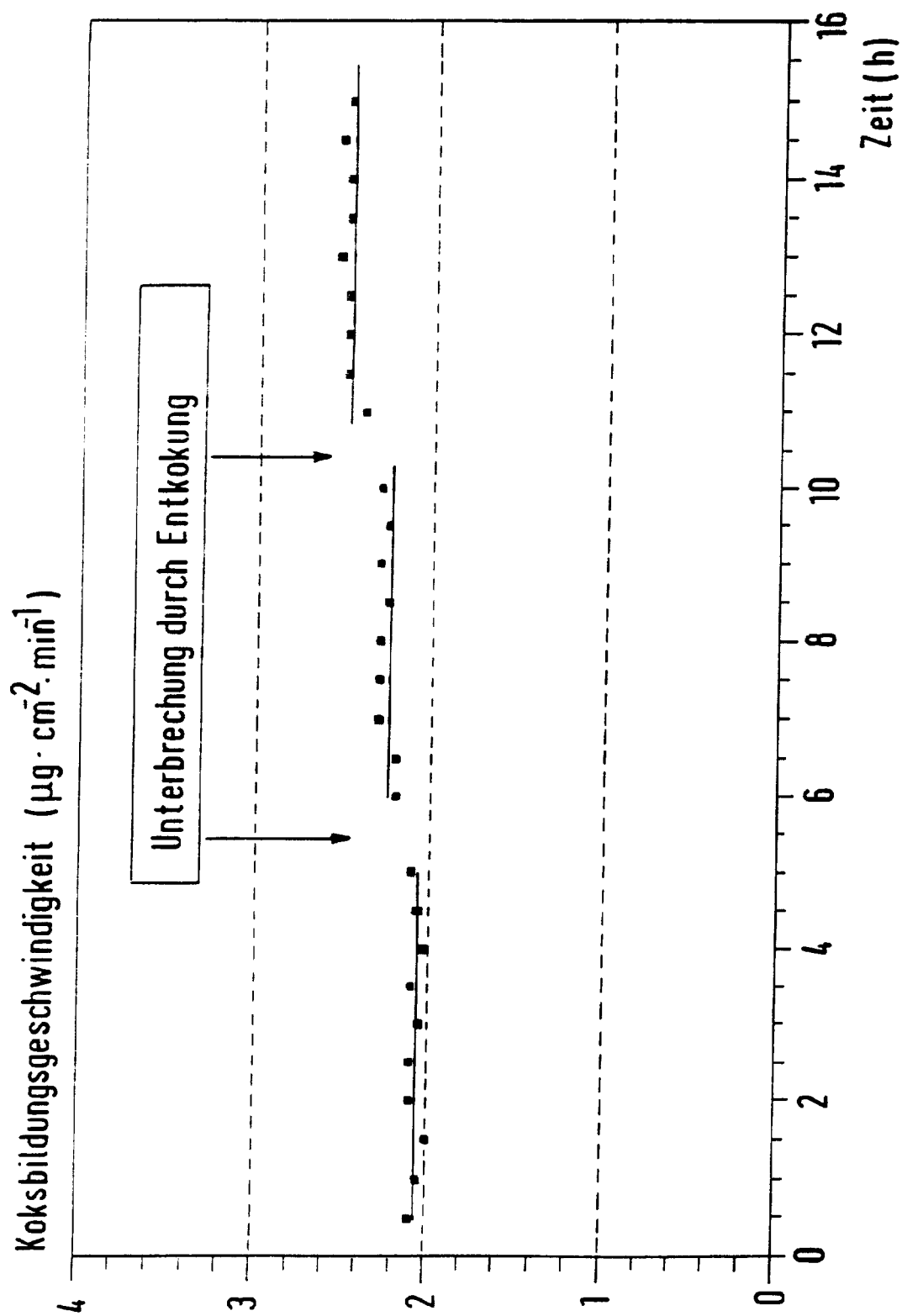


Fig.6



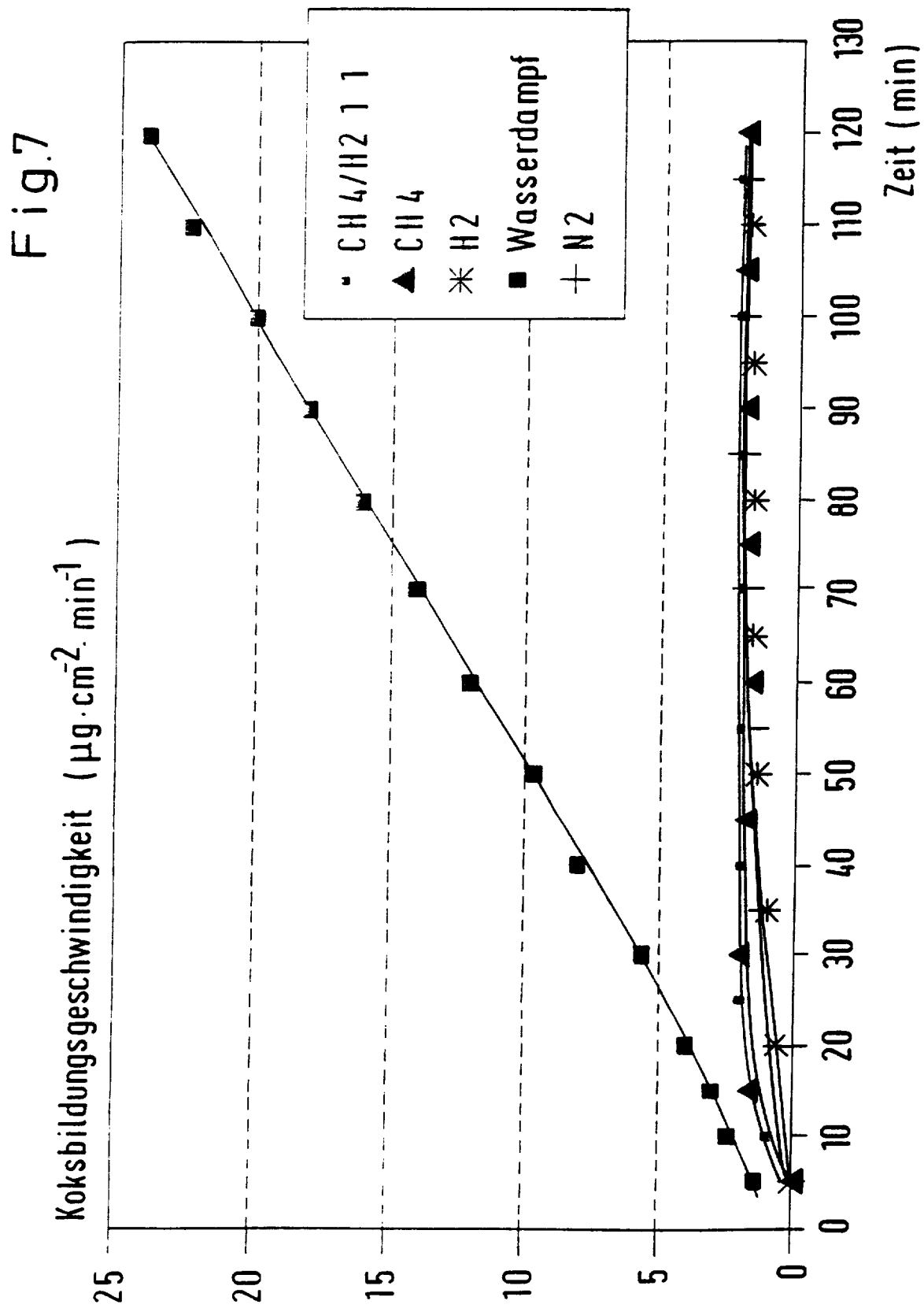


Fig.8

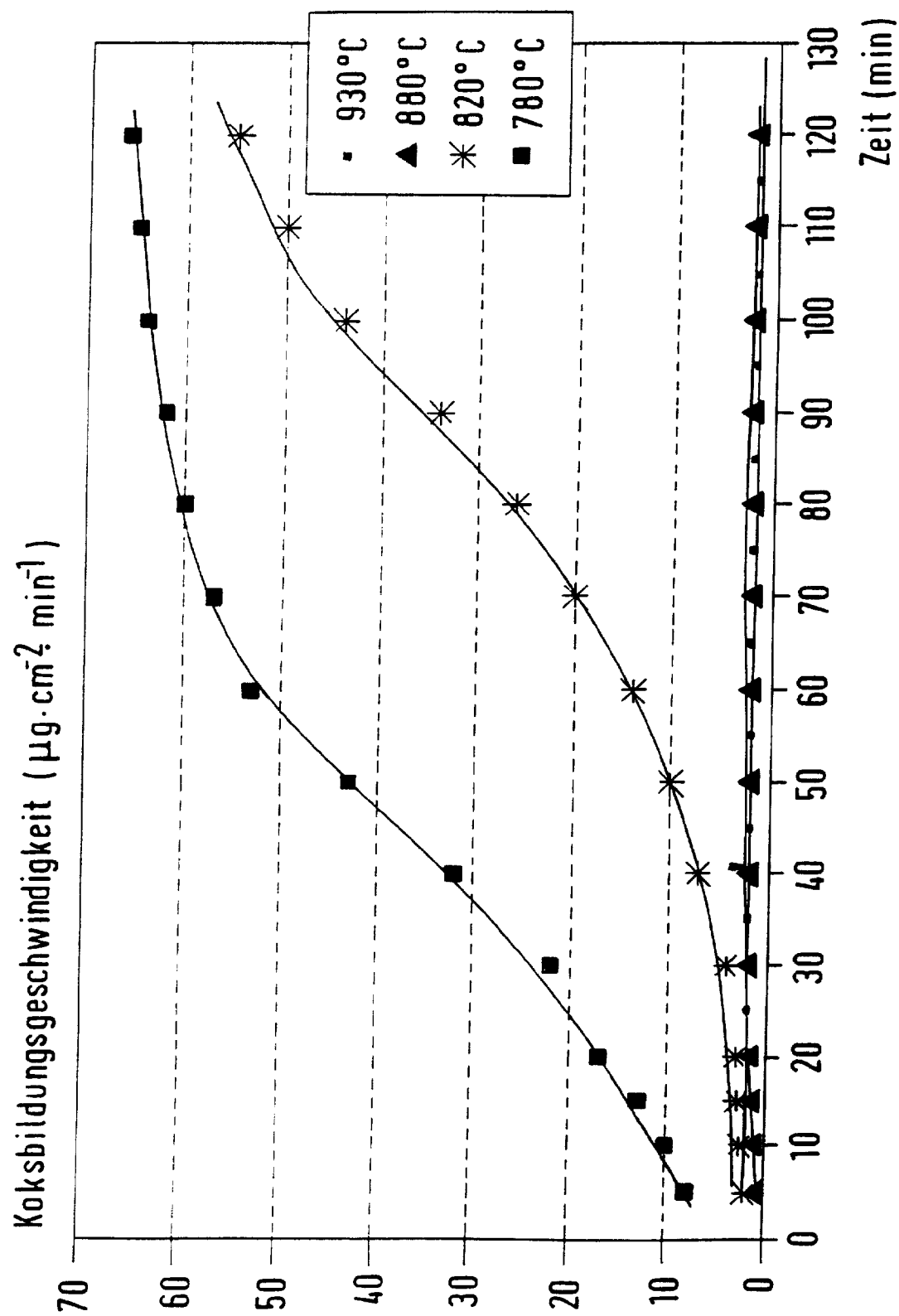


Fig.9

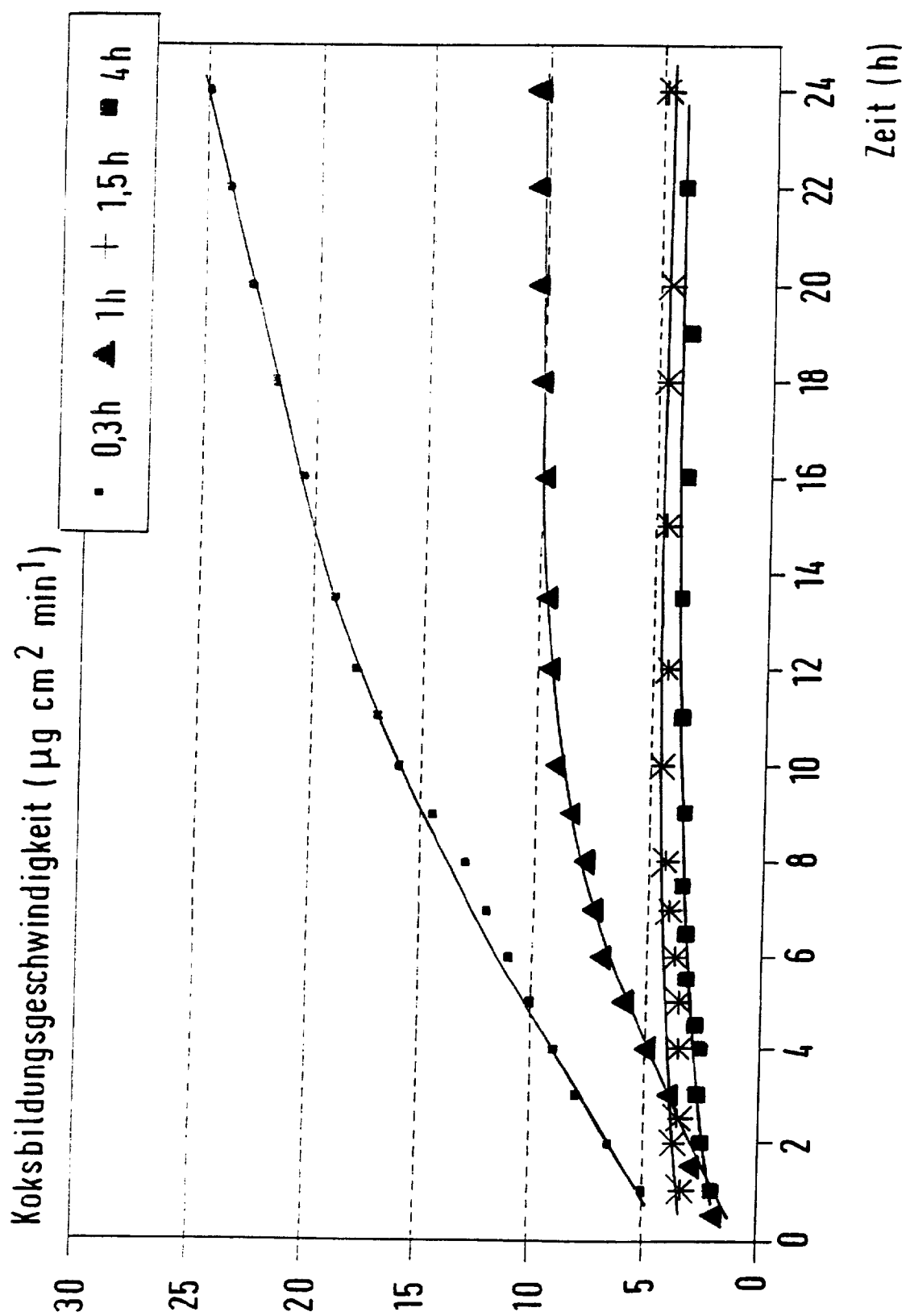


Fig.10

