

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 532**

51 Int. Cl.:

B08B 9/032 (2006.01)

B08B 9/00 (2006.01)

C10B 43/08 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

F28G 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2003 E 03735979 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 1565277**

54 Título: **Procedimiento de limpieza**

30 Prioridad:

10.06.2002 IT ME20020007

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

08.06.2016

73 Titular/es:

**FERRARA, MARCELLO (100.0%)
VIALE EPIPOLI 23
I-96100 SIRACUSA, IT**

72 Inventor/es:

FERRARA, MARCELLO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 573 532 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de limpieza

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere un procedimiento para limpiar un aparato (o aparatos) de una planta química o una planta de procesamiento de hidrocarburos, en el que la limpieza se realiza estableciendo un circuito de circulación de flujo cerrado.

10 En la industria química y de procesamiento de hidrocarburos (por ejemplo, campo petrolífero, refinería, petroquímica), la limpieza de un aparato (o aparatos) se produce para diferentes fines tales como mantenimiento e inspección, o para recuperar el rendimiento de dicho aparato (o aparatos). Tales aparatos incluyen, pero no se limitan a, intercambiadores de calor, columnas de destilación, reactores, filtros, bombas, calentadores, conductos, vasos, desaladores, extractores, separadores y similares. La operación de limpieza se realiza para retirar contaminantes, incrustaciones, lodo, depósitos y similares que son perjudiciales tanto para la operación de la unidad como para la salud y la seguridad del personal de mantenimiento.

15 Hablando en términos generales, la incrustación de los aparatos de procedimiento surge de la deposición de compuestos pesados. Estos compuestos pesados tienen un punto de ebullición o un punto de fusión $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y resulta generalmente de la degradación de fluidos que son parte del procedimiento. En ocasiones la degradación puede conducir incluso a coque y depósitos de tipo coque.

Se pretende que todos los ejemplos informados en lo sucesivo en el presente documento sean meramente con fines de ilustración y no se deberían interpretar como limitantes de la invención.

20 Las plantas de procesamiento de hidrocarburos adolecen de incrustación en el aparato (o aparatos). Incluso el petróleo que se acaba de extraer da lugar a tal problema. Por ejemplo, separadores de petróleo-gas, columnas de destilación, intercambiadores de calor, filtros son objeto de este fenómeno. Todo el ciclo de procesamiento del petróleo, desde la refinería hasta las plantas petroquímicas, así como la industria de la energía, adolece de este problema. Cuando un aparato de procesamiento se incrusta, se tiene que aislar del procedimiento, vaciar de fluidos, desgasificar, desmontar y limpiar; y a continuación montar de nuevo en la planta e introducir en el procedimiento. Por
25 lo tanto, la incrustación implica: a) reducción de la eficiencia energética; b) pérdida de producción; c) trabajo de mantenimiento; d) eliminación de desechos; e) generación de polución atmosférica; f) problemas de seguridad; g) reducción del rendimiento medioambiental.

30 La limpieza de los aparatos de procesamiento también se puede realizar durante el mantenimiento de la planta; en este caso el tiempo de limpieza puede ser un factor limitante para la duración del mantenimiento, que afecta la a la economía de la producción anual. En el estado de la técnica actual, la limpieza de los aparatos se realiza después de desgasificación de una forma específica para cada tipo de aparato. Generalmente, el lavado con un chorro de agua a alta presión (limpieza hidromecánica) es la selección habitual para la limpieza. Finalmente, todos los procedimientos de limpieza consumen tiempo, se pueden aplicar a un solo aparato a la vez y pueden conducir al
35 daño del aparato (por ejemplo, el haz de un intercambiador se daña después de la extracción). Además da lugar a problemas medioambientales y de seguridad, ya que se generan desperdicios y emisiones durante el procedimiento de limpieza y el personal de trabajo queda expuesto a riesgos químicos y mecánicos.

40 Como ilustración a modo de ejemplo, las tecnologías actuales para limpiar intercambiadores de calor en la industria de procesamiento de hidrocarburos comprenden las siguientes operaciones: a) lavado abundante; b) aislamiento del equipo del procedimiento y cegado; c) retirada de los hidrocarburos; d) retirada por vaporización del gas y retirada de los hidrocarburos ligeros (desgasificación); e) desempernado; f) retirada de cubiertas y distribuidor; g) extracción del haz; h) transporte del haz desde la planta al área de lavado; i) limpieza hidromecánica; j) transporte del haz desde el área de lavado a la planta; k) inserción del haz; l) introducir nuevas juntas; m) instalar cubiertas y distribuidor; n) empernado; o) retirada del cegado; p) retirada de aire y purgado; q) introducir el aparato en el procedimiento.

45 Se han realizado algunos intentos en la técnica de desarrollar un procedimiento de limpieza que mejore los procedimientos mecánicos, pero estos han sido poco satisfactorios para las prácticas y necesidades industriales.

Por lo tanto, existe una necesidad continuada en la técnica de un procedimiento de limpieza mejorado, que pueda evitar todas estas dificultades.

50 La técnica anterior más cercana, el documento de Patente KR 10200100921321, se refiere a un procedimiento de limpieza aplicado a líneas de procedimiento en las que puede circular un agente de limpieza. El agente de limpieza desplaza el petróleo que ya llena las líneas, se hace circular dentro del propio aparato y no en forma de circuito cerrado por el aparato que se va a limpiar y la planta de limpieza. El documento de Patente KR 10200100921321 necesita que la planta se apague y se salga de la producción a aplicar y se realice el control del procedimiento de limpieza por monitorización de la transmitancia de luz de fluido circulante. Se usan procedimientos de absorción de
55 luz remota para este fin.

El documento de Patente US 5540784 se refiere a la limpieza de un aparato por medio de la circulación de una solución química en la fase de agua. Sin embargo, la limpieza en la fase de agua difiere completamente de la limpieza en la fase de hidrocarburos. Además, el documento de Patente US 5540784 necesita que la planta se apague, se salga de la producción y se vacíe para realizar la limpieza.

5 El documento de Patente GB 2361282 se refiere a procedimientos, composiciones y aparatos para limpiar tuberías usando un disolvente de fluorocarbono y un tensioactivo fluorado. Este documento está fuera del alcance de la presente solicitud en que:

- se refiere a un procedimiento para limpiar líneas de suministro de oxígeno, no aparatos de petróleo
- se refiere a una aeronave, no a la industria del petróleo

10 - usa compuestos fluorados, que no se usan en absoluto en la presente solicitud.

El documento de Patente US 613869 se refiere a un procedimiento para la purga de disolvente en una línea de procedimiento de un procedimiento químico en un sistema de suministro químico de procedimiento usado por lo general para dispensar compuestos químicos tóxicos desde recipientes químicos de procedimiento reemplazables en la industria de fabricación electrónica.

15 El documento de Patente US 6273102 se refiere a un procedimiento para aclarar y ablandar un catalizador aglomerado, mejorando de ese modo la descarga del catalizador ablandado y revestido. Este procedimiento es una alternativa a la purga con nitrógeno/revestimiento químico durante la descarga de catalizador.

20 El documento de Patente FR 2815639 se refiere a un procedimiento para fluidizar un residuo o un lodo en un tanque, por formación de una emulsión suspendida acuosa por medio de una mezcla específica que incluye un disolvente, un tensioactivo, agua y un dispersante.

El documento de Patente DE 4420579 se refiere a un procedimiento para limpiar líneas de agua potable por medio de agua y trozos de hielo seco (CO₂ sólido).

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona un procedimiento para limpiar aparatos de procedimientos clínicos y procesamiento de hidrocarburos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la limpieza se realiza estableciendo un circuito de circulación de flujo cerrado, de acuerdo con condiciones de operación específicas y en presencia de fluidos basados en hidrocarburos. El procedimiento de limpieza se monitoriza realizando análisis químico/físico. Después de la limpieza de acuerdo con la presente invención, el aparato (o aparatos) se puede introducir inmediatamente de vuelta al procedimiento. También se puede realizar una etapa de desgasificación opcional, en el caso de que el aparato (o aparatos) se tenga que desmontar para inspección o mantenimiento.

30

Breve descripción de las figuras

35 La Figura 1 informa de la distribución general de una planta para que cumpla con el procedimiento de acuerdo con la presente invención. La Figura 2 informa del ejemplo de aplicación de la limpieza de un circuito de fondo de una planta Reductora de viscosidad. Las Figuras 3, 4, 5, 6 informan del ejemplo de aplicación de la limpieza de una planta de Destilación. La Figura 7 informa del ejemplo de aplicación de la limpieza de un circuito de aceite interrumpido de una planta de Etileno. Las Figuras 8, 9 informan de distribuciones alternativas de una planta para que cumpla con el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones preferentes

40 La presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar un aparato (o aparatos) de procedimientos químicos y procedimientos de hidrocarburos, en el que la limpieza se realiza estableciendo un circuito de circulación de flujo cerrado de fluidos basados en hidrocarburos. En una realización preferente, se proporciona un procedimiento para liberar de gas un aparato (o aparatos) de procedimientos químicos y procedimientos de hidrocarburos, en el que la desgasificación se realiza después de las etapas de limpieza estableciendo un circuito de circulación de flujo cerrado de un fluido basado en agua.

45

50 Al establecer un circuito de circulación de flujo cerrado de fluidos basados en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, en condiciones de presión y temperatura de acuerdo con la presente invención, se consigue la solubilización de los compuestos pesados tales como contaminantes, incrustaciones, lodo, coque y similares en el interior del aparato. Tales compuestos pesados se pueden retirar a continuación fácilmente por simple bombeo de los mismos al exterior. De ese modo el aparato se limpia sin la necesidad de desmontarlo, consiguiendo de ese modo una mejora con respecto al estado actual de la técnica.

El procedimiento de la presente invención está de acuerdo con la reivindicación 1.

El fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención puede ser de diferente tipo. La recuperación y/o reutilización final del fluido de limpieza, que contiene un fluido (o fluidos) de acuerdo con la

presente invención junto con los compuestos pesados solubilizados en el aparato que se ha limpiado, se puede realizar de diferentes formas, como por ejemplo: a) como componente de mezcla para fueloil; b) reprocesándolo junto con el petróleo; c) bombearlo a un circuito de vertido; d) bombearlo a una parte de la planta de procesamiento química/de hidrocarburos a la que pertenece el aparato (o aparatos) que se ha limpiado; e) bombearlo a otra planta de procesamiento químico/de hidrocarburos. Una ventaja adicional de la reutilización del fluido de limpieza es, además de las consideraciones medioambientales, recuperar el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención.

En otra realización preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar intercambiadores de calor.

10 En otra realización, se proporciona un procedimiento para limpiar calentadores de procedimiento.

En una realización preferente adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar reactores.

En otra realización preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar columnas de destilación.

15 En otra realización preferente más, la presente invención se refiere un procedimiento para limpiar líneas, filtros, vasos y bombas.

En una realización más, se proporciona un procedimiento para aumentar la temperatura de entrada de horno de una planta de procesamiento de hidrocarburos (HP).

20 En realidad los hornos en una planta de HP se localizan generalmente corriente abajo de los intercambiadores de calor, que tienen la función de aumentar tanto como sea posible la temperatura de entrada del horno (FIT). Si estos intercambiadores de calor se incrustan se producirá un descenso de FIT, con pérdidas relacionadas de energía, económicas y medioambientales. La limpieza de los intercambiadores de calor de acuerdo con la presente invención permite aumentar la FIT sin extraer el haz o haces del intercambiador o intercambiadores de calor, que puede, entre otras, causar pérdidas de producción. Mediante la limpieza de cualquier aparato (o aparatos) de acuerdo con la presente invención el aparato (o aparatos) y/o la planta de HP se pueden reiniciar inmediatamente sin ningún procedimiento particular, ya que la limpieza se realiza en la fase de hidrocarburos, sin desmontar el aparato (o aparatos).

25 Como se usa en la presente invención la expresión "fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos" se puede referir indistintamente a un fluido basado en hidrocarburos o cualquier mezcla de fluidos basados en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención.

30 El procedimiento de la presente invención se realiza conectando el aparato (o aparatos) que se va a limpiar a una planta compuesta básicamente por: i) medios de calentamiento, ii) un sistema para circulación de un fluido, iii) un sistema de conexión para establecer un circuito cerrado, iv) puertos de entrada/salida para fluidos, v) medios de control, vi) medios de filtrado.

35 Una distribución a modo de ejemplo de tal planta, como se informa en la Figura 1, consiste en un vaso metálico **5**, compuesto por cualquier material, forma y volumen adecuado para el ámbito, preferentemente un tanque horizontal con el fondo redondeado, capaz de someterse de forma eficaz a una temperatura entre 100 °C y 600 °C y una presión entre 100 kPa y 5000 kPa. Obviamente, todas las demás partes de la planta tienen que tener la capacidad de someterse de forma eficaz a una temperatura entre 100 °C y 600 °C y una presión entre 100 kPa y 5000 kPa. El vaso **5** está conectado en su parte inferior a un filtro **18**, una válvula **4** y una bomba **10** que descargará un fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención al aparato (o aparatos) que se va a limpiar **6** a través de una línea **15**. La tubería de la planta de acuerdo con la presente invención se cierra a través de la línea **16** que conecta el aparato (o aparatos) que se va a limpiar **6** de vuelta al recipiente **5**. El fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, contenido, por ejemplo en un vaso **8**, se introduce por apertura de las válvulas **3**, **81** y **14** y cierre de las válvulas **7** y **4**; alternativamente, se puede introducir por cierre de las válvulas **4** y **14** y apertura de las válvulas **3**, **81**, **7**, **24**, **23**. El vaso **5** se calienta por medio de un calentador adecuado, que puede estar dentro **19** o fuera **2** del vaso **5** y se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en: resistencia eléctrica, calentador de combustible, intercambiador de calor. En el caso de que la elección sea un medio de calentamiento externo, este se seleccionará preferentemente entre el grupo que consiste en: vapor, fluido orgánico de transferencia de calor (aceite diatérmico). Un controlador de temperatura **11** envía una señal al calentador **2** o **19**. Tal señal puede actuar directamente en el calentador, como en el caso de una resistencia eléctrica, o indirectamente, por ejemplo por apertura de la válvula de entrada del medio de calentamiento externo. Un controlador de presión **12** controla la válvula **7** en el lado de descarga de la bomba **10**, con el fin de regular la presión dentro del circuito en un valor definido, y controla la válvula de entrada de gas inerte **1**, preferentemente nitrógeno, y la válvula de presión **13**. En el caso de que la presión excediera el valor establecido, la válvula de liberación de presión **9**, equipada preferentemente en el vaso **5**, conectada preferentemente a un sistema de ventilación o purga, garantizará la seguridad con sobrepresión. En cualquier caso, cuando la planta alcanza el valor de presión establecido, el calentador **2** se apagará. Un controlador de presión **17** garantizará que la bomba **10** trabaje por debajo de la cabeza de líquido del vaso **5**; para tal fin controlará la válvula **7**. El vaso **5** se mantiene a

presión de gas inerte, preferentemente nitrógeno, por medio de la válvula de entrada **1**; la presión de entrada del gas inerte tiene que ser ligeramente mayor que la del vaso **5**. El puerto de entrada de gas inerte se controla por medio del controlador de presión **12**, con el fin de reemplazar con el gas inerte el espacio libre dejado por el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos en el vaso, y/o por medio de analizadores de explosividad y/o oxígeno **20** para asegurar que el sistema esté fuera de los límites de explosividad. Los analizadores de explosividad y/o oxígeno enviarán una señal que detendrá toda la planta, junto con alarmas acústicas y visuales, en el caso de que se excedan los límites establecidos. La válvula **21** es una salida auxiliar, mientras que la válvula **22** es un puerto de entrada auxiliar. Las válvulas **23** y **24** permiten que la planta se conecte o se desconecte del aparato (o aparatos) que se va a limpiar. Los sensores de los controladores **11**, **12** y el analizador **20** se pueden introducir preferentemente en el vaso **5**. La línea de descarga **15** y la línea de retorno **16** pueden ser fijas o móviles, de cualquier tipo adecuado, incluyendo mangueras flexibles, preferentemente de tipo metálico. En una aplicación a modo de ejemplo del procedimiento de la presente invención, la planta se conecta al aparato (o aparatos) que se va a limpiar por medio de las válvulas **23** y **24**, que también podrían ser parte de tal aparato (o aparatos), con el fin de establecer un circuito cerrado. A continuación se introduce un primer fluido basado en hidrocarburos en el circuito cerrado por apertura de la válvula **22**; a continuación las válvulas **81**, **4**, **7**, **24**, **23** se abren para permitir la circulación. Cuando el circuito cerrado está lleno, la válvula **22** se cierra. A continuación la válvula **3** se abre para permitir la introducción de un segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, y las válvulas **21** y/o **22** se abren para permitir el desplazamiento de fluido. Una vez se ha bombeado al circuito el segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos, la válvula **3**, **21** y/o **22** se cierra y la bomba **10** se conecta para realizar la circulación de fluido, y a continuación el calentador **19** y/o **2** se enciende. El caudal de circulación se puede determinar mediante el diámetro mínimo de las líneas de entrada/salida del aparato (o aparatos) que se va a limpiar. Durante la circulación el flujo se puede invertir por cierre de las válvulas **81**, **4** y apertura de las válvulas **80**, **82**.

Todas las conexiones eléctricas, interruptores, accionadores, controladores y cualquier aparato para controlar y monitorizar las operaciones de la planta, incluido un Sistema de Control Distribuido, se introducirán en un recipiente adecuado. Finalmente, también se puede realizar control remoto. Todas las unidades de planta, materiales, códigos de construcción, conexiones eléctricas, y cualquier parte de la planta tendrán que satisfacer las normas en fuerza para el área con la que opera la planta, incluyendo las de prevención de fuego o explosiones. Las conexiones mecánicas entre las partes pueden ser de cualquier tipo adecuado, por ejemplo, con bridas, soldadas, atornilladas, con conexiones rápidas, etc.

La planta informada en la Figura 1 puede ser una unidad móvil, eventualmente montada sobre patines, que no es una parte de la planta que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar, y por lo tanto se puede desconectar del aparato (o aparatos) que se va a limpiar, por cierre de las válvulas **23** y **24**, y a continuación conectar a otro aparato (o aparatos) para realizar su limpieza.

Otra distribución a modo de ejemplo de una planta para realizar el procedimiento de la presente invención se informa en la Figura 8. En tal distribución el sistema de calentamiento consiste en un intercambiador de calor **27** conectado en un lado, por ejemplo en el lado de la carcasa, con una fuente de calentamiento externa **25** seleccionada entre el grupo de: i) vapor, ii) un fluido con una temperatura > 100 °C, iii) una planta de acuerdo con la Figura 1, en la que fluye un fluido orgánico de transferencia de calor o un fluido que produce vapor. El aparato (o aparatos) que se va a limpiar **6** se conectan al otro lado del intercambiador de calor **27**, por ejemplo en el lado del tubo, con el fin de establecer un circuito cerrado; el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, contenido en un vaso **8**, se introduce en cualquier punto del circuito cerrado. La bomba de circulación **10** realiza la circulación del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos y puede suministrar presión al sistema. Los sólidos del fluido en circulación quedan atrapados por medio de un filtro **18**. La inversión del flujo se consigue por medio de las válvulas **80**, **81**, **82**, **4**.

En algunos casos, para realizar el procedimiento de la presente invención, no es necesario conectar una planta móvil como la de las Figuras 1 y 8 pero, siempre de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, es suficiente establecer un circuito cerrado directamente en la planta de procesamiento química/de hidrocarburos que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar, con la condición de que tal circuito cerrado contenga un medio de calentamiento y/o un calentador. Este puede ser el caso de plantas de procesamiento de hidrocarburos, por ejemplo, plantas de campos petrolíferos, de refinado y petroquímicas. En tales casos será suficiente establecer un circuito de circulación de flujo cerrado en el interior de la planta de procesamiento de hidrocarburos que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar, introducir el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, establecer una presión y la temperatura dentro del circuito de acuerdo con los valores de la presente invención, realizar la circulación y opcionalmente realizar la recuperación/reutilización del fluido (o fluidos) de limpieza.

Una planta que realice el procedimiento de la presente invención es por lo tanto también la misma planta de procesamiento química/de hidrocarburos que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar, conectada de modo que se establezca un circuito cerrado con el aparato (o aparatos) que se va a limpiar. En algunos casos el medio de calentamiento puede ser parte de una planta de procesamiento química/de hidrocarburos diferente, en la que tal medio de calentamiento se puede conectar de cualquier forma adecuada a la planta de procesamiento química/de hidrocarburos que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar, con el fin de establecer un

circuito de circulación de flujo cerrado.

El medio de calentamiento para establecer la temperatura adecuada dentro del ciclo se puede seleccionar preferentemente entre el siguiente grupo: i) calentador de combustible; ii) evaporador de vapor; iii) calentador o evaporador de fluido orgánico de transferencia de calor; iv) intercambiador de calor; v) calentador eléctrico; vi) vapor; vii) fluido orgánico de transferencia de calor; viii) un fluido que tiene una temperatura > 100 °C.

La Figura 2 informa de una aplicación industrial a modo de ejemplo de la presente invención para una Unidad Reductora de viscosidad, instalada normalmente en una refinería de petróleo. Durante la operación normal, la alimentación de la planta (residuos de Destilación y/o Vacío) se almacena en un tambor acumulador **214** y por medio de una bomba **216** fluye a través de los intercambiadores de calor **207, 206, 205, 204, 203** y por lo tanto en el calentador **215** y en la columna de destilación **201**, desde el fondo de esta columna, por medio de una bomba **202**, el residuo de destilación, después de transferir su calor a los intercambiadores de calor **203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213**, se envía al almacenamiento por medio de la línea **219**. En los casos en los que la Unidad Reductora de viscosidad no tuviera suficiente alimentación para funcionar a la capacidad mínima de diseño, existe la posibilidad de hacer circular el residuo por medio de la línea **220**; en tal caso el arranque de la Reductora de viscosidad será mucho más rápido en comparación con el apagado de la planta. Alternativamente, la línea **220** se puede usar durante el arranque, hasta que el producto que salga de la planta satisfaga sus especificaciones. La línea **220** tiene para la Reductora de viscosidad solo las funciones descritas anteriormente en el presente documento y nunca se usa durante el apagado. Durante el apagado de la Reductora de viscosidad, antes de que los aparatos se pongan fuera de servicio para limpieza, se realiza un lavado abundante con gasóleo. En tal caso el tambor acumulador **214** se llena con gasóleo, que fluye a través de la planta y sale a través de la línea **219**. En tal operación el gasóleo entra y sale de la planta sin establecer ningún circuito de circulación; el lavado abundante es por lo tanto una operación de paso único, que dura normalmente 1-4 horas. El lavado abundante es una operación que comprende las siguientes etapas: i) bombear un hidrocarburo ligero, preferentemente gasóleo, al principio de los límites de batería de planta; ii) descargar inmediatamente el hidrocarburo de planta, una vez alcanza el final de los límites de batería de planta; iii) enviar el hidrocarburo ligero a una planta de almacenamiento. Durante el lavado abundante no se establece ninguna circulación en el circuito cerrado en el interior de la planta. El lavado abundante tiene solo el fin de reemplazar hidrocarburos pesados por otros ligeros, que fluyen a temperatura ambiente, con el fin de evitar el bloqueo de hidrocarburos pesados en el interior de la planta (que no fluirían una vez se enfría y apaga la planta). Para el mismo fin, el lavado abundante también se realiza antes de la limpieza mecánica del aparato (o aparatos). El lavado abundante tiene poco o ningún efecto en la retirada de incrustación/depositos de los aparatos de la planta: de hecho, después del lavado abundante los aparatos que se van a limpiar se vacían de hidrocarburos, se retira el vapor (con el fin de retirar hidrocarburos inflamables), se desmontan y finalmente se limpian mecánicamente.

Como aplicación industrial a modo de ejemplo del procedimiento de la presente invención, la limpieza de los intercambiadores de fondo de la Reductora de viscosidad comprende las siguientes etapas:

1. insertar la línea **220** para establecer un circuito de circulación de ciclo cerrado;
2. llenar dicho circuito cerrado con un primer fluido basado en hidrocarburos;
3. introducir en el circuito cerrado, por ejemplo en el punto **217** o **218**, un segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención;
4. calentar el fluido en circulación a una temperatura comprendida preferentemente entre 100 °C y 500 °C, lo más preferentemente entre 150 °C y 400 °C, aún más preferentemente entre 150 °C y 250 °C;
6. fijar la presión del fluido en circulación, en descarga de bomba, en un valor comprendido preferentemente entre 100 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 1000 kPa y 5000 kPa, aún más preferentemente entre 2500 kPa y 5000 kPa;
7. hacer circular el fluido por medio de las bombas **216** y **202**, con un caudal como para la operación normal de tales bombas, durante un tiempo suficiente para limpiar el aparato (o aparatos), comprendido preferentemente entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 600 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 5000 kPa;
8. opcionalmente fijar la temperatura y la presión en el interior del circuito de circulación para que alcancen condiciones cercanas a las críticas o, preferentemente, supercríticas del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención;
9. monitorizar el estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, mediante la realización de análisis químicos/físicos;
10. opcionalmente reducir la temperatura de la presión del fluido en circulación con el fin de permitir la posterior descarga de fluido;
11. retirar el fluido en circulación;
12. opcionalmente recuperar y reutilizar el fluido;
13. opcionalmente repetir las etapas 2 a 12;
14. opcionalmente desgasificar el aparato (o aparatos) que se ha limpiado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

La limpieza de acuerdo con la presente invención se terminará cuando la monitorización, como se define posteriormente en el presente documento, dé las indicaciones oportunas. En este punto los intercambiadores de

calor, bombas, fondo de columna, líneas y todas las superficies que han estado en contacto con el fluido en circulación quedarán exentas de depósitos de hidrocarburos pesados. Si la Reductora de viscosidad no se ha arrancado, no será necesario desmontar o abrir el aparato (o aparatos) para la limpieza. Si la apertura del aparato (o aparatos) está impuesta por los trabajos de mantenimiento e inspección, puede ser conveniente añadir las siguientes etapas para desgasificar la planta:

- 5 15. llenar con agua el circuito de circulación de flujo cerrado;
16. introducir un fluido soluble en agua de acuerdo con el presente procedimiento;
17. calentar la solución de agua en circulación a una temperatura comprendida preferentemente entre 60 °C y 150 °C, lo más preferentemente entre 80 °C y 130 °C, aún más preferentemente entre 90 °C y 120 °C;
- 10 18. fijar la presión de la solución de agua en circulación en un valor comprendido preferentemente entre 100 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 1000 kPa y 2500 kPa, aún más preferentemente entre 100 kPa y 1000 kPa;
- 15 19. hacer circular el fluido por medio de las bombas **216** y **202** durante un tiempo suficiente para limpiar el aparato (o aparatos), comprendido preferentemente entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 1000 kPa;
- 20 20. monitorizar el estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, mediante la evaluación del contenido total de hidrocarburos en la fase de agua circulante;
21. reducir la temperatura y la presión del fluido en circulación con el fin de permitir la posterior descarga del fluido;
22. retirar el fluido en circulación, bombeándolo fuera de circuito de circulación;
23. opcionalmente recuperar y reutilizar el fluido;
24. opcionalmente repetir las etapas 15 a 23;
25. opcionalmente repetir las etapas 15 y 17 a 23.

Las Figuras 3, 4, 5, 6 informan de ejemplos de aplicación del procedimiento de la presente invención para la limpieza de una Unidad de Destilación, instalada normalmente en una refinería de petróleo; en tales figuras, las líneas punteadas representan las líneas usadas para establecer un circuito cerrado que, cuando no están disponibles, también se pueden construir específicamente para los fines del procedimiento de la presente invención. Durante la operación normal, la alimentación procede de un tanque de almacenamiento y se bombea a los límites de batería de planta **301e** por lo tanto a la línea de alimentación **330**, entonces por medio de una bomba de alimentación **202**, se envía a los intercambiadores de calor **303, 304, 305, 306, 307** para precalentar y a continuación a un desalador **308**, para reducir el contenido de sal del petróleo. En la salida del desalador, a través de la línea **329** y la bomba **309**, la alimentación se envía a los intercambiadores de calor **310, 311, 312, 313, 314** para precalentar adicionalmente a continuación, por medio de la línea **331**, a un horno **315** y, por medio de las líneas **332** y **333**, a una columna de destilación **316**. El residuo de fondo, por medio de la línea **334**, la bomba **317** y la línea **335** se envía a los intercambiadores de calor **318, 319, 320, 321** y a continuación, por medio de la línea **322**, se envía a otra planta y/o al almacenamiento.

Durante el apagado de la planta, antes de poner fuera de servicio los aparatos para realizar la retirada de hidrocarburos, se realiza un lavado abundante con agua. En tal caso, el agua se bombea en la línea de alimentación **330** y sale de la planta a través de la línea **322**. La operación de lavado abundante consiste en hacer fluir agua en un paso único durante un tiempo suficiente para mover los hidrocarburos de los aparatos, normalmente 2-3 horas. Normalmente no se realiza el lavado abundante basado en hidrocarburos (por ejemplo, con gasóleo) pero, si se realizara, solo tendría el fin de reemplazar los hidrocarburos pesados de los aparatos, como ya se ha mencionado. Después del lavado abundante con agua, se drena el agua de los aparatos, seguido de su apertura para limpieza mecánica. Durante las operaciones de apagado no se realiza ningún tipo de circulación en el interior de la planta, ni se añade ningún fluido basado en hidrocarburos, como se define en la presente invención, para realizar la limpieza de los aparatos. La limpieza de los aparatos se realiza normalmente al realizar las operaciones ya mencionadas, que conducen a la limpieza mecánica.

La Figura 3 informa de una aplicación a modo de ejemplo de la presente invención, en la que la circulación en el interior de la planta de Destilación se establece por instalación de una línea **328** en la línea **322** y una bomba externa **323** que puede introducir fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención **326** en los siguientes puntos: i) en la línea de alimentación **330**, por medio de la línea **324**; ii) en una línea de salida **329** del desalador, por medio de la línea **325**, iii) en la línea de descarga de la bomba de alimentación **302**, por medio de la línea **350**. Con tal distribución se establece un circuito cerrado, en el que el calor se suministra mediante el calentador **315**, que es una parte de la planta de Destilación. La circulación del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, en las condiciones de operación reivindicadas, conseguirá la limpieza de los aparatos contactados.

La Figura 4 informa de otra aplicación a modo de ejemplo de la presente invención, en la que la circulación en el interior de la planta de Destilación se establece por instalación de una línea **428** en la línea **422** y una planta para realizar el procedimiento de la presente invención **436**, que puede introducir fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención **426** en los siguientes puntos: i) en la línea de alimentación **430**, por medio de la línea **424**; ii) una línea de salida **429** del desalador, por medio de la línea **439**; iii) en la línea de descarga de la bomba **409**, por medio de la línea **437**; iv) en la línea de descarga de la bomba de alimentación **402**,

por medio de la línea **451**. La planta **436** se puede alimentar, por ejemplo: i) desde la línea de salida **422** de residuos, por medio de la línea **428**; ii) desde la línea de salida **429** del desalador, por medio de la línea **438**; iii) desde la línea de fondo **435**, por medio de la línea **440**. Con tal distribución se establece un circuito cerrado, en el que el calor se suministra por medio de la planta **436** y/o mediante el calentador **415**, que es una parte de la planta de Destilación. La circulación del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, en las condiciones de operación reivindicadas, conseguirá la limpieza de los aparatos contactados.

La Figura 5 informa de aún otra aplicación a modo de ejemplo de la presente invención, en la que la circulación en el interior de la planta de Destilación se establece por instalación de: i) una línea **544** en la línea **522**, que cierra el circuito con la línea de alimentación **530**; ii) una línea **552** en la línea **522**, que cierra el circuito con la bomba de alimentación **502**, descarga; iii) una línea **541** en la línea **535**, que puede cerrar el circuito en: a) la línea de alimentación **530**, por medio de la línea **543**, a) el puerto de salida del desalador, por medio de la línea **542**, c) la descarga de la bomba de alimentación **502**, por medio de la línea **553**. Además, una línea de derivación **545** puede excluir los intercambiadores **510**, **511**, **512**, **513**, **514**. Una línea de derivación **590** puede excluir el desalador **508** del circuito de circulación; en este caso el desalador **508** se puede limpiar por separado, por ejemplo conectándolo a la planta **536**, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. El fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención **526** se puede introducir, por ejemplo, en la succión de la bomba **517** o de la bomba de alimentación **502**. Con tal distribución se establece un circuito cerrado, en el que el calor se suministra mediante el calentador **515**, que es una parte de la planta de Destilación. La circulación del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, en las condiciones de operación reivindicadas, conseguirá la limpieza de los aparatos contactados.

En los ejemplos informados anteriormente en el presente documento, las líneas **328**, **428**, **324**, **424**; **325**, **437**, **438**, **439**, **440**, **541**, **542**, **543**, **544**, **545**, **350**, **451**, **552**, **553** no son parte de la planta de Destilación y se instalan específicamente, de acuerdo con la presente invención, para cerrar el circuito de circulación.

La Figura 6 informa de otra aplicación a modo de ejemplo de la presente invención, en la que la circulación en el interior de la planta de Destilación se establece usando líneas de la planta de Destilación, que se usan normalmente para otros fines. Ejemplo, la línea **646** se usa para asegurar el caudal de diseño mínimo en el calentador **615** en las ocasiones en las que la velocidad de alimentación es baja. De hecho, si la nueva alimentación **601** es insuficiente, el residuo de fondo se hace circular a través de la línea **646**, que lo conecta a la bomba **609**. Siempre para asegurar el caudal de diseño mínimo en el calentador **615**, se establece una circulación por medio de la línea **647** que envía el residuo de fondo en la línea de succión **630** de la línea de alimentación **602**. La línea **647** también se usa durante el arranque de la planta para establecer la circulación de alimentación hasta que se alcancen las condiciones de operación de plantas normales y los productos de destilación que salen de la columna **616** cumplan las especificaciones. En este caso el residuo de fondo se enfría para satisfacer las condiciones de temperatura de entrada de la bomba de alimentación (normalmente no mayor de 60-90 °C). Siempre durante el arranque de la planta, las líneas **648** y **649** permiten la circulación de los productos de destilación hasta que se alcancen las condiciones de operación de plantas normales; de hecho, hasta que se alcanzan las condiciones de operación de plantas normales, los productos de destilación no cumplen las especificaciones y no se pueden enviar al almacenamiento. Normalmente, solo se almacena GLP; en ocasiones también se almacena gasolina durante el arranque. Por lo tanto, la planta se equipa con una disposición de tubería **648**, que une conjuntamente todos los productos de destilación que no cumplen las especificaciones en la arranque y los envía a la línea de alimentación **630** por medio de la línea **649**.

Las líneas **646**, **647** se usan por lo tanto para fines diferentes de los de la presente invención. Además: a) hacen circular el residuo de destilación del petróleo, no el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención; b) solo se usan durante el arranque de la planta de la Unidad de Destilación.

Las líneas **648**, **649** también se usan para fines diferentes de los de la presente invención. Además: a) hacen circular los productos de destilación del petróleo, no el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención; b) solo se usan durante el arranque de la planta de la Unidad de Destilación.

De acuerdo con la presente invención, las líneas **646**, **647** se usan para hacer circular un fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención; además, se usan durante o después del apagado de la Unidad de Destilación. De acuerdo con la presente invención, las líneas **648**, **649** también se usan para hacer circular un fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención; además, se usan durante o después del apagado de la Unidad de Destilación.

Alternativamente, siempre de acuerdo con la presente invención, los productos destilados durante la circulación en las condiciones de operación de la presente invención se pueden condensar y calentar a reflujo totalmente en el interior de la columna de destilación (condiciones de reflujo totales).

En todas las aplicaciones a modo de ejemplo informadas anteriormente en el presente documento, la introducción del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención se puede realizar en cualquier punto del circuito de circulación.

También es evidente que, cualquier combinación de aplicaciones a modo de ejemplo informadas anteriormente en el presente documento está de acuerdo con el ámbito de la presente invención, es importante establecer un circuito de circulación en el interior de la planta en el que se va a realizar la limpieza, en lugar de los puntos individuales en los que se crea el circuito, con la condición de que el circuito incluya eficazmente todos los aparatos que se van a limpiar y medios de calentamiento, que pueden ser internos y/o externos a la planta de procesamiento química o de hidrocarburos que contiene los aparatos que se van a limpiar.

Como aplicación industrial a modo de ejemplo adicional del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el procedimiento para limpiar los precalentadores de petróleo, los desaladores y el fondo de la columna principal de la Unidad de Destilación comprende las siguientes etapas:

1. instalar o introducir líneas con el fin de establecer un circuito de circulación de flujo cerrado, que incluya eficazmente los aparatos que se van a limpiar y un medio de calentamiento seleccionado preferentemente entre el siguiente grupo: i) el horno de Destilación, ii) un circuito de fluido orgánico de transferencia de calor, iii) una planta de acuerdo con el presente procedimiento;
2. llenar dicho circuito cerrado con un primer fluido basado en hidrocarburos de acuerdo con el presente procedimiento;
3. cerrar el circuito de circulación;
4. opcionalmente introducir en cualquier punto adecuado del circuito cerrado un segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con el presente procedimiento;
5. iniciar la circulación por medio de las bombas de alimentación y/o las bombas en la salida de los desaladores y/o las bombas del fondo y/o una planta de acuerdo con el presente procedimiento;
6. calentar el fluido en circulación a una temperatura comprendida preferentemente entre 100 °C y 400 °C, lo más preferentemente entre 150 °C y 350 °C, aún más preferentemente entre 150 °C y 250 °C;
7. fijar la presión del fluido en circulación, en descarga de bomba, en un valor comprendido preferentemente entre 100 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 1000 kPa y 5000 kPa, aún más preferentemente entre 2500 kPa y 5000 kPa;
8. hacer circular el fluido durante un tiempo suficiente para limpiar el aparato (o aparatos), comprendido preferentemente entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 600 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 5000 kPa;
9. hacer circular el interior de la planta, en la que los productos de destilación finales se condensan y se envían de vuelta al circuito de circulación, por ejemplo en la succión de la bomba de alimentación o en el fondo de la columna principal;
10. monitorizar el estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, mediante la realización de análisis químicos/físicos;
11. opcionalmente reducir la temperatura y la presión del fluido en circulación con el fin de permitir la posterior descarga de fluido;
12. retirar el fluido en circulación, bombeándolo fuera del circuito de circulación;
13. opcionalmente recuperar y reutilizar el fluido;
14. opcionalmente repetir las etapas 2 a 13;
15. opcionalmente desgasificar el aparato (o aparatos) que se ha limpiado, de acuerdo con el presente procedimiento.

La limpieza de acuerdo con la presente invención se terminará cuando la evaluación del análisis químico/físico de acuerdo con el presente procedimiento, como se define posteriormente en el presente documento, dé las indicaciones adecuadas. En este punto los intercambiadores de calor, bombas, líneas, fondo de columna y todas las superficies que han estado en contacto con el fluido en circulación quedarán exentos de depósitos de hidrocarburos pesados. Si la unidad de Destilación tiene que arrancar no será necesario desmontar o abrir el aparato (o aparatos) para la limpieza. Si la apertura del aparato (o aparatos) está impuesta por trabajos de mantenimiento o inspección, puede ser conveniente añadir las siguientes etapas para desgasificar la planta:

16. llenar con agua el circuito de circulación de flujo cerrado;
17. añadir un fluido soluble en agua de acuerdo con el presente procedimiento;
18. calentar el fluido en circulación a una temperatura comprendida preferentemente entre 60 °C y 150 °C, lo más preferentemente entre 80 °C y 130 °C, aún más preferentemente entre 90 °C y 120 °C;
19. fijar la presión de la solución de agua en circulación en un valor comprendido preferentemente entre 100 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 100 kPa y 2500 kPa, aún más preferentemente entre 100 kPa y 1000 kPa;
20. hacer circular el fluido por medio de bombas de alimentación y/o bombas en la salida de los desaladores y/o bombas de fondo y/o una planta de acuerdo con la presente invención durante un tiempo suficiente para limpiar el aparato (o aparatos), comprendido preferentemente entre 20 minutos y 3 días, a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 1000 kPa;
21. monitorizar el estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, mediante la evaluación del contenido total de hidrocarburos en la solución en circulación;
22. opcionalmente reducir la temperatura y la presión del fluido en circulación con el fin de permitir la posterior descarga de fluido;
23. retirar el fluido en circulación;

- 24. opcionalmente recuperar y reutilizar el fluido;
- 25. opcionalmente repetir las etapas 16 a 24;
- 26. opcionalmente repetir las etapas 16 y 18 a 23.

5 En los casos descritos anteriormente en el presente documento, se realiza simultáneamente la limpieza de múltiples y diferentes aparatos.

Lo que se ha descrito anteriormente para Destilación y Reductora de viscosidad también se puede aplicar para cualquier planta de procesamiento química de hidrocarburos, como se define en la presente invención.

10 La Figura 7 es una aplicación a modo de ejemplo para limpiar un circuito de aceite de temple de plantas de Etileno. Durante la operación normal, el producto de fondo **754** se envía, por medio de la línea **755**, el filtro **756**, la línea **757**, la bomba **758**, la línea **759**, el filtro **760** y la línea **761**, a los intercambiadores de calor de fondo **763, 764, 765, 766, 768, 769, 770, 772**. En tal caso el producto de fondo se enfría y se envía de nuevo a la columna **754** por medio de las líneas **773** y **774**. Durante la operación normal de la planta de Etileno, los intercambiadores de calor de fondo **763, 764, 765, 766, 768, 769, 770, 772** se incrustan debido a los componentes pesados contenidos en el producto de fondo; para limpiarlos, se desmontan y se limpian mecánicamente mediante limpieza hidromecánica.

15 Como otra aplicación adicional a modo de ejemplo del procedimiento de la presente invención, el procedimiento para limpiar un circuito de aceite de temple de plantas de Etileno comprende las siguientes etapas:

- 20 1. establecer un circuito de circulación cerrado conectando cualquier punto en la línea de retorno de columna, preferentemente corriente abajo de los intercambiadores de calor de fondo, con cualquier punto en el fondo de las columnas, preferentemente corriente arriba de la bomba de fondo, o finalmente corriente abajo de la bomba de fondo, con el fin de incluir eficazmente en el circuito cerrado: a) todos los aparatos que se van a limpiar, b) opcionalmente una planta de acuerdo con la presente invención;
- 25 2. retirar los hidrocarburos del circuito cerrado;
3. llenar el circuito cerrado con un primer fluido basado en hidrocarburos de acuerdo con el presente procedimiento;
4. introducir en cualquier punto adecuado del circuito cerrado un segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con el presente procedimiento;
5. iniciar la circulación del fluido;
- 30 6. opcionalmente conectar los intercambiadores de aceite de temple, en el lado que no se va a limpiar, con vapor a temperatura y presión adecuadas, con el fin de conseguir una temperatura adecuada del fluido en circulación;
7. calentar el fluido en circulación a una temperatura comprendida preferentemente entre 100 °C y 600 °C, lo más preferentemente entre 150 °C y 400 °C, aún más preferentemente entre 150 °C y 250 °C;
8. fijar la presión del fluido en circulación en un valor comprendido preferentemente entre 100 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 1000 kPa y 5000 kPa, aún más preferentemente entre 2500 kPa y 5000 kPa;
- 35 9. hacer circular el fluido por medio de las bombas de fondo y/o una planta de acuerdo con el presente procedimiento durante un tiempo suficiente para limpiar el aparato (o aparatos), comprendido preferentemente entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 600 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 5000 kPa;
- 40 10. hacer circular el interior de la planta, en la que los productos de destilación finales se condensan y se envían de vuelta al circuito de circulación, por ejemplo en la succión de la bomba de fondo;
11. opcionalmente fijar la temperatura y la presión en el interior de los intercambiadores de fondo o el circuito de circulación para que alcancen condiciones cercanas a las críticas o, preferentemente, supercríticas del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención;
- 45 12. monitorizar el estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, mediante la realización de análisis químico/físico;
13. opcionalmente reducir la temperatura y la presión del fluido en circulación con el fin de permitir la posterior descarga del fluido;
14. retirar el fluido en circulación, bombeándolo fuera del circuito de circulación o mediante drenaje o mediante desplazamiento con un fluido adecuado;
- 50 15. opcionalmente recuperar y reutilizar el fluido, por ejemplo: a) bombeándolo en un tanque de aceite de pirólisis; b) bombeándolo en un tanque de aceite de vertido; c) bombeándolo en un tanque de fueloil; d) bombeándolo en el circuito de aceite de temple; e) bombeándolo en otra planta de procesamiento de hidrocarburos;
16. opcionalmente repetir las etapas 3 a 15;
- 55 17. opcionalmente desgasificar el aparato (o aparatos) que se ha limpiado, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

60 La limpieza de acuerdo con la presente invención se terminará cuando la monitorización de acuerdo con el presente procedimiento, como se define posteriormente en el presente documento, dé las indicaciones adecuadas. En este punto los intercambiadores de calor, bombas, líneas y todas las superficies que han estado en contacto con el fluido en circulación quedarán libres de depósitos de hidrocarburos pesados. Si la planta de Etileno tiene que arrancar no será necesario desmontar o abrir el aparato (o aparatos) para la limpieza. Si la apertura del aparato (o aparatos) está impuesta por trabajos de mantenimiento o inspección, puede ser conveniente añadir las siguientes etapas para

desgasificar la planta:

18. llenar con agua el circuito de circulación de flujo cerrado;
19. introducir un fluido soluble en agua de acuerdo con el presente procedimiento;
20. calentar el fluido en circulación a una temperatura comprendida preferentemente entre 60 °C y 150 °C, lo más preferentemente entre 80 °C y 130 °C, aún más preferentemente entre 90 °C y 120 °C;
21. fijar la presión de la solución de agua en circulación en un valor comprendido preferentemente entre 100 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 100 kPa y 2500 kPa, aún más preferentemente entre 100 kPa y 1000 kPa;
22. hacer circular el fluido por medio de bombas de fondo y/o una planta de acuerdo con la presente invención, durante un tiempo suficiente para limpiar el aparato (o aparatos), comprendido preferentemente entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 5000 kPa;
23. monitorizar el estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, mediante la evaluación del contenido total de hidrocarburos en la solución en circulación;
24. opcionalmente reducir la temperatura y la presión del fluido en circulación con el fin de permitir la posterior descarga del fluido;
25. retirar el fluido en circulación;
26. opcionalmente recuperar y reutilizar el fluido;
27. opcionalmente repetir las etapas 18 a 26;
28. opcionalmente repetir las etapas 18 y 20 a 26.

En el caso descrito anteriormente en el presente documento, se puede realizar de forma simultánea la limpieza de múltiples aparatos. En los casos en los que un fondo de columna es parte del circuito de circulación de flujo cerrado, se llenará solo con la cantidad necesaria para asegurar una succión suficiente de la cabeza de la bomba de fondo. Esta cantidad varía normalmente entre un 5 - 25 % del volumen de la columna.

- 25 Como es evidente para los expertos en la materia, los procedimientos ilustrados en las aplicaciones a modo de ejemplo para limpiar un circuito de fondo de la Reductora de viscosidad, una Unidad de Destilación y un circuito de aceite de temple de Etileno se pueden aplicar fácilmente a cualquier planta de procesamiento química y/o de hidrocarburos, para conseguir los mismos fines de acuerdo con el ámbito de la presente invención.

- 30 Como también es evidente para los expertos en la materia, el medio de calentamiento puede ser el vapor que fluye en el lado del aparato (o aparatos) que no se va a limpiar.

- 35 La Figura 9 informa de una aplicación a modo de ejemplo de la limpieza de un intercambiador de calor **901** en el que, por ejemplo, se tiene que limpiar el lado de la manguera y en el lado de la carcasa fluye una corriente **91** que tiene una temperatura > 100 °C. En este caso el intercambiador de calor **901** se conecta en el lado de la carcasa con el procedimiento del que es parte, que tiene una corriente **91** con una temperatura > 100 °C, y en el lado de la manguera con una bomba **10** estableciendo un circuito cerrado; el fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, contenido en un vaso **8**, se introduce en cualquier punto del circuito cerrado. Alternativamente, se puede introducir vapor a una temperatura y presión adecuadas como medio de calentamiento en el lado que no se tiene que limpiar. La bomba de circulación **10** realiza la circulación del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos y puede suministrar presión al sistema. El circuito de circulación se establece conectando la línea de descarga **15** y la línea de succión **16** al intercambiador de calor **901** en cualquier punto adecuado, por ejemplo las válvulas de drenaje **23** y **24**. El fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención se introduce por apertura de la válvula **3**. La válvula **21** es una salida auxiliar, mientras que la válvula **22** es un puerto de entrada auxiliar. El filtro **18** asegura que los sólidos se retiren de la solución en circulación. El flujo se invierte por medio de las válvulas **80**, **81**, **82**, **4**.

- 45 Para llenar el circuito cerrado que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar, se introduce un primer fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención en dicho circuito cerrado; se puede usar solo o en una mezcla con otro fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos.

- 50 Este tipo de fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos deriva del petróleo, proviniendo de cualquier planta de procesamiento química o de hidrocarburos y/o en cualquier forma presente en cualquier planta de procesamiento química o de hidrocarburos, y se selecciona preferentemente entre el siguiente grupo: petróleo, gasolina, gasóleo, nafta virgen, keroseno, petróleo del ciclo ligero de FCC, petróleo decantado de FCC, metil-terc-butil-éter (MTBE), benceno, tolueno, xilenos, cumeno, metanol, ciclohexano, etilbenceno, alquilbenceno lineal, tereftalato de dimetilo, anhídrido ftálico, estireno, terc-amil-metil-éter (TAME), etanol dimetilformamida, DMF, ftalato de dioctilo, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol alílico, butilglicol, metilglicol, etil-terc-butil-éter (ETBE), etanolaminas, acetona, alcohol octílico, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona.

Generalmente, los fluidos de acuerdo con la presente invención se pueden elegir entre los que surgen de plantas de procesamiento químicas o de hidrocarburos o están en cualquier modo presentes en sitios de procesamiento químicos o de hidrocarburos como productos acabados, componentes de mezcla, compuestos intermedios o alimentación de planta. En algunos casos, el propio petróleo, fueloil, aceite de temple de plantas de Etileno, o en

general el fluido de procedimiento que es parte de una planta de procesamiento química o de un hidrocarburo, pueden actuar como fluido de acuerdo con la presente invención.

Un fluido particular de acuerdo con la presente invención es MTBE presente en una refinería de petróleo o producido en una planta petroquímica. El MTBE se usa en una refinería de petróleo exclusivamente como componente de mezcla en una formulación de gasolina sin plomo, con el fin de elevar el índice de octano de la gasolina formulada; su presencia en una refinería de petróleo se debe exclusivamente a su fin. El MTBE también se puede usar como fluido para diferentes aplicaciones pero no para aparatos de limpieza. El uso de MTBE de acuerdo con la presente invención difiere del estado de la técnica y se ha de considerar una etapa innovadora.

De acuerdo con la presente invención el MTBE se puede bombear y hacer circular en el interior de cualquier planta de procesamiento de hidrocarburos, solo o mezclado con un fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, con el fin de limpiar aparatos. En el caso de una refinería de petróleo, de acuerdo con la presente invención, el MTBE usado para limpiar se recuperará totalmente por ejemplo por bombeado del fluido de limpieza a un tanque de petróleo o directamente al interior de la planta que contiene el aparato (o aparatos) que se va a limpiar. Al reprocesar el fluido de limpieza, el MTBE se destilará en la fracción de gasolina y a continuación se bombeará al tanque de gasolina, donde ejerce su función de elevador del octano.

Los argumentos para el MTBE también se pueden aplicar a la gasolina aromática procedente de una planta de Reformado o a la mezcla de benceno/tolueno/xileno (BTX) de una planta de Extracción Aromática.

Para mejorar la solubilización y estabilización de depósitos en el interior de los aparatos, se introduce un segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos en el circuito cerrado. Si el circuito cerrado está totalmente lleno con el primer fluido (o fluidos) basado en hidrocarburo, el segundo desplazará al primero al abrir temporalmente el circuito cerrado, durante un tiempo suficiente para que se produzca tal desplazamiento.

Este segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos es capaz de solubilizar depósitos en el interior del aparato (o aparatos) que se va a limpiar. Preferentemente es capaz de solubilizar y/o estabilizar asfaltenos. Más preferentemente, está en condiciones cercanas a las críticas o supercríticas en las condiciones de operación de la planta de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, el segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos, usado solo o en cualquier mezcla, se selecciona preferentemente entre el siguiente grupo: polimetacrilatos, poliisobutileno succinimidas, succinatos de poliisobutileno; copolímero de acrilato de laurilo/metacrilato de hidroxietilo; alquilarilsulfonatos, alcanolamina-alquilarilsulfonatos y ácidos alquilarilsulfónicos; aminas sustituidas, donde el sustituyente es un hidrocarburo que contiene al menos 8 átomos de carbono; compuestos acilados tal sustituyente por reacción de un ácido carboxílico acilante con al menos un compuesto amínico que contiene al menos un grupo -NH-, uniéndose dicho agente acilante a dicho compuesto amínico por medio de un puente imido, amido, amidina o aciloxiamonio; compuestos condensados que contienen nitrógeno de un fenol, un aldehído o un compuesto amínico, que tienen al menos un grupo -NH-; ésteres de un ácido carboxílico sustituido; fenoles sustituidos con hidrocarbilo; derivados alcoxilados de un alcohol, un fenol o una amina; ftalatos; fosfatos orgánicos; ésteres de ácidos oleicos; poliaminas. Hasta el conocimiento de los presentes inventores, estos fluidos no se han usado asociados a la limpieza de aparatos.

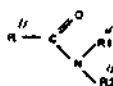
Para los fines del presente procedimiento también se pueden usar todos los glicoles y sus derivados como segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos, no estando tales glicoles y/o sus derivados en una forma polimérica, en el sentido de que sean moléculas de compuestos individuales, también en forma de aducto, y no moléculas constituidas por una cadena en la que se repite un monómero individual; de acuerdo con la presente invención se considera que los glicoles individuales son los siguientes compuestos: tetraetilenglicol; mono y diéteres, mono y diésteres, éter-ésteres y tioésteres de glicoles individuales.

Para los fines del presente procedimiento los glicoles se seleccionan entre el grupo de: glicol de fórmula general $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}_m\text{CH}_2\text{OH}$ donde $n, m = 0-10$; glicol éteres de fórmula general $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}_2$ donde R_1 es un sustituyente hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y R_2 es un átomo de H o un sustituyente hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; ésteres de glicol de fórmula general $\text{R}_1\text{-O-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-O-R}_2$ donde R_1 es un sustituyente hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y R_2 es un átomo de H o un sustituyente hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ glicol éteres-ésteres de fórmula general $\text{R}'_1\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-O-R}'_2$ donde R'_1 y R'_2 son un sustituyente hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$.

De acuerdo con la presente invención los segundos fluidos basados en hidrocarburos también se pueden seleccionar entre el grupo de: éteres de fórmula general $\text{R}'_1\text{-O-R}'_2$ donde R'_1 o R'_2 es un sustituyente hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; bencenos sustituidos de fórmula general



- donde $x = 1-6$ y R puede ser indistintamente átomo de H, grupo -OH, grupo -CHO, grupo -NH₂, sustituyente hidrocarbilo C₁-C₃₀ igual o diferente; cetonas de fórmula general R'₁-CO-R'₂ donde R'₁ o R'₂ es un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₂₀; anhídridos de fórmula general R'₁-CO-O-CO-R'₂, incluidos en los que R'₁ y R'₂ se unen conjuntamente para formar anhídridos cíclicos, donde R'₁ o R'₂ es un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₂₀; amidas de fórmula general



- donde R, R'₁, R'₂ son indistintamente un átomo de H o un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₂₀; compuestos heterocíclicos, preferentemente los hidrogenados, que contienen de 0 a 3 sustituyentes hidrocarbilo C₁-C₂₀.
- 10 Para los fines de la presente invención los compuestos heterocíclicos pueden ser de diferentes tipos, en los que contienen átomos con pares electrónicos libres que contribuyen tanto a la solubilización de compuestos pesados como a la dispersión de asfaltenos.

Algunos compuestos heterocíclicos de acuerdo con la presente invención incluyen preferentemente los seleccionados entre el siguiente grupo: furanos, pirroles, imidazoles, triazoles, oxazoles, tiazoles, oxadiazoles, piranos, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, triazinas, oxazinas, oxadiazinas, morfolina, indano, indenos, benzofuranos, benzotiofenos, indoles, indazol, indoxazina, benzoxazol, antranilo, benzopirano, cumarinas, quinolinas, benzopironas, cinolina, quinazolina, naftiridina, pirido-piridina, benzoxazinas, carbazol, xanteno, acridina, purina, benzopirroles, amidas cíclicas, benzoquinolinas, benzocarbazoles, indolina, benzotriazoles.

- 20 Al describir los grupos anteriores, los compuestos nombrados en plural se pretende que incluyan todas las posibles estructuras de los compuestos, incluyendo la forma iso: por ejemplo el término "ditiolos" incluye 1,2-ditilo y 1,3-ditilo, "quinolinas" incluye quinolina e isoquinolina.

Como se usa en el presente documento, el término "hidrocarbilo" se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene carácter de hidrocarburo o principalmente de hidrocarburo. Entre estos, se pueden mencionar grupos hidrocarburo, incluyendo grupos alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo o cicloalquenilo), aromáticos, aromáticos sustituidos con alifáticos y alicíclicos, y alifáticos y alicíclicos sustituidos con aromáticos. De forma ventajosa, los grupos alifáticos están saturados. Algunos ejemplos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, octadecilo, ciclohexilo, y fenilo. Estos grupos pueden contener, como se ha indicado anteriormente, sustituyentes que no son hidrocarburos con la condición de que no alteren el carácter principalmente hidrocarburo del grupo. Algunos ejemplos incluyen ceto, hidroxilo, alcoxi, acilo y amino. Si el grupo hidrocarbilo está sustituido, es preferente un (mono) sustituyente individual. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 2-cetopropilo, etoxietilo, y propoxipropilo. Los grupos también pueden contener, o alternativamente, otros átomos distintos de carbono en una cadena o anillo compuesta de otro modo por átomos de carbono. Algunos heteroátomos adecuados incluyen, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y azufre.

Entre los fluidos indicados anteriormente en el presente documento son preferentes los seleccionados preferentemente entre el siguiente grupo: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, metilglicol monometiléter, butilglicol monobutiléter, tolueno, aminas alifáticas C₈⁺ etoxiladas con al menos 6 moles de óxido de etileno, arilsulfonatos, benceno, difenilo, fenantreno, nonilfenol, 1-metil-2-pirrolidinona, dietil éter, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), etilendiamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, 1-(3-aminopropil)-2-pirrolidona, 1-(3-aminopropil) imidazol, 2-(2-aminoetilamino)etanol, isopropilamina, cumeno, 1,3,5 trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, anhídrido maleico, p-toluidina, o-toluidina, dipropilamina, difenil éter, hexametilbenceno, propilbenceno, ciclohexilamina, 1-isopropil-4-metil-benceno, 1,2,3,5-tetrametilbenceno, hexanol, morfolina, o-xileno, m-xileno, p-xileno, butilamina, metilamina, mesitileno, hexamina, anhídrido succínico, decahidronaftaleno, etilbenceno, 1,2-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, p-cimeno, etil éter, isopropil éter, etoxibenceno, fenil éter, acetofenona, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecibenceno, alcohol laurílico, alcohol miristílico, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dinonilo, ftalato de didecilo, metiletilcetona (MEK), metilisobutilcetona (MIBK), metil-terc-butil-éter (MTBE), ciclohexano, ésteres de metilo o etilo de ácidos grasos conseguidos por esterificación de aceites vegetales y/o animales (biodiesel).

En otra realización preferente más de la presente invención los fluidos basados en hidrocarburos definidos anteriormente en el presente documento se usan en condiciones cercanas a las críticas o supercríticas. Se conoce que los fluidos supercríticos son capaces de solubilizar coque. Sin embargo, su uso no se ha propuesto para limpiar los aparatos de una planta de procesamiento química o de hidrocarburos, ya que no se ha propuesto una planta móvil para este fin, en la que la limpieza de los aparatos se realiza por circulación de un fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos en condiciones supercríticas en un circuito cerrado en el interior de los aparatos. Por lo tanto, se puede considerar la presente invención como una mejora del estado de la técnica.

Una lista de los fluidos que pueden estar en condiciones supercríticas de acuerdo con la presente invención se puede encontrar en Handbook of Chemistry and Physics 74ª edición -CRC Press- de la página 6-54 a la página 6-65.

Entre estos son preferentes los seleccionados entre el siguiente grupo: dimetilamina, etilamina, formiato de etilo, acetato de metilo, dimetilformamida, propanol, propilamina, isopropilamina, trimetilamina, tetrahidrofurano, etil vinil éter, acetato de etilo, formiato de propilo, butanol, metil propanol, dietil éter, metil propil éter, isopropil metil éter, sulfuro de dietilo, butilamina, isobutilamina, dietilamina, ciclopentanol, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, pentanal, formiato de isobutilo, acetato de propilo, butil metil éter, terc-butil metil éter, etil propil éter, metilpiridinas, ciclohexanona, ciclohexano, metilciclopentano, ciclohexanol, hexanal, formiato de pentilo, acetato de isobutilo, acetato de 2-etoxietilo, metil pentil éter, dipropil éter, diisopropil éter, hexanol, metil pentanoles, trietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, benzaldehído, tolueno, cresoles, alcohol bencílico, metilaminas, dimetilpiridinas, furfural, piridina, metilciclohexano, heptanol, acetofenona, etilbenceno, xilenos, etilfenoles, xilenoles, anilinas, dimetilaminilina, etilaminilina, octanonitrilo, propanoato de etilo, butanoato de metilo, isobutanoato de metilo, propanoato de propilo, 2-metilpropanoato de etilo, pentanoato de metilo, 3-metilbutanoato de propilo, octanoles, 4-metil-3-heptanol, 5-metil-3-heptanol, 2-etil-1-hexanol, dibutil éter, di-terc-butil éter, dibutilamina, diisobutilamina, quinolina, isoquinolina, indano, cumeno, propilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4,-trimetilbenceno, mesitileno, o-toluidina, N,N-dimetil-o-toluidina, nonanoles, naftaleno, butilbenceno, isobutilbenceno, cimenos, p-dietilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, decahidronaftaleno, decanol, 1-metil-naftaleno, carbazol, difenilo, hexametilbenceno, dodecaneles, difenilmetano, tridecaneles, tetradecaneles, hexadecaneles, heptadecaneles, terfenilos, octadecaneles, eicosaneles.

Los compuestos nombrados en plural se refieren a todos los posibles isómeros de compuesto: por ejemplo, el término "xilenos" se refiere a o-xileno, m-xileno y p-xileno.

Son de particular interés los compuestos que tienen una presión crítica (P_c) < 5 MPa, preferentemente aquellos con una P_c < 3,5 MPa.

A continuación en el presente documento se informa de una lista de fluidos útiles de acuerdo con la presente invención con sus constantes críticas relativas:

Compuesto	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (kPa)
p-Toluidina	394	2300
Butirato de etilo	293	3000
Dipropilamina	277	3100
Acetato de isobutilo	288	3100
Acetato de propilo	276,2	3290
Propil-etil-éter	227,4	3210
Trietilamina	262	3000
Etilbenceno	344	3800
Propilbenceno	365,2	3230
Butilbenceno	387,2	3040
Cumeno	357,9	3230
para-xileno	342,8	3610
Hexametilbenceno	494	2350
Trietanolamina	514,3	22420
Difenilmetano	497	2860
Difenilo	516	3850
MTBE	224	3430

(continuación)

Compuesto	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (kPa)
Ftalato de dioctilo	532,8	1180
Ftalato de diisodécilo	613,8	1000
Ftalato de diisooctilo	577,8	1180
Nonil éter	462,8	1300
Oleato de metilo	490,8	1280
Dioctil éter	433,8	1440

El rendimiento de los fluidos útiles de acuerdo con la presente invención se puede mejorar incluyendo en su formulación cantidades adecuadas de agentes de hinchamiento, que contribuyen a modificar la morfología del coque. Los agentes de hinchamiento se conocen bien en las técnicas de solubilización/extracción de carbón, pero no se han usado para tales fines en la industria del petróleo/petroquímica. En sus aplicaciones conocidas, los agentes de hinchamiento penetran en el carbón y provocan su hinchamiento. Los factores que influyen la cantidad de carbón hinchado en un fluido son: a) grado de interacción fluido-carbón; b) densidad de reticulación. La relación de hinchamiento es la relación entre el volumen de carbón hinchado, en equilibrio con el fluido, con respecto al volumen de carbono original.

En general, los fluidos usados para tales fines poseen buenas características de solubilización de carbón. Mediante el uso de agentes de hinchamiento, se facilitará el decoquificado de los aparatos, por ejemplo los calentadores de procedimiento, debido al cambio en la morfología del coque formado (de "tipo aguja" a "esponjoso" o "de tipo nube").

Los fluidos usados como agentes de hinchamiento se clasifican en dos clases: formadores de enlaces de hidrógeno y no formadores de enlaces de hidrógeno. En general, se informa que los primeros son un 25-30 % más eficaces que los últimos; la eficacia de los últimos se puede aumentar después de una primera extracción de carbón con un fluido formador de enlaces de hidrógeno con el carbón.

La eficacia de hinchamiento, y por lo tanto la penetración en el carbón, se atribuye a la sustitución de enlace de hidrógeno carbono-carbono por enlace de hidrógeno fluido-carbono: se usa el mismo principio, entre otros, en la presente invención.

Entre los agentes de hinchamiento no formadores de enlaces de hidrógeno se encuentran preferentemente los seleccionados entre el siguiente grupo: benceno, tolueno, ciclohexano, naftaleno, difenilo, xileno, tetralina, metilciclohexano. Entre los agentes de hinchamiento formadores de enlaces de hidrógeno se encuentran preferentemente los seleccionados entre el siguiente grupo: piridina, metanol, etanol, etilendiamina, propanol, 1,4-dioxano, acetona, formamida, anilina, tetrahidrofurano, N,N-dimetilanilina, dietil éter, acetofenona, dimetilformamida, acetato de etilo, acetato de metilo, metiletilcetona, 1-metil-2-pirrolidona, quinolina.

En el caso de que la circulación del fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos se realice a presión atmosférica y temperatura > 150 °C, de acuerdo con la presente invención es preferente que los fluidos tengan una temperatura de ebullición preferentemente > 150 °C, lo más preferentemente > 250 °C.

Se puede encontrar una lista a modo de ejemplo de tales compuestos en Handbook of Chemistry and Physics 74ª edición -CRC Press-, páginas 3-12 a 3-523.

Sin quedar unidos a ninguna relación específica entre los componentes, la proporción entre el primero/segundo fluido (o fluidos) basado en hidrocarburos de acuerdo con la presente invención puede ser una cualquiera adecuada para el ámbito.

Durante la circulación, la limpieza del aparato (o aparatos) se puede monitorizar realizando algunos análisis químicos en el fluido en circulación, como se define por ejemplo mediante los procedimientos publicados por la Sociedad Americana para Materiales de Ensayo (ASTM) (encontrados en el Libro Anual de Normas ASTM para los Productos del Petróleo) o en el Instituto del Petróleo de Londres (IP)), seleccionados preferentemente entre el siguiente grupo: viscosidad (ASTM D 445); densidad (ASTM D1298); destilación (ASTM D86); Residuo de Carbón Conradson (CCR) (ASTM D4530 o D 189); sedimentos por filtración en caliente (IP 375); sedimentos por extracción (ASTM D473); contenido de ceniza (ASTM D482); contenido de asfalteno (IP143). También se pueden usar sistemas físicos para este fin, seleccionados preferentemente entre el siguiente grupo: evaluación de la tasa de transferencia de calor; evaluación del factor de incrustación, definido como la proporción de la tasa de transferencia de calor del aparato limpio con respecto a la tasa de transferencia de calor del aparato en el momento que se evalúa; evaluación de la pérdida de presión, definida como la diferencia de presión entre dos puntos del aparato; evaluación de la temperatura en la salida del aparato (o aparatos). De hecho, en la medida que el aparato (o aparatos) se va a limpiar, se solubilizan compuestos pesados en el fluido de limpieza y por lo tanto el fluido en circulación se vuelve

más pesado: esto se manifiesta, por ejemplo, mediante un aumento en la viscosidad y/o densidad y/o CCR y/o cenizas; del mismo modo, el factor de incrustación y/o la pérdida de presión disminuirán, mientras que la tasa de transferencia de calor y/o la temperatura en la salida del aparato (o aparatos) aumentará.

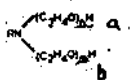
5 Por ejemplo, se puede continuar la circulación hasta que se revele cualquier disminución significativa en el factor de incrustación y/o la caída de presión, o cualquier aumento significativo en la viscosidad y/o densidad y/o CCR y/o cenizas. De acuerdo con la presente invención el término "significativo" significa que existe una diferencia relativa de un 5 % entre dos lecturas sucesivas. Tales análisis químicos y sistemas físicos se usan de forma rutinaria para la evaluación de las especificaciones comerciales de los productos del petróleo o durante la operación normal de la planta. Hasta donde alcanza el conocimiento de los presentes inventores, no se ha usado asociado a operaciones de limpieza durante circulación de circuito cerrado.

10 Una vez se ha terminado la circulación basada en aceite de acuerdo con la presente invención el aparato (o aparatos) se puede devolver inmediatamente a la corriente. Solo en el caso de que sea necesario abrir el aparato (o aparatos) para inspección o mantenimiento, será necesario retirar cualquier hidrocarburo de la superficie del aparato (o aparatos) con el fin de evitar fuego o explosión. Cuando el aparato (o aparatos) está exento de hidrocarburos se declarará exento de gases.

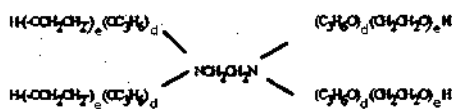
15 En las técnicas actuales, la exención de gases se consigue en la mayoría de los casos mediante purgado del aparato (o aparatos) con vapor (retirada con vapor) durante 1-7 días, mientras que el vapor entra y sale del aparato (o aparatos) en forma de paso único. Este procedimiento tiene numerosas desventajas dado que: i) consume tiempo; ii) consume energía; iii) genera emisión de hidrocarburos. En ocasiones también se usa nitrógeno para la purga. Además, en las técnicas actuales la exención de gases es propedéutica a la limpieza mecánica para permitir el desmontaje seguro del aparato. Es obligatorio realizar la exención de gases antes de desmontar cualquier aparato.

20 De acuerdo con la presente invención la exención de gases se puede conseguir por circulación de una solución de agua de un fluido (o fluidos) soluble en agua. De acuerdo con la presente invención la exención de gases se realiza solo después de aplicar el procedimiento de limpieza de la presente invención, y solo en el caso de que el aparato necesite desmontarse para inspección o mantenimiento. Las operaciones de exención de gases se pueden monitorizar evaluando el contenido total de hidrocarburos en la solución de agua en circulación. El fluido (o fluidos) soluble en agua de acuerdo con la presente invención se selecciona preferentemente entre el siguiente grupo: tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos y sus mezclas en cualquier proporción.

25 Entre los tensioactivos aniónicos y no iónicos son preferentes los seleccionados entre el siguiente grupo: alquil, aril, o alquilarilbencenosulfonatos de fórmula general $R^I C_6H_4SO_3M$ en la que R^I es un sustituyente hidrocarbilo C_8-C_{20} y M es ion H, Na, Ca, amonio, trietanolamónio, isopropilamónio; dialquilsulfosuccinatos de fórmula general $R^{IV}O_2CCH_2CH(SO_3Na)CO_2R^{IV}$ en la que R^{IV} es un sustituyente hidrocarbilo C_2-C_{20} ; alquilsulfatos de fórmula general $R^VOSO_3M^I$ en la que R^V es un sustituyente hidrocarbilo C_5-C_{20} y M^I es ion sodio, amonio, trietanolamónio; alcoholes etoxilados y sulfatados de fórmula general $R^V(-OCH_2CH_2)_y-OSO_3M^I$ en la que R^V es un sustituyente hidrocarbilo C_5-C_{20} , y = 1-5 y M^I es ion sodio, amonio, trietanolamónio; alcoholes etoxilados de fórmula general $R^{VI}(-O-CH_2CH_2)_z-OH$ en la que R^{VI} es un sustituyente hidrocarbilo C_5-C_{30} , z = 1-30; mono y diésteres glicéricos de ácidos grasos en los que el ácido contiene un sustituyente hidrocarbilo $C_{10}-C_{40}$; mono y dietanolamidas de ácidos grasos de fórmula general $R^{VII}CONHC_2H_4OOCR^{VII}$ y $RCON(C_2H_4OH)C_2H_4OOCR$ en las que R es un sustituyente hidrocarbilo $C_{10}-C_{40}$; tensioactivos de poli(oxietileno-co-oxipropileno), también conocido como polímero en bloque, que tiene un peso molecular de 50-10000; mono, di y poliaminas alifáticas derivadas de ácidos grasos, tales como $R^{VII}NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ en la que R^{VII} es un sustituyente hidrocarbilo $C_{10}-C_{40}$; alquilaminas etoxiladas de fórmula general



en la que a + b = 2-40; etilendiaminas alcoxiladas de fórmula general



45 en la que d y e = 4-100.

Las peculiaridades y resultados que se puede conseguir de acuerdo con la presente invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo n.º 1

Se colocaron 100 g de un depósito de incrustación recogido de un intercambiador de calor de fondo incrustado de una planta Reductora de viscosidad en una autoclave de laboratorio, junto con 100 g de un fluido con la siguiente composición: 50 % de MTBE, 30 % de xileno, 10 % de Ethomeen S 22 (amina alifática C₂₂ etoxilada con 10 moles de óxido de etileno), 5 % de dimetilformamida, 5 % de ftalato de dioctilo. La temperatura se aumentó hasta 200 °C y la presión se fijó a 2500 kPa; tales condiciones se mantuvieron durante 12 horas. Después de que se estimara el enfriamiento y la apertura de la autoclave, un 99 % del depósito original se solubilizó mediante el fluido.

Ejemplo n.º 2

Se colocaron 100 g de un depósito de incrustación recogido de un intercambiador de calor de fondo incrustado de una planta de Destilación en una autoclave de laboratorio, junto con 100 g de un fluido con la siguiente composición: 40 % de tolueno, 20 % de xileno, 20 % de Ethomeen S 22 (amina alifática C₂₂ etoxilada con 10 moles de óxido de etileno), 10 % de dimetilformamida, 10 % de butilglicol. La temperatura se aumentó hasta 150 °C y la presión se fijó a 2000 kPa; tales condiciones se mantuvieron durante 6 horas. Después de que se estimara el enfriamiento y la apertura de la autoclave, un 100 % del depósito original se solubilizó mediante el fluido.

Ejemplo n.º 3

Se colocaron 100 g de un depósito de incrustación recogido de un precalentador de fueloil incrustado de una Planta Eléctrica en una autoclave de laboratorio, junto con 100 g de un fluido con la siguiente composición: 50 % de nafta aromática pesada, 20 % de xileno, 10 % de tetrahidrofurano, 10 % de metilglicol, 10 % de alcohol metílico. La temperatura se aumentó hasta 200 °C y la presión se fijó a 2500 kPa; tales condiciones se mantuvieron durante 6 horas. Después de que se estimara el enfriamiento y la apertura de la autoclave, un 100 % del depósito original se solubilizó mediante el fluido.

Ejemplo n.º 4

Se colocaron 100 g de un depósito de incrustación recogido de un intercambiador de calor incrustado de un circuito de aceite de temple de una planta de Etileno en una autoclave de laboratorio, junto con 100 g de un fluido con la siguiente composición: 20 % de tolueno, 30 % de xileno, 20 % de butilglicol, 30 % de metilglicol. La temperatura se aumentó hasta 150 °C y la presión se fijó a 200 kPa; tales condiciones se mantuvieron durante 12 horas. Después de que se estimara el enfriamiento y la apertura de la autoclave, un 100 % del depósito original se solubilizó mediante el fluido.

Ejemplo n.º 5

Se colocaron 100 g de un depósito de coque recogido de hidrociclón después de las operaciones de decoquificado de un calentador de una planta de Etileno en una autoclave de laboratorio, junto con 300 g de un fluido con la siguiente composición: 20 % de tolueno, 40 % de MTBE, 30 % de ftalato de dioctilo, 10 % de acetato de isobutilo. La temperatura se aumentó hasta 550 °C y la presión se fijó a 3500 kPa; tales condiciones se mantuvieron durante 1 hora. Después de que se estimara el enfriamiento y la apertura de la autoclave, un 90 % del depósito original se solubilizó mediante el fluido.

Como es evidente para los expertos en la materia, la aplicabilidad industrial de la presente invención incluye cualquier aparato de cualquier planta de procesamiento química o de hidrocarburos. La aplicación industrial de la presente invención consigue las siguientes mejoras con respecto al estado de la técnica: a) eliminación de la necesidad de desmontar y reintroducir el aparato; b) reducir el tiempo de limpieza; c) recuperación y reutilización de materiales de incrustación y de fluidos de limpieza; d) limpieza simultánea de múltiples aparatos; e) eliminación del daño a los aparatos; f) operaciones seguras y ecológicas. La presente invención también permite limpiar aparatos de planta de procesamiento química y/o de hidrocarburos sin ninguna penalización significativa, si la hubiera, de reducción de alimentación, consiguiendo por lo tanto mejores resultados económicos.

Sin apartarse de los ámbitos de la presente invención, todas las composiciones especificadas también pueden contener cantidades, suficientes para el ámbito, de ingredientes activos ya conocidos en la técnica. La adición de cualquier dispersante, estabilizador de asfalto, detergente en las formulaciones de acuerdo con la presente invención no puede perjudicar la novedad de la presente invención.

En la memoria descriptiva descrita anteriormente, se han incluido todos los datos obtenidos durante los ensayos y experimentos de laboratorio con fines de exhaustividad. No se ha realizado ningún esfuerzo por excluir cualquier valor fuera de los límites de error aceptables. Se cree que, durante el curso de estos ensayos y experimentos, se podrían haber producido errores posibles en la preparación de las muestras y en la realización de las medidas que puedan justificar que cualquier dato ocasional no sea de apoyo en esta técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de limpieza de uno o más aparatos de una planta de procesamiento química o de hidrocarburos, para retirar incrustaciones orgánicas o inorgánicas, lodos o coque, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) conexión del aparato a limpiar a una planta compuesta básicamente por:
- medios de calentamiento (19) (2),
 - un sistema para hacer circular un fluido (4), (18), (10), (82), (15), (16),
 - un sistema de conexión para establecer un circuito cerrado (23) (24),
 - puertos de entrada/salida para fluidos (3) (21) (22),
- 10 - medios de control (11) (12) (17) (20),
- medios de filtración (18);
- b) establecimiento de un circuito de circulación de flujo cerrado que incluye eficazmente:
- dichos uno o más aparatos a limpiar,
 - los medios de calentamiento,
 - 15 - el sistema para hacer circular un fluido,
 - el sistema de conexión para establecer un circuito cerrado,
 - los puertos de entrada/salida para los fluidos,
 - los medios de control,
 - los medios de filtración;
- 20 c) llenado de dichos uno o más aparatos con una cantidad suficiente de un primer fluido basado en hidrocarburos, de un modo tal que el circuito de circulación de flujo cerrado se llene de dicho primer fluido basado en hidrocarburos durante la circulación posterior;
- d) introducción de un segundo fluido basado en hidrocarburos después de llenar el circuito de circulación de flujo cerrado con el primer fluido basado en hidrocarburos;
- 25 e) circulación a través del circuito de dichos fluidos basados en hidrocarburos,
- f) calentar los fluidos basados en hidrocarburos en circulación a una temperatura comprendida entre 100 °C y 600 °C, preferentemente entre 150 °C y 500 °C, lo más preferentemente entre 200 °C y 400 °C;
- g) fijar la presión de los fluidos basados en hidrocarburos en circulación en un valor comprendido entre 100 kPa y 5000 kPa, preferentemente entre 1000 kPa y 5000 kPa, lo más preferentemente entre 2500 kPa y 5000 kPa;
- 30 h) circulación de dichos fluidos basados en hidrocarburos durante un tiempo suficiente para limpiar los aparatos, comprendido entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 600 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 5000 kPa, siendo la temperatura y la presión eficaces para solubilizar el material a retirar;
- 35 i) monitorización del estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, realizando análisis químicos en los fluidos en circulación y/o evaluando los parámetros físicos en el circuito de circulación;
- j) retirada de los fluidos basados en hidrocarburos en circulación;
en el que
- el primer fluido basado en hidrocarburos se deriva del petróleo crudo o cualquier planta de procesamiento química o de hidrocarburos, seleccionado entre el grupo que consiste en: petróleo crudo, gasolina, gasóleo, nafta virgen, keroseno, petróleo del ciclo ligero de FCC, petróleo decantado de FCC, metil-terc-butil-éter, benceno, tolueno, xilenos, cumeno, metanol, ciclohexano, etilbenceno, alquilbenceno lineal, tereftalato de dimetilo, anhídrido ftálico, estireno, terc-amil-metil-éter, etanol, dimetilformamida, ftalato de dioctilo, alcohol isopropílico, alcohol butílico, alcohol alílico, butilglicol, metilglicol, etil-terc-butil-éter, etanolaminas, acetona, alcohol octílico, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, y cualquier mezcla de los mismos;
 - el segundo fluido basado en hidrocarburos se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en: polimetacrilatos, poliisobutileno succinimidias, succinatos de poliisobutileno; copolímero de acrilato de laurilo/metacrilato de hidroxietilo; alquilarilsulfonatos, alcanolamina-alquilarilsulfonatos y ácidos alquilarilsulfónicos; aminas sustituidas, donde el sustituyente es un hidrocarburo que contiene al menos 8 átomos de carbono; compuestos acilados que contienen nitrógeno y que tienen un sustituyente con al menos 10 átomos de carbono alifáticos, obteniéndose tal sustituyente por reacción de un ácido carboxílico acilante con al menos un compuesto amínico que contiene al menos un grupo -NH-, uniéndose dicho agente acilante a dicho compuesto amínico por medio de un puente imido, amido, amidina o aciloxiamonio; compuestos condensados que contienen nitrógeno de un fenol, un aldehído o un compuesto amínico, que tienen al menos un grupo -NH-; ésteres de un ácido carboxílico sustituido; fenoles sustituidos con hidrocarbilo; derivados alcoxilados de un alcohol, un fenol o una amina; ftalatos; fosfatos orgánicos; ésteres de ácidos oleicos; poliaminas y cualquier mezcla de los mismos.
- 40
45
50
55

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** una planta conectada externamente al aparato a limpiar por medio de un circuito cerrado que comprende los uno o más aparatos a limpiar y la propia

planta, teniendo tal planta todos los componentes adecuados para operar a una temperatura comprendida entre 100 °C y 600 °C y una presión comprendida entre 200 kPa y 8000 kPa.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** una planta móvil montada sobre patines.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** una planta compuesta por:

- 5 - un vaso (5),
- una bomba (10) conectada a dicho vaso,
- un sistema de calentamiento para el vaso (5), interno (19) o externo (2) a dicho vaso, comprendido por un medio de calentamiento y/o un calentador seleccionado entre el grupo de: calentador eléctrico, calentador de combustible, intercambiador de calor, vapor, fluido de transferencia de calor y un fluido que tiene una temperatura >100 °C,
- 10 - un sistema de entrada (3, 21, 22) para los fluidos basados en hidrocarburos o las mezclas de los fluidos basados en hidrocarburos, para permitir la introducción de dichos fluidos basados en hidrocarburos en el interior del circuito,
- un sistema de conexión (15-16) para cerrar el circuito que comprende el vaso, la bomba y los uno o más aparatos,
- 15 - un sistema de descarga para los fluidos de limpieza (21-22), para permitir la retirada de los fluidos de limpieza del circuito,
- manómetros y/o controladores de temperatura (11) y/o presión (12) y/o nivel (17) y/o oxígeno y/o explosividad (20), sensores que se ubican en el interior del vaso (5),
- 20 - válvulas, tubería para conectar todas las partes diversas de la planta,
- un sistema de inversión de flujo (80-81-82-4),
- un sistema de filtración (18).

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** una planta compuesta por:

- 25 - un intercambiador de calor (27), conectado en un lado con el aparato a limpiar y en el otro lado a un sistema de calentamiento,
- una bomba (10) conectada al intercambiador de calor,
- un sistema de calentamiento (25) para el intercambiador de calor, interno o externo al propio intercambiador de calor, comprendido por un medio de calentamiento y/o un calentador seleccionado entre el grupo de calentador eléctrico, calentador de combustible, intercambiador de calor, vapor, fluido de transferencia de calor, un fluido que tiene una temperatura > 100 °C,
- 30 - un sistema de entrada (3-21-22) para los fluidos basados en hidrocarburos o las mezclas de los fluidos basados en hidrocarburos, para permitir la introducción de dichos fluidos basados en hidrocarburos en el interior del circuito,
- un sistema de conexión (15-16) para cerrar el circuito que comprende el intercambiador de calor, la bomba y el aparato a limpiar,
- 35 - un sistema de descarga (21-22) para los fluidos de limpieza, para permitir la retirada de dichos fluidos de limpieza del circuito,
- manómetros y/o controladores de temperatura (11) y/o presión (12) y/o oxígeno y/o explosividad (20), sensores que se ubican en el interior del circuito,
- 40 - válvulas, tubería para conectar todas las partes diversas de la planta,
- un sistema de inversión de flujo (80-81-82-4),
- un sistema de filtración (18).

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** una planta compuesta por:

- 45 - una bomba (10) conectada a los uno o más aparatos a limpiar,
- una corriente (91) que fluye en los uno o más aparatos a limpiar seleccionada entre el grupo de: vapor, fluido de transferencia de calor, un fluido que tiene una temperatura >100 °C,
- un sistema de entrada (3-21-22) para los fluidos basados en hidrocarburos o las mezclas de los fluidos basados en hidrocarburos y/o sus fluidos, para permitir la inyección de dichos fluidos basados en hidrocarburos en el interior del circuito,
- 50 - un sistema de conexión (15-16) para cerrar el circuito que comprende la bomba (10) y los uno o más aparatos a limpiar, seleccionado entre el grupo de conducto metálico, manguera flexible de metal,
- un sistema de descarga (21-22) para los fluidos de limpieza, para permitir la retirada de dichos fluidos de limpieza del circuito,
- uno o más sensores seleccionados entre manómetros y controladores de temperatura (11), presión (12), oxígeno, explosividad (20), sensores que se ubican en el interior del circuito,
- 55 - válvulas, tubería para conectar todas las partes diversas de la planta,
- un sistema de inversión de flujo (80-81-82-4),
- un sistema de filtración (18).

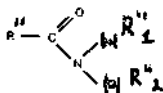
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** tener los uno o más aparatos a limpiar

conectados en el interior de la planta de procesamiento química o de hidrocarburos que contiene dichos aparatos mediante el establecimiento de un circuito de circulación de flujo cerrado que comprende eficazmente tales aparatos y un medio de calentamiento y/o un calentador, que son parte de la misma planta de procesamiento química o de hidrocarburos que contiene los uno o más aparatos a limpiar.

- 5 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** tener los uno o más aparatos a limpiar conectados en el interior de una planta de procesamiento química o de hidrocarburos que contiene dichos aparatos mediante el establecimiento de un circuito de circulación de flujo cerrado que comprende eficazmente tales aparatos y un medio de calentamiento y/o un calentador, que son parte de una planta de procesamiento química o de hidrocarburos diferente y se conectan de cualquier forma adecuada con los uno o más aparatos a limpiar.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** tener los medios de calentamiento seleccionados entre el siguiente grupo: calentador de combustible, calentador eléctrico, intercambiador de calor, vapor, fluido de transferencia de calor, un fluido que tiene una temperatura > 100 °C.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** tener la planta de procesamiento química o de hidrocarburos que contiene los uno o más aparatos a limpiar seleccionada entre el siguiente grupo: Destilación, Vacío, Reducción de la viscosidad, Craqueo Catalítico Fluidizado, Craqueo Catalítico Fluidizado RCC, Hidrot ratamiento, Hidrorrefinado, Reformado, Coquización, Hidrocraqueo, Craqueo Térmico, Desasfaltado, Alquilación, Isomerización, Etileno, Butadieno, Fenol, Cumeno, Desmetalización, Descerado, Flexicoquización, Flexicraqueo, Desulfurización (GO-Fining), Isocraqueo, Hidrocraqueo (LC-Fining), Reformado Catalítico (Magnaforming), Isocraqueo de lubricante, Descerado de aceite lubricante, Reformado Catalítico (Platforming),
- 20 Extracción Supercrítica de Residuo de Petróleo, Hidrodesulfuración (Residfining), Craqueo térmico de residuos, Coquización Retardada de Rendimiento Selectivo, Desasfaltado (Solvahl), Desasfaltado Fluidizado, Unicraqueo, Alfa Olefinas, Compuestos aromáticos BTX, Alquilbenceno, Caprolactama, Tereftalato de Dimetilo, Polietileno, Polipropileno, Poliestireno, PVC, Estireno, Monómero de Cloruro de Vinilo, Isomerización de Xileno, Caucho de Estireno-Butadieno, Caucho Nitrílico-Butadieno, Acrilonitrilo, Acrilonitrilo-Estireno-Butadieno, Diisocianato de
- 25 Tolueno.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** tener los uno o más aparatos a limpiar seleccionados entre el siguiente grupo: intercambiador de calor, columna de destilación, calentador, evaporador, conducto, filtro, bomba, reactor, vaso, desalador, extractor, separador.
- 30 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** monitorizar las operaciones de limpieza mediante la realización y evaluación de análisis químicos del fluido en circulación, seleccionados entre el siguiente grupo: viscosidad de acuerdo con la norma ASTM D 445; densidad de acuerdo con la norma ASTM D1298; destilación de acuerdo con la norma ASTM D86; Residuo de Carbón Conradson de acuerdo con la norma ASTM D4530 o D 189; sedimentos por filtración en caliente de acuerdo con la norma IP 375; sedimentos por extracción de acuerdo con la norma ASTM D473; contenido de cenizas de acuerdo con la norma ASTM D482; contenido de
- 35 asfalto de acuerdo con la norma IP143.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** monitorizar las operaciones de limpieza mediante la evaluación de los parámetros físicos en el circuito de circulación, seleccionados entre el siguiente grupo: tasa de transferencia de calor, factor de incrustación, presión, temperatura.
- 40 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** realizar la circulación hasta que la diferencia entre dos evaluaciones sucesivas durante la monitorización esté en el intervalo de +/- 5 %.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación entre el primer fluido basado en hidrocarburos y el segundo fluido basado en hidrocarburos está entre un 99,9 % y un 90 % en volumen, preferentemente entre un 91 % y un 95 % en volumen, lo más preferentemente entre un 91 % y un 93 % en volumen.
- 45 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo fluido basado en hidrocarburos se selecciona entre el siguiente grupo:
- glicol de fórmula general $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}_m-\text{CH}_2\text{OH}$ donde $n, m = 0-10$; glicol éteres de fórmula general $\text{R}_1-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_2$ donde R_1 es un sustituyente hidrocarbilo C_1-C_{20} y R_2 es un átomo de H o un sustituyente hidrocarbilo C_1-C_{20} ; ésteres de glicol de fórmula general $\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_2$ donde R_1 es un sustituyente hidrocarbilo C_1-C_{20} y R_2 es un átomo de H o un sustituyente hidrocarbilo C_1-C_{20} ; glicol éteres-ésteres de fórmula general $\text{R}'_1-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}'_2$ donde R'_1 y R'_2 son un sustituyente hidrocarbilo C_1-C_{20} ;
 - éteres de fórmula general $\text{R}'_1-\text{O}-\text{R}'_2$ donde R'_1 o R'_2 es un sustituyente hidrocarbilo C_1-C_{20} ; bencenos sustituidos de fórmula general
- 50



donde $n = 1-6$ y R puede ser indistintamente un átomo de H, grupo -OH, grupo -CHO, grupo -NH₂, sustituyente hidrocarbilo C₁-C₃₀ igual o diferente; cetonas de fórmula general R'₁-CO-R'₂ donde R'₁ o R'₂ es un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₂₀; anhídridos de fórmula general R'₁-CO-O-CO-R'₂, incluidos en los que R'₁ y R'₂ se unen conjuntamente para formar anhídridos cíclicos, donde R'₁ o R'₂ es un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₂₀; amidas de fórmula general



donde R'', R''₁, R''₂ son indistintamente un átomo de H o un sustituyente hidrocarbilo C₁-C₂₀; compuestos heterocíclicos, preferentemente los hidrogenados, que contienen de 0 a 3 sustituyentes hidrocarbilo C₁-C₂₀;

10 - furanos, pirroles, imidazoles, triazoles, oxazoles, tiazoles, oxadiazoles, piranos, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, piperazina, piperidina, triazinas, oxazinas, oxadiazinas, morfolina, indano, indenos, benzofuranos, benzotiofenos, indoles, indazol, indoxazina, benzoxazol, antranoilo, benzopirano, cumarinas, quinolinas, benzopironas, cinolina, quinazolina, naftiridina, pirido-piridina, benzoxazinas, carbazol, xanteno, acridina, purina, benzopirroles, amidas cíclicas, benzoquinolinas, benzocarbazoles, indolina, benzotriazoles;

15 - metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, metilglicol monometiléter, butilglicol monobutiléter, tolueno, aminas alifáticas C₈⁺ etoxiladas con al menos 6 moles de óxido de etileno, arilsulfonatos, benceno, difenilo, fenantreno, nonilfenol, 1-metil-2-pirrolidinona, dietil éter, dimetilformamida, tetrahidrofurano, etilendiamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, 1-(3-aminopropil)-2-pirrolidona, 1-(3-aminopropil)imidazol, 2-(2-aminoetilamino)etanol, isopropilamina, cumeno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, anhídrido maleico, p-toluidina, o-toluidina, dipropilamina, difenil éter, hexametilbenceno, propilbenceno, ciclohexilamina, 1-isopropil-4-metil-benceno, 1,2,3,5-tetrametilbenceno, hexanol, morfolina, o-xileno, m-xileno, p-xileno, butilamina, metilamina, mesitileno, hexamina, anhídrido succínico, decahidronaftaleno, etilbenceno, 1,2-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, p-cimeno, etil éter, isopropil éter, etoxibenceno, fenil éter, acetofenona, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecilbenceno, alcohol laurílico, alcohol miristílico, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de disooctilo, ftalato de dinonilo, ftalato de didecilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metil-terc-butil-éter, ciclohexano, ésteres de metilo o etilo de ácidos grasos conseguidos por esterificación de aceites vegetales y/o animales:

20 - dimetilamina, etilamina, formiato de etilo, acetato de metilo, dimetilformamida, propanol, propilamina, isopropilamina, trimetilamina, tetrahidrofurano, etil vinil éter, acetato de etilo, formiato de propilo, butanol, metil propanol, dietil éter, metil propil éter, isopropil metil éter, sulfuro de dietilo, butilamina, isobutilamina, dietilamina, ciclopentanol, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, pentanal, formiato de isobutilo, acetato de propilo, butil metil éter, terc-butil metil éter, etil propil éter, metilpiridinas, ciclohexanona, ciclohexano, metilciclopentano, ciclohexanol, hexanal, formiato de pentilo, acetato de isobutilo, acetato de 2-etoxietilo, metil pentil éter, dipropil éter, diisopropil éter, hexanol, metil pentanoles, trietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, benzaldehído, tolueno, cresoles, alcohol bencílico, metilanilinas, dimetilpiridinas, furfural, piridina, metilciclohexano, heptanol, acetofenona, etilbenceno, xilenos, etilfenoles, xilenoles, anilinas, dimetilanilina, etilanilina, octanonitrilo, propanoato de etilo, butanoato de metilo, isobutanoato de metilo, propanoato de propilo, 2-metilpropanoato de etilo, pentanoato de metilo, 3-metilbutanoato de propilo, octanoles, 4-metil-3-heptanol, 5-metil-3-heptanol, 2-etil-1-hexanol, dibutil éter, di-terc-butil éter, dibutilamina, diisobutilamina, quinolina, isoquinolina, indano, cumeno, propilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, mesitileno, o-toluidina, N,N-dimetil-o-toluidina, nonanoles, naftaleno, butilbenceno, isobutilbenceno, cimenos, p-dietilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, decahidronaftaleno, decanol, 1-metilnaftaleno, carbazol, difenilo, hexametilbenceno, dodecanoles, difenilmetano, tridecanoles, tetradecanoles, hexadecanoles, heptadecanoles, terfenilos, octadecanoles, eicosanoles.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además la etapa de circulación del primer fluido basado en hidrocarburos en condiciones de temperatura y presión suficientes para mantener dicho fluido cerca o por encima de su punto crítico.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además la etapa de circulación del segundo fluido basado en hidrocarburos en condiciones de temperatura y presión suficientes para mantener dicho segundo fluido cerca o por encima de su punto crítico.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** realizar la limpieza simultánea de múltiples aparatos, además de diferente tipo.

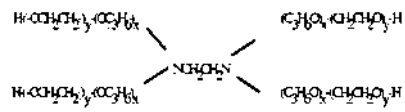
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además la etapa de aislamiento de uno o más de los aparatos a limpiar de los demás aparatos del proceso, antes de la etapa del establecimiento de un circuito de circulación de flujo cerrado.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además la etapa de reducción de la temperatura y presión del fluido basado en hidrocarburos en circulación antes de la etapa de retirada de dicho fluido.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además la etapa de recuperación y reutilización opcional del fluido basado en hidrocarburos descargado.
23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además la etapa de repetir las etapas b) a j).
- 5 24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** incluir además las siguientes etapas después de la retirada del fluido o fluidos basados en hidrocarburos en circulación:
- a) llenar con agua en el circuito de circulación de flujo cerrado;
- b) introducción de un fluido soluble en agua en cualquier punto adecuado del circuito cerrado, con el fin de formar una solución de agua;
- 10 c) iniciar la circulación de la solución de agua;
- d) calentar la solución de agua en circulación a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C, preferentemente entre 80 °C y 130 °C, lo más preferentemente entre 90 °C y 120 °C;
- e) fijar la presión de la solución de agua en circulación en un valor comprendido entre 100 kPa y 5000 kPa, preferentemente entre 100 kPa y 2500 kPa, lo más preferentemente entre 100 kPa y 1000 kPa;
- 15 f) circulación de la solución de agua durante un tiempo suficiente para desgasificar el aparato, comprendido entre 20 minutos y 7 días, a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y una presión comprendida entre 100 kPa y 5000 kPa;
- g) monitorización del estado de las operaciones de limpieza, de modo que se determine el tiempo de limpieza, por evaluación del contenido total de hidrocarburos del fluido en circulación;
- 20 h) detención de la circulación cuando el contenido total de hidrocarburos de la solución de agua en circulación varía en +/- 1 % entre dos evaluaciones sucesivas;
- i) retirada de la solución de agua en circulación.
25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** incluir además la etapa de reducir la temperatura y la presión de la solución de agua en circulación con el fin de permitir la posterior descarga de la solución.
- 25 26. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** incluir además la etapa de recuperar y reutilizar la solución de agua.
27. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** incluir además la etapa de repetir las etapas a) a j).
- 30 28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** incluir además la etapa de repetir las etapas a) y c) a j).
29. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** un fluido soluble en agua seleccionado preferentemente entre el siguiente grupo: tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos.
30. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** un fluido soluble en agua seleccionado entre el siguiente grupo: alquil, aril, o alquilarilbencenosulfonatos de fórmula general $R^I C_6H_4SO_3M$ en la que R^I es un sustituyente hidrocarbilo C_8-C_{20} y M es un ion H , Na , Ca , amonio, trietanolamonio, isopropilamonio; dialquilsulfosuccinatos de fórmula general $R^{IV}O_2CCH_2CH(SO_3Na)CO_2R^{IV}$ en la que R^{IV} es un sustituyente hidrocarbilo C_2-C_{20} ; alquilsulfatos de fórmula general R^VOSO_3M' en la que R^V es un sustituyente hidrocarbilo C_5-C_{20} y M' es un ion sodio, amonio, trietanolamonio; alcoholes etoxilados y sulfatados de fórmula general $R^V(-OCH_2CH_2)_yOSO_3M'$ en la que R^V es un sustituyente hidrocarbilo C_5-C_{20} , $y = 1-5$ y M' es un ion sodio, amonio, trietanolamonio; alcoholes etoxilados de fórmula general $R^{VI}(-O-CH_2CH_2)_z-OH$ en la que R^{VI} es un sustituyente hidrocarbilo C_5-C_{30} , $z = 1-30$; mono y diésteres glicéricos de ácidos grasos en los que el ácido contiene un sustituyente hidrocarbilo $C_{10}-C_{40}$; mono y dietanolamidas de ácidos grasos de fórmula general $R^{VII}CONHC_2H_4OOCR^{VII}$ y $R^{VII}CON(C_2H_4OH)_2OOCR^{VII}$ en las que R^{VII} es un sustituyente hidrocarbilo $C_{10}-C_{40}$; tensioactivos de poli(oxietileno-co-oxipropileno), también conocido como polímero en bloque, que tienen un peso molecular de 50-10000; mono, di y poliaminas alifáticas derivadas de ácidos grasos, tales como $R^{VII}NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ en la que R^{VII} es un sustituyente hidrocarbilo $C_{10}-C_{40}$; alquilaminas etoxiladas de fórmula general



en la que $m + n = 2-40$; etilendiaminas alcoxiladas de fórmula general



en la que x, y = 4-100.

31. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizado por** un fluido soluble en agua seleccionado entre el siguiente grupo: dioctilsulfocinato sódico, oleína etoxilada con 4-20 moles de óxido de etileno.
- 5 32. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para limpiar superficies internas de una planta de procesamiento química o de hidrocarburos, para retirar incrustaciones orgánicas o inorgánicas, lodos y coque.

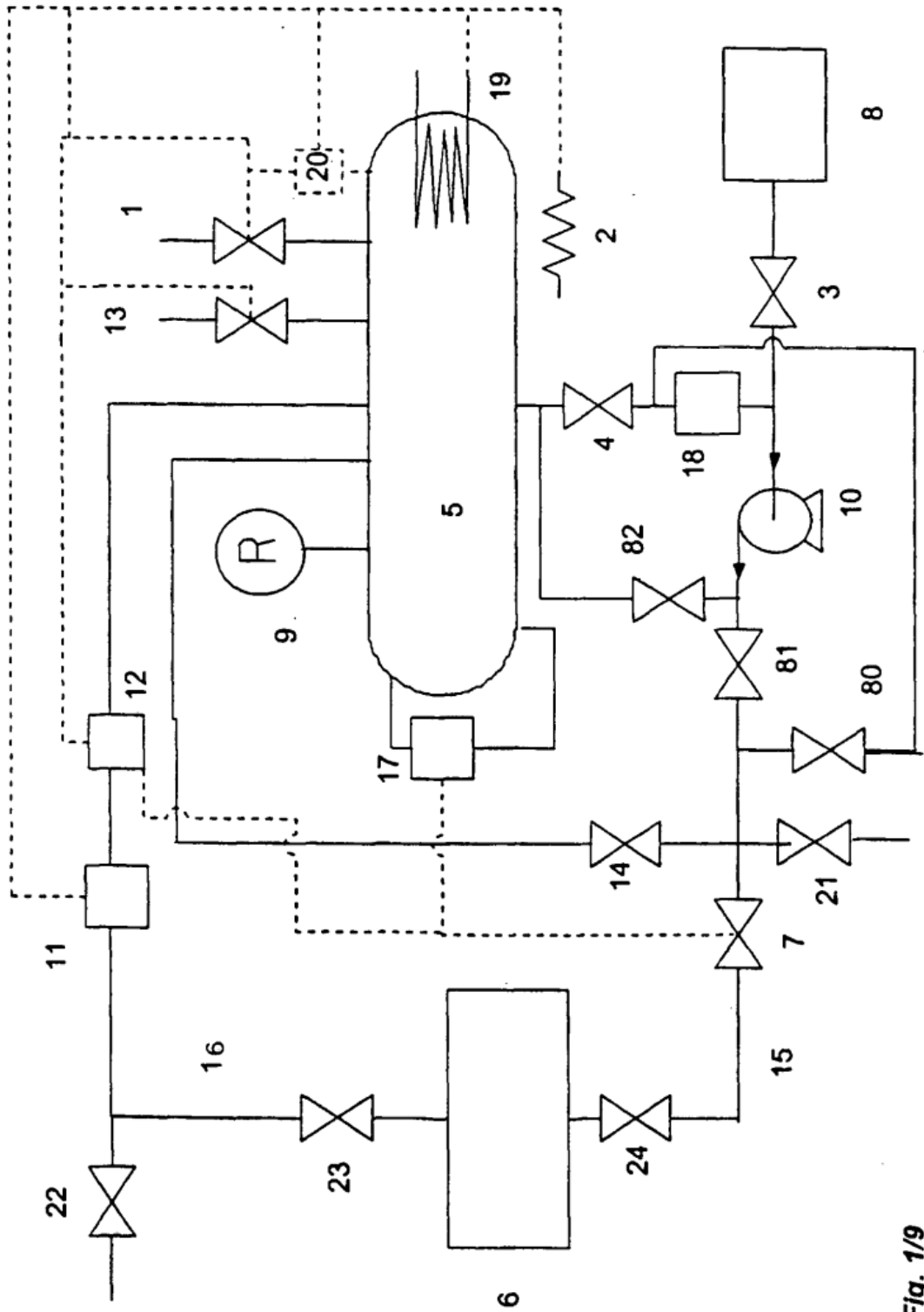


Fig. 1/9

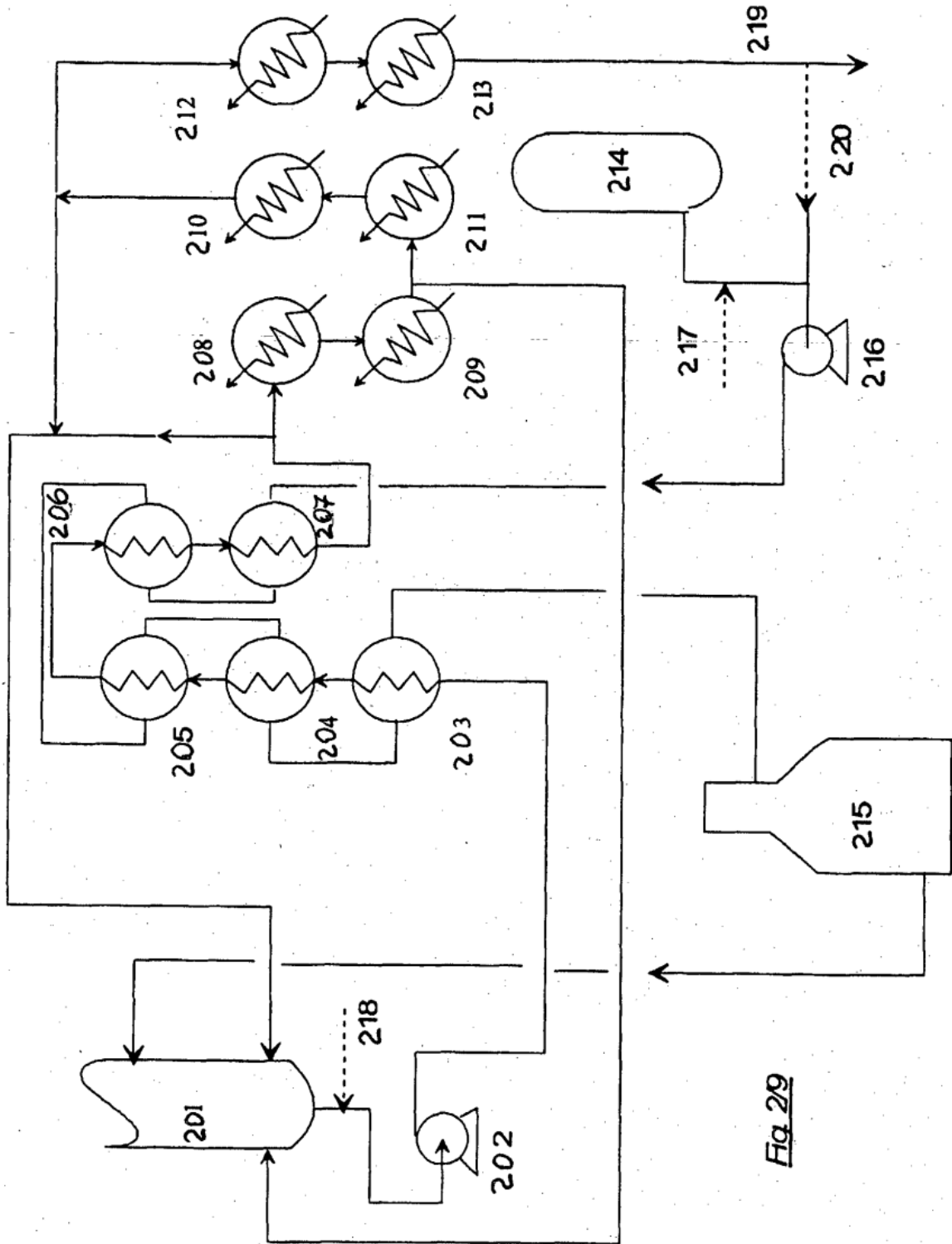


Fig. 29

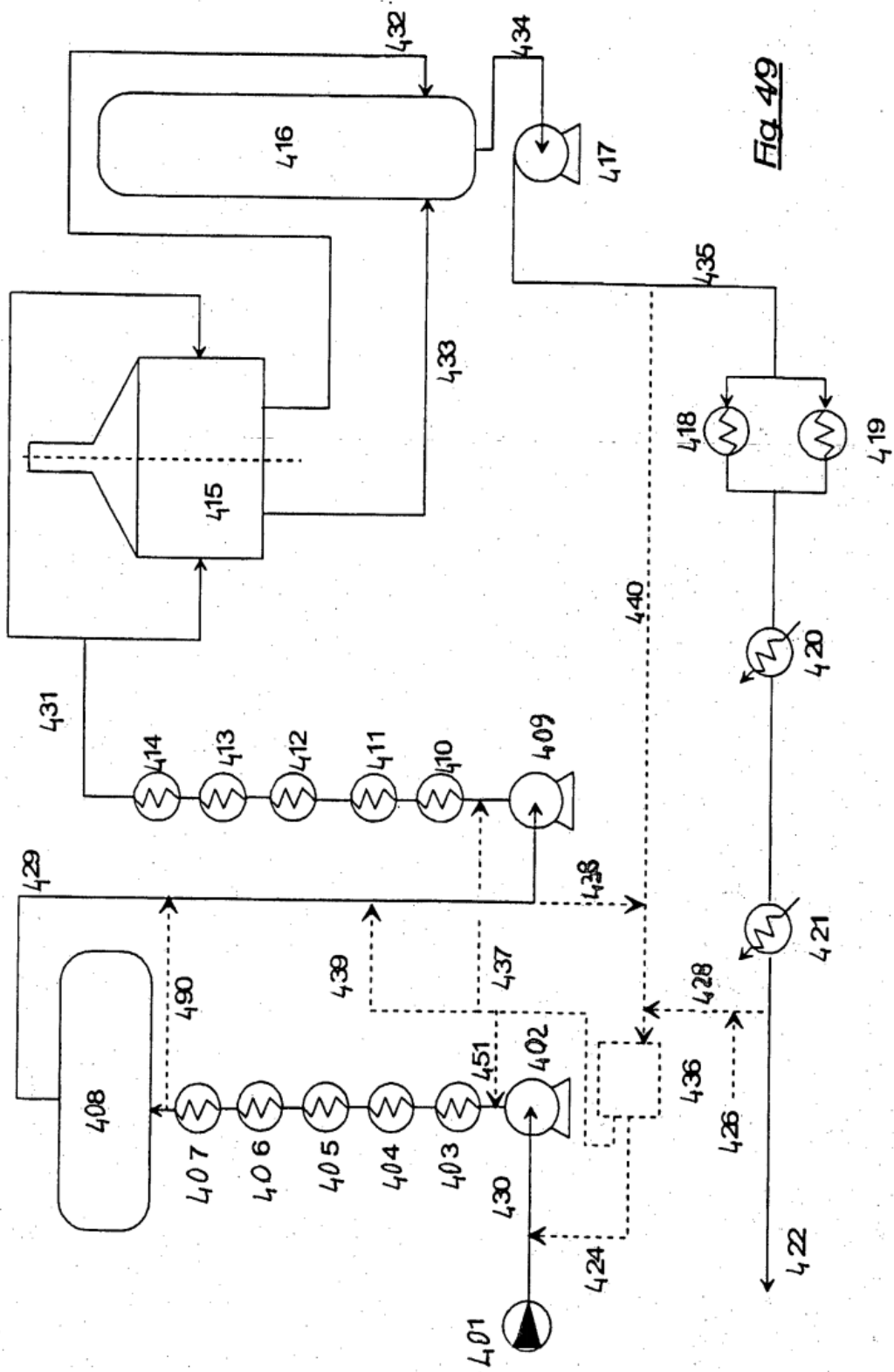


Fig. 49

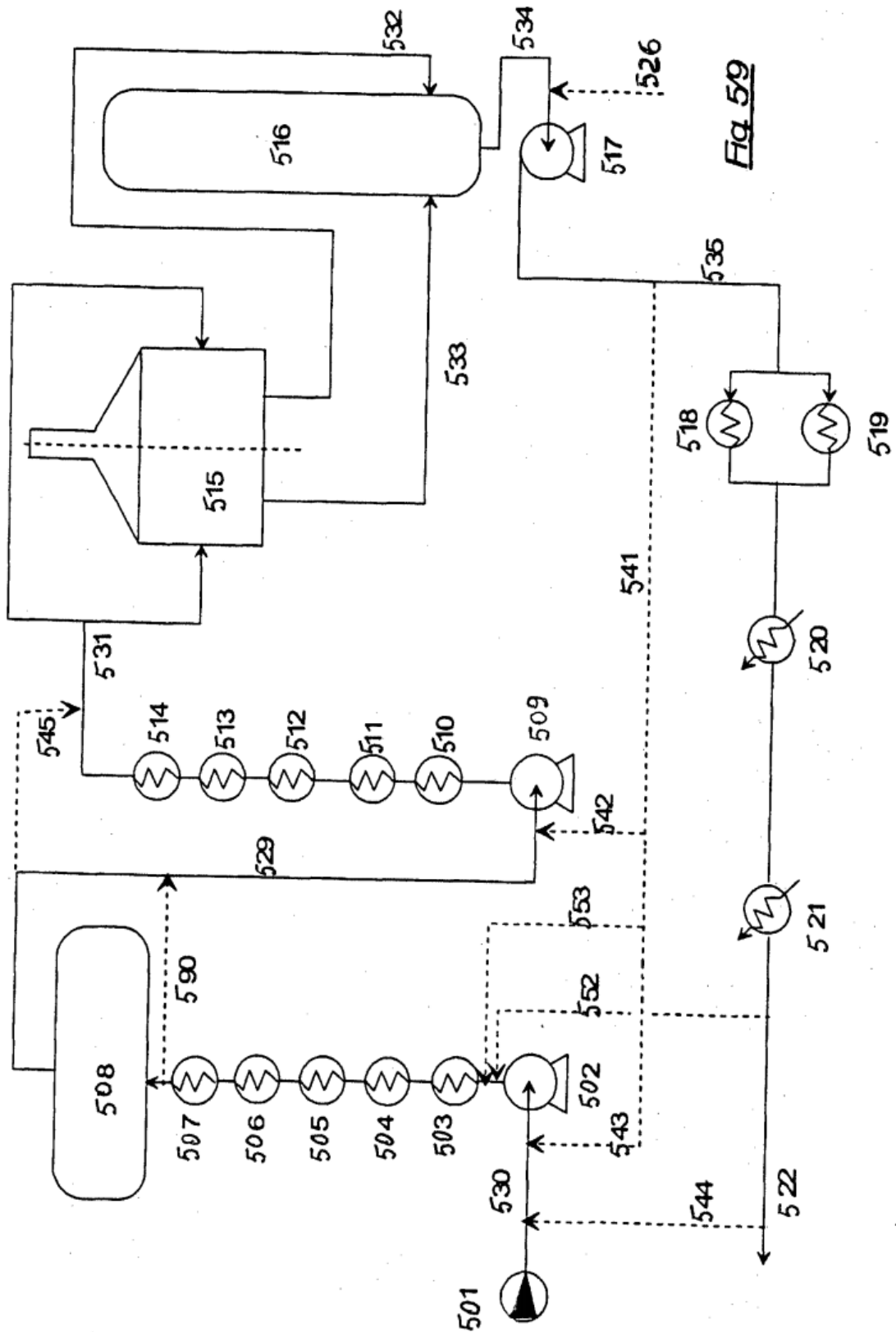


Fig. 59

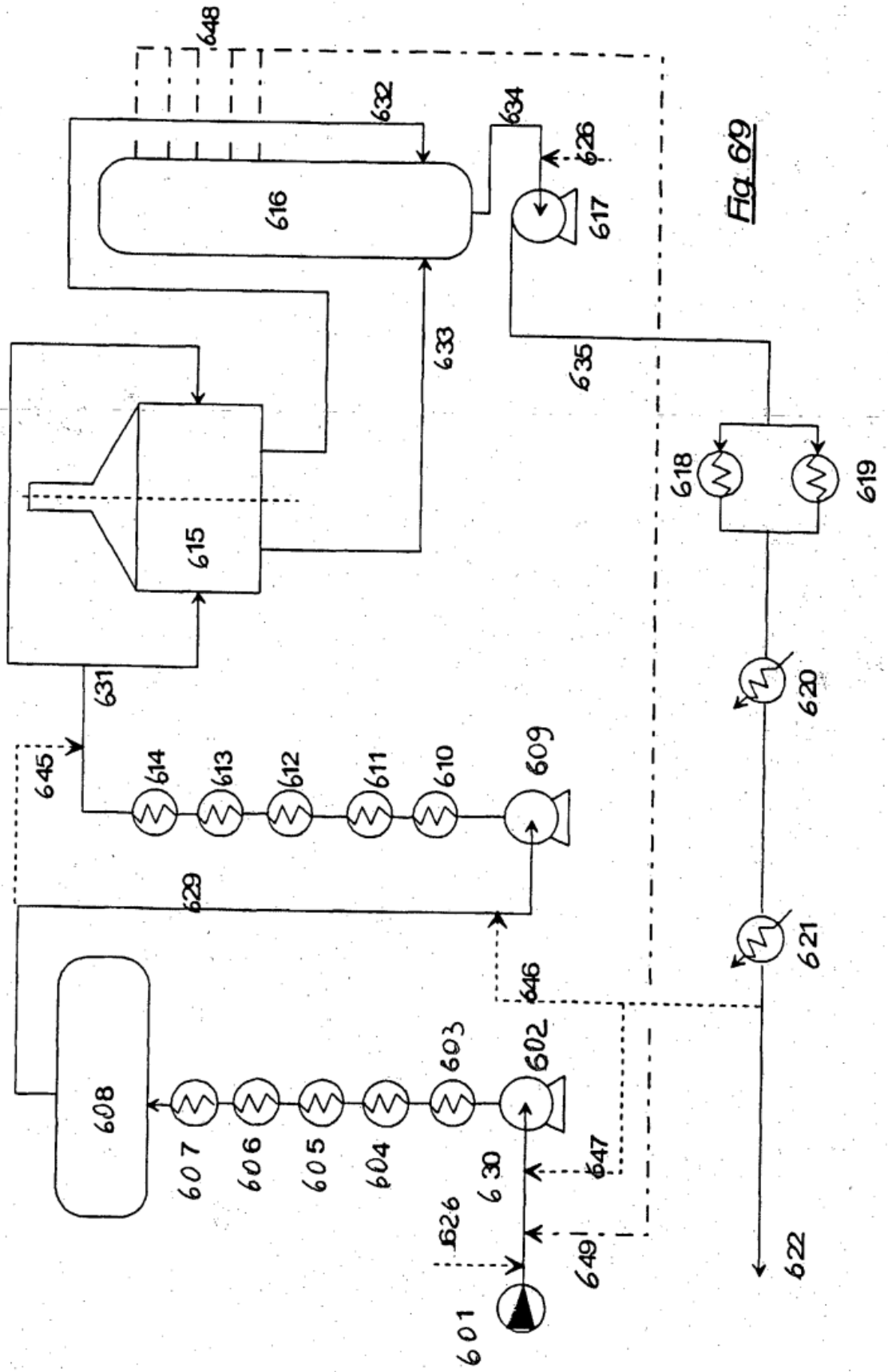
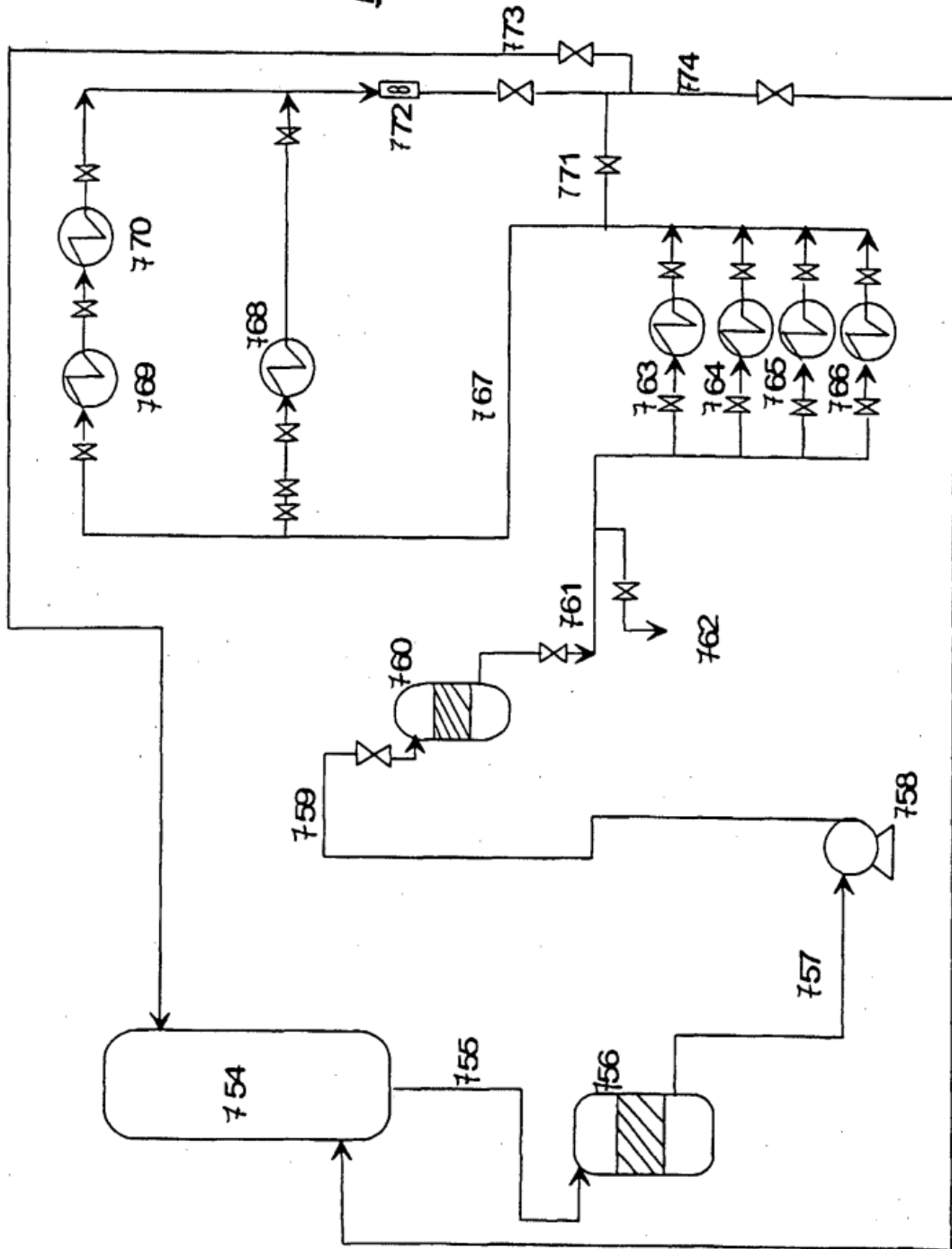


Fig. 69

Fig. 7/9



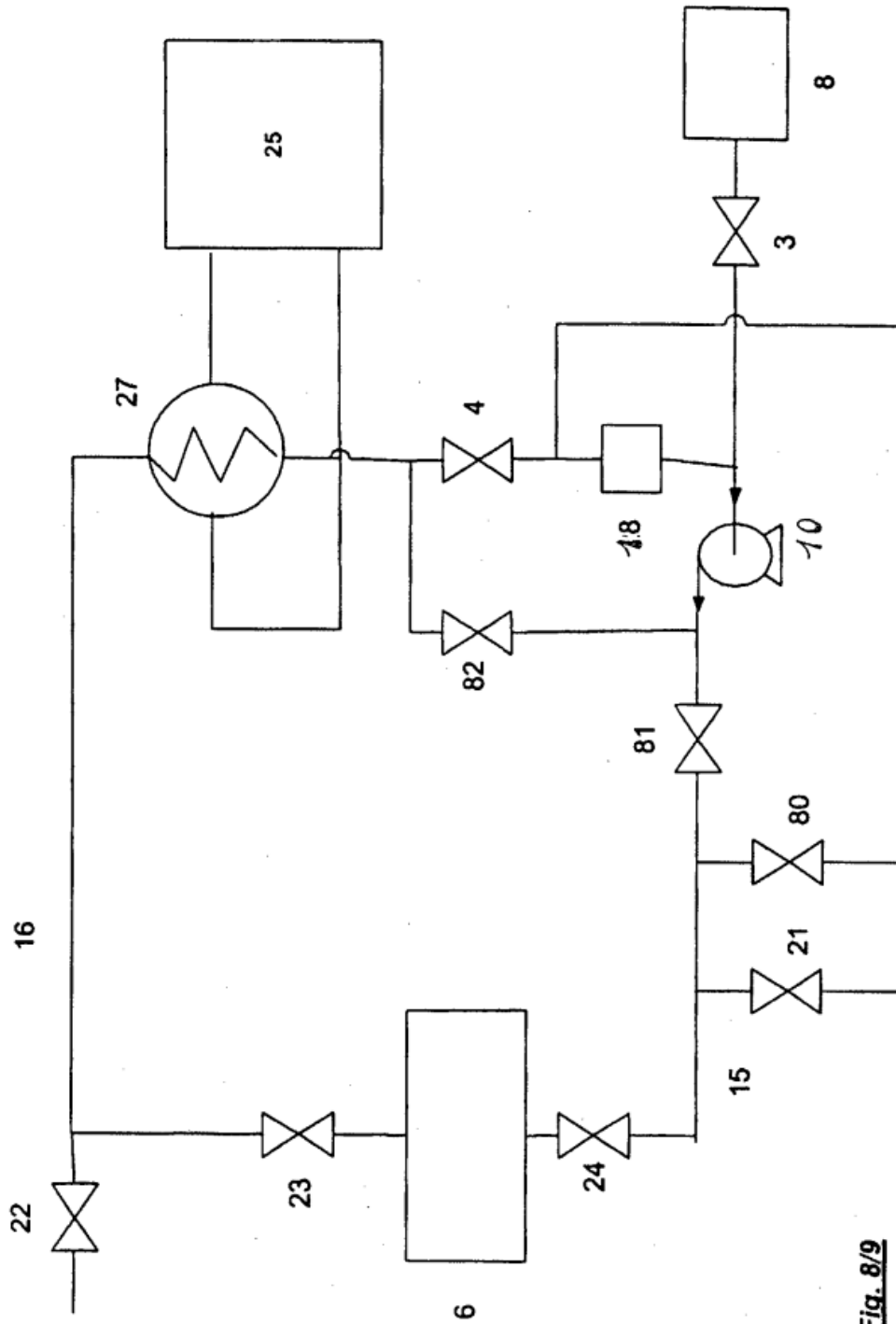


Fig. 8/9

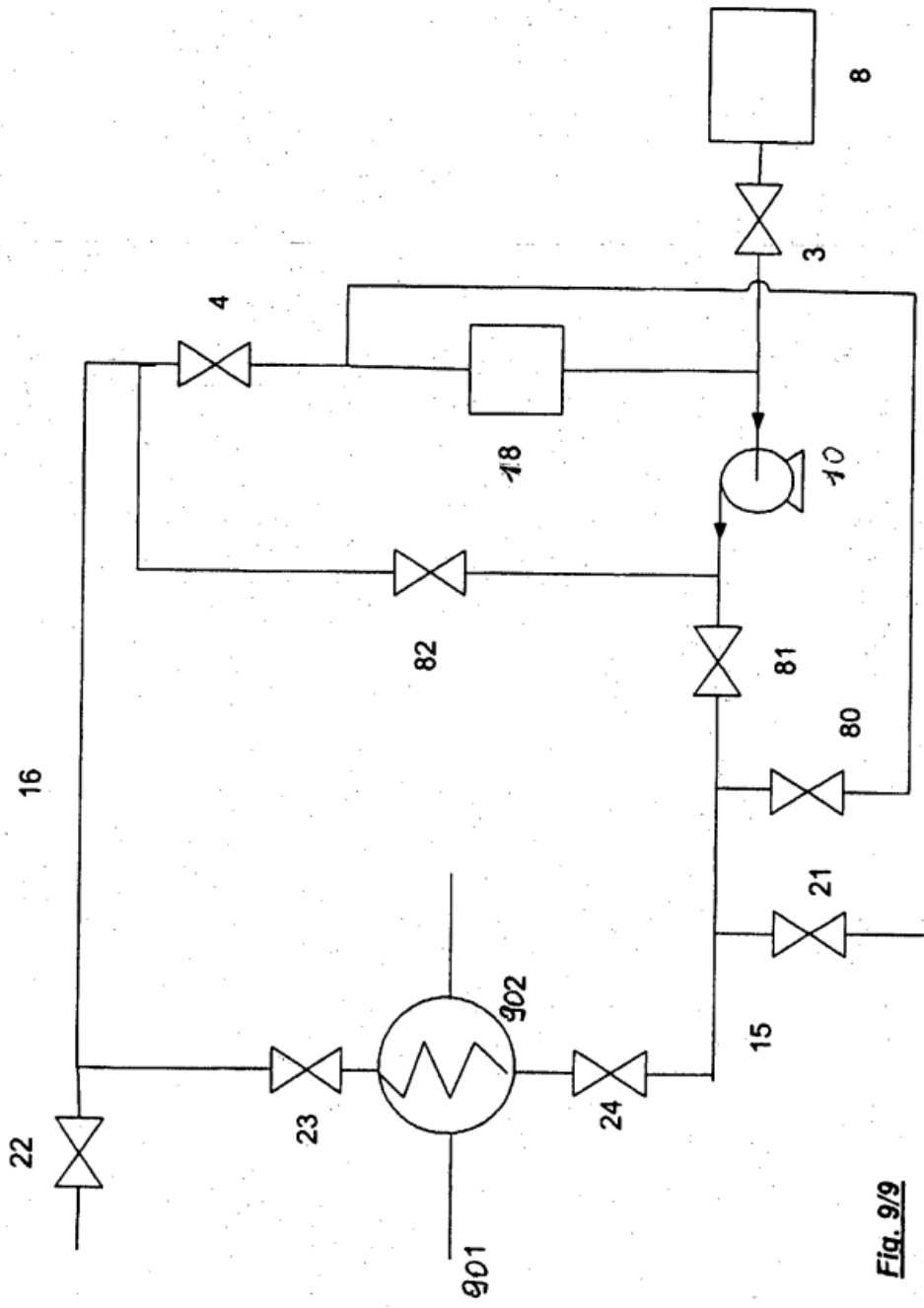


Fig. 9/9