

SISTEMA DE SOLVENTE PARA LA LIMPIEZA IN SITU DEL CATALIZADOR DEL
REACTOR DE LECHO FIJO

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

Esta invención se refiere al campo de la limpieza de instalaciones industriales y más específicamente a la desagregación y posterior eliminación de depósitos de coque en el catalizador y para reducir los vapores por debajo del límite inferior de explosividad (LEL) para
10 permitir la entrada segura de recipientes en el equipo industrial.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Durante el proceso de refinación de petróleo crudo y gas natural, se pueden usar reactores
15 para producir varios productos a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburo. Los reactores pueden comprender un catalizador el cual puede promover la conversión de un reactivo a un producto. Los catalizadores pueden permitir que las reacciones ocurran con menor gravedad (por ejemplo, baja temperatura y presión) y con mayor selectividad a
20 productos deseados al proporcionar un mecanismo de reacción alternativa con una energía de activación más baja que un mecanismo no catalizado. Los catalizadores son un componente principal del procesamiento de hidrocarburos y el rendimiento del catalizador puede determinar la calidad de los productos y rentabilidad de una operación de procesamiento de
25 hidrocarburos. Como tal, el rendimiento del catalizador frecuentemente es una métrica estrechamente controlada en el funcionamiento de un reactor. Algunas operaciones comunes de procesamiento de hidrocarburos que utilizan catalizadores pueden incluir agrietamiento, tal como agrietamiento catalítico fluidizado y agrietamiento térmico, hidroprocesamiento, como el
30 hidrotratamiento y el hidroagrietamiento, reformación catalítica, deshidrogenación y otras operaciones bien conocidas en la técnica.

Los depósitos de carbono, frecuentemente denominados coque, pueden contaminar
35 reactores y catalizadores que procesan corrientes de hidrocarburos. Las reacciones formadoras de coque en general son indeseables ya que el coque que se forma puede acumularse en la superficie del catalizador y reducir la actividad catalítica. Si bien el diseño del

proceso y la operación del proceso pueden reducir la cantidad de coque formado, la total eliminación de reacciones formadoras de coque no puede ser posible en todos los procesos. Una vez que el catalizador es contaminado por los depósitos de coque, el catalizador puede

5 necesitar regeneración para recuperar la actividad catalítica. Además del coque, se pueden acumular contaminantes adicionales en el recipiente de reactor y el catalizador. Los contaminantes que incluyen coque se pueden denominar de manera colectiva “depósitos”. Los contaminantes adicionales en general son procesos específicos y pueden incluir hidrocarburos

10 tal como hidrocarburos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos tal como benceno, así como gomas, resinas, depósitos de petróleo pesado, oligómeros y porfirinas que contienen níquel y vanadio, por ejemplo. En algunos sistemas que procesan hidrocarburos agrios, el sulfuro de hidrógeno también puede ser un contaminante.

15 Debido a la reducción de la actividad catalítica inducida por el coque y otros depósitos, los catalizadores se pueden regenerar periódicamente para recuperar la actividad catalítica como parte de la operación de reactores. Además de la regeneración por medio de corriente,

20 la mayoría de las unidades se pueden desactivar periódicamente durante un cambio de planta para eliminar el ensuciamiento y regenerar el catalizador. Durante el mantenimiento de rutina del equipo tal como durante un evento de cambio, puede ser necesario retirar el catalizador del equipo o entrarse en el equipo. Puede haber muchos desafíos al retirar un catalizador

25 contaminado tal como que el catalizador se vuelva inmóvil debido a la deposición y aglomeración de coque en el catalizador en partes más grandes que puedan perjudicar los esfuerzos de remoción. El coque y otros depósitos descritos anteriormente se pueden aglomerar en el interior de los reactores, lo que puede provocar que las partes interiores se

30 vuelvan difíciles de retirar.

Adicionalmente, los depósitos residuales tal como coque, H_2S , y otros hidrocarburos descritos anteriormente presentes en el equipo pueden representar un riesgo de incendio cuando el equipo se abre para retirar el catalizador o para la entrada. El límite inferior de

35 explosividad (LEL) puede ser la concentración más baja de un en el aire capaz de producir un incendio cuando se expone a una fuente de ignición. El control de las concentraciones de

vapor dentro de los reactores por debajo del LEL para permitir el retiro seguro del catalizador y la entrada de los recipientes puede ser una preocupación para los operadores, ya que los reglamentos y los requisitos de seguridad dictan que el LEL debe ser controlado antes de que se pueda abrir un recipiente.

Se han desarrollado diversas técnicas que permiten la eliminación de depósitos del catalizador que también reducen las concentraciones de vapor por debajo del LEL. Las técnicas particulares usadas para eliminar depósitos y reducir la concentración de vapor de hidrocarburos por debajo del LEL pueden depender del catalizador en particular y el equipo en el que está presente el catalizador. Por ejemplo, los catalizadores utilizados en aplicaciones de hidroprocesamiento pueden ser particularmente sensibles y fácilmente se pueden convertir en estados inactivos cuando se exponen a ciertos tratamientos de regeneración. Adicionalmente, el tratamiento de decoquización y remoción de vapor puede introducir inadvertidamente veneno catalizador el cual puede reducir la actividad del catalizador después del tratamiento. En algunos equipos, se puede realizar un simple vaporizado de las unidades para eliminar el coque y el vapor de hidrocarburo. El vaporizado generalmente puede ser un proceso lento que típicamente puede incluir una unidad a desactivarse durante un periodo extendido de tiempo. De manera adicional, el exceso de temperatura asociado con la corriente para la descontaminación puede compactar y condensar el coque de coque “suave” a coque “duro” dando como resultado depósitos más fuertes de los que estaban presentes originalmente. Los depósitos de hidrocarburos fuertes se pueden eliminar mediante acción mecánica que puede dar como resultado tiempos de parada más largos o daños en equipos y catalizadores.

Otras técnicas pueden incluir un barrido de hidrógeno seguido por una purga de nitrógeno. El método de barrido de hidrógeno puede eliminar una porción de vapores de hidrocarburos y H_2S pero puede que no disminuyan los vapores de hidrocarburos y H_2S a niveles aceptables para la entrada del recipiente. Otro método puede comprender un decapado de hidrógeno caliente seguido por nitrógeno. El hidrógeno caliente se puede introducir en el equipo a una temperatura elevada, por ejemplo, $341^{\circ}C$ ($700^{\circ}F$) o superior. El

alto flujo de calor y gas del hidrógeno puede romper los depósitos de hidrocarburo y permitir que los hidrocarburos luyan fuera del equipo. Después, una purga de nitrógeno se puede usar para empujar fuera cualquier hidrógeno e hidrocarburos residuales y reducir los vapores de hidrocarburos por debajo del LEL y la temperatura a un nivel de entrada aceptable. De nuevo, el barrido de hidrógeno caliente no siempre puede ser eficaz en reducir el LEL y H₂S por debajo de los niveles aceptables. Adicionalmente, el barrido de hidrógeno y el decapado de hidrógeno caliente es un proceso relativamente lento y puede involucrar varios días hasta su finalización, incrementando así el costo asociado con el tratamiento.

En consecuencia, existe una necesidad en la técnica de nuevos métodos de eliminación de depósitos que también reduzcan los vapores de hidrocarburos por debajo del LEL y permitan el des-inventario de catalizadores y la entrada segura en el equipo en un periodo más corto de tiempo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se abordan estas y otras necesidades en la técnica en una modalidad, por el que una corriente de hidrógeno caliente compuesta por hidrógeno, un éster metílico de ácidos grasos y un solvente oxigenado circulan a través del equipo. La corriente de hidrógeno caliente puede disolver y desagregar al menos una porción de depósitos acumulados en el equipo.

En modalidades, un método para la descontaminación del equipo incluye introducir una corriente limpia que comprende hidrógeno y un solvente que comprende un éster metílico de ácidos grasos y un solvente oxigenado en el equipo. El método también incluye introducir una corriente que comprende nitrógeno en el equipo, en donde el equipo comprende depósitos.

En otras modalidades, un método incluye introducir una corriente que comprende hidrógeno en un reactor. El reactor incluye un catalizador, depósitos en el catalizador y otros contaminantes. El método también incluye introducir en la corriente de hidrógeno una corriente de solvente compuesta por un éster metílico de ácidos grasos y un solvente oxigenado y vaporizando la corriente de solvente en la corriente que comprende hidrógeno para producir una corriente de limpieza. El método además incluye poner en contacto los depósitos con la

corriente de limpieza y eliminar al menos una porción de los depósitos y otros contaminantes con la corriente de limpieza. Además, el método incluye introducir una corriente de nitrógeno en el reactor.

5 Lo anterior ha descrito ampliamente las características y ventajas técnicas de la presente invención a fin de que se entienda la descripción detallada de la invención más adelante. Las características y ventajas adicionales de la invención se describirán en lo sucesivo, las cuales forman el contenido de las reivindicaciones de la invención. Se debe
10 apreciar por aquellos expertos en la técnica que la concepción y las modalidades específicas descritas se pueden usar fácilmente utilizado como base para modificar o diseñar otras modalidades para llevar a cabo los mismos propósitos de la presente invención. También
15 deben darse cuenta los expertos en la técnica de que las modalidades equivalentes no se apartan del espíritu y alcance de la invención tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20 Para una descripción detallada de las modalidades preferentes de la invención, se hará referencia a los dibujos adjuntos.

 La FIGURA 1 ilustra una modalidad de un sistema donde una composición de solvente se puede usar para eliminar contaminantes del equipo.

25 La FIGURA 2 ilustra una modalidad del sistema de la FIGURA 1 en el que el equipo de enfriamiento es el intercambiador de calor.

 La FIGURA 3 es una modalidad de un diagrama de flujo que detalla un proceso para eliminar contaminantes del equipo.

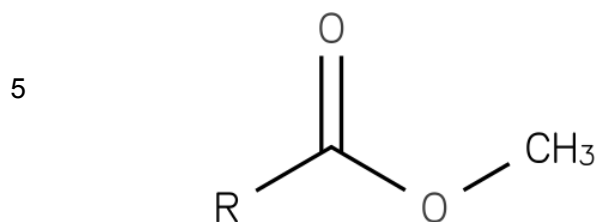
30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

 Tal como se describió anteriormente, en algunos equipos, se pueden usar técnicas de limpieza que incluyen un barrido de hidrógeno caliente y purga de nitrógeno para limpiar y
35 regenerar los catalizadores. En una modalidad de la presente solicitud, se puede inyectar una composición de solvente en la corriente de hidrógeno caliente de modo que la composición de solvente se vaporice y se lleve a un reactor junto con el hidrógeno caliente. En algunas

modalidades, la composición de solvente se vaporiza y/o dispersa. La adición de la composición de solvente puede incrementar la eficiencia del tratamiento de eliminar los depósitos tal como hidrocarburos y H_2S , y disminuir la concentración de vapores de hidrocarburos en el espacio del cabezal. En modalidades, la composición de solvente se puede usar para eliminar un material contaminante de cualquier equipo o recipiente industrial que incluye, pero no se limita a, reactores, recipientes, tanques, torres de vacío, intercambiadores de calor, tuberías, columnas de destilación y similares. Algunas aplicaciones específicas pueden incluir, pero no se limitan a, procesamiento de olefinas, agrietamiento catalítico fluido, hidrotratamiento, procesamiento de amoníaco y otros procesos que utilizan un catalizador. Además, sin limitación, la composición de solvente puede eliminar una cantidad suficiente de material contaminante del equipo o recipiente industrial para permitir la entrada de personas de forma segura. En modalidades, los materiales contaminantes a eliminarse pueden incluir cualquier material contaminante producido, almacenado, transportado, o similar durante el proceso de refinación de petróleo crudo, procesamiento de gas natural, transporte de hidrocarburos, procesamiento de hidrocarburos, limpieza de hidrocarburos y similares. En modalidades, los ejemplos de materiales o depósitos contaminantes pueden incluir aceite residual, sulfuro de hidrógeno, gas combustible, coque, oligómeros, similares, o cualquier combinación de los mismos. En modalidades, los materiales contaminantes se ponen en contacto con la composición de solvente y el hidrógeno caliente, de modo que los depósitos se desagregados y/o disueltos y se pueden eliminar posteriormente del equipo industrial al fluir los depósitos fuera del equipo con el gas de hidrógeno y/o nitrógeno.

En una modalidad, la composición de solvente puede comprender un éster metílico de ácidos grasos y un solvente oxigenado. El éster metílico de ácidos grasos puede ser el producto de la transesterificación del aceite de soya con metanol, por ejemplo. El éster metílico de ácidos grasos también puede ser un biodiésel o una mezcla equivalente de biodiésel. En algunas modalidades, el éster metílico de ácidos grasos puede comprender la estructura (1) donde R es un grupo alquilo $C_{14}-C_{18}$.



(1)

En modalidades, el solvente oxigenado puede comprender éteres de glicol como el dipropilenglicol, alcoholes como el alcohol bencílico, ésteres como el lactato de etilo, alcoholes etoxilados, acetatos de éter de glicol o combinaciones de los mismos. En modalidades, el éster metílico de ácidos grasos y el solvente oxigenado pueden estar presentes en cualquier relación en la composición de solvente. Sin limitación, la cantidad de éster metílico de ácidos grasos y solvente oxigenado puede depender en muchos factores que incluyen la identidad del éster metílico de ácidos grasos y el solvente oxigenado. En modalidades, el éster metílico de ácidos grasos puede estar presente en una cantidad que varía entre aproximadamente 70% a aproximadamente 100% en volumen de la composición de solvente con el resto del volumen siendo el solvente oxigenado o combinación de los solventes oxigenados antes mencionados. Alternativamente, el éster metílico de ácidos grasos pueden estar presentes en un punto en un intervalo de alrededor de 70% a aproximadamente 75% en volumen, aproximadamente 75% a aproximadamente 80% en volumen, aproximadamente 85% a aproximadamente 90% en volumen, aproximadamente 90% a aproximadamente 95% en volumen, aproximadamente 95% a aproximadamente 99,5%, o aproximadamente 99,5% a aproximadamente 100% en volumen de la composición de solvente o cualquier valor entre los intervalos explícitamente establecidos. Una persona experta ordinaria en la técnica con el beneficio de esta descripción será capaz de seleccionar una identidad y cantidad apropiada de éster metílico de ácidos grasos y solvente oxigenado para una aplicación particular.

La composición de solvente puede tener un punto de ebullición en un intervalo de aproximadamente 125°C a aproximadamente 300°C dependiendo en la identidad y relación volumétrico de las especies químicas en la composición de solvente. Puede haber ventajas a composiciones de solventes con punto de ebullición relativamente alto, a saber, que los productos químicos de la fase de vapor tienen un mayor rendimiento a temperaturas relativamente más altas. Un proceso de barrido de hidrógeno utilizando la composición de solvente descrita en la presente puede funcionar a temperaturas relativamente altas de aproximadamente 260°C a aproximadamente 400°C.

En una modalidad de la presente solicitud, los depósitos se pueden eliminar del equipo al introducir una corriente de hidrógeno caliente que comprende la composición de solvente en el equipo. La composición de solvente puede estar presente en cualquier cantidad en la corriente de hidrógeno caliente, dependiendo en varios factores tal como el tamaño del recipiente, volumen del catalizador en el recipiente, tipo y cantidad de contaminación entre otros factores. El método de eliminación de depósitos puede consistir en inyectar hidrógeno caliente en el equipo para calentarlo y mantenerlo a una temperatura elevada, que junto con la composición de solvente e hidrógeno, puede desagregar y disolver los depósitos presentes en el equipo. La composición de solvente se puede introducir en la corriente de hidrógeno caliente provocando que la composición de solvente se evapore y se lleve al equipo en una fase gaseosa. La composición de solvente gaseosa puede hacer en contacto con los depósitos en el equipo y provocar que los depósitos se aflojen o se vuelvan solvatados por el solvente. Los depósitos pueden volverse móviles a partir del contacto con la composición de solvente y pueden fluir fuera del equipo. El flujo que sale del equipo puede pasar a un recipiente de recogida, de modo que los depósitos puedan recogerse para su eliminación. La corriente de gas de hidrógeno puede ser recolectada, reciclada y calentada nuevamente de manera que se pueda agregar la composición de solvente adicional. El hidrógeno reciclado puede pasar al equipo para eliminar más depósitos. El hidrógeno caliente se puede introducir en el equipo a una temperatura de entre aproximadamente 200°C a aproximadamente 430°C, o cualquier temperatura entre esas, dependiendo en la aplicación particular. La corriente de

hidrógeno se puede calentar mediante cualquier método que incluye, por ejemplo, un calentador eléctrico o de fuego. Una persona experta ordinaria en la técnica, con el beneficio de esta descripción, será capaz de seleccionar una temperatura adecuada para una aplicación particular.

Ahora se hará referencia a la FIGURA 1 que ilustra una modalidad de un sistema 100 donde se puede usar la composición de solvente. El sistema 100 puede comprender un equipo contaminado 102, calentador 104, intercambiador de calor 106, equipo de separación 108 y bomba de aditivo 112. El equipo contaminado 102 puede comprender equipo o recipientes industriales que incluye, pero no se limita a, reactores, recipientes, tanques, torres de vacío, intercambiadores de calor, tuberías, columnas de destilación y similares. El equipo contaminado 102 puede comprender cualquier tipo de contaminación anteriormente descrito que incluye coque, H_2S , hidrocarburos insaturados, hidrocarburos aromáticos tal como benceno, como también gomas, resinas, depósitos de petróleo pesado y oligómeros, por ejemplo. El hidrógeno se puede introducir a través de la corriente 113 en la bomba de aditivo 112. Una corriente de salida de la bomba de aditivo 112 es una corriente de entrada 114, que se introduce al intercambiador de calor 106. El intercambiador de calor 106 puede calentar la corriente de entrada 114 a una temperatura deseada cuando la corriente de entrada 114 sale como corriente 117. La corriente 117 de la salida del calentador de calor 106 se puede hacer pasar al calentador 104 mientras que el calentador 104 puede aumentar la temperatura de la corriente 117 a entre aproximadamente $200^{\circ}C$ a aproximadamente $430^{\circ}C$, alternativamente entre aproximadamente $260^{\circ}C$ y aproximadamente $430^{\circ}C$.

Como se describió anteriormente, una composición de solvente se puede inyectar en una corriente de hidrógeno en uno o más puntos antes de que la corriente de hidrógeno alcance el equipo contaminado 102. Por ejemplo, la composición de solvente se puede introducir a cualquiera de los puntos de inyección 121. La composición de solvente se puede introducir por cualquier medio adecuado tal como bombas de aditivos 112 tal como se ilustra. Tal como se ilustra en la FIGURA 1, los puntos de inyección 121 pueden ser antes del intercambiador de calor 106, después del intercambiador de calor 106 o después del

calentador 104. En algunas modalidades, la composición de solvente se puede introducir en más de un punto de inyección 121. La corriente calentada 118 que comprende hidrógeno y la composición de solvente se puede introducir en el equipo contaminado 102 mientras que el hidrógeno y el solvente pueden actuar para aflojar y/o disolver depósitos dentro del equipo contaminado 102. La corriente de salida del equipo 116 que comprende hidrógeno, la composición de solvente, depósitos disueltos, depósitos desagregados, LEL, benceno, y H_2S puede salir del equipo contaminado 102 e introducirse al equipo de enfriamiento 124. El equipo de enfriamiento 124 puede comprender cualquier equipo configurado para enfriar la corriente de salida del equipo 116 de modo que se pueda facilitar la separación de componentes en la corriente de salida del equipo 116. En algunas modalidades, el equipo de enfriamiento 124 puede incluir intercambiadores de calor refrigerados, intercambiadores de calor enfriados por aire o intercambiadores de calor integrados. La corriente enfriada 119 puede salir del equipo contaminado 124 e introducirse en el equipo de separación 108. La corriente enfriada 119 se encuentra a una temperatura de entre aproximadamente $30^{\circ}C$ y aproximadamente $430^{\circ}C$, de manera alternativa entre aproximadamente $80^{\circ}C$ y aproximadamente $280^{\circ}C$.

El equipo de separación 108 puede comprender el equipo configurado para separar los componentes de la corriente enfriada 119 y separar el hidrógeno del solvente y depósitos presente en la corriente enfriada 119. El equipo de separación 108 puede comprender cualquier equipo tal como, si limitación, tanques, recipientes, coalescentes, tambores de choque, sistemas de desecho, separadores en caliente, separadores en frío, desaceitadores y procesos tales como columnas de aminas y torres cáusticas, que pueden tratar componentes agrios o H_2S presente en la corriente enfriada 119. En una modalidad, el equipo de separación 108 separa el hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, y LEL de los solventes y depósitos. En algunas modalidades, la corriente de hidrógeno 150 que incluye hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, LEL o una combinación de los mismos se dirige a la llamarada 155. En modalidades, la corriente de solvente 160 que incluye los solventes y depósitos se introduce al recipiente de recolección 165.

En algunas modalidades, como se muestra en la FIGURA 1, después de que la concentración de depósitos en la corriente de salida del equipo 116 haya alcanzado el nivel deseado, la corriente de nitrógeno 150 se puede introducir al sistema 100 a través de la corriente calentada 118 o introducirse directamente en el equipo 102 (no se ilustra). La corriente de nitrógeno 150 se puede introducir por cualquier medio adecuado. En una modalidad, la corriente de nitrógeno 150 no se introduce por una bomba. Sin limitación, la corriente de nitrógeno 150 puede empujar H_2 , H_2S , solvente, LEL, benceno, y similares fuera del equipo 102. En algunas modalidades, la corriente de nitrógeno 150 no es calentado. Por ejemplo, sin limitación, la corriente de nitrógeno 150 no se calienta en algunas modalidades debido a que el amoníaco se puede producir a una temperatura superior a $260^{\circ}C$ ($500^{\circ}F$). La corriente de nitrógeno 150 puede fluir en el equipo 102 y desplazar el hidrógeno y la composición de solvente, y puede reducir aún más la concentración de hidrocarburos en el espacio de vapor del equipo 102 mediante el desplazamiento. La corriente de nitrógeno 150 se puede introducir al sistema 100 hasta que la concentración de hidrocarburos que abandonan el equipo 102 en la corriente de salida del equipo 116 se encuentre a un nivel deseado, en general por debajo del LEL de los hidrocarburos o a una medición de ppm particular para los hidrocarburos. En modalidades, un objetivo deseado para H_2S está por debajo de aproximadamente 10 ppm. En una modalidad, un objetivo deseado es aproximadamente 10% o menos de LEL.

En una modalidad del sistema 100 como se muestra en la FIGURA 2, corriente de salida del equipo 116 se introduce al intercambiador de calor 106. En tal modalidad, la corriente de entrada 114 se introduce al intercambiador de calor 106 como un flujo transversal con la corriente de salida del equipo 116 con el intercambiador de calor 106 configurado para permitir que el calor de la corriente de salida del equipo 116 pase a la corriente de entrada 114 para calentar la corriente de entrada 114 y enfriar la corriente de salida del equipo 116. En tal modalidad, la corriente de entrada 114 se calienta a una temperatura deseada para cuando la corriente de entrada 114 sales del intercambiador de calor 106 como corriente 117. La corriente de salida del equipo 116 sale del intercambiador de calor 106 como corriente

enfriada 119 y después se introduce al equipo de separación 108. La corriente enfriada 119 se encuentra a una temperatura de entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 430°C, de manera alternativa entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 280°C.

5 La FIGURA 3 es un diagrama de flujo que ilustra una modalidad de un método 200 para eliminar depósitos del equipo utilizando la composición de solvente anteriormente descrita. En modalidades, el método 200 comienza en burbuja 202. En la caja 204, el hidrógeno caliente comienza a circular a través del equipo que comprende los depósitos
10 (equipo contaminado 102 de las FIGURAS 1 y 2) y otro equipo auxiliar conectado al equipo que comprende los depósitos. El hidrógeno caliente puede estar a cualquier temperatura adecuada, incluyendo aproximadamente 200°C a aproximadamente 430°C, o a cualquier temperatura entre las anteriores. La inyección de hidrógeno caliente puede iniciar fuera a una
15 temperatura relativamente alta de aproximadamente 260°C a aproximadamente 430°C y la temperatura puede ser escalonada o disminuida gradualmente durante un período de tiempo a una temperatura inferior a 230°C. Sin limitación, una temperatura escalonada o disminuida gradualmente puede facilitar la no producción de amoníaco al cambiar a
20 nitrógeno.

En la caja 206, la composición de solvente se inyecta en la corriente de hidrógeno caliente para vaporizar la composición de solvente. La composición de solvente puede ser
25 cualquier composición de solvente anteriormente descrita. La corriente de hidrógeno caliente que incluye la composición de solvente puede entrar al equipo (equipo contaminado 102 de la FIGURA 1 y FIGURA 2) y un equipo auxiliar mientras que el hidrógeno y la composición de solvente pueden hacer contacto con los depósitos y disolver y/o desagregar los depósitos. El
30 equipo utilizado para introducir la composición de solvente en la corriente de hidrógeno caliente puede comprender bombas, boquillas, y sistemas de control asociados para medir con precisión la composición de solvente en la corriente de hidrógeno caliente. La relación de hidrógeno a la composición de solvente puede depender en la identidad química de las
35 especies presentes en la composición de solvente y la corriente de hidrógeno caliente se introduce en el equipo como anteriormente se describió.

En la caja 208, la ubicación del equipo donde la corriente de hidrógeno caliente fluye fuera se puede monitorizar para H_2S y/o benceno con un dispositivo de monitorización para rastrear el progreso de la eliminación de depósitos. El dispositivo de monitorización puede ser cualquier dispositivo de monitorización adecuado tal como un medidor de gas y/o un amuestra de bolsa y un cromatógrafo de gas. En modalidades, la medición se puede realizar en tiempo real utilizando un equipo en línea, o alícuotas de la corriente que abandonan el equipo se pueden extraer para un análisis posterior. Los análisis pueden incluir determinar una concentración de H_2S y/o benceno en la alícuota. Aunque no se muestra en la FIGURA 3, la concentración de la composición de solvente, o la velocidad de flujo volumétrico de la composición de solvente en la corriente de hidrógeno caliente, se puede ajustar para lograr más o menos la eliminación de depósitos. La temperatura de la corriente de hidrógeno caliente también se puede ajustar en la caja 208.

En el momento de la decisión 210, la concentración de la corriente de H_2S y/o benceno en la corriente de hidrógeno se compara con la concentración deseada. En una modalidad, cuando la composición de solvente y el hidrógeno caliente se hacen circular a través del equipo sin eliminar los depósitos, puede aumentar continuamente una concentración de los depósitos hasta que los depósitos alcancen un equilibrio con la composición de solvente, o la composición de solvente elimine todos los depósitos dentro del equipo. En una modalidad, cuando la composición de solvente elimina los depósitos antes de su reintroducción en el equipo, la concentración de los depósitos dentro de la corriente de salida en general puede disminuir con el tiempo. Cualquier método que se lleve a cabo, la concentración de H_2S y/o benceno en una corriente de salida se puede monitorizar de modo que el progreso de la eliminación de depósitos se pueda observar ya que la presencia de H_2S y benceno se relaciona a los depósitos. En algunas modalidades, el hidrógeno caliente y la composición de solvente se pueden hacer circular hasta que la concentración de H_2S y/o benceno alcance un estado estable donde no se elimina ningún depósito adicional. En el caso donde la concentración de H_2S y/o benceno no ha alcanzado el nivel deseado o estado estable, el método puede proceder al paso 214. En el paso 214, el hidrógeno en la corriente de salida se

puede quemar. El método puede continuar con el paso 204 para inyectar más hidrógeno caliente en el equipo. En el momento de la decisión 210, cuando la concentración de H₂S y/o benceno alcance un nivel deseado, el método puede bloquear 216, en donde la inyección de hidrógeno se discontinúa y la corriente de gas se cambia a nitrógeno.

En el bloqueo 218, el nitrógeno se puede medir en el equipo y en el equipo auxiliar y circular para desplazar el hidrógeno caliente, la composición de solvente, y disolver y desagregar los depósitos. Como se describió anteriormente, la concentración de vapores de hidrocarburos en el espacio de cabezal en un recipiente cerrado puede exceder el LEL para los vapores de hidrocarburos, presentado así un peligro de incendio si el recipiente se expone a la atmosfera. El suministro de nitrógeno a través del equipo y el equipo auxiliar puede provocar que los hidrocarburos presentes se desplacen del espacio de cabezal. En el momento de la decisión 220, se puede monitorizar el LEL para los vapores de hidrocarburos. Si el LEL no se encuentra por debajo del límite permitido, el paso 222 puede iniciar en donde el nitrógeno presente se quema. El método puede proceder al paso 218 inyectar más nitrógeno en el equipo, y el nitrógeno se puede suministrar de manera continua hasta que LEL para los vapores de hidrocarburos caiga por debajo del valor deseado. Si el LEL se encuentra por debajo del límite permitido, el proceso puede terminar en el paso final 224.

Para facilitar un mejor entendimiento de las presentes modalidades, se proporcionan los siguientes ejemplos de ciertos aspectos de algunas modalidades. De ninguna manera se deben leer los siguientes ejemplos para limitar, o definir, el alcance total de las modalidades.

EJEMPLO 1

Se prepararon doce formulaciones y se ensayaron frente a un control de d-Limoneno y otro control de solvente comercial de propiedad privada para determinar la capacidad de la formulación de disolver asfalto. El asfalto soplado de una refinería de Texas fue elegido para las pruebas de disolución. Se determinó que el asfalto se ablandaría alrededor de 79,4°C (175°F) y se derretiría alrededor de 160°C (320°F). Las densidades de cada componente se tabulan en la Tabla 1.

Tabla 1

Especie	densidad (g/ml)
d-Limoneno	0,84
Alcohol bencílico	1,04
Dipropilenglicol	1,02
Lactato de etilo	1,03

5

10

15

Las muestras se prepararon de acuerdo con la Tabla 2. El líquido se preparó en un vial y se fue sonificado durante 5 minutos para asegurar que la mezcla fuera homogénea. A continuación, cada líquido se añadió individualmente a un vial que contenía el asfalto soplado. Se permitió que las muestras permanecieran a temperatura ambiente sin ser alteradas. El solvente comercial es una mezcla de solventes patentada formulada para disolver depósitos de hidrocarburos con deficiencia de hidrógeno, como los asfaltos.

Tabla 2

20

25

30

35

Vial	Asfalto soplado (g)	Alcohol bencílico (mL)	Dipropilenglicol (mL)	Lactato de etilo (mL)	d-Limoneno (mL)	Solvente comercial (mL)
A	1,26	3,33	3,33	3,33	-	-
B	1,15	6	2	2	-	-
C	1,17	5	5	-	-	-
D	1,11	5	-	5	-	-
E	1,23	-	5	5	-	-
F	1,16	2	2	6	-	-
G	1,14	10	-	-	-	-
H	1,12	-	-	10	-	-
Control	1,28	-	-	-	10	-
I	1,29	-	-	-	-	10

Después de cinco minutos, se observó que la muestra de d-Limoneno disolvió la mayoría de asfalto seguido por el solvente comercial y después las muestras $G > B > C = D > A > F > E = H$. Las muestras E y H no mostraron señales de decoloración, y únicamente la muestra G mostró señales de desprendimiento y decoloración. Después de una hora, la muestra C había empezado a pegarse al fondo del frasco. Después de dos horas, se observó que el solvente comercial estaba funcionando, y las muestras A-H no habían progresado. Después de tres horas, los viales fueron invertidos para determinar la progresión. Las muestras A-H no mostraron un mejoramiento notable después de dos horas. Se observó que la muestra G tenía una decoloración oscura y que la muestra de d-Limoneno era opaca. Después de veintidós horas, se observó que las muestras A-H no habían mostrado una mejoría significativa. La muestra de d-Limoneno había disuelto aproximadamente 85% del asfalto, y el solvente comercial había disuelto aproximadamente 30% del asfalto. Después de veintiséis horas, las muestras se colocaron en un baño de agua caliente para acelerar la disolución del asfalto. Después de aproximadamente una hora en el baño de agua caliente, la muestra de d-Limoneno se disolvió completamente. La muestra comercial (vial I) continuó disolviéndose, y las muestras B, D, y G mostraron signos de oscurecimiento y desprendimiento. Después de veinticuatro horas en el baño de agua caliente, se observó que las muestras de la A a la H no habían mejorado significativamente. Las muestras se retiraron del baño de agua caliente y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante seis días. Se observó que las muestras A hasta la H no mostraron mayor disolución después de seis días.

EJEMPLO 2

Se preparó una muestra de acuerdo con la Tabla 3.

Tabla 3

Vial	Asfalto soplado (g)	Dipropilenglicol (mL)	Éster metílico de soya (mL)
J	1,21	0,4	9,4

Los líquidos se sonicaron para mezclar, y el asfalto soplado se agregó al vial J. Se observó que la solución se volvió en cuestión de minutos. Después de alrededor de diez minutos, se observó que alrededor de 60% del asfalto se había disuelto. Después de cinco horas, se observó que alrededor del 20% del asfalto permanecía. La muestra J se dejó reposar durante la noche para permitir una mayor disolución. Se observó que después de unas 20,5 horas, la muestra J se disolvió en un 95%. Después de aproximadamente cuarenta y ocho horas se observó que la muestra J estaba completamente disuelta.

EJEMPLO 3

Se prepararon muestras de acuerdo con la Tabla 4.

Tabla 4

Vial	Asfalto soplado (g)	Alcohol bencílico (mL)	Lactato de etilo (mL)	Éster metílico de soya (mL)
K	1,19	2	-	8
L	1,29	-	2	8

Se sonicaron los líquidos para mezclar y se agregó el asfalto soplado a cada muestra. Se observó que después de unos cinco minutos, las muestras K y L se disolvieron en más de un 50%. Después de cuarenta y cinco minutos, K y L parecían tener alrededor de 70-75% de disolución. Después de unas veintiséis horas, se observó que la muestra L estaba completamente disuelta y la muestra K se había disuelto aproximadamente en un 95%.

EJEMPLO 4

Las muestras de zeolita se prepararon al llenar cuatro viales 3/5 llenos de zeolita con una malla de 8 x 14, 2,5 llenos de zeolita con una malla de 6 x 8, y 1/5 llenos de zeolita con una malla de ¼ x 6. La zeolita era zeolita natural (clinoptilolita). Cada frasco se vertió en un vaso de laboratorio separado y se mezcló bien. Se añadió asfalto soplado a cada vial y los viales se calentaron a 85°C. La temperatura se incrementó hasta los 215°C con agitación periódica hasta que se observó que el asfalto cubría uniformemente la mezcla de zeolita.

Mientras la mezcla de la muestra de zeolita recubierta aún estaba caliente, se tomaron alícuotas de la muestra y se agregaron a los viales. Las composiciones de los solventes se prepararon de acuerdo con la siguiente Tabla 5. Todos los viales se sonicaron durante 5 minutos después de la preparación para asegurar una mezcla homogénea.

Tabla 5

Vial	Asfalto soplado (g)	Alcohol bencílico (mL)	Dipropilenglicol (mL)	Lactato de etilo (mL)	d- Limoneno (mL)	Éster metílico de soya (mL)
1	2,69	-	-	-	10	-
2	2,54	-	0,4	-	-	9,6
3	2,55	2	-	-	-	8
4	2,53	-	-	2	-	8

Todos los viales se colocaron en un baño de agua caliente a 55°C. Después de aproximadamente treinta minutos, se observó que el vial 3 no contenía ninguna sola aglomeración grande mientras que las muestras 1, 2 y 3 contenían una sola aglomeración grande. En ese momento, todos los viales fueron reubicados en un baño de aceite mineral caliente. Después de aproximadamente treinta minutos, se observó que los viales estaban a una temperatura de alrededor de 93°C. Se observó que ninguna aglomeración de ninguno de los viales era lo suficientemente grande como para romper la línea de nivel de líquido cuando los viales se giraban lateralmente, y que cada vial contenía ahora aglomeraciones y finos más pequeños. La zeolita parecía estar aún cubierta en cada frasco. Se aumentó el punto de ajuste del baño de aceite mineral caliente.

Después de aproximadamente cuarenta y cinco minutos, se observó que los viales 1 y 3 empezaron a hervir cuando el baño de aceite mineral caliente alcanzó alrededor de 126°C. Se observó que la zeolita de los viales 1, 2 y 4 tendió a aglomerarse y deslizarse como una gran masa con algunos finos residuales, mientras que el vial 3 tenía más fisuras y finos más

grandes que los otros viales. Después de aproximadamente tres horas, el experimento se detuvo y los viales se retiraron del baño de aceite mineral caliente y se dejaron enfriar. Una vez enfriados, la zeolita de cada vial se vertió en un vidrio de reloj separado para su posterior observación. Se encontró que la zeolita de los viales 3 y 4 tenía una sensación similar con respecto a la facilidad de separación y a las propiedades cohesivas de los solventes residuales. Se encontró que la zeolita de los viales 1 y 2 tenían una facilidad similar de separación y se observó que era más fácil de separar que la zeolita de los viales 3 y 4.

Cada una de las cuatro muestras de zeolita se dejó secar durante cuatro días sobre un vidrio de reloj. Se reemplazó cada una de las muestras en sus respectivos viales y colocadas en un baño de aceite mineral caliente con un punto de ajuste de 170°C. Después de aproximadamente cinco horas, las muestras se volvieron a colocar en sus respectivos vidrios de reloj, y se observó que la cohesión de la zeolita del vial 3 era menor que la de la zeolita del vial 2, que era aproximadamente igual a la cohesión de la zeolita del vial 4 y que era menor que la cohesión de la zeolita del vial 1.

EJEMPLO 5

Las muestras de zeolita recubierta se prepararon al permitir que la zeolita se remojara en un contenedor de petróleo crudo australiano durante una semana a temperatura ambiente. El petróleo crudo fue drenado de las muestras de zeolita y se prepararon cinco viales de acuerdo con la Tabla 6.

Tabla 6

Vial	Zeolita cubierta (g)	Alcohol bencílico (mL)	Dipropilenglicol (mL)	Lactato de etilo (mL)	d-Limoneno (mL)	Éster metílico de soya (mL)	Alcohol Etoxilado (mL)
1	2,03	-	-	-	10	-	-
2	2,04	-	0,4	-	-	9,6	-
3	1,98	2	-	-	-	8	-
4	1,97	-	-	2	-	8	-

5	1,99	-	-	-	-	9,6	0,4
---	------	---	---	---	---	-----	-----

Cada uno de los cinco viales se colocó en un baño de aceite mineral caliente a 120°C.

- 5 Después de aproximadamente una hora, cada frasco se retiró del baño y se revolvió. Después de aproximadamente cuatro horas, los viales se retiraron del baño y se dejaron enfriar. Cada muestra fue observada para determinar la blancura y, por extensión, la cantidad de aceite que se había eliminado de la zeolita. Se observó que la mayor parte del aceite se extrajo de los
- 10 viales 2 y 4, que fueron aproximadamente iguales. Se observó además que el vial 5 rindió mejor que el vial 3, que rindió mejor que el vial 1.

EJEMPLO 6

- 15 El resto de la muestra de zeolita recubierta del ejemplo 4 se calentó a 163°C y se añadieron 28,5 gramos de clinoptilolita natural con una malla de 6 x 8 y 8,03 gramos de asfalto soplado. La zeolita se agitó hasta que se observó un recubrimiento uniforme. Se prepararon muestras de acuerdo con la Tabla 7.

20 **Tabla 7**

Vial	Zeolita (g)	Alcohol benzílico (mL)	Dipropilenglicol (mL)	Lactato de etilo (mL)	d- Limoneno (mL)	Éster metílico de soya (mL)	Alcohol Etoxilado (mL)
25 1	2,01	-	-	-	10	-	-
2	2,00	-	0,4	-	-	9,6	-
3	2,02	-	-	-	-	9,6	0,4
4	1,99	2	-	-	-	8	-
30 5	2,02	-	-	2	-	8	-
6	2,02	1	-	1	-	8	-
7	2,04	0,5	-	-	-	9,5	-
35 8	2,03	-	-	0,5	-	9,5	-

Después de la preparación, cada vial se colocó en un sonicador durante diez minutos. Después, los viales se colocaron en un horno a 110°C. Los viales se retiraron del horno después de aproximadamente cuarenta y cinco minutos. Se observó que los viales 1, 4, 5, y 7 fluyeron más fácilmente mientras que los viales 2, 3, y 8 luyeron ligeramente menos. Sólo se observó que el vial 6 había acumulado y asentado finos en el fondo. Los viales se volvieron a colocar en el horno. Después de un total de cuatro horas en el horno, se sacaron los viales, se observaron y se dejaron enfriar durante la noche. Mientras estaban calientes, los viales no mostraron una diferencia perceptible. Después de aproximadamente quince horas, la zeolita de cada frasco se retiró y se colocó en una toalla de papel para eliminar el exceso de solución y luego se transfirió a los vidrios de reloj individuales. Aunque es difícil determinar para cada muestra, se encontró que la cantidad total de residuo eliminado era menor para el vial 4 y menor para los viales 1 y 2. Debido a la dificultad de determinar los viales restantes mediante inspección visual, se realizaron dos clasificaciones alternativas. La primera clasificó la eficacia de las soluciones de frascos en función del flujo de residuos, de mayor a menor flujo, y la clasificación era como tal: vial 4 > 5 > 3 = 7 > 6 > 1 ≥ 2 > 8. La segunda clasificación examinó cómo se comportó el catalizador tratado en la solución. Para ello, cada muestra de zeolita se colocó de nuevo en el vial respectivo, y se encontró que las conductas de cohesividad en frío estaban en orden de menos cohesividad a más cohesividad $4 \leq 1 \leq 2 < 5 \approx 6 < 3 \approx 7 < 8$. Los viales se dejaron reposar sin alterar durante aproximadamente 2,5 semanas, después de lo cual se inclinaron cuidadosamente a aproximadamente 75° y se observó el comportamiento de la zeolita. Se encontró que los viales 1, 2, y 3 fluyó fácilmente del fondo del vial; viales 4, 6, y 8 tuvieron aproximadamente 1/3 de la zeolita pegada en el fondo del vial; y viales 5 y 7 tuvieron la mayoría de la zeolita en el fondo del vial y permaneció en el lugar.

Se debe entender que las composiciones y los métodos se describen en términos de “que comprende,” “que contiene,” o “que incluye” varios componentes o pasos, las composiciones y los métodos también pueden “consistir esencialmente en” o “consistir en” los varios componentes y pasos. Por otro lado, los artículos indefinidos “un” o “uno/una”, como se usa en las reivindicaciones, se definen aquí para significar uno o más de los elementos que

introduce.

En aras de la brevedad, en el presente documento sólo se revelan explícitamente determinados intervalos. Sin embargo, Los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para recitar un rango no recitado explícitamente, así como los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para recitar un rango no recitado explícitamente, de la misma manera, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para recitar un rango no recitado explícitamente. Adicionalmente, siempre que se revele un rango numérico con un límite inferior y uno superior, se revelará específicamente cualquier número y cualquier rango incluido que se encuentre dentro del rango. En particular, cualquier intervalo de valores (de la forma, “de aproximadamente a aproximadamente b,” o, equivalentemente, “de aproximadamente a hasta b,” o, equivalentemente, “de aproximadamente a-b”) descrito en la presente debe entenderse que establece cada número y rango comprendido dentro del rango más amplio de valores, incluso si no se recita explícitamente. De esta manera, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para recitar un rango no recitado explícitamente.

Por lo tanto, la presente invención presente está bien adaptada para lograr los fines y ventajas mencionados así como aquellos que son inherentes en la misma. Las modalidades particulares descritas anteriormente son sólo ilustrativas, debido a que la presente invención se puede modificar y practicar en diferentes maneras pero equivalentes a aquellos expertos en la técnica teniendo el beneficio de las enseñanzas en la presente. Aunque las modalidades individuales se describen, la invención cubre todas las combinaciones de todas aquellas modalidades. Además, no se pretende limitar los detalles de construcción o diseño mostrados en la presente, más allá de lo que se describe en las siguientes reivindicaciones. También, los términos de las reivindicaciones tienen su significado simple y ordinario, a menos que el titular de la patente defina de manera explícita y clara lo contrario. Es por tanto evidente que las modalidades ilustrativas particulares descritas anteriormente se pueden alterar y modificar y

todas tales variaciones están consideradas dentro del alcance y espíritu de la presente invención. Si hay algún conflicto en el uso de una palabra o término de esta especificación y una o más patentes u otros documentos que se puedan incorporar en la presente a manera de referencia, se deben adoptar las definiciones que sean consistentes con esta especificación.

10

15

20

25

30

35