



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 316

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	149 316	(44)	08.07.81	Int. Cl. ³ 3(51) B 08 B 3/08 F 28 G 9/00
(21)	AP B 08 B / 219 356	(22)	29.02.80	
(31)	16 855	(32)	02.03.79	(33) US

(71) siehe (73)
(72) Keyworth, Donald A.; Sudduth, Jerome R., US
(73) TENNECO CHEMICALS INC., New Jersey, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Reinigung verunreinigter Wärmeaustauscher und sonstiger Fertigungseinrichtungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung verunreinigter Wärmeaustauscher und sonstiger Fertigungseinrichtungen, deren Oberflächen durch Schmutzablagerungen, enthaltend ein Kupfer(I)-halogenid, verunreinigt wurden, mit einer Reinigungslösung, die 5 bis 35 Gew.-% eines Alkylaluminiumhalogenids in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel enthält. Anschließend werden die Oberflächen zur Entfernung von gelockerten Schmutzablagerungen und von Reinigungslösungsrückständen mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel gewaschen.

219 356 - 4 -

20 Titel der Erfindung:

" Verfahren zur Reinigung verunreinigter Wärmeaustauscher
und sonstiger Fertigungseinrichtungen "

25

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Wärmeaustauschern, Oberflächen von Säulenfüllungen, Filtern
30 und anderen Einrichtungen, die durch Kupfer(I)-halogenid enthaltende Schmutzablagerungen verunreinigt worden sind. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Wärmeaustauschern und andere Einrichtungen, die bei der Entfernung von Kohlenmonoxid, niederen Olefinen oder anderen
35 komplexierbaren Liganden aus Gasströmen unter Verwendung eines flüssigen Sorptionsmittels, das ein Kupfer(I)-alumi-

1 niومتetrahalogenid und einen aromatischen Kohlenwasserstoff
enthält, verunreinigt worden sind.

5 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Aus zwei Metallen bestehende Salzkomplexe der allgemeinen
Formel $M_I M_{II} X_n \cdot \text{Aromat}$, in der M_I ein Metall der Gruppe
I-B, M_{II} ein Metall der Gruppe III-B
(Borgruppe) bedeutet, X ein Halogenatom darstellt, n
10 die Summe der Wertigkeiten von M_I und M_{II} ist und "Aromat"
einen monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff mit 6
bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, sind bekannt. Es ist
auch bekannt, sie zur Abtrennung solcher komplexierbarer
Liganden, wie Olefinen, Acetylenen, Aromaten oder Kohlen-
15 monoxid, aus Gasgemischen einzusetzen.

Beispielsweise wird in der US-PS 3 651 159 ein Verfahren
beschrieben, bei dem eine aus Cu(I)Al-tetrahalogenid in
Toluol bestehende Sorptionslösung zur Abtrennung von Äthy-
20 len, Propylen oder anderer komplexierbarer Liganden aus
einer Materialzufuhr eingesetzt wird. Die komplexierten Li-
ganden werden durch Ligandenaustausch mit Toluol wiederge-
wonnen. Die entstandene Lösung von Cu(I)-aluminiumtetrahalo-
genid $\cdot$ Toluol in Toluol wird wieder in den Kreislauf ge-
25 führt und zur Abtrennung zusätzlicher Mengen an komplexier-
baren Liganden aus der Materialzufuhr eingesetzt.

In der US-PS 3 647 843 wird ein Verfahren beschrieben, bei
dem ein aus einer Kohlenwasserstoff-Pyrolyse entstandener
Gasstrom mit einer Cu(I)AlCl_4 -Lösung in Toluol in Kontakt
30 gebracht wird, um aus dem Gasstrom Acetylen in Form des
Komplexes $\text{HC}\equiv\text{CH}\cdot\text{CuAlCl}_4$ in Toluol abzutrennen. Acetylen
wird aus diesem Komplex abdestilliert und der verbliebene
Kupfer(I)-aluminiumtetrachlorid $\cdot$ Toluol-Komplex wird wieder
eingespeist.

1 In Verfahren, wie sie durch die vorstehenden beiden US-Pa-
tentschriften beschrieben wurden, in denen ein Kupfer
(I)-aluminiumtetrahalogenid-Komplex enthaltendes flüssiges
5 Sorptionsmittel ohne vorherige Reinigung wieder eingespeist
wird und während einer langen Zeitdauer in Gebrauch ist,
gibt es einen allmählich ansteigenden Gehalt an Umsetzungs-
Nebenprodukten und anderen Verunreinigungen im flüssigen
Sorptionsmittel. Der Gehalt an Verunreinigungen steigt solan-
ge an, bis er eine Grenze erreicht,
10 bei der das ursprüngliche Verfahren infolge der Verunreini-
gungen gestört wird. Beispielsweise tritt bei einem Gas-
strom, der Olefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält,
bei manchen der Olefine eine Polymerisation zu Olefin-Oligo-
meren ein, sofern das flüssige verunreinigte Sorptionsmit-
15 tel mit dem Gasstrom in Kontakt gebracht wird. Ein Teil der
Verunreinigungen reagiert mit dem aromatischen Kohlenwas-
serstoff im flüssigen Sorptionsmittel unter Bildung von poly-
alkylierten aromatischen Verbindungen. Geringe Mengen Was-
ser, Schwefelwasserstoff, Alkohol, Äther, Ketone, Amine
20 und einige weitere Verunreinigungen im Gasstrom reagieren
mit dem Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenid-Komplex unter
Bildung von Komplexen. Diese Reaktionsnebenprodukte und
Komplexe haben eine beschränkte Löslichkeit im Sorptions-
mittel, so daß sie dazu neigen, als Niederschlag aus dem
25 Sorptionsmittel in den kühleren Teilen der Verfahrensein-
richtungen auszufallen. Dabei bilden sich Verunreinigungsab-
lagerungen, die Wärmeaustauscher und Oberflächen von Säulen-
füllungen bedecken, Filter verstopfen und die Verfahrensein-
richtungen in anderer Weise verunreinigen. Dadurch wird es
30 notwendig, das flüssige Sorptionsmittel zu reinigen oder zu
erneuern und die Schmutzablagerungen aus den Verfahrensein-
richtungen zu entfernen.

Die bisher benutzten Verfahren zur Entfernung von Schmutzab-
35 lagerungen aus Wärmeaustauschern und sonstigen Fertigungs-
einrichtungen sind nicht völlig befriedigend, weil sie zeit-

1 aufwendig und kostenintensiv sind und weil durch sie die
Schmutzablagerungen nicht völlig entfernt werden. Sie be-
wirken entweder eine Zersetzung des flüssigen Sorptionsmit-
tels oder ernsthafte Umweltverunreinigungsprobleme. Bei-
5 spielsweise erfordert eine Reinigung durch Wasserströmung,
bei der die Schmutzablagerungen unter hohem Druck mit Was-
ser oder mit Dampf in Kontakt gebracht werden, eine lange
Ausfallzeit der Verfahrenseinrichtung, und die Durchführung
dieses Reinigungsverfahrens kann zum Abbau des Sorptionsmit-
10 tels führen.

Die Behandlung der Ablagerungen mit heißem Toluol führt
gewöhnlich nicht zu einer ausreichenden Entfernung der
Verunreinigungen von den Oberflächen der Einrichtung, so
15 daß es notwendig ist, weitere Verfahren der Lösungsmittel-
aufbereitung und Reinigung anzuschließen.

In der US-PS 4 099 984 wird ein Verfahren zur Reinigung
verschmutzter Wärmeaustauscher beschrieben, das dadurch ge-
kennzeichnet ist, daß man durch die Wärmeaustauscher eine
20 Reinigungslösung hindurchleitet, die 20 bis 80 Gewichtspro-
zent eines Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenids-Lösungsmittel-
Komplex und 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Aluminiumtri-
halogenids enthält. Die Behandlung nimmt mindestens
25 96 Stunden in Anspruch, um die Verunreinigungen bis zum
möglichen Ausmaß zu entfernen. Aufgrund ihres hohen Metall-
gehalts kann jedoch das Aluminiumtrihalogenid enthaltende
flüssige Sorptionsmittel, das zur Reinigung der Wärmeaus-
tauscher eingesetzt worden ist, nicht in Abwasserleitungen
30 oder Abfallteiche geleitet werden, ohne ernsthafte Umwelt-
verunreinigungsprobleme zu schaffen. Vielmehr muß die Rei-
nigungslösung weiterhin filtriert, zentrifugiert, dekan-
tiert oder mit Hilfe anderer Methoden zur Entfernung fester
Verunreinigungen behandelt werden. Diese weiteren Verfah-
35 ren zur Entfernung der gelösten Verunreinigungen aus der
Reinigungslösung oder zur Wiedergewinnung der in der Reini-
gungslösung enthaltenen Metalle stellen kostenintensive und
zeitraubende Verfahren dar.

1 Darüberhinaus kann jede der vorstehenden Reinigungslösungen, die auch nach der Reinigung in den Fertigungseinrichtungen verbleiben oder die in das Kupfer(I)-aluminium-

5 tetrachlorid-Sorptionsmittel . enthaltende Reaktionssystem eingebracht werden, ausreichende Mengen Aluminiumtrichlorid enthalten, um die Alkylierungsreaktion zwischen Olefinverunreinigungen aus der eingespeisten Materialzufuhr und dem Sorptionsmittel oder zwischen den Sorptionsmittelmolekülen selbst zu katalysieren, wobei alkylierte aromatische

10 Verbindungen entstehen, die das Gasreinigungsverfahren stören.

Ziel der Erfindung:

15 Ziel der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung verunreinigter Wärmeaustauscher und sonstiger Fertigungseinrichtungen zu schaffen, die mit Kupfer(I)-halogenid als Hauptbestandteil enthaltenden Schmutzablagerungen verunreinigt worden sind. Dabei soll das Verfahren

20 insbesondere zur Reinigung von Wärmeaustauschern, Filtern und anderen Fertigungseinrichtungen dienen, die infolge eines Kontaktes zwischen den Oberflächen der Einrichtungen und einem flüssigen Sorptionsmittel verunreinigt wurden. Dabei besteht das flüssige Sorptionsmittel aus einer Lösung

25 eines zweimetallischen Salzkompleses mit der Strukturformel $M_I M_{II} X_n \cdot \text{Aromat}$ in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, wobei der zweimetallische Salzkomples vorzugsweise einen Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenid · Aromat-Komples darstellt.

30 Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung verunreinigter Wärmeaustauscher und sonstiger Fertigungseinrichtungen, deren Oberflächen

35 in der vorstehend angegebenen Weise durch Schmutzablagerung

- 1 verunreinigt worden sind, bereitzustellen, wobei die vor-
stehend erwähnten Nachteile des Standes der Technik durch
die Möglichkeit überwunden werden sollen, das Reinigungs-
verfahren einfacher, schneller und ökonomischer durchzuführen,
5 ren, wobei gleichzeitig eine größere Menge an Verunreinigungen
aus der Einrichtung entfernt und keine Umweltverschmutzungsprobleme bewirkt werden sollen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung verun-
10 reinigter Wärmeaustauscher und sonstiger Fertigungseinrichtungen,
deren Oberflächen durch Kupfer(I)-halogenid enthaltende
Schmutzablagerungen verunreinigt worden sind, gekennzeichnet
dadurch, daß man

- (a) diejenigen Bereiche der Einrichtungen, die die Schmutz-
15 ablagerungen enthalten, bei Temperaturen von 0 bis 50°C mit
einer Reinigungslösung, enthaltend 5 bis 35 Gewichtsprozent
einer Alkylaluminiumhalogenidverbindung aus der Gruppe der
Alkylaluminiumdihalogenide der allgemeinen Formel $AlRX_2$ und
Alkylaluminiumsesquihalogenide der allgemeinen Formel $R_3Al_2X_3$,
20 in denen R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
bedeutet und X ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom darstellt,
in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel solange in Kontakt
bringt, bis die gesamten Schmutzablagerungen abgelöst oder
entfernt worden sind,
25 (b) die genannten Bereiche der Einrichtung sodann bei
Temperaturen von 10 bis 70°C zur Entfernung der abgelösten
Verunreinigungen und der Reinigungslösung mit einem
Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wäscht.

30 Verglichen mit den bisher bekannten Verfahren zur Reinigung
der vorstehend beschriebenen, verschmutzten Einrichtungen,
ist das Verfahren der Erfindung einfacher, schneller und
ökonomischer durchführbar. Es wird eine größere Menge an
35 Verunreinigungen aus der Einrichtung entfernt, und das erfindungs-
gemäße Verfahren bewirkt keine Umweltverschmutzungspro-

1 bleme. Weiterhin ist es gemäß dem Verfahren der Erfindung
nicht notwendig, mehrstufige Verfahrensschritte zur Entfer-
nung oder zur Reinigung der Reinigungslösungen, die die
Schmutzablagerungen aus den verunreinigten Einrichtungen ent-
5 halten, anzuschließen.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aus den verunrei-
nigten Fertigungseinrichtungen entfernten Schmutzablagerun-
gen enthalten einen überwiegenden Anteil an Kupfer(I)-haloge-
nid und geringere Mengen mindestens einer anorganischen Ver-
10 bindung, organischen Verbindung und/oder metallorganischen
Verbindung.

Sofern die Schmutzablagerungen durch Entfernung eines komple-
15 xierbaren Liganden aus einem Gasstrom unter Verwendung eines
flüssigen Sorptionsmittels, enthaltend ein Kupfer(I)-
aluminiumtetrahalogenid und einem aromatischen Kohlenwasser-
stoff, entstanden sind, enthalten diese Schmutzablagerungen
einen überwiegenden Anteil eines Kupfer(I)-halogenids, ge-
20 wöhnlich Kupferchlorid oder Kupferbromid, und geringere Men-
gen $\text{CuAlX}_4 \cdot \text{AlOX}$ -Komplex, alkylierte aromatische Verbindungen,
 AlOX , Olefinoligomere sowie weitere CuAlX_4 -Komplexe, wobei X
ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, be-
deutet.

25 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden
die verschmutzten Oberflächen des Wärmeaustauschers oder son-
stiger Fertigungseinrichtungen mit einer Lösung eines Alkyl-
aluminiumhalogenids in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel
30 während einer zum Ablösen und/oder Entfernen der gesamten
Schmutzablagerungen ausreichenden Zeitdauer in Kontakt ge-
bracht. Nach dem Entfernen der Reinigungslösung aus der
Einrichtung werden die abgelösten Verunreinigungen und die
Reinigungslösungsreste durch Waschen der Oberflächen der Ein-
35 richtungen mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel ent-
fernt. Die auf diese Weise gereinigten Fertigungseinrichtun-

1 gen sind ohne eine weitere Nachbehandlung wieder voll verwendungsfähig.

Im Gegensatz zu dem Verfahren aus der US-PS 4 099 984, bei
5 dem es notwendig ist, daß die gesamte Reinigungslösung aus der gereinigten Einrichtung entfernt wird, weil das in der Reinigungslösung enthaltene Aluminiumchlorid bekanntlich Alkylierungen und andere Nebenreaktionen verursacht, die die Verfahrensmaßnahmen stören, bei denen ein aus einem Kupfer(I)-
10 aluminiumtetrahalogenid in einem aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel bestehendes flüssiges Sorptionsmittel zur Abtrennung komplexierbarer Liganden aus Gasströmen eingesetzt wird, ist es gemäß dem Verfahren der Erfindung nicht notwendig, die Reinigungslösung vor der Wiedereinbetriebnahme der gereinigten Fertigungseinrichtung restlos zu entfernen.
15 Weder das Alkylaluminiumhalogenid in der Reinigungslösung noch das Kupfer(I)-alkylaluminiumhalogenid, das sich durch Umsetzung des Alkylaluminiumhalogenids mit dem Kupfer(I)-halogenid in der Schmutzablagerung bildet, schaden dem
20 flüssigen Sorptionsmittel, das zur Abtrennung der komplexierbaren Liganden aus Gasströmen eingesetzt wird. Vielmehr wird durch die Anwesenheit geringer Mengen an Kupfer(I)-alkylaluminiumhalogenid im Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenid-Sorptionsmittel die Alkylierung des aromatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels in vorteilhafter Weise verhindert.
25

Das Verfahren der Erfindung läßt sich einfacher und wirtschaftlicher durchführen, als das in der US-Parallelanmeldung Nr. 967 036 beschriebene Verfahren, weil keine wäßrige
30 Reinigungslösung verwendet wird. Sofern eine wäßrige Reinigungslösung eingesetzt wird, muß eine Reinigungseinrichtung vor ihrer Wiedereinbetriebnahme getrocknet werden, weil der Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenid-aromatischer Kohlenwasserstoff-Komplex/^{mit Wasser}unter Bildung des Komplexes $\text{CuAlCl}_4 \cdot \text{AlOCl}$.
35 Aromat reagiert, der infolge seiner begrenzten Löslichkeit im Sorptionsmittel die Wirksamkeit der Verfahrensschritte

- 1 des Gasreinigungsverfahrens stören kann. Bei Anwendung der
erfindungsgemäß verwendeten Reinigungslösung müssen die Ver-
fahrenseinrichtungen vor Wiederinbetriebnahme lediglich mit
einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel zur Entfernung der ab-
5 gelösten Schmutzablagerungen gewaschen werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Verfahrens wird das flüssige Sorptionsmittel, das zuvor zur
Entfernung komplexierbarer Liganden aus einem Gasstrom ein-
10 gesetzt worden ist, aus der verschmutzten Einrichtung abge-
zogen werden. Letzte Spuren des flüssigen Sorptionsmittels können
gegebenenfalls durch Auswaschen der Oberflächen der Einrich-
tung mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, vorzugsweise
mit Benzol oder Toluol, entfernt werden. Danach wird eine Lö-
15 sung eines Alkylaluminiumhalogenids in einem Kohlenwasser-
stoff-Lösungsmittel durch die Einrichtung umlaufen gelassen,
bis im wesentlichen sämtliche Schmutzablagerungen von den
Oberflächen der Einrichtung abgelöst oder entfernt worden
sind. Sodann wird die Alkylaluminiumhalogenidlösung entfernt
20 und ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wird durch die Ein-
richtung umlaufen gelassen, um abgelöste Verunreinigungen
und Reste der Reinigungslösung zu entfernen.

- Die zuvor durch Verschmutzung verminderte Leistungsfähigkeit
25 eines wieder in Betrieb genommenen Wärmeaustauschers, der zu-
vor auf die vorstehende Weise gereinigt wurde, ist wieder
normal, das bedeutet, daß wieder ein normales Temperatur-
differential (ΔT) und ein normaler Druckabfall entlang des
Wärmeaustauschers vorhanden sind.

- 30 Die erfindungsgemäß zur Entfernung der Kupfer(I)-halogenid
enthaltenden Schmutzablagerungen aus verunreinigten Wärme-
austauschern und anderen Fertigungseinrichtungen eingesetz-
ten Reinigungslösungen enthalten 5 bis 35 Gewichtsprozent,
35 vorzugsweise 15 bis 25 Gewichtsprozent, eines Alkylalumi-
niumhalogenids in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel.

1 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Alkylaluminiumhalogenide haben die Formel $AlRX_2$ oder $R_3Al_2X_3$, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom bedeutet. Bevorzugt verwendbare Alkylaluminiumhalogenide weisen die nachstehende Formel auf: $AlR'X'_2$, in der R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und X' ein Chlor- oder Bromatom darstellt. Spezielle Beispiele für bevorzugt verwendbare Alkylaluminiumhalogenide sind Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumdibromid, Äthylaluminiumdichlorid, Äthylaluminiumdibromid, Äthylaluminiumdifluorid, n-Propylaluminiumdichlorid, Isopropylaluminiumdibromid, n-Butylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdifluorid, tert.-Butylaluminiumdibromid, n-Hexylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Äthylaluminiumsesquichlorid, Äthylaluminiumsesquibromid, Isopropylaluminiumsesquichlorid, n-Butylaluminiumsesquifluorid und n-Hexylaluminiumsesquichlorid. Besonders bevorzugt sind Äthylaluminiumdichlorid und Äthylaluminiumdibromid.

20 Als Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel für das erfindungsgemäß verwendete Alkylaluminiumhalogenid können aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel eingesetzt werden, wie Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Pentan, Hexan, Heptan, Propylen, Penten-1, Hexen-1, Cyclohexen oder Cycloocten. Vorzugsweise werden als aromatische Kohlenwasserstoffe Toluol oder Benzol eingesetzt.

30 Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Reinigungslösung ist nicht kritisch, vorausgesetzt, daß die vorhandene Menge an Alkylaluminiumhalogenid der Gesamtmenge an Kupfer(I)-halogeniden in den Schmutzablagerungen äquivalent ist. In den meisten Fällen wird eine Reinigungslösung eingesetzt, die einen 10 bis 100prozentigen Überschuß an Alkylaluminiumhalogenid gegenüber dem Anteil des Alkylaluminiumhalogenids aufweist, der mit dem Kupfer(I)-halogenid in den Schmutzablagerungen reagiert.

1 Die Reinigungsstufe wird gewöhnlich auf diese Weise durchge-
führt, daß man die Reinigungslösung durch die mit den
Schmutzablagerungen verunreinigten Einrichtungen bei Tempe-
raturen von 0 bis 50°C, vorzugsweise 20 bis 40°C, in einer zur
5 Ablösung oder Entfernung der gesamten Schmutzablagerungen
ausreichenden Zeitdauer im Kreislauf führt. Nach dem Entfer-
nen der Reinigungslösung werden die damit behandelten Teile
der Einrichtung mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel,
vorzugsweise mit Toluol oder Benzol, bei 10 bis 70°C, vor-
10 zugsweise bei 20 bis 40°C, zur Entfernung der abgelösten
Schmutzablagerungen und der Reste der Reinigungslösung gewa-
schen. Gewünschtenfalls kann die gereinigte Einrichtung vor
der Wiedereinbetriebnahme getrocknet werden.

15 Der Mechanismus, mit dem das Alkylaluminiumhalogenid die
Schmutzablagerungen abträgt, ist nicht völlig geklärt. Es
wird angenommen, daß das Kupfer(I)-halogenid in den Schmutz-
ablagerungen mit dem Alkylaluminiumhalogenid unter Bildung
von in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln löslichen Verbin-
20 dungen reagiert. Beispielsweise reagiert Kupfer(I)-chlorid
mit Äthylaluminiumdichlorid unter Bildung von Kohlenwasser-
stoff-löslichem Kupfer(I)-äthylaluminiumtrichlorid. Darüber-
hinaus treten zwischen den weiteren Komponenten der Ablage-
rungen und dem eingesetzten Alkylaluminiumhalogenid komple-
25 xe Reaktionen auf, die zum Entfernen oder zur Lockerung der
restlichen Schmutzablagerungen führen.

Nach dem erfindungsgemäßen Einsatz können die eingesetzten
Reinigungslösungen in an sich bekannter Weise gereinigt und
30 wieder in den Kreislauf geführt werden oder sie können nach
der Rückgewinnung von Lösungsmittel, Kupfer und gegebenen-
falls Aluminium, verworfen werden. Das Kupfer kann bei-
spielsweise durch Behandeln der Reinigungslösungen mit Chlor-
wasserstoffsäure und Aluminiumpulver wiedergewonnen werden.
35 Aus wirtschaftlichen Gründen werden die vom Kohlenwasser-
stoff-Lösungsmittel und Kupfer befreiten wiedergewonnenen

- 1 Reinigungslösungen gewöhnlich in Abfallteichen, in denen sie keine Umweltschäden verursachen, verworfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zusätzlich zur Anwendung
5 bei der Reinigung von Fertigungseinrichtungen, die während der Betriebsdauer bei Verfahren verschmutzt wurden, in denen komplexierbare Liganden aus Gasströmen mit Hilfe eines Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenid enthaltenden flüssigen Sorptionsmittels entfernt wurden, auch zur Reinigung von Ver-
10 fahrenseinrichtungen in anderen Verfahren eingesetzt werden, in denen ebenfalls Schmutzablagerungen, die Kupfer(I)-halogenide enthalten, auftreten.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

15 Ausführungsbeispiele:

B e i s p i e l 1

Ein Wärmeaustauscher, der in einem Verfahren, bei dem ein flüssiges Sorptionsmittel, bestehend aus einer Lösung von
20 Kupfer(I)-aluminiumtetrachlorid·Toluol in Toluol zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus einem Gasstrom durch Schmutzablagerungen verunreinigt wurde, wird auf die nachstehende Weise gereinigt.

25 Aus dem Wärmeaustauscher wird zunächst das flüssige Sorptionsmittel entfernt. Anschließend wird der Wärmeaustauscher zur Entfernung des restlichen flüssigen Sorptionsmittels mit Toluol gewaschen. Danach wird eine 25prozentige Lösung von Äthylaluminiumdichlorid in Toluol während 1 Stunde in den
30 Leitungen des Wärmeaustauschers im Kreislauf geführt und anschließend aus dem Wärmeaustauscher entfernt. Der Wärmeaustauscher wird daraufhin bei Umgebungstemperatur zur Entfernung gelockerter Schmutzablagerungen mit Toluol gewaschen.

35 Der gereinigte Wärmeaustauscher macht bei optischer Betrachtung einen sauberen Eindruck. Bei Wiedereinbetriebnahme weist

1 der gereinigte Wärmeaustauscher normale Werte hinsichtlich
der Wärmeübertragungscharakteristika (ΔT) und hinsichtlich
des Druckabfalls entlang des Wärmeaustauschers auf.

5 B e i s p i e l 2

Aus einer Versuchsanlage, in der Kupfer(I)-aluminiumtetra-
chlorid-Benzol zur Abtrennung von Äthylen aus Gasströmen
verwendet wird, entnimmt man dem Ausgleichskühlerauslaß eine
Probe der Schmutzablagerung. Die Analyse der Schmutzablage-
10 rung ergibt einen Gehalt an 70 % Kupfer(I)-chlorid. Die
Probe der Schmutzablagerung wird auf eine Stickstoff-durch-
spülte mit einer Glasfilterfritte ausgestattete Filterein-
richtung aufgebracht. Danach wird die Schmutzablagerungs-
probe in einem einzigen Durchlauf durch das Filter mit 25 ml
15 einer Lösung von 25 Gewichtsprozent Äthylaluminiumdichlorid
in Toluol bei Umgebungstemperatur gewaschen. Der Rückstand
wird mit 25 ml Toluol gewaschen. Aus der Analyse des Rück-
stands der Schmutzablagerung und des Filtrats geht hervor,
daß 50 % der ursprünglich eingesetzten Schmutzablagerung
20 entfernt wurden und daß 60 % des Kupfer(I)-chlorids aus
der Schmutzablagerung durch Behandlung mit der Äthylalu-
miniumdichlorid-Reinigungslösung entfernt wurden.

25 B e i s p i e l 3

Aus einer Versuchsanlage, in der Kupfer(I)-aluminiumtetra-
chlorid-Benzol zur Entfernung von Äthylen aus Gasströmen
verwendet wird, entnimmt man aus einem in der Leitung be-
findlichen Filter, der sich in einer Lösungsmittelleitung
zwischen Absorptionseinrichtung und Destilliereinrichtung
30 befindet, eine Schmutzablagerungsprobe. Die Analyse der
Schmutzablagerung ergibt einen Gehalt von 86 % Kupfer(I)-
chlorid. Die Schmutzablagerungsprobe wird auf eine Stick-
stoff-durchspülte Glasfilterfritte in einer Filtervorrich-
tung aufgebracht und mit 50 ml einer Lösung von 25 Ge-
35 wichtsprozent Äthylaluminiumdichlorid in Toluol bei Umge-
bungstemperatur in einem Durchgang gewaschen. Dadurch wird
nahezu die gesamte Schmutzablagerung aus dem Filter ent-
fernt.

Erfindungsanspruch

1

5

10

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Reinigung verunreinigter Wärmeaustauscher und sonstiger Fertigungseinrichtungen, deren Oberflächen durch Kupfer(I)-halogenid enthaltende Schmutzablagerungen verunreinigt worden sind, gekennzeichnet dadurch, daß man
 - (a) diejenigen Bereiche der Einrichtungen, die die Schmutzablagerungen enthalten, bei Temperaturen von 0 bis 50°C mit einer Reinigungslösung, enthaltend 5 bis 35 Gewichtsprozent einer Alkylaluminiumhalogenidverbindung aus der Gruppe der Alkylaluminiumdihalogenide der allgemeinen Formel $AlRX_2$ und Alkylaluminiumsesquihalogenide der allgemeinen Formel $R_3Al_2X_3$, in denen R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und X ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom darstellt, in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel solange in Kontakt bringt, bis die gesamten Schmutzablagerungen abgelöst oder entfernt worden sind,
 - (b) die genannten Bereiche der Einrichtung sodann bei Temperaturen von 10 bis 70°C zur Entfernung der abgelösten Verunreinigungen und der Reinigungslösung mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wäscht.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Reinigungslösung eine 5 bis 35 Gewichtsprozent eines Alkylaluminiumdihalogenids in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel enthaltende Lösung einsetzt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Reinigungslösung eine 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Alkylaluminiumdihalogenids der allgemeinen Formel $AlR'X'_2$, in der R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und X' ein Chlor- oder Bromatom darstellt, in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel

- 1 sungsmittel enthaltende Lösung einsetzt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
5 man eine 15 bis 25 Gewichtsprozent Äthylaluminiumdi-
chlorid in Toluol enthaltende Reinigungslösung ver-
wendet.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
10 man die verunreinigten Bereiche der Einrichtungen bei
Temperaturen von 20 bis 40°C mit der Reinigungslösung
in Kontakt bringt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
15 man diejenigen Bereiche der Einrichtungen, die mit der
Reinigungslösung in Kontakt gebracht werden, sodann mit
einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel bei 20 bis 40°C
wäscht.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
20 man diejenigen Bereiche der Einrichtungen, die mit der
Reinigungslösung in Kontakt gebracht wurden, anschlie-
ßend mit Toluol wäscht.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
25 man die Reinigungslösung in einer solchen Menge ein-
setzt, daß ihr Alkylaluminiumhalogenidgehalt der Menge
des in den Schmutzablagerungen enthaltenen Kupfer(I)-
halogenids mindestens äquivalent ist.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
30 man die Reinigungslösung in einer solchen Menge ein-
setzt, die einen 10 bis 100prozentigen Überschuß an
Alkylaluminiumhalogenid, das mit dem Kupfer(I)-haloge-
nid in den Schmutzablagerungen reagiert, ergibt.
- 35

- 1 10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
man die Reinigung an solchen Oberflächen vornimmt,
bei denen die Schmutzablagerungen während des Hin-
durchleitens eines Kupfer(I)-aluminiumtetrahalogenid
5 in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel
enthaltendem flüssigem Sorptionsmittels entstanden
sind.

10

15

20

25

30

35