



ESPAÑA

10	ES	11	486013	10	AI
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16. NOV. 1979		

PATENTE DE INVENCION

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

50 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	27 FECHA	33 PAIS
967.036	6.12.78	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	F 2869/00	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LIMPIAR CAMBIADORES DE CALOR Y OTROS EQUIPOS DE TRATAMIENTO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
TENNECO CHEMICALS, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Donald Arthur Keyworth y Jerome R. Sudduth		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 73.160)

ifg

**POOR
QUALITY**

1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la limpieza de cambiadores de calor, superficies de relleno de columnas, y otros equipos que hayan llegado a ensuciarse mientras que se utiliza durante la separación de monóxido de carbono, olefinas inferiores, u otros ligandos susceptibles de formar complejos a partir de corrientes gaseosas por el uso de un sorbente líquido que comprenda un tetrahaluro de aluminio cuproso y un hidrocarburo aromático.

5

10

Es sabido que los complejos de sales bimetalicas que tienen la fórmula genérica $M_I M_{II} X_n$ -Aromático, donde M_I es un metal del Grupo I-B, M_{II} es un metal del Grupo III-A, X es halógeno, n es la suma de las valencias de M_I y M_{II} , y Aromático es un hidrocarburo aromático monocíclico que tiene 6 a 12 átomos de carbono, son útiles en la separación a partir de mezclas gaseosas de ligandos susceptibles de formar complejos tales como olefinas, acetilenos, aromáticos, y monóxido de carbono. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 3.651.159, Long y otros describieron un procedimiento en el que se utilizaba una solución sorbente de tetrahaluro de aluminio cuproso en tolueno para separar etileno, propileno, y otros ligandos susceptibles de formar complejos a partir de una corriente de alimentación. Los ligandos susceptibles de formar complejos se recuperaban por intercambio de ligandos con tolueno. La solución resultante de tetrahaluro de aluminio cuproso-tolueno en tolueno se recirculaba y se

15

20

25

1 utilizaba para separar cantidades adicionales de los ligandos susceptibles de formar complejos de la corriente de alimentación. Walker y otros, en la patente de EE.UU. nº 3.647.843, describieron un procedimiento en el que una corriente gaseosa procedente de la pirólisis de hidrocarburos se ponía en contacto con una solución de tetracloruro de aluminio cuproso en tolueno para separar acetileno de la corriente gaseosa en forma de una solución del complejo $\text{HC} \equiv \text{CH} \cdot \text{CuAlCl}_4$ en tolueno. Se separaba el acetileno de este complejo, y se recirculaba el complejo tetracloruro de aluminio cuproso-tolueno.

5 En procedimientos tales como los descritos por Long y otros y Walker y otros, en los que un sorbente líquido que comprende un complejo de tetrahaluro de aluminio cuproso se recircula sin purificación y se utiliza durante períodos de tiempo largos, se produce un aumento gradual de las cantidades de subproductos de la reacción y otras impurezas en el sorbente líquido hasta que hay suficientes impurezas presentes para interferir con la operación eficiente del procedimiento. Por ejemplo, cuando el sorbente líquido se pone en contacto con una corriente gaseosa que contiene una olefina que tiene 2 a 4 átomos de carbono, algo de la olefina experimenta polimerización para formar oligómeros de la olefina, y algo reacciona con el hidrocarburo aromático contenido en el sorbente líquido para formar compuestos

1 aromáticos polialcoholados. Cantidades pequeñas de agua,
sulfuro de hidrógeno, alcoholes, éteres, cetonas, aminas, y
ciertas otras impurezas contenidas en la corriente gaseosa
reaccionan con el complejo de tetrahaluro de aluminio cupro
5 so para formar complejos. Estos subproductos de la reacción
y complejos tienen una solubilidad limitada en el sorbente,
y tienden a precipitarse en éste en las partes más frías
del equipo de tratamiento, formando así depósitos de lodos
que recubren los cambiadores de calor y las superficies de
10 relleno de las columnas, obstruyen las tuberías, y ensucian
de cualquier otro modo el equipo. Cuando sucede esto, es ne
cesario purificar o desechar el sorbente líquido y eliminar
los depósitos de lodos del equipo.

Los procedimientos que se han utilizado hasta aho
15 ra para la eliminación de depósitos de lodos de los cambia
dores de calor y de otros equipos no son enteramente satis
factorios a causa de que exigen mucho tiempo y son de reali
zación costosa, ocasionan la degradación del sorbente líqui
do, o bien su uso origina graves problemas de contamina
20 ción. Por ejemplo, el hidrochorreo, en el que los depósi
tos de lodos se ponen en contacto con agua o vapor de agua
a presión elevada, requiere períodos de tiempo de parada re
lativamente largos y su uso puede ocasionar la degradación
del sorbente. El tratamiento de los depósitos con tolueno
25 caliente no elimina usualmente una cantidad suficiente del

1 lodo de las superficies del equipo, y hace que sean necesari-
rios procedimientos de recuperación y purificación del di-
solvente. En la patente de EE.UU. n.º 4.099.984, Christenson
y otros describieron un procedimiento para limpiar cambiadores
5 res de calor ensuciados que comprende hacer circular a través
de los mismos una solución de limpieza que contiene 20%
a 80% en peso de un complejo tetrahaluro de aluminio cupro-
so-disolvente y 1% a 15% en peso de un trihaluro de alumi-
nio durante 96 horas o más para eliminar el lodo en la pro-
10 porción posible. A causa de su alto contenido de metales,
el sorbente líquido que contiene trihaluro de aluminio que
se ha utilizado para limpiar los cambiadores de calor no
puede descargarse en las redes de alcantarillado o en las
balsas de aguas residuales sin causar graves problemas de
15 contaminación. En lugar de ello, tiene que tratarse por fil-
tración, centrifugación, decantación, u otros métodos cono-
cidos que separarán las impurezas sólidas de aquél, y por
procedimientos más costosos y lentos para separar del mismo
las impurezas disueltas o recuperar los metales que contie-
20 ne.

De acuerdo con esta invención, se ha desarrollado
un procedimiento mejorado para limpiar cambiadores de calor
y otros equipos de tratamiento que hayan quedado ensuciados
como resultado del contacto entre las superficies del equi-
25 po y un sorbente líquido que comprende una solución en un

1 disolvente hidrocarbonado aromático de un complejo de sal
bimetálica que tiene la fórmula estructural $M_I M_{II} X_n \cdot \text{Aromático}$
co, el cual es usualmente un complejo tetrahaluro de alumi-
nio cuproso $\cdot \text{Aromático}$. En comparación con los procedimien-
5 tos anteriormente conocidos para la limpieza del equipo que
se ha ensuciado de este modo, el presente procedimiento es
más sencillo, más rápido y más económico en su operación,
separa del equipo una proporción mayor de las materias cau-
santes del ensuciamiento, y no crea problemas de contamina-
10 ción ni requiere el empleo de procedimientos de etapas múl-
tiples para la evacuación o purificación de las soluciones
de limpieza que contienen los lodos que se han separado del
equipo sucio.

Los depósitos de lodos que se separan del equipo
15 de tratamiento ensuciado por el procedimiento de esta inven-
ción contienen cantidades mayores de cloruro o bromuro cu-
proso y el complejo $\text{CuAlX}_4 \cdot \text{AlOX}$ y cantidades menores de
 AlOX , compuestos aromáticos alcoholados, oligómeros de ole-
finas, y otros complejos de CuAlX_4 , en los que cada X repre-
20 senta halógeno, preferiblemente cloro.

En la práctica de esta invención, las superficies
ensuciadas de los cambiadores de calor y otros equipos de
tratamiento se ponen en contacto con una solución acuosa de
cloruro de amonio durante un tiempo suficiente para despren-
25 der y/o disolver sustancialmente la totalidad del lodo depo-

1 sitado. El lodo desprendido y la solución de limpieza se se-
paran después por lavado del equipo con agua. Después del
secado, el equipo limpio puede ponerse de nuevo en servicio.

5 En una realización preferida de la invención, el
sorbente líquido que se ha utilizado para separar los ligan-
dos susceptibles de formar complejos de una corriente gaseo-
sa se separa del equipo ensuciado por vaciado y soplado a
presión. Las últimas trazas del sorbente líquido se separan
10 por lavado de las superficies del equipo con un disolvente
hidrocarbonado aromático que es preferiblemente benceno o
tolueno. Una vez que se ha secado el equipo, se hace circu-
lar a través del mismo una solución acuosa de cloruro de
amonio hasta que sustancialmente la totalidad del lodo depo-
sitado sobre las superficies del equipo se ha desprendido o
15 disuelto. Se separa la solución de cloruro de amonio, y se
hace circular agua a través del equipo para separar del mis-
mo el lodo desprendido y la solución de cloruro de amonio
residual. Se seca luego el equipo limpio, por ejemplo, por
purgado con nitrógeno caliente o por tratamiento con vapor
20 de agua a presión elevada seguido por purgado con nitrógeno
a una temperatura comprendida entre 50°C y 110°C.

25 Cuando un cambiador de calor que se ha limpiado
de esta manera se pone nuevamente en servicio, su eficien-
cia, que se había reducido por el ensuciado, es la normal,
es decir, que vuelven a existir a través del cambiador el

1 diferencial de temperatura (ΔT) y la caída de presión normales.

5 Las soluciones acuosas de cloruro de amonio que se utilizan para separar los depósitos de lodo de los cambiadores de calor sucios y de otros equipos de tratamiento sucio contienen de 2% a 35%, preferiblemente de 10% a 15%, en peso, de cloruro de amonio. La cantidad de la solución acuosas de cloruro de amonio que se utiliza no es crítica, con tal que la cantidad de cloruro de amonio presente sea al menos equivalente a la cantidad total de sales cuprosas y 10 de aluminio en los depósitos de lodo. En la mayoría de los casos, la cantidad de solución de limpieza utilizada es aquella que proporcione un exceso de 10% a 1.000% de cloruro de amonio sobre la cantidad que reaccionará con las sales metálicas existentes en el lodo. 15

La etapa de limpieza se lleva a cabo ordinariamente por circulación de la solución de limpieza a través del equipo ensuciado a una temperatura comprendida en el intervalo de 0°C a 50°C, preferiblemente entre 20°C y 40°C, durante un tiempo suficiente para disolver o desprender sustancialmente la totalidad del lodo depositado. Después de 20 la separación de la solución de limpieza, las partes tratadas del equipo se lavan con agua a temperatura comprendida entre 10°C y 80°C, preferiblemente entre 20°C y 40°C, y se secan. 25

1 Si bien el mecanismo por el cual la solución acuosa de cloruro de amonio separa los depósitos de lodo no se conoce totalmente, se cree que las sales cuprosas y de aluminio existentes en el lodo se disuelven en la solución de
5 limpieza y que se producen reacciones complejas entre los otros componentes del lodo y el cloruro de amonio que dan como resultado la lixiviación de la mayor parte de los depósitos de lodo y el desprendimiento del residuo.

A continuación de su empleo en el procedimiento
10 de esta invención, las soluciones acuosas de cloruro de amonio pueden tratarse por métodos convencionales para recuperar de ellas el cobre y, se se desea, el aluminio. Por ejemplo, el cobre se puede recuperar por tratamiento de la solución de limpieza con ácido clorhídrico y aluminio en polvo.
15 Por razones de economía, las sales de aluminio disueltas se desechan ordinariamente. Al igual que las sales de aluminio, los otros componentes del lodo se pueden desechan vertiéndolos en las balsas de aguas residuales sin peligro alguno.

Además de proporcionar un procedimiento rápido,
10 seguro y económico para la limpieza del equipo ensuciado, el procedimiento de esta invención tiene la ventaja de utilizar como solución limpiadora una solución acuosa de cloruro de amonio que es un tampón que separa rápidamente cualquier posible cantidad de cloruro de hidrógeno que se haya
25 formado como subproducto de la reacción entre el tetracloru-

1 ro de aluminio cuproso y el agua, reduciendo así la corrosi-
vidad de los depósitos de lodo.

La invención se ilustra ulteriormente por los
ejemplos siguientes.

5 Ejemplo 1

Un cambiador de calor que se había ensuciado con
depósitos de lodo durante la operación de un procedimiento
en el que se utilizaba un sorbente líquido que era una solu-
ción de tetracloruro de aluminio cuproso-tolueno en tolueno
10 para separar monóxido de carbono de una corriente gaseosa,
se limpió por el procedimiento siguiente:

Después de separar del mismo el sorbente líquido,
se lavó el cambiador de calor con tolueno para separar el
sorbente líquido residual y se secó luego por soplado con
15 nitrógeno caliente. Se hizo circular una solución acuosa de
cloruro de amonio al 10% a través de los tubos del cambia-
dor de calor durante 24 horas, y se vació después la solu-
ción del mismo. Se lavó el cambiador de calor con agua a la
temperatura ambiente, y se secó haciendo pasar a su través
20 nitrógeno caliente.

Cuando se puso de nuevo en servicio el cambiador
de calor, que por examen a simple vista parecía estar lim-
pio, se encontró que sus características de transmisión de
calor (ΔT) y la caída de presión a su través habían recupe-
25 rado sus valores normales.

1

Ejemplo 2

5

Se vació un cambiador de calor ensuciado para separar de él un sorbente líquido que comprendía tetracloruro de aluminio cuproso-tolueno y tolueno, se lavó haciendo circular a su través benceno, y se secó pasando una corriente de nitrógeno a través del mismo.

10

Se hizo circular una solución acuosa saturada de cloruro de amonio a través del cambiador de calor durante 36 horas a la temperatura ambiente, y se retiró después dicha solución del mismo. Se lavó abundantemente el cambiador de calor con agua a la temperatura ambiente y se secó haciendo pasar a su través nitrógeno caliente:

15

Cuando se puso de nuevo en servicio, se encontró que el cambiador de calor limpio había recuperado su eficiencia normal.

20

La solución de cloruro de amonio que se había utilizado para limpiar el cambiador de calor se trató con ácido clorhídrico y aluminio en polvo. Se recuperó el cobre metálico esponjoso que precipitó, y el filtrado, que contenía sales de amonio y sales de aluminio, se desechó.

25

18109

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para limpiar cambiadores de calor y otros equipos de tratamiento cuyas superficies han llegado a ensuciarse con depósitos de lodo durante el paso a través de dichos equipos de un sorbente líquido que comprende un tetrahaluro de aluminio cuproso y un disolvente
10 hidrocarbonado aromático, que comprende las etapas de poner en contacto las porciones del equipo que contienen dichos depósitos de lodo con una solución de limpieza que es una solución acuosa que contiene de 2% a 35% en peso de cloruro de amonio a una temperatura comprendida en el intervalo de 0°C a 50°C hasta que sustancialmente la totalidad del lodo depositado se ha disuelto o se ha desprendido de dichas superficies, lavar dichas porciones del equipo con
15 agua a una temperatura comprendida en el intervalo de 10°C a 80°C para separar el lodo desprendido y la solución de limpieza residual, y secar dichas porciones del equipo.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la solución de limpieza es una solución acuosa que contiene 10% a 15% en peso de cloruro de amonio.

25 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que las porciones ensuciadas del equipo se ponen en con-

tacto con la solución de limpieza a una temperatura comprendida en el intervalo de 20°C a 40°C.

5 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que las porciones ensuciadas del equipo se lavan con un disolvente hidrocarbonado aromático y se secan antes de ponerlas en contacto con dicha solución de limpieza.

10 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que las porciones del equipo que se han puesto en contacto con dicha solución de limpieza se lavan con agua a una temperatura comprendida en el intervalo de 20°C a 40°C, y se secan.

15 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la cantidad de la solución de limpieza utilizada es aquella que contiene una cantidad de cloruro de amonio que es al menos equivalente a la cantidad total de sales cuprosas y sales de aluminio existentes en los depósitos de lodo.

20 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la cantidad de solución de limpieza utilizada es aquella que proporcione un exceso de 10% a 1.000% de cloruro de amonio sobre la cantidad que reaccionará con las sales metálicas existentes en los depósitos de lodo.

8ª.- Un procedimiento para limpiar cambiadores de calor y otros equipos de tratamiento.

25 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a
máquina por una sola cara,

Madrid, 16. NOV. 1979

P.A.

Alberfo de Elizaburu
For Podal

