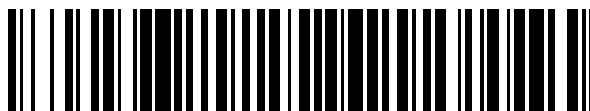


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 236**

51 Int. Cl.:

G01N 17/04 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013 E 10730408 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2446247**

54 Título: **Procedimiento para la detección de entradas de agua en instalaciones de conducción de fosgeno**

30 Prioridad:

24.06.2009 EP 09163666

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

29.08.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**SCHELLING, HEINER;
PENZEL, ULRICH;
STROEFER, ECKHARD;
HABLAWETZ, DIRK;
BECKWITH, DAVE;
THIELE, KAI;
JACOBS, JOHANNES;
EIERMANN, MATTHIAS;
STORCK, UWE;
SPEIER, JON S.;
GRZANKA, THOMAS y
PORTWOOD, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 421 236 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la detección de entradas de agua en instalaciones de conducción de fosgeno.

La invención se refiere a un procedimiento para la detección de entradas de agua y corrosión resultante de las mismas en instalaciones para la obtención de isocianatos mediante reacción de fosgeno con una o varias aminas primarias en un disolvente. La invención se refiere además a un dispositivo para la obtención de tales isocianatos, en cuya parte de elaboración están dispuestas sondas en puntos definidos para el control de la corrosión.

Se pueden obtener isocianatos y mezclas de isocianatos según procedimientos conocidos mediante reacción de aminas primarias o sus hidroclocloruros con un exceso de fosgeno. En este caso, los eductos, la amina primaria y el fosgeno, habitualmente junto con un disolvente, se conducen a una unidad de mezclado, que está pre-conectada a un reactor. Tras el mezclado en una unidad de mezclado, la mezcla generada de este modo se traslada a un reactor, y se hace reaccionar para dar el correspondiente isocianato. Tras esta reacción, la mezcla de reacción se conduce a una parte de elaboración de la instalación post-conectada a la primera parte de reacción, en la que se efectúa una elaboración en corrientes de producto de isocianato, disolvente y productos secundarios. Habitualmente, el disolvente elaborado se alimenta de nuevo al procedimiento.

Debido a la presencia de fosgeno, tanto en la parte de reacción, como también en la parte de elaboración de las instalaciones descritas anteriormente, en el caso de una entrada de agua existe el peligro de que fosgeno reaccione con agua para dar CO_2 y ácido clorhídrico, lo que puede conducir a daños por corrosión en el caso de presencia de agua adicional. Tales daños por corrosión son difícilmente previsibles, pero conducen a paradas de las instalaciones demasiado largas, lo que está vinculado a costes elevados.

Un documento que se ocupa de la detección de entradas de agua en fosgeno, o bien instalaciones que conducen fosgeno, es la DD-A 139 955. Este documento da a conocer la instalación de dispositivos de medida, que pueden detectar la aparición de trazas de agua reducidas en los denominados puntos de riesgo de la instalación. En este caso se definen como puntos de riesgo en especial cambiadores de calor, que pueden presentar puntos de fuga debidos a corrosión interna por fisuras, poros de soldadura o defectos de material.

Para el especialista son conocidas sondas de medida para el control de la corrosión. La DE-A 28 09 322 da a conocer, a modo de ejemplo, sondas para el control de la corrosión en un medio. En este caso se introducen en el medio corrosivo electrodos de material susceptible de corrosión en una carcasa de sonda. A través de los electrodos fluye una corriente constante, cuya intensidad depende de la medida de la corrosión de electrodos. En este caso, los electrodos están conectados a un puente de medida de resistencia de modo conocido, formando los electrodos de la sonda una rama de un puente de medida de Wheatstone. Las otras ramas del puente de medida se forman, entre otros, por un elemento de control y un elemento de referencia, que no están expuesto al medio corrosivo, sino aislados del mismo, dispuestos en otra parte de la carcasa de sonda.

Era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para el control y detección de entradas de agua, y por consiguiente para el control de corrosión en instalaciones para la obtención de isocianatos mediante reacción de fosgeno con una o varias aminas primarias. Otra tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un dispositivo para la obtención de isocianatos, que posibilite la detección de entradas de agua y la aparición de corrosión, resultante de las mismas.

El problema se soluciona mediante un procedimiento para la detección de entradas de agua en instalaciones para la obtención de isocianatos mediante reacción de fosgeno con una o varias aminas primarias en un disolvente, comprendiendo estas instalaciones una parte de reacción y una parte de elaboración con recuperación de disolvente. El procedimiento según la invención comprende los pasos

(a) introducción de al menos una sonda de medida en una fase condensada en la parte de elaboración de la instalación, en la que el contenido en isocianato o fosgeno se sitúa por debajo de un 5 % en volumen, preferentemente por debajo de un 3 % en volumen, de modo especialmente preferente por debajo de un 1 % en volumen,

(b) detección de al menos una señal, que se genera por al menos una sonda de medida, y

(c) detección de entradas de agua en las instalaciones mediante control de al menos una señal.

El procedimiento según la invención posibilita con éxito de este modo el control de instalaciones para la obtención de isocianatos, y hace posible reaccionar inmediatamente a entradas de agua antes de que se produzcan daños por corrosión mayores en las instalaciones.

El procedimiento sirve en especial para el control de instalaciones, en las que se trabaja con corrientes de proceso anhidras, y en las que la corrosividad de las corrientes de producto aumenta en gran medida en el caso de penetración de agua, incluso en cantidades extremadamente reducidas, a modo de ejemplo en el intervalo de aproximadamente 100 ppm, mediante formación de ácido clorhídrico acuoso. Tales instalaciones son instalaciones para la obtención de isocianatos, cloruros de ácido, policarbonatos y anhídridos de ácido. En el caso de los

isocianatos, las instalaciones son preferentemente aquellas en las que se obtiene al menos un isocianato del grupo metilendi(fenilisocianato) (MDI), diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de hexametileno, diisocianato de pentametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianatometilciclohexano.

5 Según la invención, en el paso de procedimiento (a) se introduce una o varias sondas en una fase condensada en la parte de elaboración de las instalaciones, en la que el contenido en isocianato o fosgeno se sitúa por debajo de un 5 % en volumen, preferentemente por debajo de un 3 % en volumen, de modo especialmente preferente por debajo de un 1 % en volumen. La introducción, o bien disposición de sondas de medida en la parte de elaboración de las instalaciones en una fase condensada, en la que el contenido en isocianato o fosgeno se sitúa por debajo de un 5 % en volumen, preferentemente por debajo de un 3 % en volumen, de modo especialmente preferente por debajo de un 1 % en volumen, mediante registro de al menos una señal, que se genera por al menos una sonda de medida en el paso de procedimiento (b) y control de la señal en el paso de procedimiento (c), posibilita detectar ya trazas de agua, que se pueden introducir en las instalaciones, a modo de ejemplo, a través de fugas en elementos de sellado, soldaduras o puntos de corrosión en las instalaciones, e identificar estados corrosivos de manera preventiva y prematura. De este modo se aumenta considerablemente la disponibilidad de las instalaciones, ya que se presentan menos paradas debidas a corrosión. Por lo tanto, en el ámbito de la invención se puso de manifiesto que especialmente en la parte de elaboración de estas instalaciones se presenta corrosión, que se puede observar a tiempo de este modo. Esto depende probablemente de que en la parte de reacción de las instalaciones predomine un buen entremezclado y temperaturas elevadas, lo que favorece y acelera la reacción de isocianato con agua entrante, y mediante lo cual casi no se puede llegar a corrosión en esta zona de las instalaciones.

20 La disposición de sondas de medida en puntos de riesgo, como cambiadores de calor, como se da a conocer en la DD 139 955, posibilita detectar entradas de agua drásticas, pero la aplicación de estas sondas se limita exclusivamente a componentes de instalación que conducen fosgeno.

25 La introducción de al menos una sonda de medida en una fase condensada en la parte de elaboración de las instalaciones, con un contenido reducido en fosgeno, en la que el contenido en isocianato se sitúa por debajo de un 5 % en volumen, preferentemente por debajo de un 3 % en volumen, de modo especialmente preferente por debajo de un 1 % en volumen, significa en el ámbito de la invención que las sondas de medida se incorporan preferentemente en puntos como conductos tubulares, que sirven para el transporte de corrientes de líquido, reservas de medios de producción de bombas de vacío se incorporan en conductos tubulares en la cabeza de columnas, en especial en la cabeza de columnas de vacío, o en puntos como condensadores en la cabeza de columnas de destilación, o bien rectificación, que se accionan en vacío. En este caso es especialmente preferente la incorporación de sondas de medida en la cabeza de columnas, preferentemente en la cabeza de columnas de vacío, o los conductos tubulares post-conectados a las columnas de vacío, o las propias columnas de vacío, en especial si la instalación de vacío está realizada como compresor anular de líquido.

35 En el ámbito de la invención se entiende por "instalaciones para la obtención de isocianatos mediante reacción de fosgeno con una o varias aminas primarias en un disolvente" instalaciones en las que el fosgenizado de la amina o las aminas se lleva a cabo en presencia de un disolvente o mezcla de disolventes en una fase líquida con fosgeno. Según otra forma de ejecución de la invención se entiende por "instalaciones para la obtención de isocianatos mediante reacción de fosgeno con una o varias aminas primarias en un disolvente" una instalación en la que los isocianatos se obtienen mediante reacción de fosgeno y amina en la fase gaseosa, y a continuación se disuelven en un disolvente, a modo de ejemplo en un dispositivo de extinción.

40 Como disolventes se pueden emplear en general disolventes apropiados para la obtención de isocianatos. Estos son preferentemente hidrocarburos inertes aromáticos, alifáticos o cíclicos, o sus derivados halogenados. Son ejemplos de tales disolventes compuestos aromáticos, como mono- o diclorobenceno, a modo de ejemplo o-diclorobenceno, tolueno, xilenos, derivados de naftalina, como tetralina o decalina, alcanos con aproximadamente 5 a 12 átomos de carbono, como hexano, heptano, octano, nonano o decano, cicloalcanos, como ciclohexano, ésteres y éteres sensiblemente inertes, como acetato de etilo o butilo, tetrahidrofurano, dioxano o difeniléter. Según una forma de ejecución preferente, el disolvente es seleccionado a partir del grupo mono-, diclorobenceno, ciclohexano y tolueno.

45 Como aminas son apropiadas en principio todas las aminas primarias, que pueden reaccionar de modo apropiado con fosgeno para dar isocianatos. En este caso son apropiados todas las mono- o poliaminas primarias lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, alifáticas o cicloalifáticas, o aromáticas, que se pueden hacer reaccionar con fosgeno para dar isocianatos. Son ejemplos de aminas apropiadas 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, y los correspondientes homólogos superiores de esta serie, isoforondiamina (IPDA), ciclohexilendiamina, ciclohexilamina, anilina, fenilendiamina, p-toluidina, 1,5-naftilendiamina, 2,4- o 2,6-toluilendiamina o sus mezclas, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetandiamina o sus mezclas, así como derivados isómeros, oligómeros o polímeros, de peso molecular elevado, de las aminas y poliaminas citadas anteriormente.

50 La reacción de fosgeno con aminas se efectúa en un espacio de reacción en la parte de reacción de las instalaciones, que está dispuesto generalmente en un reactor, es decir, se entiende por espacio de reacción el espacio en el que se efectúa una parte de reacción de eductos y/o productos intermedios relevante para el rendimiento del procedimiento, y por consiguiente se forma el isocianato. Se entiende por reactor el dispositivo técnico que contiene el espacio de reacción. En este caso se puede tratar de todos los espacios de reacción

5 habituales, conocidos por el estado de la técnica, que son apropiados para la síntesis de isocianatos. Según una forma de ejecución de la invención, a la parte de reacción está pre-conectado un dispositivo de mezclado, en el que se mezclan, y a continuación se alimentan a la parte de reacción los eductos, el fosgeno y al menos una amina primaria, así como el disolvente, que también se puede alimentar a la reacción en forma de una mezcla con fosgeno y/o amina. En el caso de la unidad de mezclado se puede tratar, a modo de ejemplo, de una tobera de mezclado.

Una vez los eductos se hacen reaccionar en la parte de reacción de las instalaciones, la mezcla de reacción obtenida se conduce a la parte de elaboración de la instalación.

10 En el sentido de la presente invención, bajo el concepto "parte de elaboración" se entiende la parte de las instalaciones en la que están dispuestos uno o varios sistemas similares a columnas para la separación térmica de isocianato, disolvente, y en caso dado producto secundario. La mezcla de reacción, que está constituida esencialmente por los isocianatos, el disolvente, ácido clorhídrico y fosgeno, se separa en esta parte de la respectiva instalación en sus componentes por medio de destilación y/o rectificación, así como, en caso dado, tratamiento térmico del residuo en amasadoras o secadoras de pala, pudiéndose alimentar de nuevo el disolvente a la parte de reacción de la instalación. En este caso se observó en el ámbito de la invención que mediante la introducción, o bien 15 disposición de sondas de medida en la parte de elaboración de la instalación, se puede detectar de modo especialmente conveniente la aparición de condiciones de medio corrosivas en las instalaciones, e impedir eficazmente, por consiguiente, la aparición de corrosión.

20 En el ámbito de la invención, bajo el concepto "sonda de medida" se entiende electrodos, o bien sensores, o bien componentes que pueden proporcionar una señal que es una medida de corrosión. Tales sondas de medida son conocidas por el especialista, a modo de ejemplo, por la DE-A 28 09 322 y la DD-A 139 955. Según una forma de ejecución de la invención, en este caso se ha mostrado ventajoso introducir en el paso de procedimiento (a) una sonda de medida que comprende un alambre de resistencia, y se basa en especial en el principio de medida de resistencia eléctrica.

25 En este caso, el alambre de resistencia comprende materiales que presentan por una parte una estabilidad a la corrosión más reducida que los materiales de los aparatos y conductos tubulares de la instalación, pero por otra parte, en el caso de funcionamiento de la instalación según determinación, presentan una estabilidad a la corrosión tan elevada que se garantiza la función de la sonda durante varios meses. Materiales apropiados a tal efecto son metales del grupo Zn y Fe, así como de aleación reducida, o también elevada, así como aleaciones de base de níquel conocidas por el especialista.

30 En el caso de una entrada de agua, a bajas concentraciones de HCl presentes se efectúa la formación de ácido clorhídrico acuoso en las instalaciones. Las condiciones de medio corrosivas elevadas, producidas de este modo, atacan preferentemente el alambre de sonda menos resistente a la corrosión, y en segundo lugar los aparatos y conductos tubulares de la propia instalación, lo que conduce a una reducción de la sección transversal de alambre, y por consiguiente a una reducción del flujo de corriente y a un aumento de la resistencia eléctrica. Este aumento se mide con métodos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo por medio de un puente de Wheatstone. Durante el funcionamiento del dispositivo se registra y se controla permanentemente la señal, o bien las señales que son proporcionadas por las sondas de medida en el paso de procedimiento (b), para poder detectar posibles 35 entradas de agua en el dispositivo. Si el desarrollo de la señal permite concluir sobre entradas de agua, se puede efectuar una desconexión, o bien reparación inmediata de la instalación, antes de que se produzcan daños por corrosión. 40

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos

En las figuras 1 y 2 se explican esquemáticamente formas preferentes de ejecución del procedimiento según la invención.

Ejemplo 1

45 En la figura 1 se representa de manera ejemplar la separación de una corriente de isocianato 3 de productos de punto de ebullición elevado 19, y obtención simultánea de isocianato puro 9. La columna de destilación 1 con evaporador 17 empleada a tal efecto se acciona en vacío. Mientras que el isocianato 9 se precipita en el condensador 5, los componentes de bajo punto de ebullición, como HCl, fosgeno, o componentes secundarios que se producen en la síntesis y el aire de fuga llegan a la bomba de vacío 7. Para la generación de vacío se emplea una 50 bomba anular de líquido 7. Como medio de producción 11 para la bomba de anillo de líquido 7 se emplea el disolvente empleado en el procedimiento de isocianato, a modo de ejemplo monoclorobenceno o tolueno.

Las trazas de cloruro de hidrógeno liberadas en la destilación se absorben parcialmente por el medio de producción 11 de la bomba de vacío 7 con corriente de aire de escape 15, y se concentran en la corriente 13. El agua que penetra en el sistema en forma de humedad del aire debido a velocidades de fuga técnicas habituales y aire de fuga, se absorbe y se concentra igualmente. Mediante el emplazamiento selectivo, según la invención, de la sonda de medida 21 en la parte de elaboración de la instalación, en este caso en la corriente 13, se puede controlar selectivamente la entrada de agua. 55

La concentración de cloruro de hidrógeno y agua que se ajusta durante el funcionamiento de la instalación depende de la corriente de disolvente alimentada y evacuada, y en el funcionamiento normal es demasiado reducida para provocar corrosión. Durante el funcionamiento de la instalación, la sonda de medida 21 muestra un valor característico para el punto de incorporación ciertamente fluctuante, pero que se desarrolla en un nivel constante en suma.

5

Si se llega a la entrada de agua en el sistema, a modo de ejemplo mediante fugas en cambiadores de calor accionados con vapor o agua refrigerante, o velocidades de fuga elevadas en las bombas de vacío 7, el contenido en agua aumenta, y con el cloruro de hidrógeno presente aumenta la corrosividad del medio de producción. Correspondientemente aumenta el valor de medida de la sonda de medida 21 incorporada.

10 En este caso, la medida de la velocidad de corrosión elevada se efectúa de manera tan sensible que queda suficiente tiempo para la búsqueda de errores o contramedidas.

Ejemplo 2

La figura 2 muestra a modo de ejemplo un corte de la elaboración por destilación de corrientes de producto 3 en la parte de elaboración de instalaciones de isocianato.

15 En la primera columna de destilación 25 con cambiador de calor 17 y condensador 5 se separa el disolvente 11, por ejemplo monoclorobenceno o tolueno, a través de la cabeza. El disolvente 11 obtenido de este modo contiene aún trazas de otras sustancias de bajo punto de ebullición presentes en el proceso, como HCl, fosgeno, o componentes secundarios que se presentan en la síntesis. Este disolvente 11 no se puede emplear de nuevo en el proceso sin tratamiento subsiguiente. En una segunda de destilación 27, cambiador de calor 17 y condensador 5, el disolvente

20 11 se purifica separándose los productos de bajo punto de ebullición 23 con una cierta fracción de disolvente 11 a través de la cabeza, y tratándose adicionalmente los mismos en otro punto en el proceso.

En el funcionamiento sin averías, las sondas de medida 21 muestran un valor de medida muy reducido, constante.

25 Si llega agua al sistema a través de una avería, como por ejemplo fuga en un cambiador de calor de la primera columna de destilación 17, accionado con vapor o agua, el agua llegará a la cabeza de la columna 25 con el disolvente 11. Con el cloruro de hidrógeno, HCl, igualmente presente en la misma, se produce una mezcla de disolventes corrosiva. Esta es identificada por la sonda de medida 21, y conduce a un aumento de la señal.

30 Además, la mezcla de disolventes corrosiva llega a la segunda columna de destilación 27. Las sustancias de bajo punto de ebullición frente al disolvente 11, agua y cloruro de hidrógeno, se separan a través de la cabeza, y forman de nuevo un condensado correspondientemente corrosivo. Este se identifica con retraso por la sonda de medida 21, que está dispuesta en la cabeza de la segunda columna de destilación.

Por lo tanto, en el caso de un empleo de sondas de medida que cubre la superficie, se puede localizar el punto de entrada de agua, y se puede reproducir la difusión en el proceso.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la detección de entradas de agua en instalaciones para la obtención de isocianatos mediante reacción de fosgeno con una o varias aminas primarias en un disolvente, comprendiendo estas instalaciones una parte de reacción y una parte de elaboración con recuperación de disolvente, que comprende los pasos
- 5 (a) introducción de al menos una sonda de medida en una fase condensada en la parte de elaboración de la instalación, en la que el contenido en isocianato o fosgeno se sitúa por debajo de un 5 % en volumen,
- (b) detección de al menos una señal, que se genera por al menos una sonda de medida, y
- (c) detección de entradas de agua en las instalaciones mediante control de al menos una señal.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, introduciéndose en el paso de procedimiento (a) una o varias sondas de medida, que comprende, o bien comprenden un alambre de resistencia.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, detectándose en el paso de procedimiento (b) la señal en forma de flujo de corriente a través de la(s) sonda(s) de medida.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, separándose el disolvente del isocianato obtenido en la parte de elaboración de las instalaciones, y devolviéndose el mismo a la parte de reacción.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, separándose el disolvente del isocianato obtenido en la parte de elaboración de las instalaciones en uno o varios sistemas similares a columna.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, llevándose a cabo la separación del disolvente del isocianato obtenido por medio de uno o varios procedimientos de separación seleccionados a partir de destilación, rectificación y extracción.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, introduciéndose una o varias sondas de medida en una bomba de vacío accionada con disolvente.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, obteniéndose como isocianato al menos un isocianato a partir del grupo metilen-di(fenilisocianato), diisocianato de toluileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de isoforona, 2,4- y 2,6-diisocianatometilciclohexano.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, seleccionándose el disolvente a partir del grupo mono-, diclorobenceno, ciclohexano y tolueno.
- 10.- Dispositivo para la puesta en práctica de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la sonda de medida (21) se inserta en fase condensada en la parte de elaboración de la instalación.

FIG.1

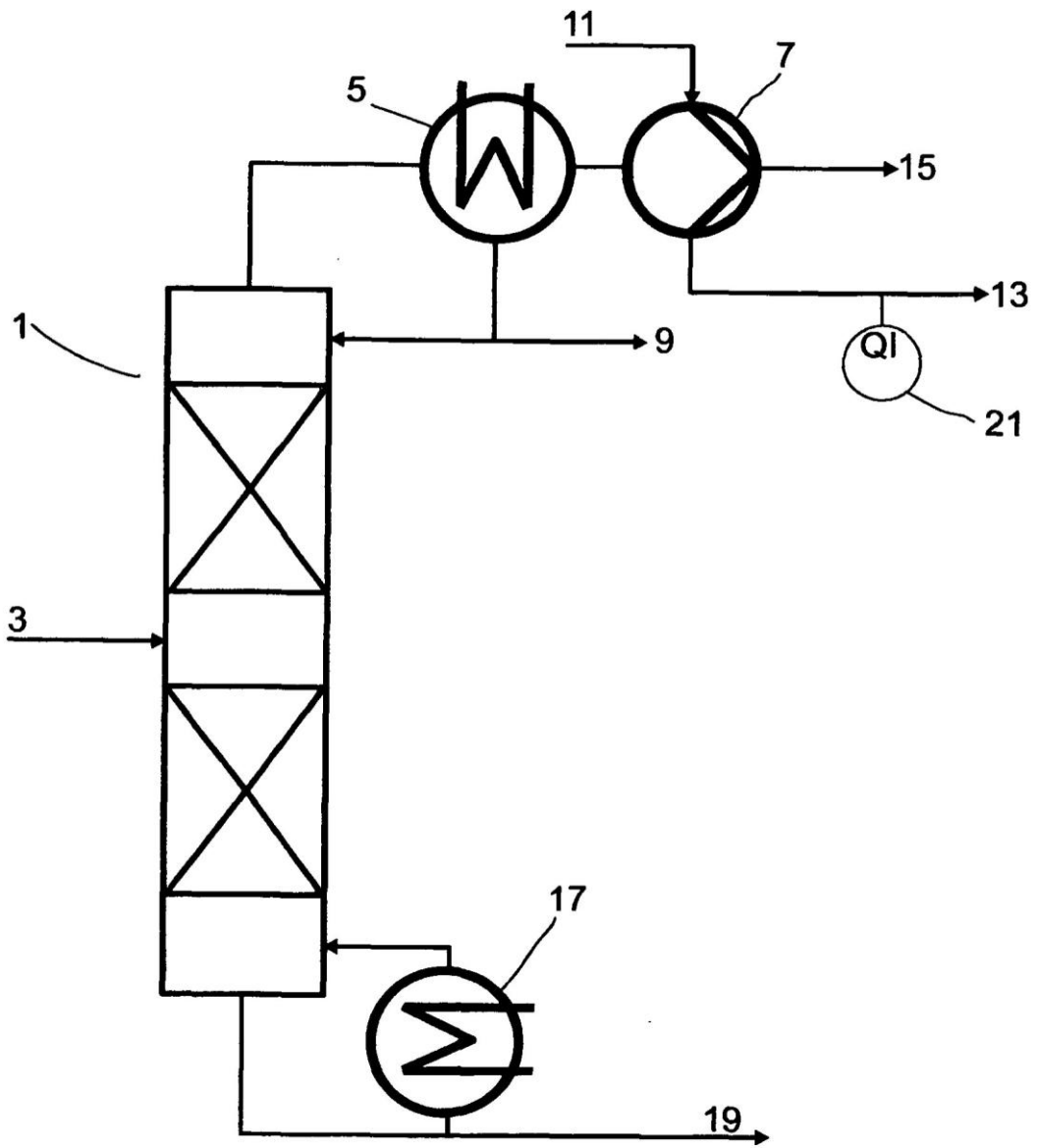


FIG.2

