

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 139 955

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.³

(11) 139 955

(45) 30.01.80

3(51) F 16 L 58/00
G 01 N 27/12

(21) WP F 16 1 / 188 673

(22) 23.09.75

(71) siehe (72)

(72) Löschau, Siegbert, Dr. Dipl.-Chem.; Welschinger, Gerd,
Dipl.-Ing.; Backhaus, Lothar, Dipl.-Ing.; Petschka, Lothar,
Dipl.-Phys.; Gansera, Benno, Dipl.-Ing.; Schön, Klaus;
Keitel, Hartmut, Dipl.-Phys.; Bruntsch, Klaus, DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. Patente/Lizenzen,
7817 Schwarzheide 1

(54) Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten
in Phosgen bzw. phosgenführenden Systemen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten in Phosgen bzw. phosgenführenden Systemen und ist in allen chemischen Anlagen anwendbar, in deren Apparaten und Rohrleitungen Phosgen bzw. phosgenhaltige Medien enthalten sind und aus verfahrens- oder sicherheitstechnischen Gründen das Eindringen von Wasser ausgeschlossen bzw. umgehend angezeigt werden muß. Diese Aufgabe wird durch die Anwendung des an sich bekannten Prinzips der elektrischen Widerstandsmessung einer einem aggressiven Medium ausgesetzten Metallprobe gelöst, wobei als Probematerial Zink eingesetzt wird.

7 Seiten



Titel der Erfindung

Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten in Phosgen bzw. phosgenführenden Systemen

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten in Leitungen und Systemen, die Phosgen oder phosgenhaltige Medien führen.

Das Verfahren ist in allen chemischen Anlagen anwendbar, in deren Apparaten, Rohrleitungen und Systemen Phosgen bzw. phosgenhaltige Medien enthalten sind und in denen aus verfahrens- bzw. sicherheitstechnischen Gründen das Eindringen von Wasser mit hoher Sicherheit ausgeschlossen bzw. umgehend angezeigt werden muß.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die Hydrolyse von Phosgen mit Wasser nach folgender Reaktionsgleichung



außerordentlich langsam abläuft. Es wurde festgestellt, daß Spuren von Wasser unter Normalbedingungen sehr lange neben Phosgen beständig sind, ohne zu einer feststellbaren Veränderung der Acidität des Systems zu führen. Die Hydrolyse des Phosgens wird des weiteren noch dann negativ beeinflusst, wenn in den Systemen Lösungsmittel eingesetzt werden, in denen das Phosgen in einem hohen Maße löslich ist. Erst in der Dampfphase und im Beisein von speziellen Katalysatoren wie Aktivkohle erfolgt eine Umsetzung des Wassers nach obiger Reaktionsgleichung.

Demzufolge sind Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten in phosgenföhrenden Systemen nicht bekannt. Bekannt sind lediglich titrimetrische oder elektrochemische Analysenmethoden und elektrische Widerstandsmessungen zur Korrosionsüberwachung. Die titrimetrischen oder elektrochemischen Analysenmethoden gestatten zwar eine kontinuierliche Messung, aber im speziellen Anwendungsfall werden durch Schwankungen der Produktzusammensetzung und der Verunreinigungen die Störeffekte größer als die Meßeffecte und der Zeitaufwand für die Durchführung der Analysen beträgt im günstigsten Falle mehrere Stunden.

Die bekannte Methode der Überwachung von Korrosionserscheinungen durch elektrische Widerstandsmessung wurde zur Überwachung gleichförmig verlaufender Korrosionserscheinungen eingesetzt und besitzt eine ungenügende Ansprechempfindlichkeit. Außerdem ist damit erst die Korrosion und nicht der Eintritt von Wasser feststellbar.

Ziel der Erfindung

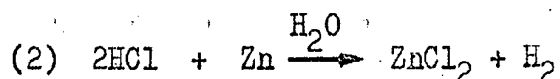
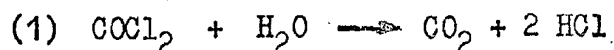
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten in Phosgen bzw. phosgenföhrenden Systemen zu entwickeln, um Korrosionsschäden und damit Gefahren für das Bedienungspersonal der Anlagen zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Feststellung von Wassereintritten in Phosgen bzw. phosgenföhrenden Systemen zu entwickeln, welches diese Wassereintritte bereits im Spurenbereich sofort anzeigt.
- Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das an sich bekannte Prinzip der elektrischen Widerstandsmessung einer einem aggressiven Medium ausgesetzten Metallprobe für die sofortige Feststellung von Wassereintritten in Phosgen bzw. phosgenföhrenden Systemen angewendet wird, wobei als Probenmaterial Zink eingesetzt wird.

Es wurde gefunden, daß eine nur Spuren von Wasser enthaltende Phosgenlösung, in der noch keine Hydrolyse des Phosgens, das

heißt noch keine Acidität nachweisbar ist, beim Einbringen eines Zinkdrahtes einer sofortigen hydrolytischen Spaltung an der Metalloberfläche unterworfen wird. Es spielen sich an der Oberfläche des Zinkdrahtes mit hoher Geschwindigkeit folgende Reaktionen ab:



Durch an der Oberfläche des Zinkdrahtes vorhandene bzw. in der Phosgenlösung am Zinkdraht intermediär gebildete aktive Zentren kommt es zu einer Herabsetzung der für die Reaktion (1) erforderlichen Aktivierungsenergie in einem Bereich, in dem diese Reaktion unter den herrschenden Reaktionsbedingungen mit sehr hoher Geschwindigkeit abläuft. Der entstehende Chlorwasserstoff reagiert im Beisein von Wasser mit dem Zink unter Bildung von Zinkchlorid gemäß Gleichung (2). Durch die Reaktion (2) kommt es zu einer Verringerung des Querschnittes des Zinkdrahtes. Mit der Anwendung des an sich bekannten Prinzips der elektrischen Widerstandsmessung ist es unter Ausnutzung des katalytischen Einflusses der Oberfläche des Zinkdrahtes auf die Hydrolyse des Phosgens nunmehr möglich, sofort das Auftreten von Wasser im Spurenbereich festzustellen und mit Sicherheit nachzuweisen. Als Meßeffect wird die durch den Zinkchloridabtrag bedingte Widerstandsänderung des Meßfühlers benutzt und als Meßverfahren ein Widerstandsmeßverfahren in Verbindung mit einem elektronischen Verstärker angewendet. Zur Erreichung der notwendigen Anzeigeempfindlichkeit arbeitet die Meßeinrichtung sowohl im Ausschlag- als auch im Kompensationsverfahren. Da die oben aufgeführten Reaktionen unter den gleichen Bedingungen nicht an legierten Edelmässen wie z.B. Chromnickelstählen ablaufen, stellt das erfindungsgemäße Verfahren eine sichere Möglichkeit dar, das Auftreten von Wassereintritten in phosgenführenden Systemen zu einem so frühen Zeitpunkt zu erkennen, daß durch die Einleitung von Sofortmaßnahmen Gefahren für das Anlagenpersonal und Schäden an der Anlage vermieden werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es außerdem, an potentiellen Gefahrenstellen der Anlage kontinu-

ierliche Messungen vorzunehmen und damit die Schutzgüte erheblich zu verbessern.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel:

In einer Anlage zur Herstellung von Diphenylmethandiisocyanat bzw. Polyisocyanat befinden sich mehrere Wärmeübertrager, in denen der Druck des Kühlwassers 1 bar bis 3 bar höher liegt als der Produktdruck. Bei auftretenden Undichten, die durch Spannungsrißkorrosion, Schweißsporen oder Materialfehler hervorgerufen werden können, tritt Wasser in die phosgenführenden Systeme ein. Hinter die oben angeführten, durch mögliche Wassereintritte gefährdeten Wärmetauscher, werden Meßeinrichtungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeiten, installiert.

Die Meßeinrichtung besteht aus einer Meßzelle, der Auswerteinheit und der Registrier- und Alarmeinrichtung. Der Meßfühler ist ein oberflächenbehandelter Zinkdraht, bestehend aus Feinzink nach TGL 14706. Die Drahtstärke des Meßfühlers wurde so gewählt, daß durch die Produktströmung seine geometrische Form nicht verändert wird. Als Meßeffect wird die durch den Zinkchloridabtrag bedingte Widerstandsänderung des Meßfühlers benutzt und als Meßverfahren im Widerstandsmeßverfahren in Verbindung mit einem elektronischen Verstärker angewendet. Zur Erreichung der notwendigen Anzeigeempfindlichkeit arbeitet die Meßeinrichtung sowohl im Ausschlag- als auch im Kompensationsverfahren. Der Beginn des Wassereintrittes wird mit sehr hoher Empfindlichkeit im Ausschlagverfahren, der weitere Verlauf des Wassereintrittes mit der gleichen Empfindlichkeit im Ausschlagverfahren und gleichzeitig mittels eines stufenförmigen Kompensationsverfahrens registriert. Die Produktführung zur Meßzelle erfolgt vorteilhafterweise als Teilstrom im Nebenschluß, um während der laufenden Produktion den Meßfühler kontrollieren und leicht wechseln zu können. Das dargestellte Verfahren zur Feststellung von Wassereintritten in phosgen- bzw. phosgenhaltige Medien führenden Rohrleitungen und Systemen spricht, wie mehrere Undichtigkeiten in oben genannter Anlage bewiesen, bereits beim Auftreten von geringen Wasserspuren im

ppm-Bereich an. Durch Sichtproben, Waddickenmessungen und Materialprüfungen konnte der Nachweis erbracht werden, daß durch das rechtzeitige Erkennen von Wassereintritten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und das sich anschließende sofortige Abfahren der Anlage Gefahren für das Anlagenpersonal und Schäden an den apparativen Ausrüstungen mit Sicherheit vermieden werden konnten. Durch das Vorhandensein von Meßzellen an den jeweiligen Gefährdungsstellen konnte darüberhinaus eine Lokalisierung des Wassereintrittes vorgenommen und durch sofortiges Auswechseln des undichten Aggregates eine Minimierung der Stillstandszeit der Anlage erreicht werden.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur sofortigen Feststellung von Wassereintritten in Phosgen bzw. phosgenführenden Systemen, gekennzeichnet durch die Anwendung des an sich bekannten Prinzips der elektrischen Widerstandsmessung einer einem aggressiven Medium ausgesetzten Metallprobe, wobei als Probematerial Zink eingesetzt wird.