

26



266932

MEMORIA DESCRIPTIVA

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA),
boulevard Victor Hugo, nº 62.

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL FORMALDEHIDO"



La presente invención, en la que ha colaborado el señor Claude THIBAUT se refiere a un procedimiento de purificación del formaldehído y más particularmente a un procedimiento para deshidratarle.

- 5.- El formaldehído obtenido por los procedimientos habituales de preparación, en particular por pirólisis del paraformaldehído del comercio o del alfa-polioximetileno contiene cantidades variables de impurezas tales como agua, ácido fórmico, formiato de metilo, metanoII, metilal, óxido de carbono y gas carbónico.
- 10.- Estas impurezas tienen una influencia que varía considerablemente, según su naturaleza, sobre la polimerización del formaldehído, pero es principalmente el agua la que constituye el elemento más perjudicial, por el hecho de que cataliza la polimerización dando cadenas cortas. Es por otra parte la impureza más importante cuantitativamente.
- 15.- Para reducir el porcentaje de agua del formaldehído, se ha propuesto ya tratar el formaldehído por un dialcoiléter de un polietileno-glicol. Pero estos productos son difíciles de preparar y de un precio de venta muy elevado.
- 20.- El procedimiento, según la invención consiste en reducir el porcentaje de agua del formaldehído gaseoso por lavado con el diester de un poliétileno-glicol o el monoéster de un monoalcoiléter de un polietileno-glicol operando a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C.
- 25.- El procedimiento se aplica particularmente bien a la deshidratación del formaldehído gaseoso que encierra como mucho el 2% de agua.
- 30.- La Solicitante ha comprobado que, gracias a este procedimiento, se puede reducir el porcentaje de agua del formaldehído gaseoso en una proporción sensiblemente igual al 1/10 del

266932



porcentaje inicial de agua.

Los poliétileno-glicoles que constituyen el motivo central de los ésteres según la invención presentan ventajosamente un grado de condensación comprendido entre 2 y 15.

5.- En la medida en que la longitud de su cadena no limita la hidrofilia de estos ésteres, todos los ácidos son utilizables y más particularmente el ácido acético.

10.- Por la misma razón los radicales alcoilos de los monoésteres según la invención pueden contener un número de carbonos que varía entre 1 y 4.

15.- A priori se pudiera temer que en las condiciones de empleo el líquido de lavado se hidrolizase, liberando por un lado una o dos moléculas de ácido y por otra parte un alcohol o un diol. Todos estos productos son en efecto capaces de reaccionar con el formaldehído, iniciar cadenas cortas polioximetilénicas y provocar pérdidas de monómero que entrañan el riesgo de ser muy importantes y sin efecto sobre el porcentaje de humedad de éste. La Solicitante ha comprobado que en las condiciones de la deshidratación según la invención, no se produce prácticamente hidrólisis susceptible de entrañar estos inconvenientes.

20.- Esto es efectivamente lo que muestra la prueba siguiente aplicada a los diferentes ésteres tales como el acetato del monoéster metílico del trietilenoglicol, el diacetano de este mismo glicol, el acetato del monoéster metílico del poliétilenoglicol

25.- que tiene un grado de condensación medio de 4,5 el acetato del acetato del monoéster metílico del poliétilenoglicol que tiene un grado de condensación medio de 8, el acetato del monoéster etílico del diétilenoglicol ...

30.- Se les mantiene en presencia del 2% de agua durante 2 horas a 100°. (Se observa que estas condiciones son severas por



el hecho de que el formaldehído monómero que entra en el aparato de deshidratación no debe contener jamás más del 2% de agua y que la duración del contacto entre el monómero y el éster, durante la deshidratación, no exceder nunca de algunos minutos). La prueba consiste en dosificar el ácido eventualmente liberado. La cantidad de ácido liberado es tanto más pequeña cuanto más neutro en principio es el éster sometido a la prueba de por sí. Cuando el éster es completamente neutro, la cantidad de ácido liberado es del orden de 0,01 gramo de ácido acético por 100 gramos de éster. Para un éster ligeramente ácido en principio, la cantidad de ácido liberado permanece como mucho igual a 1 gramo por 100 gramos de éster, lo que prueba que la hidrólisis es depreciable.

Todos estos ésteres son particularmente fáciles de preparar, partiendo de materias primas corrientes y baratas, en particular por lo que se refiere al acetato de mono-éter etílico del dietileno-glicol (acetato de carbitol) cuyo precio de venta es particularmente bajo.

Un modo de tratamiento que es el mejor adaptado a la deshidratación del formaldehído consiste en utilizar una torre de absorción guarnecida de un relleno conveniente, pudiéndose realizar la circulación de ambos fluidos bien en corriente paralela o bien a contra-corriente, En este último caso, la proporción de los caudales líquido expresada en peso puede variar de 1 a 10. Una buena purificación es obtenida con una proporción aproximadamente igual a 5.

Se puede mejorar esta primera purificación instalando una serie de varias torres de absorción.

El empleo de temperaturas suficientemente elevadas limita las pérdidas de formaldehído por disolución o por polimerización. En las condiciones óptimas se obtiene una buena purificación



con pérdidas de formaldehído que no exceden del 2 al 3%. Se elimina además de este modo el ácido fórmico y el metanol eventualmente contenidos en el formaldehído.

5.- La recuperación y la purificación del líquido de lavado se hace muy fácilmente, por ejemplo por destilación nitrotrópica, con un rendimiento del 98%. Puede igualmente realizarse con un rendimiento equivalente o incluso superior por desorcpción haciendo hervir nitrógeno en el líquido de lavado ligeramente calentado o por cualquier otro procedimiento de corriente empleo.

10.- Los ejemplos que siguen están destinados a mostrar como puede ser realizada la presente invención sin limitar por lo tanto su ámbito.

Ejemplo 1

15.- En una columna de lavado de 86 mm. de diámetro y de 1200 mm. de altura, llena de anillos Raschig 8 x 8, se hace pasar a contracorriente durante varias horas un formaldehído que contiene el 1,5% de agua que se quiere purificar (400 g/h) y acetato de monoéter etílico del dietileno-glicol (2.000 g/h), estando comprendidas las temperaturas tomadas en diferentes puntos de la columna entre 95 y 100°C. El ester que entra por la cúspide de la columna y que contiene 0,11% de agua vuelve a salir por la base de la columna con el 0,38% de agua. El formaldehído que sale por la cúspide de la columna no contiene más del 0,12% de agua.

25.- Para regenerar el éster de lavado, se opera del modo siguiente :

30.- En 25 kgs. de éster recuperado en la base de la columna y mantenido a 80°C, se hace pasar 7500 litros de nitrógeno seco sobre potasa y anhídrido fosfórico. El producto se hace límpido al mismo tiempo que su color se aclara. Al final de la operación no contiene más que el 0,11% de agua.



266932

Ejemplo 2

Trabajando en las mismas condiciones de temperaturas y de caudal y con el mismo agente deshidratador que en el ejemplo 1, pero con una columna de 50 mm. de diámetro interior y de 1800 mm. de altura llena de anillos Raschig 6 x 6 se obtienen los resultados siguientes :

	<u>% de agua</u>
5.- - formaldehído que entra	1,8%
- éster que entra	0,14
10.- - éster que sale	0,49
- formaldehído que sale	0,2

La regeneración del éster de lavado puede efectuarse como antes.

N O T A

15.- En resumen, esta patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones :

1ª.- Procedimiento para la purificación de formaldehído, caracterizado porque consiste en someter el formaldehído en estado gaseoso a un lavado con diéster de un polietileno-glicol, eventualmente con monoéster de un monoalcoiléter de un polietileno-glicol, operando a una temperatura comprendida entre 80 y 120 grados centígrados.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el lavado de que se ha hecho mérito es efectuado por medio del acetato de mono-éter etílico del dietileno-glicol (acetato de carbitol).

3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE FORMALDEHIDO" según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria, que consta de 6 páginas mecanografiadas.

30.-

Madrid 26 ABR. 1951
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,