

26 JUN 1963



288813

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 7 de Junio de 1963, con el número 288.813

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 ven der Maessenstraat, Heerlen, Holanda, por:
"PROCEDIMIENTO PARA ABSORBER FORMALDEHIDO DE UN GAS QUE CONTIENE FORMALDEHIDO"

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para absorber formaldehído desde un gas que lo contiene, utilizando solución de urea como medio de absorción.

5 Es sabido que se puede absorber formaldehído desde un gas que contiene formaldehído, tal como gas de síntesis de formaldehído obtenido por oxidación y/o deshidrogenación de alcohol metílico, en el cual la cantidad en peso de vapor de agua es aproximadamente igual a la cantidad en peso de formaldehído. Esta absorción puede ser

10



26

efectuada por medio de una solución absorbente que contiene formaldehído, urea y agua, y que se hace circular a través de una columna de absorción, descargándose continuamente la parte de solución circulante que corresponde a la solución de urea-formaldehído formada a partir de la cantidad absorbida de formaldehído y de la solución que contiene urea alimentada al líquido circulante de absorción como líquido supletorio. El gas que sale de la columna de absorción contiene todavía una cantidad de formaldehído no absorbido, la cual puede ser recuperada en una segunda columna haciendo pasar el mismo a través de ella en relación en contracorriente con una solución de urea suministrada por la parte alta de la columna. Si se desea, la solución descargada de esta segunda columna puede ser suministrada después a la primera columna como líquido supletorio, una vez que la urea sólida ha sido disuelta en él.

Utilizando el procedimiento arriba descrito se puede recuperar del gas de síntesis todo el formaldehído en una forma muy concentrada, como solución en agua de urea y formaldehído, que contiene aproximadamente un 15% en peso de H_2O y 4,5 a 10 moles de formaldehído por mol de urea. Sin embargo, este procedimiento adolece de la desventaja de que en la segunda columna se forman soluciones de urea-formaldehído que son inestables y que tienden a separar condensados sólidos de urea-formaldehído durante el tiempo de permanencia en la columna relativamente largo que se requiere.

Es sabido que las soluciones con relaciones de formaldehído-urea inferiores a 0,8 y superiores a 4, son



26

estables durante un período de tiempo prolongado. Por otra parte, las soluciones con una relación de formaldehído-urea que varía desde 1 a 3,5 molar, son bastante inestables. Estas soluciones últimamente mencionadas, se forman en la segunda columna de absorción o después de la adición de urea sólida a la solución descargada de esta columna.

El objeto principal de la presente invención es mejorar el procedimiento anterior a que se ha hecho referencia arriba. Un objeto más específico de la invención es conducir la absorción de formaldehído de tal manera que el gas de formaldehído sea absorbido por completo en el sistema de absorción, recuperándose una solución concentrada de formaldehído-urea que contiene de 13 a 20 % en peso de agua y de 4,5 a 10 moles de formaldehído por mol de urea, evitando la formación de una solución inestable durante el proceso de absorción.

De acuerdo con la invención, el gas que contiene formaldehído se absorbe en tres etapas. En la primera etapa, se pone el gas en contacto con una solución de absorción en circulación, que contiene desde 13 a 20 % en peso de agua y de 4,5 a 10 moles de formaldehído por mol de urea. En la segunda etapa, el gas no absorbido procedente de la primera etapa se pone en contacto subsiguientemente con una solución circulante de absorción, que contiene también de 13 a 20 % en peso de agua pero solamente de 3,5 a 4,1 moles de formaldehído por mol de urea. Seguidamente, en la tercera etapa, el gas que no ha sido absorbido todavía se lava finalmente en relación en contracorriente con una solución de urea de 40 a 65 % en peso, suministrada de manera continua.

288813



26 Ago 1963

El presente procedimiento se realiza de tal manera que la solución producida en la última etapa de absorción contiene menos de 1 y, preferiblemente menos de 0,8 moles de formaldehído por mol de urea. Además, se suministra continuamente una solución de urea de 66 a 70 % en peso, a la segunda etapa de absorción o etapa intermedia, descargando continuamente la solución formada en ella por absorción de formaldehído. Las soluciones descargadas de las etapas segunda y tercera se disuelven en ellas urea sólida, si es necesario en la solución descargada de la última etapa, se suministran continuamente como líquidos suplementarios a la primera etapa de absorción.

Como es sabido, es conveniente para la estabilidad de las soluciones circulantes de absorción, mantener el pH de estas soluciones a 8, aproximadamente. Esto puede efectuarse de una manera acostumbrada, mediante la adición de NaOH o semejantes.

En la práctica del presente procedimiento, se prefiere controlar la temperatura en las tres etapas de absorción de tal manera que la presión de vapor de agua en el gas sea igual aproximadamente a la presión de vapor de agua en las soluciones absorbentes. De esta manera, no se condensará vapor de agua del gas y no se evaporará agua de las soluciones durante el proceso de absorción. Generalmente, la temperatura de operación en estas etapas estará en el margen de 45 a 65°C, y la presión del vapor de agua en ellas será del orden de 50 a 400 mm Hg. La presión total del gas en estas etapas variará desde aproximadamente 1 hasta 5 atmósferas.

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar la inven

288813



1963

ción, sin limitarla, en combinación con el diagrama de flujo que se acompaña, en el cual los números (1), (2) y (3) representan las etapas de absorción. La bomba (4) sirve para la circulación de la solución de absorción por la columna (1) a través del conducto (8); la bomba (5) sirve para la circulación de la solución de absorción por la columna (2) a través del conducto (9).

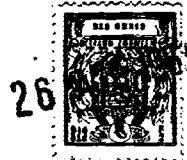
El gas que contiene formaldehído es suministrado a través del conducto (6), y la solución concentrada deseada que contiene formaldehído y que contiene urea, se descarga a través del conducto (7).

Los gases no absorbidos en la columna (1) se suministran a la base de la columna 2 a través del conducto (10); los gases no absorbidos en la columna (2) pasan a través del conducto (11), hasta la base de la columna (3), en la cual se recogen las últimas trazas de formaldehído. Los gases exentos de formaldehído salen del sistema de absorción a través del conducto (12).

Una corriente continua de solución de urea (40-65 % de urea) circula desde el depósito de reserva (13) hasta la parte superior de la columna (3). Desde el depósito de reserva (16) se suministra una corriente continua de solución de urea (66-70 % de urea) a la solución que circula por la columna (2). Además, se suministra continuamente algo de álcali al depósito de reserva (16) para mantener constante el pH de la solución circulante (pH aproximadamente 8).

Una cantidad de solución que corresponde a la cantidad de solución de urea suministrada continuamente desde el recipiente de reserva (16), con formaldehído absor-

230313



bido en ella, se retira continuamente de la columna (2) para ser añadida como líquido de suplemento a través del conducto (17), a la solución que circula por la columna (1).

5 La solución descargada por la base de la columna (3) pasa a través de un recipiente tamponador (14) a un recipiente de mezclado (15), al cual se suministra también urea o NaOH a través del conducto (19). La solución presente en el recipiente de mezclado (15) es suministrada también como líquido supletorio a través del conducto 10 (18) a la solución que circula por la columna (1).

EJEMPLO

15 19.700 m³ de mezcla de gas por hora a una temperatura de 135°C y a una presión de 1,07 atmósferas, fueron suministrados a la columna (1). Esta mezcla de gas contenía 1.050 kg de formaldehído, siendo el resto principalmente nitrógeno, oxígeno y vapor de agua (aproximadamente 76, 7 y 9 % en volumen respectivamente).

20 A través de la columna (1) circularon cada hora $2,2 \times 10^5$ kg de una solución de absorción que contenía 59 % en peso de formaldehído, 24,5 % en peso de urea, y 15,6 % en peso de agua. En la columna (1) se absorbieron 800 kg de formaldehído por hora, lo que representa un rendimiento de absorción en la primera etapa que asciende hasta 76 %. El gas sale de la columna (1) a una temperatura de 55°C.

25 En la columna (2), se absorbieron 97 kg de formaldehído del gas que salía de la columna (1), con una solución de absorción que contenía 57,4 % en peso de formalde 30

238313



26

hido, 28,8 % en peso de urea y 13,8 % en peso de agua, haciéndose circular la solución en cantidad de 4×10^4 kg. El gas que salía de la columna (2) se lavó en la torre de lavado (3), en contracorriente con una solución de urea al 61,3%, utilizando 658 kg de solución por hora. Esta absorbió 153 kg de formaldehído. A la solución que circulaba por la columna (1) se suministraron cada hora, 811 kg de solución que contenía formaldehído y urea (18,8 % de formaldehído, 49,8 % de urea y 31,4 % de agua) procedente de la columna (3), a través del recipiente tamponador (14), del recipiente de mezclado (15) y del conducto (18).

Desde el recipiente de reserva (16) se suministraron al líquido de absorción circulante, 72 kg por hora de una solución de urea al 60 %, y a la solución que circulaba por la columna (1) se suministraron a través del conducto (17), 169 kg por hora de solución que contenía formaldehído y urea. El rendimiento de la absorción combinada de las columnas 1 y 2, ascendió a un 85,5 %.

De la columna (1) se descargaron a través del conducto (7), 1.780 kg. de solución por hora, que contenía 1.050 kg de formaldehído, 452 kg de urea y 278 kg de agua.

La invención puede ser utilizada para el tratamiento de cualquier tipo de gas que contenga formaldehído. Sin embargo, es de un valor particular para tratar gas de síntesis de formaldehído. Generalmente, este gas contendrá de 85 a 300 kg de formaldehído por cada 1000 m³ de gas, consistiendo esencialmente los componentes restantes en desde aproximadamente 40 hasta 80 % de nitrógeno, de 0 a 10 % de oxígeno y de 20 a 10 % de vapor de agua, siendo los porcentajes en volumen.

288313



Primera etapa Segunda etapa Tercera etapa

Temperatura del líquido

de entrada

de salida

Temperatura del gas

de entrada

de salida

Presión del gas

de entrada

Tiempo de contacto entre

gas y líquido

54°C 52°C 52°C

60°C 54°C 52°C

135°C 55°C 52°C

55°C 52°C 52°C

1,7 atm. 1,05 atm. 1,02 atm.

10 seg. 10 seg. 10 seg.

228813

228813



Utilizando el adjunto diagrama de flujo descrito arriba, se pueden dar para el funcionamiento de acuerdo con la invención, los siguientes detalles como proporciones de líquido/gas, sobre una base horaria, para el tratamiento de gas que contiene aproximadamente 1.000 kg de formaldehído:

- (1) de 650 a 800 kg de solución de urea añadidos a la etapa (3) desde el recipiente de reserva (13);
- (2) de 800 a 950 kg de solución retirada de la etapa (3) para alimentación como líquido supletorio de la etapa (1);
- (3) de 70 a 85 kg de solución de urea añadidos a la etapa (2) desde el recipiente de reserva (15); y
- (4) de 160 a 190 kg de solución retirada de la etapa (2) y suministrada a la etapa (1) como líquido supletorio junto con el procedente del recipiente (15).

En la invención descrita aquí se pueden efectuar diversas modificaciones sin desviarse de ella, según se define en las siguientes reivindicaciones.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 8 de Junio de 1962, bajo el número 279.553, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



5. Como se apreciará, las velocidades de circulación de gas, las temperaturas y otras condiciones de la operación, pueden variar ampliamente, pero deben estar relacionadas adecuadamente para proporcionar las concentraciones deseadas y necesarias de las soluciones descargadas desde las diversas etapas y/o suministradas a éstas. Como condiciones típicas de tiempo, temperatura y presión, se pueden mencionar las siguientes:

208813



N O T A

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 siguientes:

1.- Procedimiento para absorber formaldehído de un gas que contiene formaldehído mediante la puesta en contacto a contracorriente de dicho gas con solución de urea en una multiplicidad de etapas de absorción sucesivas con la formación y recuperación de una solución concentrada de formaldehído y urea que contiene de 13 a 20 % en peso de agua y de 4,5 a 10 moles de formaldehído por mol de urea, que comprende la mejora de pasar dicho gas que contiene formaldehído sucesivamente a través de tres etapas de absorción, poner en contacto dicho gas en la primera etapa con una solución circulante de absorción que contiene de 13 a 20 % en peso de agua y de 4,5 a 10 moles de formaldehído por mol de urea, poner luego en contacto el gas en la segunda etapa de absorción con una solución circulante de absorción que contiene del 13 al 20 % en peso de agua y de 3,5 a 4,1 moles de formaldehído por mol de urea y lavar luego el gas en la tercera etapa de absorción en relación de contracorriente con una solución suministrada continuamente que contiene de 40 a 65 % en peso de urea, retirar una solución de dicha tercera etapa que contiene menos de 1 mol de formaldehído por mol de urea, suministrar continuamente una solución con 66 a 70 % en peso de urea a la segunda etapa de absorción, descargar continuamente de la segunda etapa la solución for-

288813



mada en ella por absorción de formaldehído con dicha solución de 66 a 70 % de urea, suministrar continuamente los líquidos descargados de dichas segunda y tercera etapas a la primera etapa de absorción como líquido supletorio alimentado a la misma y descargar continuamente la solución formada en dicha primera etapa por absorción de formaldehído en dicho líquido supletorio.

2.- El procedimiento del punto 1 en el que la solución producida en la tercera etapa de absorción contiene menos de 0,8 moles de formaldehído por mol de urea.

3.- El procedimiento del punto 1 en el que se añá de urea sólida a la solución descargada de la tercera etapa de absorción.

4.- El procedimiento del punto 1 en el que las temperaturas en las etapas de absorción están controladas de forma tal que la presión del vapor de agua de la mezcla de gas presente en estas etapas es aproximadamente igual a la presión del vapor de agua de la solución usada para la absorción de formaldehído.

5.- Procedimiento para absorber formaldehído de un gas que contiene formaldehído.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

288813



Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

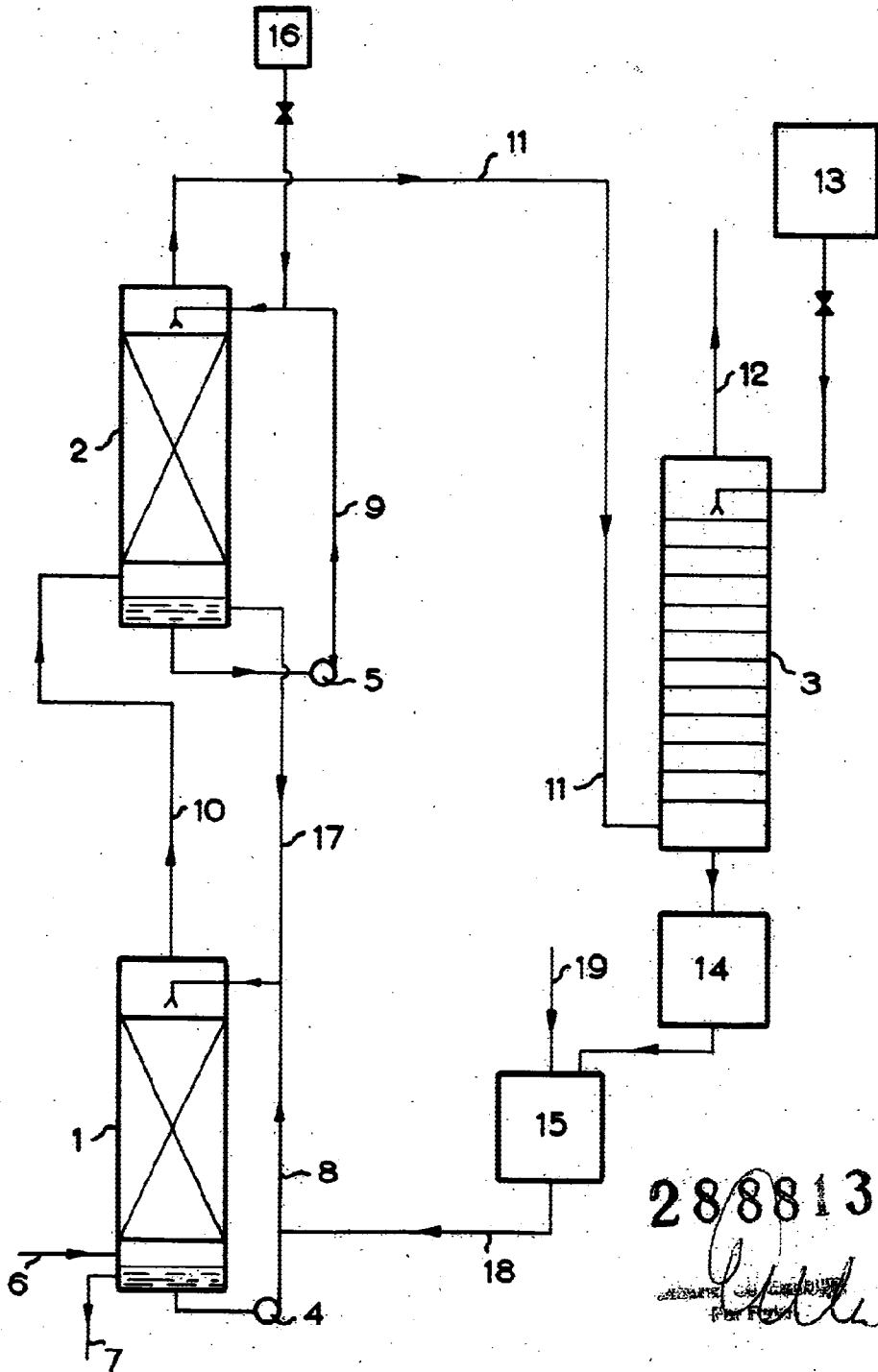
20 ABO 1963
E. A. G. G. G.
Alberto G. G. G.
Per. Per.

G.D.S.

288813



26



288813

[Handwritten signature]