

16 JUN 1964

P.- 26.375

1580 S/HB



297257

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 5 de Marzo de 1.964, con el número 297.257

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SOLUCION DE FORMALDEHIDO ESTABILIZADA"

Es sabido que las soluciones de formaldehido en agua con concentraciones superiores al 30% en peso son inestables, y que al transcurrir el tiempo se hacen turbias a temperatura ambiente, debido a la formación de productos de polimerización, por ejemplo compuestos de polioximetileno, y que esta turbidez se puede contrarrestar por adición de un agente estabilizante. En la práctica, el alcohol metílico es el producto que más se usa para este fin, en cantidad de 7-13% en peso.

10

También se pueden usar como estabilizantes otras



5 sustancias tales como urea, tiourea y fenol. Las soluciones concentradas de formaldehído que contienen estas sustancias, por ejemplo en cantidad de 1 mol de estabilizante por cada 4-20 moles de formaldehído, permanecen claras después de ser calentadas. Las soluciones concentradas de formaldehído que contienen estos estabilizantes son materiales de partida adecuados para la producción de resinas sintéticas a partir de formaldehído y el estabilizante, por adición de más estabilizante y efectuando una reacción de condensación, de la forma conocida, mediante calentamiento y acidificación.

15 Se ha descubierto actualmente que los poliuret, por ejemplo biuret y triuret, individualmente o juntos, tienen también un efecto estabilizante sobre las soluciones de formaldehído, si la solución de formaldehído que contiene biuret se calienta posteriormente durante algún tiempo. Según las condiciones de reacción, tal como la relación molar entre el formaldehído y el poliuret, la concentración de formaldehído, la temperatura, el pH y el tiempo de reacción, el poliuret presente se rompe total o parcialmente, formando urea y hexametilén tetramina. Para fines prácticos, la relación molar entre formaldehído y poliuret debería estar comprendida entre 4:1 y 10:1, y el calentamiento se debería realizar a una temperatura de al menos 50°C.

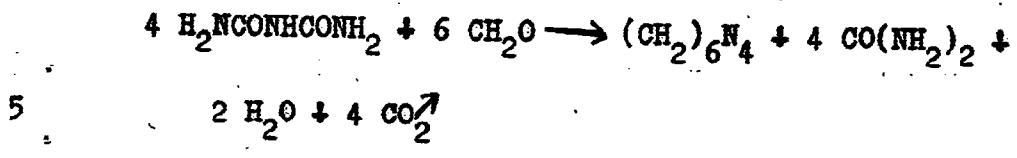
25 El término "poliuret", tal como se usa en la presente Memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones de la misma, significa especialmente biuret o triuret o una mezcla de biuret y triuret.

30 La influencia de las condiciones de reacción so

297257

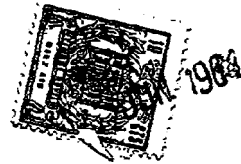


bre la rotura del biuret para formar urea u hexametilón tetramina, según la ecuación global:



10 se muestra en la tabla siguiente, que da la cantidad de biuret convertido como tanto por ciento de la cantidad original, y el tiempo de reacción en horas. Los experimentos muestran que cuando se usa triuret en vez de biuret los efectos de las diversas condiciones de reacción son prácticamente idénticos a los que se muestran en la tabla.

297257



R = relación molar entre el formaldehído y el biuret
%F = tanto por ciento en peso de formaldehído, calculado
respecto a la suma de la cantidad de formaldehído y
la cantidad de agua.

5 h = tiempo de reacción en horas.

La tabla muestra que para un valor elevado del pH, igual
a 8-9, una relación molar elevada entre el formaldehído y
el poliuret, y a una temperatura de 90-100°C, se puede
romper un tanto por ciento muy elevado del poliuret, for-
mando urea y hexametilén tetramina.

10

Suponiendo que se hayan seleccionado las condi-
ciones óptimas, las soluciones de formaldehído resultan-
tes de la reacción permanecen claras durante varias sema-
nas, y constituyen un material de partida adecuado para
preparar los condensados resinosos y colas conocidos, ba-
sados en formaldehído, urea y hexametilén tetramina, o
son adecuados para la preparación de hexametilén tetrami-
na y urea por adición de agua amoniaca a la solución, co-
mo resultado de lo cual el formaldehído se convierte más
en hexametilén tetramina. Una ventaja importante del pro-
cedimiento de la presente invención es que permite estabi-
lizar soluciones de formaldehído con biuret, sustancia
que (contaminada quizá con triuret) se obtiene en canti-
dades cada vez mayores como producto secundario en la
producción de urea, de forma que se ha de dar la bienve-
nida a cualquier nuevo uso potencial de esta sustancia.

15

20

25

El procedimiento según la presente invención
comprende no sólo la preparación de soluciones estabiliza-
das de formaldehído, por adición de poliuret a soluciones
acuosas de formaldehído y posterior calentamiento o con-

30

297257



centración, si se desea, de la solución en etapas poste-
riores separadas, con objeto de conseguir la conversión
deseada a urea y hexametilén tetramina, sino que también
incluye procedimientos en los que la introducción del poliuret
5 en la solución de formaldehído tiene lugar bajo las
condiciones de temperatura necesarias, de forma que no se
requiere una etapa separada de calentamiento. A título de
ejemplo, la presente invención se puede efectuar absor-
biendo de modo continuo gases que contienen formaldehído,
10 por ejemplo los gases obtenidos en una síntesis de formal-
dehído por oxidación y/o deshidrogenación de alcohol metí-
lico, en un líquido circulante de absorción al que se su-
ministra continuamente poliuret, y del que se descarga el
formaldehído absorbido por una unidad de tiempo en forma
15 de solución que contiene formaldehído, poliuret, urea y
hexametilén tetramina. En tal procedimiento, el calor nece-
sario para mantener la temperatura se puede generar total
o parcialmente por absorción del formaldehído, o se puede
suministrar mediante el gas de entrada que contiene for-
maldehído.
20

Para realizar la absorción total, o prácticamen-
te total, del formaldehído de los gases de síntesis de
formaldehído, con formación de la deseada solución concen-
trada de formaldehído, es preferible realizar la absor-
25 ción en un sistema que comprende más de una etapa de ab-
sorción. Así, el sistema puede comprender dos o más eta-
pas de absorción, en la primera de las cuales se lava el
gas con una solución acuosa de formaldehído y poliuret, y
en la última etapa el gas no absorbido en la etapa o eta-
30 pas anteriores se lava con agua, en contracorriente. La

297257



solución resultante de la absorción en la primera etapa,
o en cada etapa después de la primera, se puede usar, jun
to con parte de la solución producida en la etapa prece-
dente, como líquido de lavado de aquella etapa, mientras
5 que la parte de la solución producida en la primera etapa
y que no se recircula de esta forma se puede descargar
del sistema como solución final, añadiéndose poliuret al
sistema para reemplazar la cantidad descargada (total o
parcialmente en forma de urea y hexametilén tetramina),
10 controlándose la velocidad de este suministro, del sumi-
nistro de agua de lavado a la última etapa, y de descarga
de la solución final en relación con la velocidad de su-
ministro de formaldehído al sistema, de tal forma que la
solución final contenga de 15 a 60% en peso de agua y de
15 4 a 10 moles de formaldehído por mol de poliuret.

La forma más sencilla para la primera etapa de
absorción es una columna de absorción que contiene piezas
de relleno, mientras que una forma adecuada para la etapa
final de absorción es una columna de absorción provista
20 de platos o pisos. Sin embargo, también se puede usar en
la etapa final una columna rellena de piezas de relleno,
y/o una columna de pisos o platos en la primera etapa.

Con objeto de facilitar la absorción total en
agua del formaldehído no absorbido, pero usando columnas
25 de un tamaño razonablemente pequeño, es preferible usar
más de dos etapas de absorción. Es muy adecuado usar tres
etapas de absorción, controlándose el sistema de tal for-
ma que el gas no absorbido en la primera etapa se lava en
la etapa intermedia con solución que contiene de 15 a 35%
30 en peso de formaldehído y de 85 a 65% en peso de agua.



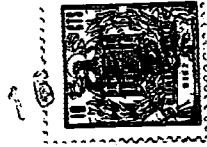
El poliuret de nueva aportación se puede alimentar a la solución que se suministra desde la segunda columna del sistema, para reconstituir el líquido de lavado de la primera columna. Con objeto de evitar la condensación de producto formaldehído sólido en este líquido reconstituido cuando se añade el poliuret, se prefiere diluir mucho este líquido reconstituido, por ejemplo en la relación 1 a 6, con solución que se produce en la primera columna de absorción y que se ha de devolver al ciclo en la misma.

En la solución de formaldehído en solución se puede formar ácido fórmico; este ácido se debe neutralizar por adición de una pequeña cantidad de álcali. El valor del pH de la solución de formaldehído en circulación se puede mantener en aproximadamente 8, por adición continua de álcali.

El calor desprendido por la absorción de formaldehído se elimina por enfriamiento; preferiblemente, la temperatura de las columnas de absorción se mantiene entre 45 y 60°C. A temperaturas más bajas condensa demasiada agua, y es imposible la recuperación de una solución concentrada de formaldehído; a temperaturas más elevadas será difícil conseguir una absorción virtualmente total del formaldehído.

En los dibujos adjuntos se ilustran, a título de ejemplo, dos sistemas de absorción para efectuar la presente invención, en los cuales la fig. 1 muestra un sistema que comprende dos etapas de absorción y la fig. 2 muestra un sistema que comprende además una etapa intermedia.

En el sistema de la fig. 1, la primera etapa de



absorción consiste en la columna de absorción 1, por la que se hace circular una solución de absorción a través de la bomba 3 y del conducto 4. El calor de absorción se elimina mediante un enfriador 15. El gas de síntesis que contiene formaldehído se suministra mediante el conducto 5, mientras que la solución concentrada de formaldehído que se ha formado se descarga del sistema por el conducto 6.

Los gases que contienen todavía formaldehído salen por el conducto 7 situado en la parte superior de la columna 1.

La etapa final de absorción está representada por la columna 2, a la que se suministra agua de modo continuo por el conducto 9. Los gases residuales, que están virtualmente libres de formaldehído, abandonan dicha columna por el conducto 8.

La solución diluida de formaldehído producida en la etapa final se descarga por el conducto 10. Esta solución se lleva a un recipiente de mezclado 11, el cual recibe también poliuret por el conducto 12, y solución de absorción de la columna 1 por el conducto 13 y bomba 14; desde el recipiente de mezclado 11, la mezcla resultante se vuelve a añadir, por el conducto 16, al líquido que circula por la columna 1.

El sistema correspondiente a la fig. 2 es similar al que se muestra en la fig. 1, salvo en que se usa una etapa intermedia de absorción. Las partes ya descritas con referencia a la fig. 1 se representan mediante los mismos números de referencia y no necesitan más explicación. En el sistema de la fig. 2, la solución diluí-

297257



da de formaldehído obtenida en la etapa final de absor-
ción circula por el conducto 10 hasta la etapa intermedia
de absorción, que consiste en una columna de absorción
101 por la que circula líquido de absorción a través de
5 una bomba 103 y un conducto 104. El calor de absorción se
elimina mediante el enfriador 115; por el conducto 105 se
suministra NaOH, usada para mantener constante el valor
del pH. Los gases que salen de la columna intermedia de
10 absorción se llevan a la etapa final de absorción, por el
conducto 107, mientras que una parte del líquido de absor-
ción sale de modo continuo por el conducto 110, yendo al
recipiente de mezclado 11 que recibe también poliuret,
por el conducto 12, y solución de absorción, por el con-
ducto 13 y bomba 14. Desde el recipiente de mezclado 11
15 la mezcla circula por el conducto 16 para unirse a la so-
lución de absorción que circula por la columna 1.

Ejemplo

Usando un sistema tal como el que se representa
20 en la fig. 2, se suministran a la columna 1 $5690 \text{ m}^3/\text{h}$
de una mezcla de gas de síntesis que tiene una temperatura
de 135°C y una presión de 1,07 atm. La mezcla gaseosa con-
tiene 303 kg de formaldehído y 285 kg de vapor de agua,
siendo el resto principalmente nitrógeno y oxígeno.

25 Por la columna 1 circula, a una velocidad de
 10^5 kg por hora, una solución de absorción de la siguien-
te composición: 40,0% en peso de formaldehído, 13,4% en
peso de biuret, 11,6% en peso de urea, 6,8% en peso de
hexametilén tetramina, 28,0% en peso de agua.

30 En la columna 1 se absorben 242 kg/h de formal-

297257



dehído; por tanto, la eficacia de absorción de la primera etapa de absorción es del 80%. Los gases abandonan la columna a una temperatura de 55°C. En la columna 101 se absorben de estos gases 31 kg/h de formaldehído, mediante una solución de absorción que contiene 15,5% en peso de formaldehído y 84,5% en peso de agua, la cual circula por la columna a una velocidad de 5×10^4 kg/h.

Los gases que salen de la columna 101 se someten a un procedimiento final de absorción en la columna 3, lavándolos con una contracorriente de agua suministrada a una velocidad de 42 kh/h. De esta forma se disuelven en el agua 30 kg de formaldehído, con condensación simultánea de 164 kg de vapor de agua.

Todas las horas, el depósito 11 recibe 224 kg de solución de formaldehído, suministrada por el conducto 110, 208 kg de biuret por el conducto 12, y 4165 kg de líquido de absorción por el conducto 13; esta mezcla se suministra, por el conducto 16, al líquido de absorción que circula por la columna 1.

Por el conducto 6 se extraen de la columna 1 622 kg/h de solución del producto recuperado, consistente en 248 kg de formaldehído, 83,5 kg de biuret, 72,5 kg de urea, 42,5 kg de hexametilén tetramina y 175 kg de agua. Calentando esta mezcla durante algún tiempo en el depósito 17, a una temperatura de aproximadamente 100°C y con un valor del pH igual aproximadamente a 9, esencialmente todo el biuret aún presente en la mezcla se convierte en urea y hexametilén tetramina, y se pueden descargar por el conducto 18, para su inmediato tratamiento posterior, 587 kg/h de una solución de formaldehído consistente en

297257



212 kg de formaldehído, 121 kg de urea, 71 kg de hexametilén tetramina y 183 kg de agua.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 6 de Marzo de 1.963, bajo el número 289.888, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 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:

15 1.- Un procedimiento para la preparación de una solución de formaldehído estabilizada formando una solución que contiene formaldehído y poliuret como se ha definido en la Memoria, en proporciones relativas tales que están presentes de 4 a 10 moles de formaldehído por mol de poliuret, y manteniendo la solución a una temperatura de 50°C como mínimo durante algún tiempo.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que el poliuret es introducido en la solución de formaldehído a una temperatura menor de 50°C y la temperatura es aumentada luego hasta este valor como mínimo.

25 3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que a continuación de la introducción del poliuret, la solución de formaldehído es concentrada por evaporación del agua.

30

297257



4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que dicha temperatura es mantenida a 50°C como mínimo mientras que el valor del pH de la solución es de 8 a 9.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que la solución estabilizada contiene formaldehído en una concentración de más de 35 % en peso.

10 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes en que el formaldehído suministrado como parte de un gas que contiene formaldehído es absorbido continuamente en dos o más etapas de absorción; en la primera etapa, dicha mezcla de gas es lavada con una solución acuosa de formaldehído y poliuret, en la última etapa, el gas no absorbido en la etapa precedente es
15 lavado a contracorriente con agua, y la solución resultante de la absorción en la etapa o etapas después de la primera es usada en combinación con parte de la solución producida en la etapa precedente como líquido lavador en aquella etapa, mientras que la parte de la solución producida en la primera etapa que no es recirculada de este modo
20 es descargada como solución final; y se añade poliuret al sistema para reemplazar la cantidad descargada (totalmente o en parte como urea y hexametilentretamina), estando controladas la velocidad de este suministro, la del suministro de agua de lavado a la última etapa y la de la
25 descarga de la solución final en relación a la velocidad de suministro de formaldehído al sistema de manera que la solución final contenga de 15 a 60 % en peso de agua y de 4 a 10 moles de formaldehído por mol de poliuret.

30 7.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 6

297257



en que hay tres etapas y en que la solución de formaldehido suministrada a la etapa intermedia como líquido lavador contiene de 15 a 35 % en peso de formaldehido y de 85 a 65 % en peso de agua.

5 8.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 6 ó 7 en que el poliuret de reemplazo es añadido a la solución que pasa a la primera etapa de absorción para usarlo como parte del líquido lavador en ella.

10 9.- Un procedimiento de preparar hexametilentetramina y urea que comprende preparar una solución de formaldehido estabilizada por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8, y añadir luego amoníaco a la solución.

15 10.- Un procedimiento de preparar un condensado de resina o cola basado en formaldehido, urea y hexametilentetramina, cuyo proceso comprende preparar una solución de formaldehido estabilizada por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8 y usar posteriormente tal solución en una reacción de condensación.

20 11.- Un procedimiento para la preparación de una solución de formaldehido estabilizada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dos dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

297257



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

16 JUN 1964

P. A.

Alberto de Elizalde
Por Padre

297257

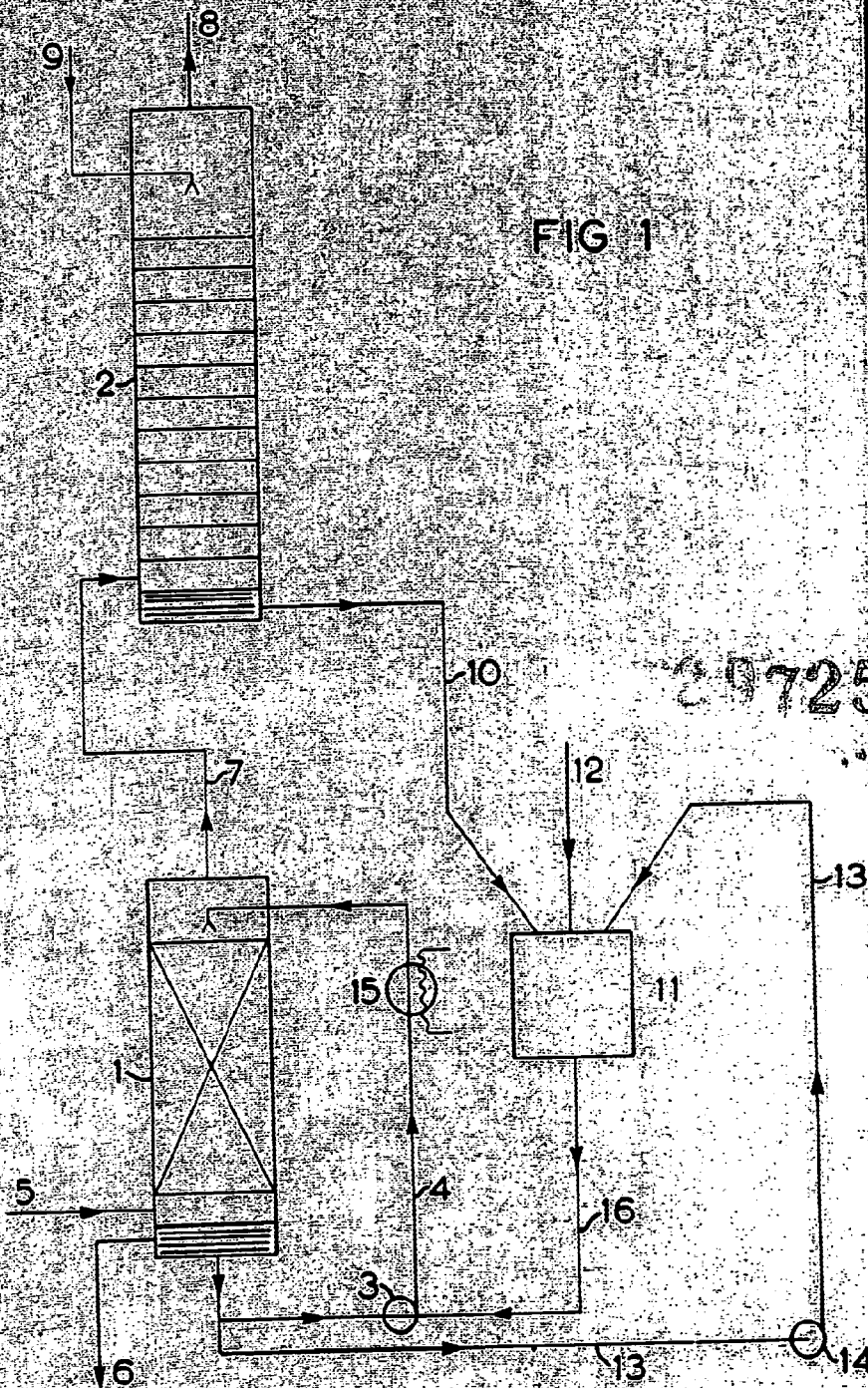
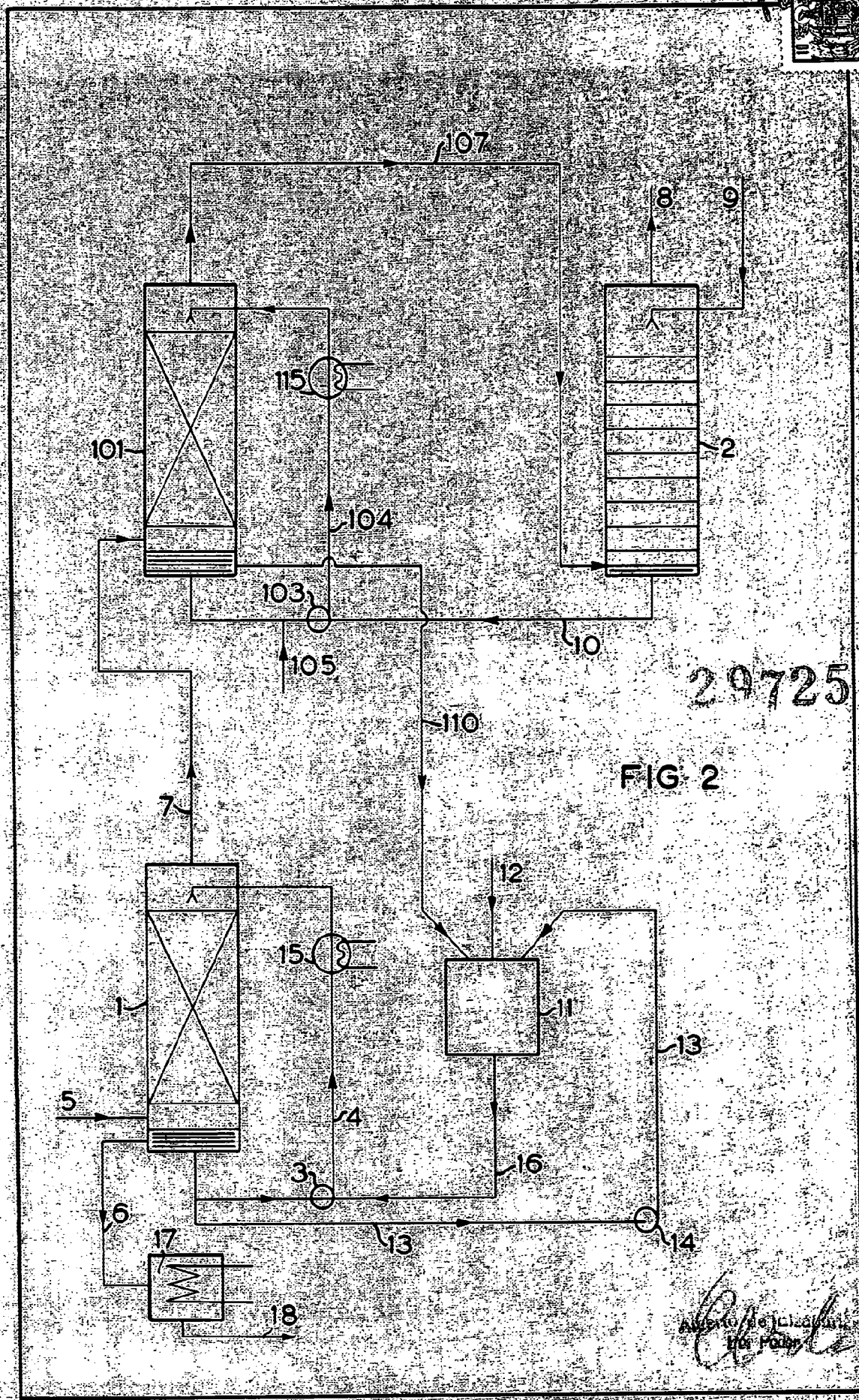
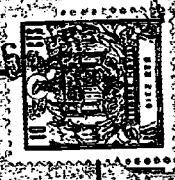


FIG 1

297257

Alberto de Ezaburu
Por Poder

2 2 0 3 2 5



297257

FIG. 2

Handwritten signature or name
L. J. P. P.