

304268

P.- 27.654

1637 S/HB

15 SEPT 1964



304268

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 22 de Septiembre de 1964, con el nº 304.268

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

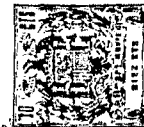
a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE UNA SOLUCION CONCENTRADA DE FORMALDEHIDO"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de soluciones concentradas de formaldehído. Se conoce la preparación de soluciones de formaldehído que contienen sólo poca agua y consisten

5 sustancialmente de una mezcla de formaldehído y un alcohol monovalente o polivalente, estando presente parte del formaldehído en solución libre y estando ligado el resto al alcohol como hemiformal. Las soluciones concentradas de formaldehído de este tipo tienen la ventaja

10 de contener más formaldehído que una formalina normal



comercial, con aproximadamente 37 % en peso de formaldehído, y de contener formaldehído y agua en una relación de peso que es hasta 5 a 10 veces mayor que en la formalina normal comercial. Esto significa un ahorro considerable en los costes de transporte y tratamiento.

Las soluciones concentradas formaldehído-alcohol se utilizan, por ejemplo, en la preparación de resinas y barnices de urea-formaldehído.

Hasta ahora, las soluciones concentradas de formaldehído-alcohol mencionadas se han preparado absorbiendo vapores de formaldehído que contienen poca agua en un alcohol alifático monovalente o polivalente, mientras se refrigera. El vapor de formaldehído necesario que contiene poca agua se ha obtenido por evaporación de una solución de formaldehído y condensación de una porción grande del vapor de agua de las mezclas resultantes de vapor de agua y vapor de formaldehído. Se ha propuesto también emplear paraformaldehído como material de partida; de acuerdo con esta propuesta, el paraformaldehído se despolimeriza calentando hasta que se desprenden vapores de formaldehído que apenas contienen vapor de agua (Memoria de la Patente británica nº 714821).

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una solución concentrada de formaldehído a partir de formaldehído y alcohol, cuyo procedimiento, al contrario de los conocidos hasta ahora, está basado en la absorción directa en alcohol del gas de síntesis formaldehído que contiene agua; el



gas de síntesis formaldehído es la mezcla de gas obtenida en la oxidación catalítica del metanol con una cantidad de aire en exceso.

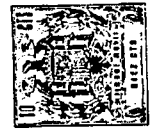
En esa mezcla de gas de síntesis, la relación de peso entre el formaldehído y agua es aproximadamente 1:1. Además de formaldehído y vapor de agua, la mezcla de gas contiene una cantidad muy grande de nitrógeno y también algo de oxígeno; una composición característica para esa mezcla de gas es, por ejemplo (expresada en % en volumen):

- 76,2 % N_2
- 7,4 % O_2
- 5,6 % $HC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$
- 8,7 % H_2O
- 2,0 % CO
- 0,1 % CH_3OH

Para el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, en principio, todos los alcoholes capaces de formar un hemiformal con formaldehído y que tengan un punto de ebullición por encima de $80^{\circ}C$ a 1 atm.

En consecuencia, el concepto "alcohol", tal como se emplea en las siguientes descripción y reivindicaciones, comprende no sólo alcoholes alifáticos monovalentes o polivalentes, v.g. alcohol n-propílico, alcoholes butílicos, alcoholes amílicos, etilenglicol, glicerol, sino también alcoholes alicíclicos, v.g. ciclohexanol, y alcoholes aromáticos, v.g. alcohol bencílico, o mezclas de tales alcoholes.

El nuevo procedimiento se emplea de acuerdo con la



presente invención en un proceso de absorción continua, partiendo de gas de síntesis de formaldehído, para la preparación de soluciones concentradas conteniendo formaldehído, que contienen 5-40 % en peso de agua y hasta 5 moles de formaldehído por mol de alcohol. La absorción del formaldehído del gas de síntesis es virtualmente completa en este proceso, de forma que para la preparación de las soluciones concentradas no es necesario convertir primero el gas de síntesis formaldehído en una solución de formaldehído en agua o paraformaldehído, y después recuperar de estos productos los vapores de formaldehído que contienen poco vapor de agua.

De acuerdo con la invención, el formaldehído presente en el gas de síntesis de formaldehído es absorbido de forma continua en un sistema que comprende dos o más fases de absorción, en la primera de las cuales se lava el gas de síntesis de formaldehído con una mezcla circulante de formaldehído, que contiene agua, y alcohol, que marcha en contracorriente, y en la última de las cuales, el gas, que está entonces en gran parte libre de formaldehído, se lava en contracorriente con agua o solución alcohólica diluída; la solución resultante de la absorción en la etapa, o en cada una de las etapas, después que la primera se utiliza en unión de parte de la solución producida en una fase precedente como líquido de lavado en esa fase, mientras se suministra alcohol de compensación al sistema, y parte de la solución producida en la primera fase, que no se recircula, se descarga del



sistema como solución final, siendo mantenidas las velocidades respectivas de suministro de agua, alcohol y vapor de formaldehído al sistema, y la velocidad de descarga de la solución final, en un equilibrio tal que la solución final contiene 5 a 40 % en peso de agua y no más de 5 moles de formaldehído por mol de alcohol.

La forma más sencilla para la fase de absorción primera es una columna de absorción cargada de cuerpos de relleno, y una forma adecuada para la fase de absorción final es una columna equipada con platos o bandejas. Sin embargo, es también posible utilizar una columna de platos en lugar de una columna de relleno, y viceversa.

Para facilitar la absorción virtualmente completa del formaldehído no absorbido en la fase de absorción primera, sin utilizar una columna de absorción final exageradamente grande, es preferible utilizar más de dos fases de absorción. De esta forma el sistema puede comprender tres fases de absorción, lavándose en contracorriente el gas que sale de la fase primera y que todavía contiene formaldehído en la fase intermedia, con una solución diluída circulante que contiene formaldehído, alcohol y agua en cantidades sustancialmente constantes, antes de pasar a la fase final.

El calor liberado, debido a la absorción de formaldehído puede eliminarse refrigerando los líquidos de lavado circulantes. Es aconsejable mantener la temperatura en las fases de absorción entre 40 y 70° C; si la temperatura es menor de 40°C hay el peligro de



condensar demasiada agua del gas de síntesis de for-
maldehído suministrado, lo que da por resultado que
se haga imposible la recuperación de la solución de-
seada de formaldehído concentrada, mientras que a
5 temperatura mayor apenas es posible una absorción vir-
tualmente completa del formaldehído suministrado, a
menos que la absorción se realice a elevada presión.

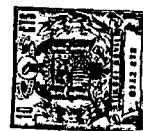
Dos sistemas de absorción que pueden utilizarse
en la realización de la invención están representa-
10 dos en las Figuras 1 y 2.

La Figura 1 se refiere a un sistema que comprende
dos fases de absorción, la Figura 2 se refiere a un
sistema que comprende una tercera fase de absorción
intermedia.

15 La primera fase de absorción en estas figuras
comprende la columna de absorción 1, sobre la que
se hace circular la solución de absorción a través de
la bomba 3 y conducto 4. El calor de absorción se
elimina por el refrigerador 15. El gas de síntesis
20 que contiene formaldehído se suministra por el con-
ducto 5, descargándose del sistema la solución de
formaldehído concentrada resultante por el conduc-
to 6.

En la parte superior de la columna 1, los gases
25 que todavía contienen formaldehído salen por el con-
ducto 7.

La fase de absorción final se representa por la
columna 2, a la que se suministra continuamente agua
a través del conducto 9. Los gases de salida que es-
30 tán prácticamente libres de formaldehído abandonan



esta columna por el conducto 8.

La solución diluída de formaldehído, producida en la fase final, se descarga por el conducto 10. De acuerdo con el diagrama dado como Fig. 1, esta solución fluye al tanque de mezclado 11, al que se suministra también alcohol por el conducto 12; la mezcla preparada en el recipiente de mezclado 11 se retorna por el conducto 16 al flujo del líquido circulante sobre la columna 1.

En la situación detallada en el diagrama dado como Figura 2, la solución diluída de formaldehído obtenida en la fase final de absorción se envía, por el conducto 10, a la fase intermedia de absorción, que comprende una columna de absorción 101 sobre la que se circula el líquido de absorción mediante la bomba 103 y el conducto 104. El calor de absorción se elimina por el refrigerador 115. Los gases que salen de la columna de absorción se suministran a la fase final de absorción por el conducto 107, mientras que por el conducto 110 parte del líquido de absorción se suministra en una corriente continua a la solución de absorción que circula sobre la columna 1; a través del conducto 12a y/o conducto 12b se suministra alcohol de compensación.

El procedimiento de acuerdo con el diagrama dado como Figura 1 es más adecuado para la preparación de soluciones de formaldehído-alcohol que contengan relativamente mucho agua, v.g. más del 25 % en peso, en cuyo caso se añade para la absorción un componente de alcohol poco volátil; el proceso de acuerdo con el



diagrama dado como Figura 2 es satisfactorio para la preparación de soluciones de formaldehído-alcohol que contengan poco agua; en este procedimiento el alcohol puede ser mucho más volátil.

5

Ejemplo 1

En un procedimiento de acuerdo con el diagrama de la Figura 2, una mezcla de gas de síntesis que tiene una temperatura de 135°C y una presión de 1,07 atm se introduce en la columna 1 a una velocidad de 19.700 m³ por hora. La mezcla de gas contiene 1050 kg de formaldehído, 985 kg de vapor de agua, siendo el resto principalmente nitrógeno y oxígeno.

Una solución de absorción de la siguiente composición:

40,0 % en peso de formaldehído

53,0 % en peso de alcohol butílico (C₄H₉OH)

7,0 % en peso de agua

circula por la columna 1 a la velocidad de 2 x 10⁵ kg por hora. Esta solución contiene 1,86 moles de formaldehído por mol de alcohol.

En la columna 1 el formaldehído es absorbido a la velocidad de 731 kg por hora, de forma que el rendimiento de absorción de la primera fase de absorción es el 70 %. Los gases que abandonan la columna tienen una temperatura de 56°C. En la columna 101 el formaldehído es absorbido de los gases a la velocidad de 223 kg por hora, por una solución de absorción que tiene la siguiente composición:

13,1 % en peso de formaldehído



7,6 % en peso de agua

79,3 % en peso de alcohol butílico, cuya solución circula por la columna a la velocidad de 10^5 kg por hora.

5 Los gases que abandonan la columna 101 son sometidos a un proceso de absorción en la columna 2 lavándolas con una solución al 10 % de butanol en agua que circula en contracorriente a la velocidad de 147 kg por hora. En esta solución se absorben 96 kg de for-

10 maldehído, 842 kg de butanol y 54 kg de agua. La temperatura media que prevalece en la columna 2 es 45°C. Por el conducto 12b se suministra alcohol butílico a la velocidad de 1825 kg por hora al líquido (temp. 51°C) que circula por encima de la columna de absor-

15 ción 101, y por el conducto 110 se añade por hora una solución que contiene 319 kg de formaldehído, 184 kg de agua y 1930 kg de alcohol butílico, al líquido de lavado que circula por la columna 1. Por el

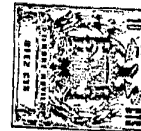
20 - el producto recuperado - de la columna 1, a la velocidad de 2624 kg por hora (1050 kg de formaldehído, 184 kg de agua, 1390 kg de alcohol butílico).

La mezcla de gas que fluye por el conducto 8 está virtualmente libre de formaldehído, pero retiene

25 aún una cantidad considerable de vapor de alcohol butílico, cuyo alcohol butílico puede recuperarse por posterior absorción en agua a temperatura más baja y destilación de la solución alcohólica diluida resultante, y puede entonces retornarse al sistema de ab-

30 sorción.

30-7-10



Ejemplo 2

En el sistema de absorción de acuerdo con la Fig. 2, la misma mezcla de gas de síntesis de formaldehído se absorbe por medio de ciclohexanol.

- 5 El líquido que circula sobre la columna 1 contiene asimismo 1,86 moles de formaldehído por mol de ciclohexanol, y está compuesto de
- 30,2 % en peso de formaldehído
- 53,6 % en peso de ciclohexanol
- 10 16,2 % en peso de agua

En la columna 1, el formaldehído es absorbido a la velocidad de 822 kg por hora, de forma que el rendimiento de absorción es 78 %. Los gases que abandonan la columna tienen una temperatura de 50°C.

- 15 En la columna 101 el formaldehído es absorbido de estos gases a la velocidad de 91 kg por hora por un líquido de absorción que tiene la siguiente composición:

- 26,2 % en peso de formaldehído
- 20 65,0 % en peso de agua
- 8,8 % en peso de ciclohexanol
- a una temperatura media de 50°C.

- Los gases que abandonan la columna 101, que están virtualmente libres de ciclohexanol, se lavan en la
- 25 columna 2 con agua que circula en contracorriente a la velocidad de 180 kg por hora, en cuyo proceso se disuelven 137 kg de formaldehído, 10 kg de ciclohexanol y 385 kg de vapor de agua. Los gases abandonan la columna 3 a una temperatura de 35 ° C.

- 30 Por el conducto 12a se suministra ciclohexanol a



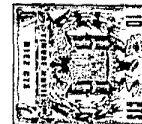
la velocidad de 1870 kg por hora al líquido de lavado que circula por la columna de absorción 1 (2×10^5 kg/h), mientras por el conducto 110 fluyen por hora 869 kg de solución (228 kg de formaldehído, 565 kg de agua, 76 kg de ciclohexanol) de la columna 101 al líquido de lavado de la columna 1.

Por el conducto 6 el concentrado de formaldehído - el producto recuperado - se elimina del sistema a la velocidad de 3485 kg por hora, incluyendo esta cantidad 1050 kg de formaldehído y 1870 kg de ciclohexanol.

Las mezclas concentradas de formaldehído-alcohol-agua preparadas directamente del gas de síntesis formaldehído por el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas para su empleo en la preparación de resinas sintéticas y colas a base de, v.g., urea y formaldehído.

Las mismas mezclas también son apropiadas como materiales de partida en la preparación de vapores de formaldehído monomérico libres de agua, por un proceso en el que primeramente se elimina el agua por destilación y después la mezcla formaldehído-alcohol se descompone térmicamente, mientras el vapor de alcohol se condensa o se separan los vapores de alcohol y formaldehído por medio de la destilación extractiva.

Las soluciones que contienen formaldehído preparadas por el procedimiento de acuerdo con la invención también pueden ser utilizadas para la preparación de un polímero sólido de formaldehído, eliminando primeramente el agua por destilación y enfriando la mezcla que queda de formaldehído-alcohol a, digamos, 10°C, a



fin de que se forme un polímero sólido de formaldehido soluble en agua. Con preferencia, el valor de pH de la mezcla que ha de enfriarse deberá mantenerse a 8-9, por parecer que el producto formado en este caso puede
5 filtrarse fácilmente. Por ejemplo, la mezcla de formaldehido, alcohol n-butílico y agua, obtenida del modo descrito en el ejemplo 1, se utilizó en un procedimiento en el que, después que se hubo eliminado el agua por destilación y se hubo enfriado el formaldehido-butanol
10 restante a 10°C a un valor de pH de 8,5, se obtuvo un polímero sólido de formaldehido, que después de lavado con éter dietílico contenía 95-96 por ciento de formaldehido y 5-4 por ciento de alcohol n-butílico combinado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
15 en Holanda, el día 23 de Septiembre de 1963, bajo el número 298.226, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- 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
25 los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación continua de una solución concentrada de formaldehido por alimentación de gas para la síntesis de formaldehido a un sistema que comprende dos o más etapas de absorción
30 en la primera de las cuales el gas de síntesis es lavado

304208

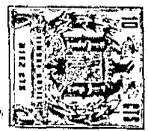


con una mezcla circulante de formaldehído y alcohol,
que contiene agua, y que marcha a contracorriente, y
en la última de las cuales el gas, que entonces está
en gran parte libre de formaldehído, es lavado a con-
5 tracorriente con agua o una solución de alcohol diluí-
da; la solución resultante de la absorción en la etapa
o en cada una de las etapas después de la primera es
usada en unión con parte de la solución producida en
una etapa precedente como líquido de lavado en dicha
10 etapa, mientras que se suministra alcohol de sustitución
al sistema y parte de la solución producida en
la primera etapa, que no es recirculada, es descargada
del sistema como solución final, siendo mantenidos
el régimen respectivo de suministro de agua, alcohol
15 y vapor de formaldehído al sistema y el régimen de
descarga de la solución final en un equilibrio tal que
la solución final contiene de 5 a 40% en peso de agua
y no más de 5 moles de formaldehído por mol de alco-
hol.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en
el que el gas para la síntesis es lavado en tres eta-
pas de absorción y el gas que sale de la primera etapa
y que contiene todavía formaldehído es lavado en la
etapa intermedia a contracorriente con una solución
25 diluída circulante que contiene formaldehído, alcohol
y agua en cantidades sustancialmente constantes, an-
tes de pasar a la etapa final.

3.- Un procedimiento para la preparación continua
de una solución concentrada de formaldehído.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,



(representado en los dibujos que se acompañan) y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid,

13 JUN 1930
P.A.
Alberto de la Puente
Por Poder.

304268

A.F.A.

M. San

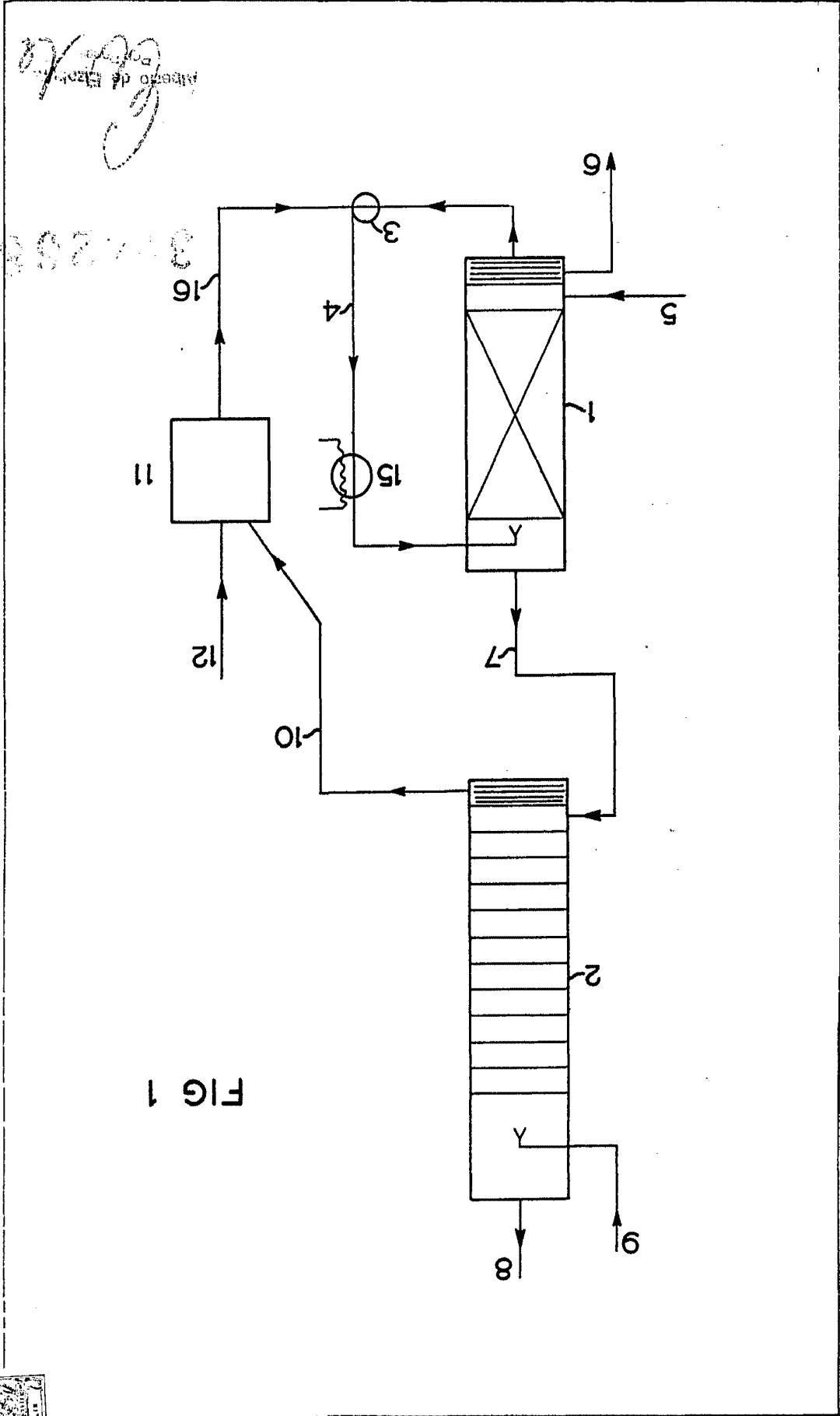
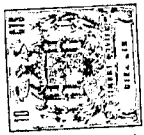


FIG 1

Alfredo de Eizola

307208



97654

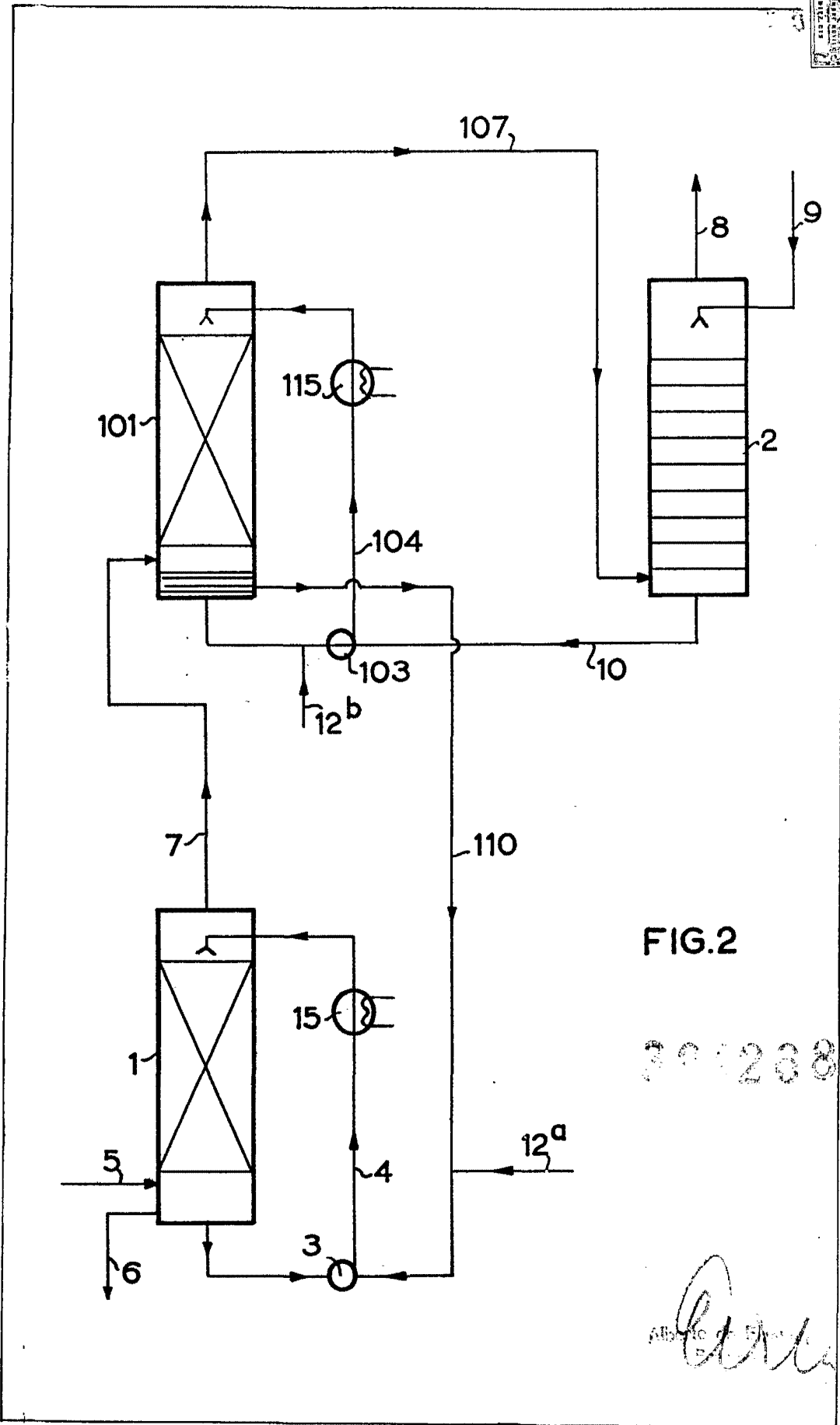
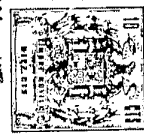


FIG.2

30 238

[Handwritten signature]