



324946

P- 31.645

31 MAR 1950

324946

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SKÅNSKA ÄTTIKFABRIKEN AB, entidad sueca, esta-
blecida en Perstorp, Suecia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER FORMALINA ALTAMENTE CONCENTRA-
DA".

=====

Ya se conoce que se puede partir de formalina nor-
mal, que desusadamente es una solución de 37% de formal-
dehído en agua, para producir soluciones de formaldehído-
agua de elevada concentración, las que son necesarias o -
5 ventajosas para realizar ciertas reacciones en que el for-
maldehído es un componente reactivo, o para la polimeriza-
ción de formaldehído a polímeros inferiores, por ejemplo
paraformaldehído y polioximetileno. Esta solución se some-
te a destilación en vacío. Este proceso de destilación --
10 opera con un gran consumo de vapor de agua, lo que signi-
fica pérdida de formaldehído, porque cierta cantidad se -
destila junto con el agua que se va a retirar y optativa-
mente hay presente metanol.

324946



Otro método de manufacturar soluciones de formalina de elevada concentración es recoger la mezcla de gases de reacción que sale del aparato de reacción, en forma directa; en esta mezcla el formaldehído se produce por oxidación del metanol y, además de nitrógeno, contiene exceso de oxígeno y posiblemente metanol y además vapor de agua y formaldehído, ambos formados por dicha oxidación de metanol. De acuerdo con este método conocido (patente inglesa No. 874.097) la mezcla de gases de reacción se enfría a una temperatura de 55 - 90°C., formándose un condensado que se hace circular y enfriar y se le hace absorber nuevas cantidades de gases de reacción del aparato en que reacciona formaldehído. Aunque con este método se puede producir formalina con un contenido muy alto de formaldehído, el procedimiento tiene la desventaja de que dicha condensación directa tiene que efectuarse a una temperatura elevada en que la presión de vapor debe ser alta, lo que origina fuertes pérdidas de formaldehído que escapa junto con los gases insolubles en la mezcla de gases de reacción del aparato de reacción de formaldehído.

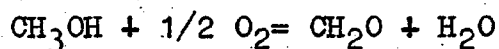
Como un segundo plano adicional para el invento que se presenta en la descripción que sigue se puede mencionar brevemente como se fabrica la formalina comercial. Esta formalina que tiene un contenido aproximado de 37% de formaldehído se obtiene separando por lavado el formaldehído de los gases que escapan del aparato de reacción de formaldehído por medio de agua en una columna, en la cual el contenido de vapor de agua y el metanol opcional en los gases es disuelto por el agua de lavado. Este procedimiento da una solución de formaldehído relativamente



diluida que no puede considerarse de alta concentraci3n. Sin embargo, con ciertas modificaciones el procedimiento puede dar formalina con una concentraci3n ligeramente m3s alta que 37%. El valor normal de 37% se ha elegido primor
5 dialmente considerando la tendencia del formaldehido pa--
ra construir pol3meros de bajo peso molecular a concentra
ciones m3s altas y a temperatura ambiente, lo que causa di
ficultades.

Este invento se basa en el principio de que se usa
10 como medio vaporizador aire o m3s bien una mezcla de gases
que tiene aproximadamente la composici3n del aire. Enton--
ces se prefiere manufacturar formalina de alta concentra
ci3n directamente en conexi3n con la s3ntesis misma de la
formalina, especialmente si 3sta se basa en la oxidaci3n
15 de metanol, en que la composici3n deseada de los gases de
reacci3n que tienen un alto contenido de ox3geno y/o ni--
tr3geno se obtiene mediante un gran exceso de aire (ox3ge
no).

La s3ntesis de formalina sigue principalmente la --
20 f3rmula



lo que significa que se puede llegar a $\frac{30}{48} \cdot 100 = 62,5\%$ -
en peso de formalina en una soluci3n que se obtiene por -
condensaci3n del gas de reacci3n.

25 La absorci3n se realiza normalmente en un lavador -
en contracorriente. Por lo menos la etapa final se efec--
t3a de esa manera.

Para asegurar una funci3n apropiada de la absorci3n
es necesario suministrar agua en una proporci3n tal que -
30 la concentraci3n de formalina en la parte de arriba no --

324946

31 MA



llegue a ser muy alta.

Si por ejemplo se reemplaza una parte de esta agua por solución de formalina circulante, la absorción se daña y el rendimiento de absorción baja.

5 Es evidente entonces que si se tiene que suministrar agua, el contenido de formalina debe disminuir a menos de 62,5% en peso y ya desde un punto de vista práctico una pequeña cantidad de agua permite mantener el contenido a sólo 44 - 48% en peso como máximo.

10 Realizando la síntesis de formalina con un gran exceso de aire se obtiene un gas soportante que, de acuerdo con el invento, puede usarse para absorber agua y transportarla a través del aparato de absorción sin perjudicar el rendimiento de absorción. Para permitir una absorción
15 suficiente de agua es necesario que la temperatura de la mezcla emergente de gases sea más alta que la temperatura del aire suministrado a la síntesis de formalina.

El invento será descrito ahora en conexión con el dibujo acompañado, que muestra esquemáticamente una planta para manufacturar soluciones de formalina de alta concentración usando directamente los gases de reacción de un aparato para la reacción de formaldehído. En el dibujo la indicación I significa una primera columna de absorción y la indicación II una segunda columna de absorción,
20 que pueden ser de forma convencional. Por ejemplo, pueden contener cuerpos de relleno como se acostumbra.

Los gases de reacción del aparato de reacción de formaldehído que, en especial cuando se usa aparatos de reacción que contienen un catalizador de óxido de fierro -
30 óxido de molibdeno para la oxidación de metanol, pueden -

324946

31



tener fácilmente un contenido de mayores cantidades de --
aire en exceso, contiene 3,5 - 7,5% en volumen de formal-
dehido y son suministrados por el conducto 1 a la parte -
baja 3 de la columna I. Cuando los gases fluyen hacia --
5 arriba en la columna I se encuentran con el agua que flu-
ye hacia abajo y que es suministrada a la parte superior
7 de la columna. Se hace circular el agua por el conducto
9 mediante una bomba 11. Entonces una gran cantidad del -
formaldehido en el gas que fluye hacia arriba es disuelta
10 en el agua que fluye hacia abajo, que con el procedimien-
to continuo es una solución de formaldehido-agua de conc-
centración relativamente alta.

La columna I está dimensionada de tal manera y la -
temperatura del líquido y el gas es controlada en tal for-
15 ma que alrededor de 50% del contenido de formaldehido del
gas es absorbido y el gas toma suficiente agua para obte-
ner contenidos máximos de 65% de formaldehido. La tempera-
tura del gas de reacción a la entrada de la primera uni--
dad de absorción es 105 - 300° C., de preferencia 105 -
20 170° C., y a la salida de la misma 40 - 70° C., de prefe-
rencia 55 - 60° C.

La solución altamente concentrada que se obtiene --
se retira de la parte inferior 3 de la columna I por el -
conducto 5. Los gases no disueltos en la columna I son en-
25 tregados a la columna II en su parte inferior 15 a través
de un conducto 13. Cuando los gases fluyen hacia arriba -
en la columna II encuentran agua, que es suministrada a -
la parte superior 21 de la columna desde un receptáculo -
de agua 25 por un conducto 23. Los gases insolubles esca-
30 pan de la columna II por el conducto 27, pasan un rotáme-



tro 29 y son expulsados finalmente por el conducto 31. -
Se sangra una solución relativamente débil de formaldehido - agua de la parte inferior 15 de la columna II por -
el conducto 17.

5 Para mantener el equilibrio deseado de materiales -
se puede abastecer una solución de formaldehido desde un
receptáculo 37 en la parte superior 7 de la columna I por
medio de un conducto 33 y una bomba 35.

10 El aparato de absorción I y el conducto de circula-
ción 9 son calentados por medio de vapor de agua o lo aná-
logo (no indicado en el dibujo) para impedir la precipita-
ción inadvertida de polímero de formaldehido.

15 El aparato de acuerdo con el invento puede contro-
larse de diferentes modos respecto de la temperatura en -
distintas secciones, de la cantidad de agua suministrada,
etc., dependiendo de la concentración deseada de formali-
na obtenida de la columna. En lo que sigue se da una des-
cripción más detallada que incluye ejemplos, que muestran
20 las posibilidades del invento. La tabla específica dife-
rentes datos para seis experimentos distintos que se re-
fieren en parte a la solución que entra a la columna I, -
en parte a la mezcla de gases de reacción suministrada a
la columna I desde el aparato de reacción de formaldehido
y a valores que se refieren al formaldehido absorbido en
25 las dos columnas y al rendimiento de absorción.

 Además del gas de formaldehido pasa formalina débil
a la columna I de la columna II, que absorbe principalmen-
te el 50% restante de la cantidad total de formaldehido.-
Es importante construir una segunda etapa de absorción co-
30 mo lavador de gas remanente, porque su parte superior de-



be ser un lavador exclusivamente en contracorriente, por ejemplo con fondos rellenos para poder operar con pequeñas cantidades de agua. Se suministra una cantidad calculada de agua a la parte de arriba y manteniendo la temperatura del gas que sale suficientemente alta, 20 - 50° C. y de preferencia 25 - 30° C. se obtiene suficiente vaporización para asegurar que la solución de formaldehído tenga una concentración aproximada de 22%. En tal caso la formalina obtenida de la parte 1 de la columna llega a ser alrededor de 60%. En la parte 2 de la columna tiene siempre que haber presente suficientes superficies de transferencia de calor para que sea posible retirar en parte el calor del gas, en parte el calor de condensación del agua y la solución y el calor de dilución de la formalina por un medio enfriador. Variando las temperaturas y el suministro de agua se puede producir soluciones de formaldehído con concentraciones variables hasta 62 - 65%.

Es difícil obtener concentraciones más altas que estas, en parte debido a los excesivos gases de absorción y en parte por la fácil precipitación de paraformaldehído en la primera parte de la columna. Si se eleva la temperatura en esta columna para impedir la precipitación, la distribución de absorción entre las dos columnas se desplaza de manera que una parte mayor de la absorción se efectúa muy fácilmente en la parte 2 de la columna. La cantidad de agua suministrada a esta parte tiene que ser aumentada entonces para evitar grandes pérdidas de absorción, y entonces no se obtendría formalina altamente concentrada. La formalina de alta concentración que se produce de acuerdo con el invento tiene un contenido bajo de -



ácido fórmico, por ejemplo máximo de 0,05%, preferentemen
te 0,02 - 0,03% en peso, mientras que la formalina manu--
facturada por destilación tiene un contenido substancial--
mente más alto. No es conveniente intercambiar iones para
5 disminuir la concentración de ácido fórmico, porque enton
ces es necesario impedir la precipitación de paraformal--
dehido mediante una temperatura tan alta que la masa que
intercambia iones se desintegra con mucha rapidez. La for
malina producida de esta manera se destina en primer lu--
10 gar para uso en las aplicaciones en que antes se ha usado
calidades comerciales corrientes, es decir soluciones que
tienen 37 - 44% en peso de formaldehido, de las cuales es
necesario reducir más tarde el contenido de agua por eva--
poración, destilación en vacío o lo análogo.

15 Como ejemplos se puede mencionar la manufactura de
paraformaldehido, lacas, resinas y colas sintéticas. Otros
campos de aplicación en que la formalina al 60% debería -
ser un excelente material de partida son la producción de
isopreno, trioxano, poliacetales, etc.

20 A continuación se da algunos datos para una planta
piloto para el método de acuerdo con este invento.

El diámetro de la columna I era 125 mm y los relle--
nos estaban distribuidos al azar (cuerpos de cerámica de
15 x 15 x 3 mm). La altura del relleno era 1,5 m y la velo
25 cidad del gas en todos los experimentos era aproximada--
mente de 0,14 m/seg. El líquido circulaba a una velocidad
de alrededor de 300 l/h, lo que es suficiente para mojar
los cuerpos de relleno. El volumen total del líquido en -
esta columna era 4,5,1, y cuando se producía formalina al
30 60% el tiempo de retardo era aproximadamente 5 horas. Las



dimensiones se calcularon para dar una razón entre gas y líquido de 10 - 20 y la menor velocidad mojadora de 0,08 - 0,16 m³/h, m².

5 Ampliar la columna a escala de fábrica no ocasiona dificultades si se usa los mismos métodos de cálculo mencionados, modificados naturalmente de acuerdo con el tamaño de los cuerpos de relleno.

Se puede usar otros tipos de relleno en la columna.

10 Por razones prácticas la columna II no ha sido diseñada para dar absorciones que no sean totales del formaldehído que pasa por la parte 1 de la columna. Es materia de conocimiento general como realizar esta absorción y el enfriamiento incluido.



31 MAR

324946

324946

Tabla

Resultados y cálculos de experimentos de absorción

Experi- mento No.	Entrante						Suma gramos FA	
	Solución			Gas				
	Litros	Peso es- pecífico	FA Peso. %	FA gr.	Litros	FA vol. %		FA gr.
1	3.605	1.1248	40.1	1626	8100	4.4	438	2064
2	2.520	1.1300	41.7	1188	7400	5.4	400	1588
3	3.190	1.1264	40.11	1441	7500	5.4	405	1846
4	3.302	1.1194	38.9	1438	7600	5.4	410	1848
5	1.810	1.1197	38.7	784	7.800	5.4	420	1204
6	0.860	1.1240	39.8	384	7.700	5.4	415	799

Experi- mento No.	Absorbido						Suma FA gr.	Distribución de Absorción		Ren- dim. Absor- ción %
	Columna I			Columna II				Columna I %	Columna II %	
	Kgr.	FA Peso %	FA gr.	Kgr.	FA Peso %	FA gr.				
1	3.630	49.2	1786	65	8.35	227	2013	41	59	98
2	2.580	54.6	1409	65	0.40	260	1669	46	54	105
3	3.222	51.5	1659	65	0.35	227	1886	49	51	102
4	3.430	47.8	1639	65	0.40	260	1899	44	56	103
5	1.875	54.8	1027	65	0.45	290	1317	46	54	109
6	0.640	63.5	406	65	0.58	377	783	-	-	98

10 Rec



- N O T A -

324946

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 obtener formalina altamente concentrada, en que una mezcla de gases que contiene 3,5 - 7,5% en volumen de formaldehído, vapor de agua en el mismo orden aproximado de cantidad y el resto gas oxígeno, y el gas nitrógeno es suministrada a una columna de absorción en que la temperatura de la mezcla de gases es 100 - 300° C., de manera que el formaldehído es absorbido en una solución de formaldehído - agua que circula en la columna.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la temperatura de la mezcla de gases suministrada a la columna es 105 - 170° C.

3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que los gases que salen de la columna son mantenidos a una temperatura de 40 - 70° C., preferentemente de 55 - 60° C.

4.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el contenido de formaldehído en la mezcla de gases que deja dicha columna es absorbido en una segunda columna de absorción.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en que aproximadamente 50% del contenido de formaldehído en la mezcla de gases suministrada a la primera columna es absorbido en la primera columna, mientras una mayor

324946



parte del contenido restante de formaldehído es absorbido en la segunda columna.

5 6.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la cantidad de agua - suministrada a la primera y segunda columna está adaptada de tal manera que la solución de formaldehído - agua que se saca de la primera columna tiene un contenido de por lo menos 45%, preferentemente de por lo menos 55% de formaldehído.

10 7.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la mezcla de gases suministrada a la primera columna es la mezcla de gases de reacción de un aparato de reacción para oxidación de metanol a formaldehído, de preferencia un aparato de reacción en que se usa un catalizador de oxidación compuesto de óxi
15 do de molibdeno y óxido de fierro.

8.- Procedimiento para obtener formalina altamente concentrada.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrada en el dibujo que se acompaña y para los fines -- que se han especificado.

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

Madrid,

31 MAR 1960

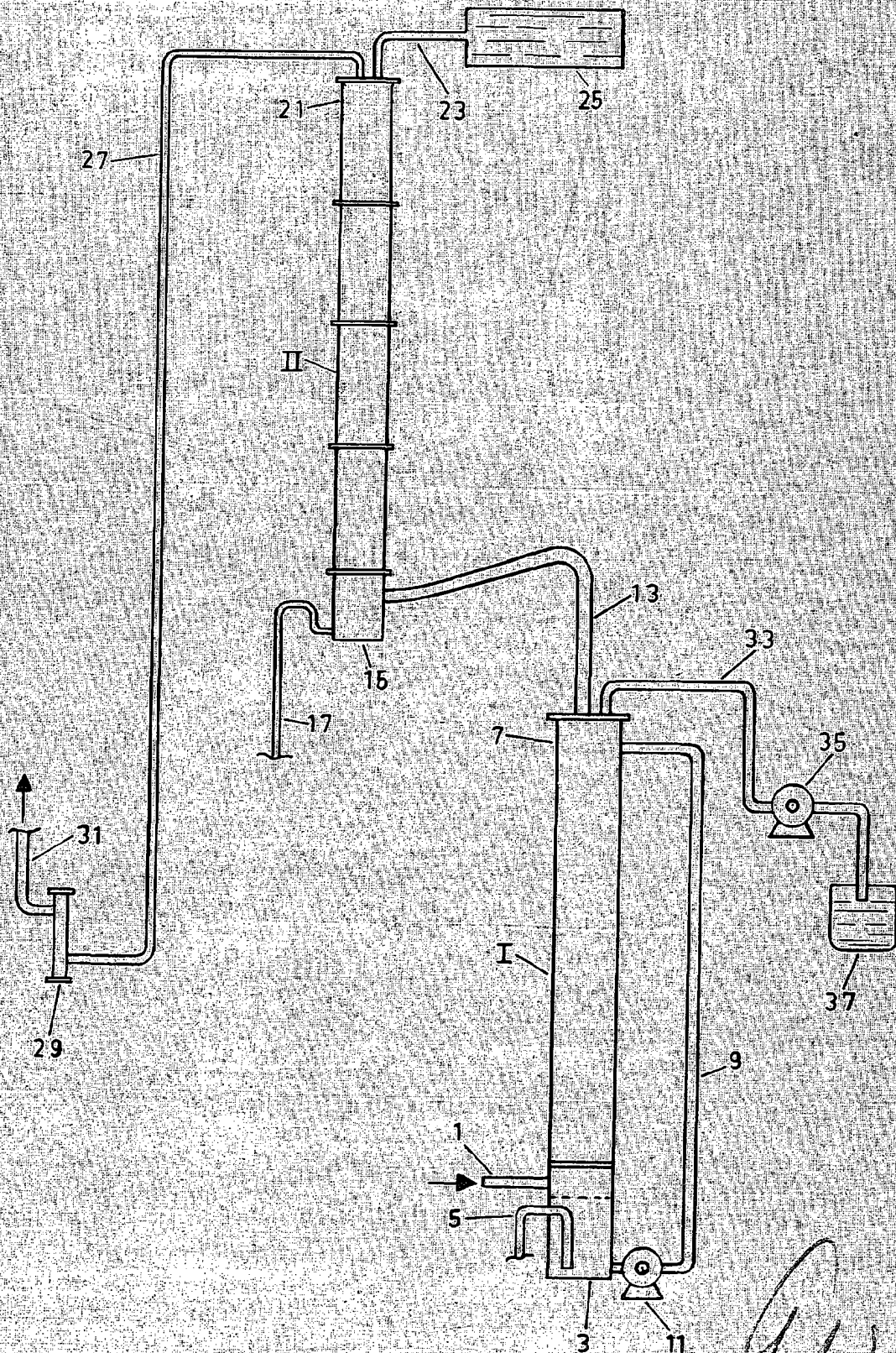
P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

324946



324946



[Handwritten signature]
E. J. E. Z. I.
G. E. E. Z. I.