

339447

PATENTE DE INVENCION

1/177.

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento continuo para la preparaci3n
de paraformaldehido".

Solicitante: SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS CHIMIQUES
DU MARLY, entidad belga, residente en: 4, Boulevard
Piercot, LIEGE, B3lgica.

La presente invenci3n se refiere a un pro-
cedimiento continuo de preparaci3n de paraformaldehi-
do por polimerizaci3n directa de gases formolados.

El paraformaldehido es un pol3mero de for-
maldehido constituido por una mezcla de polioximetri-

5.

339447

- 2 -



lenglicol y cuyo análisis muestra que contiene aproximadamente de 90 a 98 % de formaldehído, siendo el resto agua libre y combinada.

5. Se prepara generalmente el poliformaldehído a partir de soluciones acuosas bastante concentradas de formaldehído, ya sea por evaporación al vacío, ya por destilación, ya también modificando el pH de estas soluciones, adicionadas ó no con polímero de formaldehído.

10. En función de las condiciones operatorias escogidas en el curso del tratamiento de la solución de partida, se obtienen variaciones del grado de polimerización del formaldehído, del tipo de polimerización, de la velocidad de reacción y de las cualidades del polímero obtenido.

15. Ahora bien, se ha observado que partiendo de soluciones acuosas de formaldehído, resultaba incómodo el hallar condiciones operatorias conducentes a un tiempo a rendimientos elevados en poliformaldehído de calidad, con duraciones de polimerización que no sean demasiado largas.

20. El procedimiento de la presente invención resuelve estos inconvenientes y permite obtener paraformaldehído de manera simple, rápida y menos onerosa.

25. Este procedimiento continuo consiste esencialmente en utilizar, como materia inicial, el gas formado tal como se obtiene por oxidación del metanol, y en polimerizar directamente el formaldehído que contiene por borboteo de este gas por una suspensión acuosa alcalina, caliente, de paraformaldehído. Tras maduración y escurrido, se obtiene, por una parte, una pasta de paraformaldehído,
30. que se puede transformar en partículas sólidas, tipo fideos,

339447⁻³⁻



que se secan a continuación, y, por otra parte, aguas madres que se reciclan después de su depuración.

- El gas formolado utilizado como materia inicial y que proviene de la oxidación catalítica de metanol contiene en general de 5 a 6 % aproximadamente de formaldehido, estando constituido el resto principalmente por una mezcla de oxígeno y de nitrógeno, junto a un 5 a un 6 % aproximadamente de agua y de trazas de metanol y de ácido fórmico. Se hace pasar este gas por una suspensión acuosa alcalina y caliente de paraformaldehido.
- 5.
- 10.

- La temperatura de esta suspensión depende de varias condiciones, que son a veces contradictorias. Se ha observado, en efecto, que con un gas formolado de un contenido de formol y una temperatura determinados, se favorece la absorción del formol trabajando a una temperatura de por lo menos 40°C. Una temperatura más baja conduce a una proporción elevada en sólido, en la suspensión acuosa, lo que disminuye la facilidad de absorción y aumenta las dificultades de extracción. Por el contrario, el mantenimiento del medio reaccional a un pH determinado exige tanto más álcali cuanto más elevada sea la temperatura, por el hecho de la acidificación del formol en función de la temperatura.
- 15.
- 20.

- Además, a temperaturas elevadas, es arrastrada una fracción importante del formaldehido por los gases residuales.
- 25.

- Se ha observado que temperaturas comprendidas entre 40 y 50°C conducen a un rendimiento de absorción elevado con un mínimo de formación de formiatos alcalinos y de pérdida de formaldehido.
- 30.

339447

- 4 -



Por otra parte, la velocidad de polimerización es función del pH del medio reaccional. Es mínima para un pH comprendido entre 2,6 y 4,3 y aumenta rápidamente por encima y por debajo de esta zona. Los pH inferiores a 2,6 plantean problemas, desde el punto de vista de corrosión. Es preferible, pues, trabajar a pH más elevado. Las pruebas han mostrado que la zona de pH comprendida entre 8 y 9,5 es la más favorable. Con pH inferiores a 8, el rendimiento de absorción disminuye fuertemente, mientras que con pH superiores a 9,5 se favorecen las reacciones secundarias del formaldehído (reacción de CANNIZZARO) y se produce una redisolución del polímero formado, sin contar el aumento de consumo de álcali.

- 5.
- 10.

La suspensión acuosa alcalina de paraformaldehído en la que se efectúa el paso del gas formolado tiene una concentración que puede variar dentro de amplios límites, pero que se mantiene de preferencia entre 50 y 60 %, siendo favorables para el rendimiento de la absorción elevadas concentraciones. Sin embargo, a concentraciones de

- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

339⁻⁵⁻447



En régimen continuo, se deben mantener constantes, por otra parte, no solamente la concentración en formol de la masa reaccional, sino también la cantidad de esta masa. Se pueden determinar fácilmente por cálculo las condiciones necesarias para conseguir este resultado.

5.

La masa reaccional extraída en una cantidad horaria igual a la cantidad horaria de gas absorbido (formol + agua) y de aguas madres recicladas, es sometida a una maduración, siempre a pH alcalino, durante unas 24 horas, lo que permite aumentar el grado de polimerización del formaldehido.

10.

Se somete a continuación la masa a un escurrido, lo que dá, por una parte, una pasta de un grado de 80 a 90 % aproximadamente de formaldehido, y, por otra parte, aguas madres de un grado de 20 a 30 % de formaldehido.

15.

La pasta de paraformaldehido puede utilizarse en su estado natural ó bajo forma de gránulos, que se obtienen, por ejemplo, por conformación mecánica seguida de secado, con obtención de fideos de un contenido en formaldehido de 95 a 98,5 %.

20.

El gas formolado, de un contenido inicial de 5 a 6 % aproximadamente, de formaldehido, contiene aproximadamente un 1 % de formaldehido, después de pasar por la suspensión alcalina de paraformaldehido. Se le envía, en mezcla eventual con los gases de desecación de los gránulos de paraformaldehido, a una columna de lavado por agua. Se recupera de este modo el formaldehido bajo la forma de solución acuosa al 30 % aproximadamente.

25.

Una modalidad preferente de aplicación de la presente invención, para la fabricación de paraformaldehido

30.



339447

18 ABR 1961

do a partir de gas formolado obtenido por oxidación de metanol y que contiene de un 5 a un 6 % de formaldehído y un 5 a un 6 % de agua, estando el resto constituido principalmente por una mezcla de oxígeno y de nitrógeno, consiste, pues, en:

5.

- hacer pasar en continuo este gas formolado por una suspensión acuosa de paraformaldehído de una concentración en formaldehído del 50 al 60 %, una temperatura de 40 a 50°C y un pH comprendido entre 8 y 9,5;

10.

- extraer en continuo una cantidad de mezcla reaccional tal que la concentración en formaldehído y la cantidad de masa reaccional queden constantes en el reactor;

- hacer madurar esta mezcla reaccional extraída durante aproximadamente 24, horas, a un pH comprendido entre 8 y 9,5;

15.

- escurrir el producto madurado para separar la pasta de paraformaldehído y las aguas madres;

- reciclar en continuo las aguas madres, previamente depuradas.

20.

Esta depuración es necesaria, ya que la cantidad de ácido fórmico presente en el reactor e imputable a los gases formolados así como a la reacción de CANIZZARO a partir del formaldehído, exige la introducción de una cantidad de sosa correspondiente, si se quiere mantener constante el pH del medio reaccional. Por ello, el grado

25.

de degradación aumenta rápidamente y no se puede evitar si no es depurando las aguas madres. A este efecto, se utiliza cualquier técnica conocida, siendo la más apropiada el paso de estas aguas madres sobre cambiadores de iones.

30.

El ejemplo siguiente, que no implica ningún ca-

339447

18 ABR.



rácter limitativo, dá una forma de realización del procedimiento de la presente invención.

5. En un reactor de una capacidad de 600 l., re-reado de una cubierta de circulación de fluido, se introducen 170 kg de solución acuosa de formol al 41,53 %, ó sean 70,6 kg de formaldehído y 99,4 kg de agua y se ajusta el pH de esta solución en 8,5. Se hace borbotear a continuación, con ayuda de un difusor situado en el fondo del reactor, gas formolado con una riqueza de 5,9 % en formaldehído, a razón de 60 m³/h., durante aproximadamente 16 h 30' manteniendo constante el pH en 8,5. Se regula la temperatura del reactor en 45-46°C. Se enriquece así la solución de formol y se obtiene así finalmente una suspensión acuosa de formaldehído al 52,75 %.
- 10.
15. Después de establecer este régimen, se continúa introduciendo el gas formolado al mismo ritmo, mientras se mantiene la temperatura en 45-46°C y el pH en 8,5 pero se introducen al mismo tiempo 4 l/h de aguas madres con un 25 % de formol y un pH = 7, mientras que se extraen 7 kg/h de mezcla reaccional. Se mantiene así la concentración en formol de esta mezcla en un 53 % aproximadamente.
- 20.
25. Se somete la mezcla reaccional extraída a una maduración durante 24 horas y a un pH de 9, y se escurre después, lo que dá una pasta de formaldehído al 88,5 % y aguas madres con un 25 % de formaldehído.
30. Se configura la pasta en fideos blancos, de 1,5 mm de diámetro y 10 mm aproximadamente de largo, y se seca a continuación, para obtener un contenido mínimo de 97 % de formaldehído.

- 8 -
339447



Se purifican las aguas madres por filtración, y después por paso sucesivamente sobre un cambiador ácido y a continuación sobre un cambiador básico, lo que dá aguas madres ó soluciones de formaldehído a un 25 % completamente desionizadas.

5.

El gas que sale, que contiene un 1 % de formaldehído, se mezcla a los gases de desecación de los fideos y se envia esta mezcla a una columna de lavado por agua, lo que produce la absorción del formaldehído con obtención de una solución acuosa comercial de formaldehído al 30 %.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Bélgica, con fecha 20 de abril de 1966, nº 679.754, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE PARAFORMALDEHIDO"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

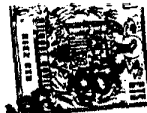
20.

25.

1.- Procedimiento continuo para la preparación de paraformaldehído, caracterizado porque se hace pasar en continuo gas formolado, tal como se obtiene por oxidación catalítica del metanol, a una suspensión acuosa alcalina, caliente, de paraformaldehído, que tiene una concen

30.

339447



18 ABR 1957

tración en formaldehído de 50 a 60 % en peso, una temperatura de 40 a 50°C y un pH comprendido entre 8 y 9,5; se extrae en continuo una cantidad de mezcla reaccional, manteniendo constante la concentración en formaldehído y la cantidad de mezcla reaccional en el reactor; se deja madurar esta mezcla reaccional extraída, se escurre el producto madurado para separar la pasta de paraformaldehído y las aguas madres, y se reciclan en continuo las aguas madres previamente depuradas.

5.

10.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se deja en pH de 8 a 9,5 la suspensión acuosa de formaldehído extraída del reactor.

15.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se configura la pasta obtenida por escurrido de la suspensión madurada y se secan los fideos así obtenidos.

20.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se purifican las aguas madres por paso sucesivo sobre un cambiador de iones ácido, y después sobre un cambiador básico.

25.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se lava con agua el gas formolado, después de su paso por la suspensión de formaldehído, para absorber el formaldehído que contiene todavía y obtener una solución acuosa de formaldehído al 30 %.

6.- "Procedimiento continuo para la preparación de paraformaldehído"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

18 ABR. 1957

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY,