



Int. Cl.: C 02 G

409116

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
DEUTSCHE TEXACO AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en 2000 Hamburg 13, Mittelweg 180, (Alemania); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE RESINAS DE CONDENSACION EN INTERCAMBIADORES DE CALOR".

El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación continua de resinas de condensación por medio de condensación, por ejemplo, de urea, melamina, fenoles o cetonas con formaldehído, eventualmente en presencia de catalizadores.

La preparación de resinas sintéticas por condensación, por ejemplo, de urea, melamina, fenoles o cetonas con formaldehído, eventualmente en presencia de catalizadores, se lleva a cabo hoy día la mayor parte de las veces todavía de modo discontinuo en recipientes con mecanismo agitador.

Estas reacciones fuertemente exotérmicas determinan el tamaño máximo de los recipientes con mecanismo agitador. Tal como es sabido, la superficie específica de intercambio de calor

409116



1972

se hace cada vez más pequeña al aumentar el diámetro, dado que la superficie aumenta aproximadamente con la 1ª potencia, pero la capacidad volumétrica aumenta con la 2ª potencia del diámetro.

5 Dado que la conducción y control de la temperatura de la condensación en los recipientes con mecanismo agitador no puede ser mantenida siempre de modo completamente uniforme, las diversas cargas de resina sintética poseen en parte considerables diferencias en sus propiedades.

10 Además de ello, tal como lo han mostrado correspondientes casos de accidentes, es muy grande el peligro de aumentos incontrolables de la temperatura. Frecuentemente se forma entonces una resina sólida (resita), que sólo con grandes dificultades puede ser retirada del recipiente y ya no puede ser utilizada.

15 Los rendimientos de espacio-tiempo en el caso de trabajo discontinuo se encuentran en valores relativamente bajos a causa de las temperaturas de reacción relativamente bajas a las que se debe llevar a cabo la reacción de las grandes cantidades de sustancias como consecuencia del intenso desprendimiento de calor de la reacción de condensación.

20 Por estas razones no han faltado intentos de preparar con ayuda de procedimientos continuos, por ejemplo, soluciones de resina de fenolformaldehído condensadas en medio ácido o alcalino. En tales casos hay que tener en cuenta que la reacción del fenol o sus homólogos con formaldehído transcurre en dos 25 fases de reacción, a saber en 1ª término la metilolación del fenol y en 2ª término la reticulación de los fenolmetiloles con desprendimiento de agua.

409116



1972

La primera fase de reacción transcurre con mucha rapidez y de modo fuertemente exotérmico, mientras que la segunda fase precisa de un tiempo esencialmente más largo y sólo es débilmente exotérmica.

5 Los ensayos hasta ahora conocidos para la preparación continua de resinas de fenol-formaldehído fracasaron la mayor parte de las veces en que no se hizo posible hacer transcurrir ordenadamente una detrás de otra las dos diferentes reacciones. En efecto, con el fin de acortar los largos tiempos de reacción
10 del procedimiento discontinuo, en el procedimiento continuo se debe trabajar a temperaturas más elevadas.

Ya se ha propuesto llevar a cabo estas reacciones de condensación en refrigeradores con dispositivo de rascado o en intercambiadores de calor en espiral.

15 Los refrigeradores con dispositivo de rascado tienen no obstante sólo una limitada capacidad, y el costo de aparatos es considerable al aumentar la escala de la instalación. Tal como lo muestran ensayos, sólo puede evitarse una aglomeración de resina sólida (resita) si por toda la mezcla de reacción existe
20 una circulación turbulenta. En el árbol de agitación del refrigerador con dispositivo de rascado sólo puede lograrse turbulencia cuando se establecen velocidades periféricas elevadas.

En intercambiadores de calor en espiral la velocidad de la corriente de producto es determinada por el tiempo de permanencia necesario para la reacción. Esto significa, no obstante,
25 que en muchas reacciones de condensación sólo existe circulación laminar en el lado del producto. Así, por ejemplo, en la condensación alcalina de fenol con formalina con un tiempo de perma-



409116

20

nencia necesario de 15 minutos incluso en intercambiadores de calor en espiral con una capacidad volumétrica de 400 litros y una superficie de intercambio de calor de 60 m^2 sólo se logra circulación laminar.

5 El presente invento tiene la misión de proporcionar un procedimiento para la preparación continua de resinas de condensación en intercambiadores de calor, con cuya ayuda es posible preparar resinas de condensación por ejemplo a base de urea, melamina, fenoles o cetonas y formaldehído en presencia de cata-
10 lizadores, sin peligro de formación de resitas, con propiedades constantes, por ejemplo con un pequeño contenido de formaldehído libre y con la viscosidad deseada.

Resolviendo la misión establecida se proporciona un procedimiento de la clase citada, el cual está caracterizado
15 porque la condensación se lleva a cabo en un intercambiador de calor y en una etapa de condensación que tiene una bomba de circulación, en que al mismo tiempo se incorpora en el proceso una cierta cantidad de participantes en la reacción, se les comprime en circulación turbulenta a través del intercambiador de calor
20 y se les conduce en circuito junto con el producto, y también se retira continuamente desde el proceso producto que ha reaccionado.

En una forma de realización adicional, el invento se caracteriza porque la condensación de los participantes en la
25 reacción se lleva a cabo en varias etapas arriba citadas, conectadas en serie entre sí.

La proporción de producto en circuito a producto de nueva aportación es en cada etapa de 1:1 hasta 200:1, preferiblemente de 20:1 hasta 100:1.

409116



1972

Con ayuda de este procedimiento es posible hacer transcurrir en lo esencial de modo sucesivo las dos fases de reacción, a saber en la primera fase tiene lugar la reacción de metilolación fuertemente exotérmica y en la última fase tiene lugar la reacción de reticulación. La reacción de metilolación se realiza entre 80°C hasta 95°C, preferiblemente a 87°C, en la primera etapa y a 92°C en la segunda, en tanto que la reacción de reticulación se efectúa a temperaturas entre 100°C y 140°C, preferiblemente a 118°C. Estas diferencias de temperaturas deben ser mantenidas ya que con el primer gradiente se evita que el formaldehído no se pierda por una reacción de Cannizzaro y con el segundo puede controlarse la velocidad de reacción. Mediante la conducción parcial en circuito del producto de reacción en cada etapa se puede controlar la reacción con tanta seguridad que no se ha de temer ningún trastorno de la reacción, dado que siempre se mezcla un producto que ya ha reaccionado en gran parte con producto de nueva aportación. La circulación turbulenta de la mezcla de reacción mejora la transmisión de calor, equilibra el perfil de variación de temperaturas e impide grados de condensación indeseables provocados por tiempos de reacción incontrolables. El índice de Reynolds debe encontrarse en las diferentes etapas del reactor entre $3 \cdot 10^3$ y $40 \cdot 10^3$, preferiblemente entre $20 \cdot 10^3$ y mediante estos índices la turbulencia lograda es suficiente para un trabajo isotérmico en cada etapa. Mediante la elección de las proporciones de mezcla de producto de nueva aportación a producto en circuito se ofrecen toda clase de posibilidades de gobernar la reacción incluso a temperaturas elevadas y, por consiguiente, de ajustar a deseo tanto el grado de transformación como también el grado de condensación. El número de las etapas necesarias es fijado por el transcurso necesario de la reacción (por ejemplo etapas de temperatura, adiciones a la mezcla, etc.).

409116



La figura 1 muestra el esquema de flujo u organigrama de una instalación de condensación de tres etapas, que se ha acreditado como buena. Los reactivos (por ejemplo fenol, urea y catalizadores) son introducidos a través del refrigerador 3 mediante bombas dosificadoras 1 y 2, y luego, juntamente con el 3º reactivo (formalina) añadido dosificadamente por la bomba 4 son conducidos a la bomba de circulación 5. Esta mezcla los tres participantes en la reacción con el producto en circuito succionado a través de la conducción 7 y los comprime en circulación turbulenta a través del intercambiador de calor A. El tipo constructivo del intercambiador de calor tiene importancia secundaria. Se han acreditado especialmente intercambiadores de calor de placas y en espiral. Mediante la introducción de agua fría o caliente se mantiene la reacción de metilolación a la temperatura deseada. A continuación, el producto metilolado en su mayor parte es conducido a través de la conducción 8 a la etapa II, en donde es succionado por la bomba 9 y, junto con el producto en circuito succionado a través de la conducción 11 es introducido a través de la conducción 10 en el intercambiador de calor B, que es calentado o enfriado con agua dependiendo de la temperatura deseada. En esta etapa II está prácticamente terminada la reacción de metilolación y se pone en marcha la reacción de reticulación. Este producto de reacción es introducido luego a través de la conducción 12 en la bomba 13 (etapa III) y allí es mezclado con el producto en circuito succionado desde la conducción 15 y es introducido en circulación turbulenta en el intercambiador de calor C, que es calentado con agua caliente. De modo correspondiente a la viscosidad deseada (grado de reticulación) es ajustada la temperatura.

El producto terminado abandona la instalación a través de la válvula 17 de la conducción 16. Esta válvula mantiene, caso de que sea necesario, una presión deseada dentro de la totalidad del sistema de aparatos.

Los siguientes Ejemplos sirven para explicar el presente invento con más detalle.

409116



Ejemplo 1.

Se utiliza un sistema de aparatos de tres etapas, tal como se describe en la figura 1. El volumen de cada etapa es de 14 litros. La capacidad volumétrica de los intercambiadores de calor en espiral utilizados es en cada caso de 9 litros con una superficie de intercambio de calor de $1,8 \text{ m}^2$. Las conducciones tubulares tienen una anchura nominal de 25 mm. Como bombas de circulación se utilizan bombas centrífugas o bombas de pistón circular. Cada etapa del reactor se hace funcionar de modo isotérmico mediante un circuito de agua caliente. El control de la cantidad de producto conducida por el circuito se efectúa por medio de medición de la diferencia de presiones junto a un diafragma perforado.

Se alimentan en la 1ª etapa 54,0 litros por hora de fenol, 108,4 litros por hora de formalina (al 37%) y 19,6 litros por hora de lejía de sosa (al 50%) y se comprimen por la bomba 5 juntamente con 4.300 litros por hora de producto en circuito procedente de la conducción 7 en circulación turbulenta a través del intercambiador de calor en espiral A. La temperatura del circuito de agua de la etapa I es ajustada a 87°C . El contenido de formalina del producto final de esta etapa es todavía de 6%, cuando éste es introducido en la etapa de reacción II. Aquí es comprimido por la bomba 9 juntamente con 4.300 litros de producto en circuito procedente de la conducción 11 en circulación turbulenta a través del intercambiador de calor en espiral B.

En el intercambiador de calor B se establece una temperatura de 92°C con ayuda de un circuito de agua caliente. El aumento de la viscosidad del producto de reacción muestra que

409116



también se ha iniciado en esta etapa la reacción de reticulación. Entonces, juntamente con 13.500 litros por hora de producto en circuito procedente de la conducción 15 se le comprime por la bomba 13 a través del intercambiador de calor C, cuya temperatura es ajustada a 118°C. Mediante la válvula de retención de presión 17 (presión del reactor 2-5 atmósferas absolutas) se retira del reactor el resol fenólico terminado. El contenido del producto terminado en formalina libre se encuentra por debajo de 0,2% con una viscosidad de 4.800 cP. Los valores finales del producto dentro del tiempo de ensayo de 3 días son completamente constantes.

Ejemplo 2.

En la misma instalación que en el Ejemplo 1 se alimentan 25,1 litros por hora de fenol, 17,8 litros por hora de formalina (al 37%) y 2,1 litros por hora de ácido clorhídrico (al 10%) mediante bombas dosificadoras. La temperatura del producto de reacción en la etapa I es de 83°C y la proporción de producto de nueva aportación a producto en circuito es de 1:100. El contenido de formalina del producto que abandona la etapa I se encuentra en 6%. En la etapa II éste es hecho reaccionar con el producto en circuito en la proporción de 1:100 a 91°C. El contenido final de formálinea se encuentra por debajo de 1%. A continuación se lleva a término la condensación a 110°C en la etapa III con producto en circuito en la proporción 1:100. El producto terminado es retirado de la instalación a través de la válvula de retención de presión 17. El contenido residual de formalina del producto final se encuentra por debajo de 0,5%.

Dado que estas novolacas pueden emplearse la mayor

409116



972

parte de las veces como resinas sólidas, deben todavía ser sometidas a continuación a deshidratación con un aparato concentrador.

--- N O T A ---

5 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación continua de resinas de condensación en intercambiadores de calor, caracterizado porque la condensación se lleva a cabo en una etapa de condensación que tiene un intercambiador de calor y una bomba de circulación, en que al mismo tiempo se incorpora en el proceso una cantidad de participantes de reacción, se les comprime en circulación turbulenta a través del intercambiador de calor y se les conduce en circuito con el producto, y también se retira desde el proceso de modo continuo producto que ha reaccionado.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación de los participantes en la reacción se lleva a cabo en varias etapas, arriba citadas, conectadas en serie entre sí.

20 3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción del producto en circuito a producto de alimentación a cada etapa es de 1:1 hasta 200:1, preferiblemente de 20:1 hasta 100:1.

4. Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque en calidad de intercambiador de calor se utiliza un intercambiador de calor en espiral.

ME

409116



5. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE RESINAS DE CONDENSACION EN INTERCAMBIADORES DE CALOR.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

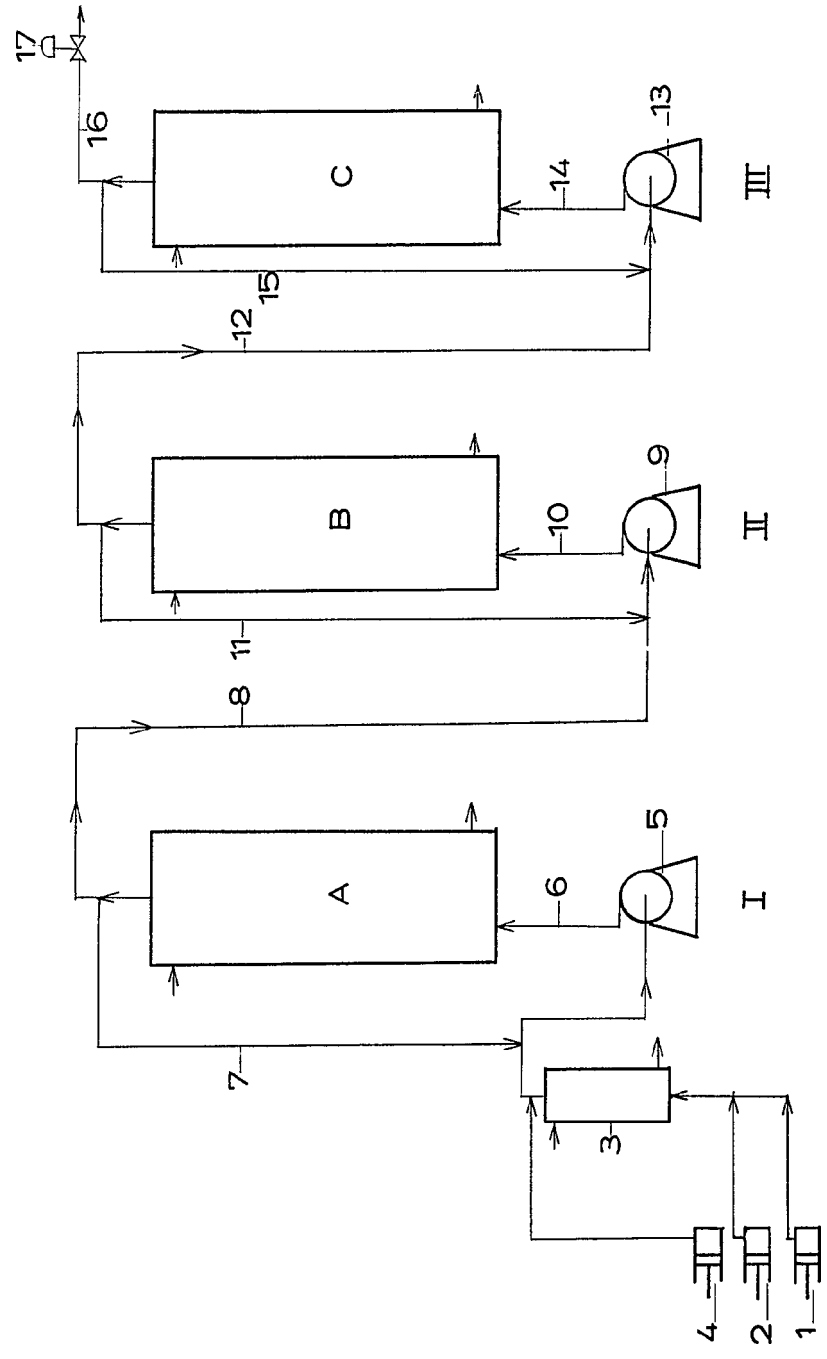
Madrid, 29 NOV 1972

CARLOS FERRER CANDELAS
P.P.



409116

409116

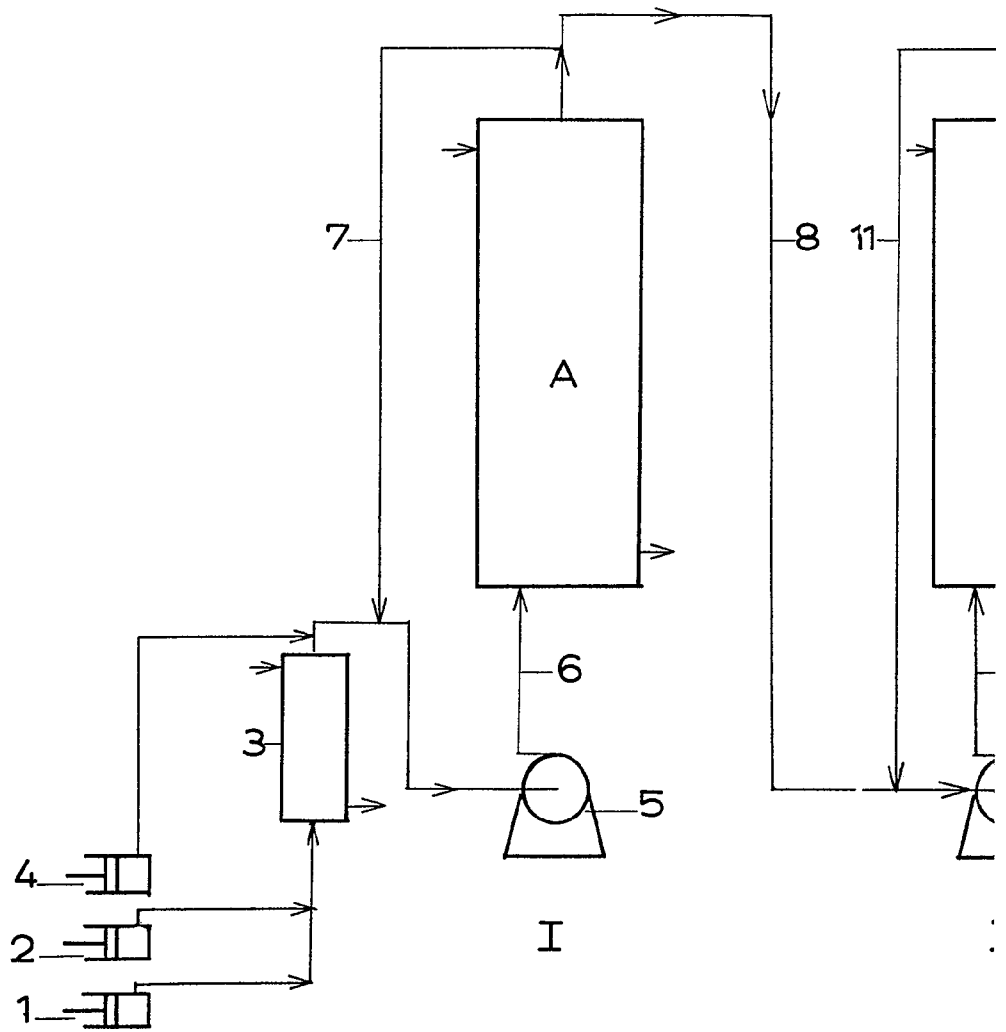


Madrid, 29 Noviembre 1972

ANGELAS
P.P.

ESCALA VARIABLE

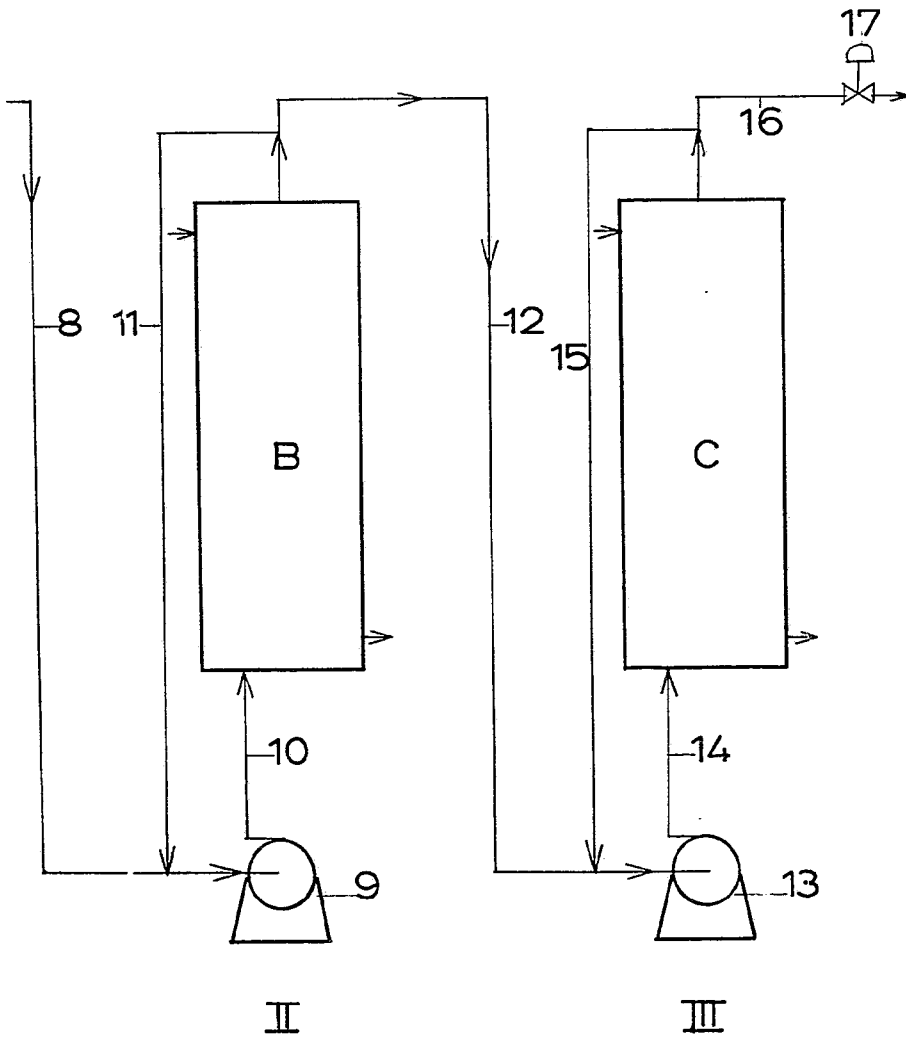
409 1 16



ESCALA VARIABLE



409116



Madrid, 29 Noviembre 1972

INGENIERO TÉCNICO CANDELAS
P. P.