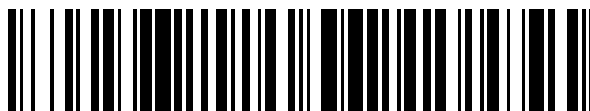


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 933**

51 Int. Cl.:

C07C 45/29 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2009 E 09014387 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2192102**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de disoluciones acuosas de formaldehído**

30 Prioridad:

29.11.2008 DE 102008059701

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.03.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, HEINZ-HERBERT, DR. ;
EHLERS, STEPHAN, DR. ;
SCHLEMENAT, ANDREAS, DR. ;
WERNER, ARNULF, DR. y
SCHIFFHAUER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 446 933 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

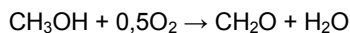
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de disoluciones acuosas de formaldehído

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de disoluciones acuosas de formaldehído, en el que el contenido en formaldehído de las disoluciones acuosas de formaldehído que se producen en la síntesis de formaldehído se determina con un procedimiento de análisis en línea seleccionado de espectroscopia de infrarrojo cercano, de infrarrojo medio y Raman, introduciéndose el espectro en un modelo de calibración quimiométrico, y el contenido en formaldehído deseado puede ajustarse a continuación mediante adición de agua, de modo que se obtiene una disolución acuosa de formaldehído con contenido en formaldehído definido (formalina).

10 El formaldehído pertenece a las materias primas orgánicas más importantes en la industria química y sirve como sustancia de partida para resinas poliméricas (resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas fenólicas), para poliacetales y para diversos productos organoquímicos (por ejemplo pentaeritrol, trimetilolpropano, neopentilglicol, metilendianilina, hexametilentetramina, ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético). Además del uso como sustancia de partida para productos químicos se usa formaldehído en forma de disoluciones acuosas como agente de desinfección y conservante, por ejemplo en la industria cosmética.

15 A escala industrial se prepara formaldehído mediante oxidación parcial de metanol:



Los procedimientos más importantes son:

(1) oxidación parcial y deshidrogenación en presencia de plata cristalina con un defecto de aire a 680 - 720 °C con una conversión de metanol del 97 - 98 %

20 (2) oxidación parcial y deshidrogenación en presencia de plata cristalina o redes de plata con un defecto de aire a 600 - 650 °C con una conversión de metanol del 77 - 87 % y recuperación destilativa subsiguiente del metanol y realimentación al procedimiento

(3) oxidación con catalizadores de óxido de hierro / óxido de molibdeno con un exceso de aire con una conversión de metanol del 98 - 99 % (el denominado procedimiento Formox)

25 Los procedimientos se describen en G. Reuss, W. Disteldorf, O. Grundler, A. Hilt "Formaldehyde" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5ª edición, vol. A 11, páginas 624 - 633; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988 y en H. R. Gerberich, G. C. Seaman "Formaldehyde" en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª edición, vol. 11, páginas 935 - 939, Wiley Interscience, Nueva York 1994.

30 JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE, volumen 166, n.º 2, 1 de febrero de 2004 (01-02-2004), páginas 135-146 da a conocer un procedimiento, en el que mediante espectroscopia RMN en línea puede determinarse la concentración de una disolución de formaldehído.

Electrochemical and Solid-State Letters, volumen 8, n.º 3, 2005, páginas E35-E38 da a conocer la preparación discontinua de formaldehído mediante oxidación electroquímica de metanol y determinación del formaldehído producido según cualquier experimento mediante espectroscopia UV-VIS-NIR.

35 En los distintos procedimientos de preparación se produce el formaldehído en el proceso respectivamente como disolución acuosa con una concentración de habitualmente el 25 - 56 % en peso, con respecto al peso de la disolución.

40 Tanto en el procedimiento de contacto de plata como en el procedimiento de contacto de óxido metálico se enfrían tras la reacción los gases de reacción calientes que están compuestos esencialmente del formaldehído formado, metanol que no ha reaccionado, agua, CO₂, CO, CH₄, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. A continuación se lava el formaldehído producido con agua o disolución diluida de formaldehído. El lavado se realiza habitualmente en varias etapas en una columna de absorción en contracorriente. El calor de absorción liberado se descarga a través de un circuito de producto en intercambiadores de calor y puede usarse en otro punto para el calentamiento.

45 El líquido de lavado se suministra en general a la cabeza de la última etapa de absorción. Mediante la cantidad de líquido de lavado puede ajustarse de manera aproximada la concentración de formaldehído.

En el procedimiento con conversión de metanol completa se obtiene en la primera etapa de absorción habitualmente una disolución de formaldehído de aproximadamente el 40 - 42 % en peso, con respecto al peso de la disolución. En las otras etapas de absorción, la concentración de formaldehído es más baja.

50 Las disoluciones acuosas de formaldehído obtienen aún cantidades residuales de metanol (aproximadamente el 1 % en peso en el procedimiento con conversión de metanol completa). En el procedimiento con conversión de metanol incompleta, el contenido en metanol de la disolución de absorción asciende habitualmente al 5 - 15 % en peso. Para la separación del metanol se destila finalmente la disolución de formaldehído que contiene metanol. Se obtienen

entonces habitualmente disoluciones de formaldehído con una concentración de aproximadamente el 50 % en peso (45 - 55 % en peso) y el 0,5 - 1 % en peso de metanol.

5 En el procedimiento Formox se producen, dependiendo de la cantidad de agua de lavado añadida, disoluciones de formalina con una concentración del 37 - 55 % en peso de formaldehído y del 0,5 - 1,5 % en peso de metanol. A este respecto, las indicaciones de concentración son en % en peso respectivamente con respecto al peso de la disolución acuosa de formaldehído.

10 El formaldehído se encuentra en el mercado como disolución acuosa (la denominada "formalina"), presentándose formalina con distintas concentraciones en el intervalo del 30 - 56 % en peso. El tipo más ampliamente distribuido es formalina con una concentración de formaldehído del 37 % en peso. Tienen mayor importancia también disoluciones de formalina con el 32 % en peso de formaldehído que presentan una mejor estabilidad en almacenamiento.

15 Tal como es habitual en productos comerciales, se describe la calidad de los tipos de formalina por el fabricante mediante una especificación y se garantiza con respecto al cliente. Como características de especificación se indican para formalina habitualmente el contenido en formaldehído, el contenido en metanol y el color, por ejemplo como índice de color de Hazen, parcialmente también el contenido en acidez o ácido fórmico. El contenido en formaldehído presentado en la especificación, que habitualmente se indica en un intervalo de + / - 0,25 % en peso, es una magnitud muy importante de por sí para los clientes. El cliente comprueba en su control de entrada de mercancías que el contenido en formaldehído del suministro de formalina se encuentra en el intervalo de especificación, en particular que el límite inferior del contenido en formaldehído no se quede por debajo, ya que si no pagaría agua en lugar de sustancia de valor.

20 Para el fabricante de formalina esto significa que ha de prestarse atención estrictamente a cumplir de manera exacta, en caso del suministro de formalina, el contenido en formaldehído indicado en la especificación.

En la fabricación de las disoluciones acuosas de formaldehído puede ajustarse y mantenerse la concentración de formaldehído, sin embargo generalmente sólo de manera relativamente aproximada.

25 Por tanto es estado de la técnica que la producción de formalina se realiza por último prácticamente de manera discontinua, produciéndose una cantidad de la disolución acuosa de formaldehído con concentración superior y añadiéndose a un recipiente. Entonces se determina el contenido en formaldehído de la disolución de formaldehído que se encuentra en el recipiente de manera analítica. Habitualmente se toma para ello una muestra representativa y se analiza en el laboratorio el contenido en formaldehído según procedimientos convencionales. Habitualmente se realiza el análisis del contenido en formaldehído mediante titulación según el denominado "procedimiento de sulfito de sodio" (J. F. Walker, Formaldehyde, Reinhold Publishing Corp., Nueva York 1964, pág. 486).

30 Tras la determinación del contenido en formaldehído se añade en el recipiente la cantidad de agua que sea necesaria para llevar la cantidad existente en el recipiente de disolución de formaldehído a la concentración predeterminada (concentración teórica) de formaldehído.

35 Este procedimiento puesto en práctica es complicado y en cuanto a la toma de muestra y a análisis de laboratorio es costoso y laborioso. Es desventajoso que el procedimiento sea largo, ya que debido a los análisis de laboratorio necesarios dura relativamente mucho tiempo hasta que se finaliza el ajuste de la concentración. Es desventajoso que fluctuaciones más bajas en el procedimiento de producción no siempre se detectan. Dado que el ajuste de la concentración se realiza de manera discontinua, son necesarios por último varios recipientes que están unidos a costes de inversión y de funcionamiento. Por tanto el procedimiento puesto en práctica presenta considerables desventajas.

40 Para la preparación de disoluciones acuosas de formaldehído con concentración ajustada de manera exacta sería deseable medir el contenido en formaldehído directamente mediante análisis en línea en la disolución del absorbedor, es decir en agua o en las disoluciones acuosas de formaldehído. No han faltado intentos de desarrollar correspondientes procedimientos de medición, por ejemplo mediante medición de la densidad o del índice de refracción. Una condición previa importante para la analítica en línea es que el procedimiento de medición en línea para la determinación del contenido en formaldehído consiga una exactitud que sea mejor que la desviación del valor promedio de formaldehído que esté indicado en la especificación. En particular, el procedimiento de medición en línea debe poder determinar el contenido en formaldehído con alta exactitud, es decir sin fallos sistemáticos evidentes, en presencia de metanol también con concentraciones de metanol variables. Las mediciones del índice de refracción y de la densidad quedan excluidos como procedimiento en línea, ya que las mediciones por último no son selectivas para el contenido en formaldehído y el contenido en agua, sino que la magnitud medida se ve influida también por el contenido en metanol. Las fluctuaciones en el contenido de metanol que pueden producirse en el procedimiento de preparación conducirían de manera correspondiente a esto eventualmente a fallos en el contenido en formaldehído medido que no pueden tolerarse.

55 Para el análisis cuantitativo de la composición de mezclas de sustancias se conocen básicamente procedimientos espectroscópicos, por ejemplo espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), espectroscopia de infrarrojo medio y espectroscopia Raman. El procedimiento analítico espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) es una técnica ampliamente difundida que se usa tanto en el sector de laboratorio como en funcionamiento en línea [J. Workman;

"A review of process near infrared spectroscopy"; J. Near Infrared Spectroscopy 1,221 -245 (1993)].

Las ventajas de la combinación de espectroscopia de NIR con guíasondas de luz en comparación con el uso de la espectroscopia de infrarrojo medio se conoce por Khettry "Inline Monitoring of Polymeric Processes ", Antec 92, 2674 - 2676.

- 5 Para análisis cuantitativos se usa la espectroscopia de NIR con frecuencia en combinación con procedimientos de evaluación quimiométricos. Es usual a este respecto por ejemplo el procedimiento de mínimos cuadrados, tal como se describe por ejemplo en C. Miller "Chemometrics for online spectroscopy applications - theory and practice", J. Chemometrics 14, 513 - 528 (2000) o "Multivariate Analysis of Near Infrared Spectra Using G-Programming Language", J. Chem. Inf. Comput. Sci. 40, 1093- 1100 (2000). Una visión general sobre el uso de modelos de calibración quimiométricos multivariantes en la química analítica la proporciona además "Multivariate Kalibration", J.-P. Conzen; 2001, ISBN 3-929431-13-0.

El uso de técnicas de NIR para tareas de medición especiales se conoce además por:

- 15 el documento WO-A-2002051898 (Produktionskontrolle bei der Herstellung von wässrigen Formaldehyd-Harzen), el documento BR 200302120 (NIR-Spektroskopie bei der Herstellung von Verbundstoff-Paneelen aus Formaldehyd-Harzen), E: Dessipiri; Europ. Polym. J. 39, 1533 - 1540 (2003) (Online-NIR-Spektroskopie bei der Herstellung von Formaldehyd-Harzen).

20 Sin embargo no se conoce en el estado de la técnica la posibilidad del uso de los procedimientos espectroscópicos mencionados para la determinación en línea de la concentración de formaldehído en disoluciones acuosas que contienen formaldehído y metanol con contenidos en metanol oscilantes. Según el estado de la técnica no se usan igualmente de manera correspondiente tales procedimientos espectroscópicos para la determinación cuantitativa del contenido en formaldehído en la preparación de disoluciones acuosas de formaldehído.

El objetivo de la presente invención es la facilitación de un procedimiento continuo sencillo y económico para la preparación de disoluciones acuosas de formaldehído de concentración de formaldehído definida en el que pueda suprimirse la toma de muestras costosa y la analítica de laboratorio.

25 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de una disolución acuosa de formaldehído con un contenido en formaldehído del 25 - 56 % en peso, con respecto al peso de la disolución acuosa de formaldehído, en el que

- a) se prepara formaldehído mediante oxidación de metanol y se obtiene como disolución acuosa de formaldehído, y
- 30 b) se determina el contenido en formaldehído de la disolución acuosa de formaldehído mediante medición de un espectro de infrarrojo cercano, infrarrojo medio o Raman al menos 1 vez por minuto (análisis en línea), introduciéndose el espectro en un modelo de calibración quimiométrico, y
- c) se compara el contenido en formaldehído determinado con un valor teórico predeterminado, y, cuando el contenido en formaldehído determinado es mayor que el valor teórico predeterminado del contenido en formaldehído,
- 35 d) se ajusta el contenido en formaldehído deseado de la disolución acuosa de formaldehído mediante adición de agua.

40 La preparación de la disolución acuosa de formaldehído en la etapa a) puede realizarse según uno de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica. A modo de ejemplo se indica los procedimientos más importantes otra vez. Estos son:

- (1) oxidación parcial y deshidrogenación en presencia de plata cristalina con un defecto de aire a 680 - 720 °C con una conversión de metanol del 97 - 98%
- (2) oxidación parcial y deshidrogenación en presencia de plata cristalina o redes de plata con un defecto de aire a 600 - 650 °C con una conversión de metanol del 77 - 87 % y recuperación destilativa posterior del metanol y realimentación al procedimiento
- 45 (3) oxidación con catalizadores de óxido de hierro / óxido de molibdeno con un exceso de aire con una conversión de metanol del 98 - 99 % (el denominado procedimiento Formox)

Los procedimientos se describen en G. Reuss, W. Disteldorf, O. Grundler, A. Hilt "Formaldehyde" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5ª edición, vol. A 11, páginas 624 - 633; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988 y en H. R. Gerberich, G. C. Seaman "Formaldehyde" en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª edición, vol. 11, páginas 935 - 939, Wiley Interscience, Nueva York 1994.

En los distintos procedimientos de preparación se produce el formaldehído en el proceso respectivamente como

disolución acuosa con una concentración de habitualmente el 25 - 56 % en peso, preferentemente del 30 - 50 % en peso, con respecto al peso de la disolución.

5 Tanto en el procedimiento de contacto de plata como en el procedimiento de contacto de óxido metálico se enfrían tras la reacción los gases de reacción calientes que están compuestos esencialmente del formaldehído formado, metanol que no ha reaccionado, agua, CO₂, CO, CH₄, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. A continuación se lava el formaldehído producido con agua o disolución diluida de formaldehído. El lavado se realiza habitualmente en varias etapas en una columna de absorción en contracorriente. El calor de absorción liberado se descarga a través de un circuito de producto en intercambiadores de calor y puede usarse en otro punto para el calentamiento.

10 El líquido de lavado se suministra en general a la cabeza de la última etapa de absorción. Mediante la cantidad de líquido de lavado puede ajustarse de manera aproximada la concentración de formaldehído.

En el procedimiento con conversión de metanol completa se obtiene en la primera etapa de absorción habitualmente una disolución de formaldehído de aproximadamente el 40 - 42 % en peso, con respecto al peso de la disolución. En las otras etapas de absorción, la concentración de formaldehído es más baja.

15 Las disoluciones acuosas de formaldehído obtienen aún cantidades residuales de metanol (aproximadamente el 1 % en peso en el procedimiento con conversión de metanol completa). En el procedimiento con conversión de metanol incompleta, el contenido en metanol de la disolución de absorción asciende habitualmente al 5 - 15 % en peso. Para la separación del metanol se destila finalmente la disolución de formaldehído que contiene metanol. Se obtienen entonces habitualmente disoluciones de formaldehído con una concentración de aproximadamente el 50 % en peso (45 - 55 % en peso) y el 0,5 - 1 % en peso de metanol.

20 En el procedimiento Formox se producen, dependiendo de la cantidad de agua de lavado añadida, disoluciones de formalina con una concentración del 37 - 55 % en peso de formaldehído y del 0,5 - 1,5 % en peso de metanol. A este respecto, las indicaciones de concentración son en % en peso respectivamente con respecto al peso de la disolución acuosa de formaldehído.

25 En la etapa b) se realiza la determinación analítica en línea del contenido en formaldehído de la disolución acuosa de formaldehído. El punto de partida de la presente invención es concretamente el conocimiento de que se diferencian entre sí suficientemente por ejemplo los espectros de absorción de NIR de mezclas de formaldehído / agua / metanol sorprendentemente incluso con diferencias más bajas en la concentración de formaldehído para poder determinar la concentración de formaldehído en mezclas de formaldehído / agua / metanol a partir del espectro con ayuda de un modelo de calibración quimiométrico con la exactitud necesaria, también con contenidos en metanol oscilantes.

30 La determinación del contenido en formaldehído de la disolución acuosa de formaldehído en la etapa b) se realiza de modo que se registra en línea (es decir al menos 1 vez por minuto) un espectro de la disolución acuosa de formaldehído con un detector óptico por medio de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), espectroscopia de infrarrojo medio o espectroscopia Raman. El espectro medido se introduce entonces en un modelo de calibración quimiométrico que se construyó previamente para mezclas de formaldehído / agua / metanol con distintas concentraciones y proporciones de los componentes individuales. Mediante la evaluación por medio del modelo de calibración quimiométrico se obtienen las concentraciones de formaldehído, de agua y de metanol en la mezcla de formaldehído / agua / metanol (disolución acuosa de formaldehído). El modelo de calibración quimiométrico puede ser preferentemente un modelo multivariante, por ejemplo que se basa en un algoritmo parcial de mínimos cuadrados.

35 Un procedimiento de análisis adecuado es en particular la espectroscopia de NIR. Una ventaja especial de la espectroscopia de NIR es que el registro de los espectros puede realizarse en línea en el flujo del procedimiento por medio de conductores de luz. La radiación NIR se irradia según esto con ayuda de un conductor de luz a través de una sonda en el flujo de procedimiento y entonces se reconduce tras la absorción a través del conductor de luz al detector del espectrómetro de NIR. La detección se realiza en la zona de infrarrojo cercano. Las oscilaciones armónicas y de combinación producidas en este caso se evalúan con ayuda de procedimientos estadísticos. Las zonas preferentes para la evaluación del espectro son las zonas de 9000 cm⁻¹ a 8000 cm⁻¹ y 6500 cm⁻¹ a 5400 cm⁻¹, preferentemente la zona de 6200 cm⁻¹ a 5500 cm⁻¹. La medición puede realizarse según esto directamente en el flujo de procedimiento o también en un flujo parcial que se desvía del flujo de procedimiento.

50 En línea en el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención significa que se realice una medición al menos 1 vez por minuto, preferentemente al menos 1 vez por 10 segundos, de manera especialmente preferente al menos 1 vez por segundo.

El experto conoce muy bien la espectroscopia de NIR y también procedimientos de evaluación adecuados tales como procedimientos de evaluación quimiométricos por ejemplo por la bibliografía mencionada anteriormente.

55 Preferentemente se determina en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa b) además del contenido en formaldehído también aún de manera simultánea el contenido en metanol de la disolución acuosa de formaldehído. Los procedimientos de análisis mencionados anteriormente pueden hacer esto.

La medición del contenido en formaldehído y eventualmente del contenido en metanol en la disolución acuosa de formaldehído en la etapa b) puede realizarse en distintos puntos. Así puede realizarse la medición por ejemplo en el transcurso de la columna de absorción o en la conducción al recipiente, en el que se recoge o se almacena la disolución acuosa de formaldehído, o en una derivación de un recipiente de este tipo.

- 5 En la etapa c) se compara el contenido en formaldehído determinado con un valor teórico predeterminado. Preferentemente se mide el caudal de formalina que va a ajustarse en la concentración. A este caudal de formalina se proporciona agua entonces en caso necesario en la proporción necesaria para la concentración objetivo. Esto se realiza en la etapa d) que se realiza cuando el contenido en formaldehído determinado es mayor que el valor teórico predeterminado del contenido en formaldehído. La proporción que va a ajustarse de formalina con respecto a agua se calcula ventajosamente mediante comparación de la concentración real de formaldehído determinada (el contenido real en formaldehído medido) con la concentración de formaldehído teórica especificada (el contenido en formaldehído deseado o predeterminado).

- 15 Preferentemente se ajusta en la etapa a) un contenido en formaldehído de la disolución acuosa de formaldehído tal que en la etapa d) sea necesario en cualquier caso la adición de agua. Sin embargo también es concebible el caso infrecuente de que ya no sea necesaria ninguna corrección.

- 20 Es especialmente ventajoso que se determine en la etapa b) además del contenido en formaldehído también aún de manera simultánea el contenido en metanol de la disolución acuosa de formaldehído. Entonces cuando se miden contenidos en metanol elevados en la disolución acuosa de formaldehído, existe la posibilidad de intervenir en el procedimiento de preparación en la etapa a) y adaptar los parámetros de producción o instalación para el procedimiento de preparación en la etapa a), de modo que el contenido en metanol se encuentre en el intervalo preferente. Según esto pueden distinguirse también tendencias. Así se evita en gran parte la producción de lotes no adecuados con las especificaciones y de lotes con calidad de producto limitada.

Otra ventaja es que se suprimen la toma de muestras manual y la analítica de laboratorio posterior también con respecto a la analítica de metanol.

- 25 Otra ventaja es la posibilidad de la conducción del procedimiento automática con el ajuste de la concentración de formaldehído basándose en la información de la concentración para formaldehído y metanol en la disolución acuosa de formaldehído generada en la etapa a). Esto permite también el cumplimiento de una calidad de producto casi constante. Con ello es posible la preparación de formalina, incluyendo el ajuste del contenido en formaldehído de las disoluciones acuosas de formaldehído generadas en la etapa d), en un procedimiento completamente continuo.

- 30 El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse también ventajosamente para la preparación de lotes individuales si la disolución acuosa de formaldehído obtenida en la etapa d) se recoge a continuación en recipientes.

- 35 La invención se explica en más detalle a continuación por medio de la figura. La figura 1 muestra el diagrama de bloques de una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una disolución acuosa de formaldehído con adición de agua continua para el ajuste de la concentración de formaldehído deseada.

- 40 La mezcla 101 generada mediante oxidación parcial o deshidrogenación de metanol que contiene formaldehído así como agua y metanol, se lava en un dispositivo de absorción 100 con agua del tanque 102. En la conducción entre el dispositivo de absorción 100 y el tanque de almacenamiento 104 está incorporada una célula de medición óptica 106 que contiene un detector de NIR (infrarrojo cercano o *near infrared*). La célula de medición 106 está unida preferentemente a través de un guíaondas de luz con el espectrómetro 108. El espectrómetro 108 proporciona un espectro que se introduce en un modelo de calibración quimiométrico 110 (que comprende un dispositivo en el que se implementa y se usa el modelo de calibración). El modelo de calibración quimiométrico puede realizarse mediante una unidad de evaluación separada, por ejemplo un ordenador comercial habitual. Como alternativa el propio espectrómetro 108 puede contener una unidad de evaluación de este tipo para el espectro.

- 45 Como resultado del análisis del espectro medido, el modelo de calibración quimiométrico 110 indica el contenido real en formaldehído y metanol en la disolución acuosa de formaldehído. El contenido real en formaldehído se introduce en un dispositivo regulador 112, en el que está depositado el contenido teórico en formaldehído deseado. A partir de una desviación entre el contenido real y el contenido teórico en formaldehído, el dispositivo regulador 112 determina una variable de control para el control de bomba de la bomba 114 para la adición del flujo de agua del tanque 102 al tanque de almacenamiento 104. La célula de medición puede incorporarse por ejemplo también en el tanque de almacenamiento 104, por ejemplo en una conducción de recirculación por bombeo.

El dispositivo regulador puede realizarse mediante un sistema de conducción de procedimiento de la instalación de preparación de formaldehído. Cuando el contenido en formaldehído o el contenido en metanol se encuentra fuera del intervalo establecido para el procedimiento de preparación, se realiza preferentemente un aviso.

- 55 Las líneas continuas en la figura 1 simbolizan a este respecto el flujo de sustancia de la disolución acuosa de formaldehído o del agua. Las líneas discontinuas simbolizan por el contrario el flujo de datos e información, por ejemplo entre la célula de medición y el espectrómetro o entre el modelo de calibración y el regulador.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de una disolución acuosa de formaldehído con un contenido en formaldehído del 25 - 56 % en peso, con respecto al peso de la disolución acuosa de formaldehído, en el que
- 5 a) se prepara formaldehído mediante oxidación de metanol y se obtiene como disolución acuosa de formaldehído, y
b) se determina el contenido en formaldehído de la disolución acuosa de formaldehído mediante medición de un espectro de infrarrojo cercano, infrarrojo medio o Raman al menos 1 vez por minuto, introduciéndose el espectro en un modelo de calibración quimiométrico, y
10 c) se compara el contenido en formaldehído determinado con un valor teórico predeterminado, y, cuando el contenido en formaldehído determinado es mayor que el valor teórico predeterminado para el contenido en formaldehído,
d) se ajusta el contenido en formaldehído deseado de la disolución acuosa de formaldehído mediante adición de agua.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en formaldehído de la disolución acuosa de formaldehído se determina mediante medición de un espectro de infrarrojo cercano, que se evalúa en el intervalo de 6200 cm^{-1} a 5500 cm^{-1} .
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa b) se determina adicionalmente el contenido en metanol de la disolución acuosa de formaldehído.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa b) se determina adicionalmente el contenido en metanol de la disolución acuosa de formaldehído mediante medición al menos 1 vez por minuto.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido en formaldehído determinado en la etapa b) y eventualmente de manera adicional el contenido en metanol determinado en la etapa b) se usa para la regulación del procedimiento de preparación en la etapa a).

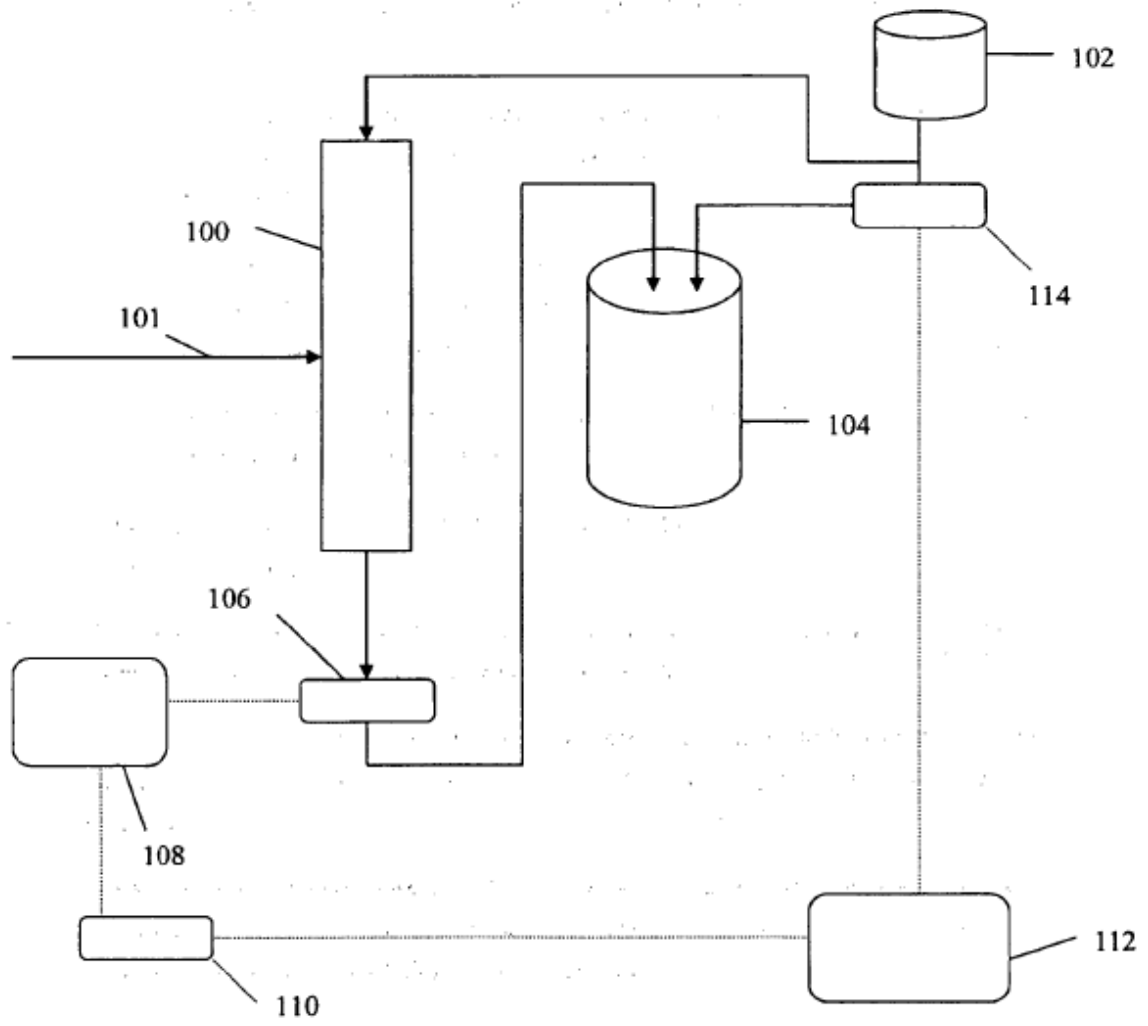


Fig. 1