

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 309**

51 Int. Cl.:

C07C 47/058 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2005 E 05715282 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 1723094**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una solución de formaldehído altamente concentrada**

30 Prioridad:

11.02.2004 DE 102004006649

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

13.08.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**RUMPF, BERND;
STROEFER, ECKHARD;
LANG, ORTMUND y
LANG, NEVEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 485 309 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 una solución de formaldehído altamente concentrada

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una solución de formaldehído altamente concentrada mediante separación de agua a partir de una solución de formaldehído de menor concentración.

5 El formaldehído es un importante agente químico industrial y se emplea para la producción de numerosos productos industriales y artículos de consumo. En más de 50 ramas de la industria actualmente se usa formaldehído, esencialmente en forma de soluciones acuosas o resinas sintéticas que contienen formaldehído. Las soluciones acuosas de formaldehído disponibles en el mercado presentan concentraciones totales del 20 al 55 % en peso de formaldehído en forma de formaldehído monomérico, metilenglicol y polioximetilenglicoles. De este modo, en
10 síntesis aplicadas industrialmente, que transcurren con empleo de soluciones acuosas de formaldehído, junto con el formaldehído se aporta una gran cantidad de agua que, en general, no se necesita en la síntesis. Esta elevada carga de agua determina el tamaño de los reactores, su periferia así como el tratamiento de los productos. Además, el exceso de agua se tiene que tratar como agua residual y desecharse. Eventualmente es necesario separar el agua térmicamente con un considerable empleo de energía. De este modo, es deseable reducir la carga de agua en
15 síntesis que requieran el empleo de soluciones acuosas de formaldehído, al emplearse soluciones acuosas de formaldehído en la medida de lo posible altamente concentradas.

Sin embargo, la preparación y el uso de tales soluciones acuosas de formaldehído altamente concentradas son problemáticos, ya que en soluciones más concentradas, en particular a temperaturas reducidas, precipitan sólidos. Las soluciones acuosas de formaldehído con más del 30 % en peso de formaldehído ya se enturbian con un
20 almacenamiento a temperatura ambiente, ya que se forman polioximetilenglicoles superiores ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; $n \geq 8$) que precipitan. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Edition, 2000 publicación electrónica, Formaldehyde; capítulo 2 (physical properties), 2.2 (aqueous solutions)), página 2, tercer párrafo). Ciertamente, a mayores temperaturas aumenta la solubilidad de los productos contenidos en la solución acuosa de formaldehído, sin embargo se produce la formación indeseada de ácido fórmico por reacción de Cannizzaro. Por este motivo, las
25 soluciones de formaldehído altamente concentradas generadas, por ejemplo, mediante destilación a mayores temperaturas y presiones, tienen elevados contenidos de ácido fórmico y están caracterizadas, por tanto, por valores bajos de pH.

En el documento DE-A 102 38 248 se describe que para la precipitación de sólidos en soluciones acuosas de formaldehído altamente concentradas es decisiva la longitud media de cadena de los polioximetilenglicoles, que se correlaciona con la masa molar media de los mismos. En la solicitud de patente mencionada se describen
30 soluciones acuosas de formaldehído que contienen formaldehído en forma de formaldehído monomérico, metilenglicol y polioximetilenglicoles en una concentración total x de ≥ 65 % en peso, que están caracterizadas porque la masa molar media \bar{M} de los polioximetilenglicoles, dependiendo de la concentración de formaldehído, es igual o menor que los valores obtenidos de acuerdo con la Fórmula I:

$$\left(\frac{\bar{M}}{g/mol}\right) = 48 + 6,589 \cdot 10^{-1} \cdot \left(\frac{x}{\% \text{ en peso}}\right) + 4,725 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{x}{\% \text{ en peso}}\right)^2 - 3,434 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{x}{\% \text{ en peso}}\right)^3 + 9,625 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{x}{\% \text{ en peso}}\right)^4 - 1,172 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{x}{\% \text{ en peso}}\right)^5 + 5,357 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{x}{\% \text{ en peso}}\right)^6$$

(I).

35 En la misma significan:
 \bar{M} masa molar media
 x concentración total de formaldehído en forma de formaldehído monomérico, metilenglicol y polioximetilenglicoles en % en peso (concentración total de formaldehído).

40 Las soluciones acuosas de formaldehído descritas se caracterizan, preferentemente, porque a temperaturas de, en general, de -5 a 180 °C, preferentemente de 10 a 100 °C, de forma particularmente preferente de temperatura ambiente a 50 °C —es decir, a temperaturas a las que habitualmente se llevan a cabo las reacciones con formaldehído— a lo largo de un periodo de tiempo de al menos 1 min, preferentemente al menos 5 min, de forma particularmente preferente al menos 1 h, no aparece ninguna precipitación de sólidos. En particular, no es necesario
45 ningún envejecimiento a mayores temperaturas. En general, incluso es indeseado el aumento de la temperatura.

Por tanto, las soluciones acuosas de formaldehído de acuerdo con la invención se pueden emplear dondequiera que se desarrollan reacciones con compuestos adecuados en el periodo de tiempo mencionado.

La preparación de las soluciones acuosas de formaldehído descritas se realiza mediante retirada de agua o una mezcla que contiene agua, preferentemente mediante retirada rápida generalmente en 1 s a 5 h, preferentemente de

5 s a 1 h, de forma particularmente preferente de 10 s a 30 min.

Las soluciones de formaldehído altamente concentradas descritas se preparan, preferentemente, mediante evaporación al menos parcial de las soluciones acuosas de formaldehído de menor concentración, realizándose una separación térmica. La misma se puede llevar a cabo en un paso o en varios pasos, en corriente paralela o a contracorriente.

La evaporación se puede llevar a cabo con empleo de un evaporador de tubo helicoidal o de serpentín, suministrándose la solución de partida a presión a un precalentador, calentándose allí y relajándose a continuación con formación de vapor. En el tubo helicoidal calentado se concentra entonces la solución hasta dar el producto final.

Frente a esto, el objetivo de la presente invención era continuar mejorando el procedimiento para la concentración de una solución acuosa de formaldehído mediante evaporación de agua en un evaporador de tubo helicoidal.

La solución consiste en un procedimiento para la preparación de una solución de formaldehído altamente concentrada mediante separación de agua a partir de una solución de formaldehído de menor concentración con un contenido de formaldehído entre el 5 y el 50 % en peso, en el que se suministra la solución de formaldehído de menor concentración a un precalentador y se calienta en el precalentador, se relaja a través de un dispositivo de mantenimiento de presión y se concentra en un evaporador de tubo helicoidal con obtención de una corriente de vaho así como de la solución de formaldehído altamente concentrada como corriente de fondo, que está caracterizado porque se relaja la solución de formaldehído de menor concentración calentada en el dispositivo de mantenimiento de presión hasta dar una mezcla bifásica que se suministra al evaporador de tubo helicoidal.

Una mejora determinante del procedimiento para la concentración en el evaporador de tubo helicoidal, por tanto, se consigue de acuerdo con la invención al suministrar al mismo la solución acuosa de formaldehído a concentrar como mezcla bifásica.

El procedimiento de la presente invención parte de una solución acuosa de formaldehído de menor concentración, es decir, una solución acuosa de formaldehído con un contenido total de formaldehído en forma de formaldehído monomérico, metilenglicol y polioximetilenglicoles entre el 5 y el 50 % en peso.

Esta solución de partida en primer lugar se calienta con ayuda de un precalentador. Como precalentadores se pueden emplear tipos de aparatos convencionales, tales como aparatos de haces de tubos, transmisores de calor de placas, transmisores de calor de espiral o electrocalentadores.

La presión en el precalentador se ajusta, ventajosamente, mediante una válvula de mantenimiento de presión pospuesta que no evapora la solución acuosa en ningún punto en el precalentador. La solución de partida calentada en el precalentador, a continuación, se relaja en un dispositivo de mantenimiento de presión hasta dar una mezcla bifásica, es decir, hasta una fase gaseosa y una líquida. Se suministra esta mezcla bifásica al evaporador de tubo helicoidal.

Al suministrarse la mezcla en forma bifásica, se produce un entremezclado de las fases en el evaporador de tubo helicoidal sin que se requieran para esto partes movidas de aparatos.

Otra mejora del entremezclado se puede conseguir mediante un diseño adecuado de la geometría, en particular del diámetro de tubo del evaporador de tubo helicoidal, de la corriente total de masas a través del aparato así como la parte de gas en la mezcla bifásica, consiguiéndose preferentemente un perfil de flujo correspondiente a un flujo película ondulado en el evaporador de tubo helicoidal.

Por ello se produce un intenso entremezclado de la película de líquido, de tal manera que se eliminan de forma eficaz gradientes de temperatura y concentración en la película de líquido. Además existen elevadas tensiones de cizalla en la zona de la pared, de tal manera que se evita de forma eficaz la acumulación de sólidos en las paredes calentadas del aparato. Generalmente se ajustan velocidades de 20 m/s a varios 100 m/s en el evaporador de tubo helicoidal.

Mediante la selección adecuada de la temperatura de calentamiento del aparato se controla el índice de evaporación a alcanzar y, por tanto, la concentración del formaldehído en el producto final.

Del evaporador de tubo helicoidal se retira una corriente de vaho que se suministra a un separador de vaho pospuesto con el fin de separación de fase líquida y gas.

La fase gas se puede condensar completa o parcialmente en condensadores convencionales, que se pueden hacer funcionar, preferentemente, como condensadores de enfriamiento rápido, por ejemplo, en aparatos estacionarios de haces de tubos. Los condensados producidos, que contienen además de agua también formaldehído y metilenglicoles, se pueden concentrar adicionalmente en evaporadores convencionales hasta aproximadamente el 50 % en peso de formaldehído.

Las soluciones obtenidas de este modo de formaldehído se pueden reciclar ventajosamente de nuevo como corriente de entrada a la instalación de evaporador de tubo helicoidal, especialmente al precalentador.

5 La parte de gas en la mezcla bifásica que se suministra al evaporador de tubo helicoidal también se puede ver influida, por ejemplo, al añadirse mediante mezcla a la misma antes de la alimentación al evaporador de tubo helicoidal un gas de reextracción, preferentemente nitrógeno.

10 El uso de estabilizantes para reprimir la precipitación de sólido, que pueden eventualmente molestar en reacciones químicas, no se necesita en el procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo, es posible añadir a la mezcla bifásica antes del suministro de la misma al evaporador de tubo helicoidal un estabilizante. La selección del estabilizante en este caso no está limitada. Los estabilizantes pueden estar seleccionados, preferentemente, de metanol, etanol, propanoles, butanoles, urea o melamina. Para la mejora adicional del entremezclado de fases en el evaporador de tubo helicoidal es ventajoso prever equipos adecuados para esto, en particular válvulas, reguladores, nervios o mallas tejidas de alambre.

Además del funcionamiento en un único ciclo, es posible reciclar la corriente de fondo del evaporador de tubo helicoidal completa o parcialmente a la instalación de evaporador de tubo helicoidal, es decir, al precalentador.

15 También es posible llevar a cabo la concentración de la solución acuosa de formaldehído mediante conexión una detrás de otra de dos o varias instalaciones de evaporador de tubo helicoidal en varios pasos, preferentemente como conexión de integración de calor. En este caso se pueden emplear también, en particular en el o en los primeros pasos de la concentración, aparatos convencionales, es decir, aparatos distintos de los evaporadores de tubo helicoidal, en particular equipos de evaporación molecular por gravedad.

20 Por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que gracias a la forma de funcionamiento especial del evaporador de tubo helicoidal se consiguen rendimientos con especificidad de área muy elevados con tiempos de permanencia cortos. Para esta forma de funcionamiento en particular es determinante que la alimentación al evaporador de tubo helicoidal sea bifásica, es decir, que presente una parte en fase gas y una líquida. Además, se puede mejorar la forma de funcionamiento del evaporador de tubo helicoidal adicionalmente mediante un diseño adecuado de la geometría del mismo, en particular del diámetro, estableciendo la corriente total de masas a conducir a través del mismo, así como la parte de gas en la alimentación bifásica.

25 Gracias a los cortos tiempos de permanencia como consecuencia de los mayores caudales ajustados se evita la formación de polioximetilenglicoles superiores (correspondiente al equilibrio termodinámico ajustado por completo) de manera eficaz, de tal manera que las soluciones concentradas permanecen homogéneas a lo largo de tiempos comparativamente largos, es decir, sin la formación de fases sólidas.

A causa de los reducidos tiempos de permanencia de la solución a mayores temperaturas además se suprime de forma eficaz la formación indeseada de ácido fórmico de formaldehído.

A continuación se explica con más detalle la invención mediante un ejemplo de realización:

Ejemplo (para la comparación):

35 Una solución acuosa, que contenía el 50 % en peso de formaldehído, se suministró en una corriente de masas de 10 kg/h a una instalación de equipo de evaporación molecular por gravedad. La instalación estaba equipada con un tubo de evaporador con las dimensiones 25 x 2 x 3500 mm (diámetro externo de tubo x espesor de tubo x longitud de tubo), con una superficie transmisora de calor de aproximadamente 0,23 m². La presión en el espacio de vaho se ajustó a 10 kPa (100 mbar), la temperatura de calentamiento a aproximadamente 135 °C.

40 Se consiguió un índice de evaporación de aproximadamente el 17 %. Por tanto, se ajustó un contenido total de formaldehído en el producto de fondo del 60 % en peso.

La solución mostró, ya en el espacio de vaho del equipo de evaporación molecular por gravedad, una producción de oligómeros sólidos del formaldehído.

45 Los intentos de hacer funcionar el aparato con mayores índices de evaporación condujeron a un revestimiento rápido e irreversible de las superficies de calentamiento.

Ejemplo (de acuerdo con la invención):

50 Una solución acuosa con la misma concentración inicial que en el ejemplo comparativo, es decir, con el 50 % en peso de formaldehído, se suministró en una corriente de masas de 15 kg/h a una instalación de evaporador de tubo helicoidal que comprende, como aparatos más importantes, un precalentador, una válvula de mantenimiento de presión y un evaporador de tubo helicoidal. El evaporador de tubo helicoidal estaba equipado con una hélice de vidrio con longitud de 6 m, diámetro interno 7 mm y una superficie transmisora de calor de aproximadamente 0,19 m².

ES 2 485 309 T3

La presión en la salida del precalentador se ajustó a 0,17 MPa (1,7 bar), la presión en la salida del evaporador de tubo helicoidal a 10 kPa (100 mbar).

La temperatura de calentamiento en el precalentador ascendió a 124 °C, en el evaporador de tubo helicoidal a 128 °C.

5 La temperatura de salida del producto en el precalentador ascendió aproximadamente a 103 °C, en la salida del evaporador de tubo helicoidal aproximadamente a 65 °C. A la entrada en el evaporador de tubo helicoidal, la parte de gas se encontraba en el 2 % en relación con la corriente total. Como consecuencia del calentamiento y de la caída de presión a lo largo del evaporador de tubo helicoidal aumentó la parte de gas en la salida del evaporador de tubo helicoidal a aproximadamente el 35 %.

10 En el producto de fondo se ajustó un contenido total de formaldehído de aproximadamente el 75 % en peso.

La solución concentrada era clara a lo largo de un periodo de tiempo de más de 2 h, es decir, sin precipitación de sólidos.

No se observó una formación de revestimiento en la instalación de evaporador de tubo helicoidal.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una solución de formaldehído altamente concentrada mediante separación de agua de una solución de formaldehído de menor concentración con un contenido de formaldehído entre el 5 % y el 50 % en peso, en el que se suministra la solución de formaldehído de menor concentración a un precalentador y se calienta en el precalentador, se relaja a través de un dispositivo de mantenimiento de presión y se concentra en un evaporador de tubo helicoidal con obtención de una corriente de vaho así como de la solución de formaldehído altamente concentrada como corriente de fondo, **caracterizado porque** se relaja la solución de formaldehído de menor concentración calentada en el dispositivo de mantenimiento de presión hasta dar una mezcla bifásica que se suministra al evaporador de tubo helicoidal.
- 5
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución de formaldehído altamente concentrada en la corriente de fondo del evaporador de tubo helicoidal contiene al menos el 70 % en peso de formaldehído, preferentemente al menos el 75 % en peso de formaldehído.
- 10
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** se añade mediante mezcla a la mezcla bifásica, antes del suministro de la misma al evaporador de tubo helicoidal, un gas de reextracción, preferentemente nitrógeno.
- 15
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se suministra a la mezcla bifásica, antes del suministro de la misma al evaporador de tubo helicoidal, un estabilizante, en particular metanol, etanol, un propanol, un butanol, urea o melamina.
- 20
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el evaporador de tubo helicoidal, mediante la selección adecuada de la geometría del mismo así como de las condiciones de funcionamiento, en particular de la corriente total de masas así como del contenido de gas en la mezcla bifásica que se conduce a través del evaporador de tubo helicoidal, se ajusta un flujo de película ondulado.
- 25
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el evaporador de tubo helicoidal se prevén equipos para el entremezclado intenso de la mezcla bifásica, en particular válvulas, reguladores, nervios o mallas tejidas de alambre.
- 30
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se condensa parcial o completamente la corriente de vaho del evaporador de tubo helicoidal en un condensador, preferentemente un condensador de superficie, de forma particularmente preferente un condensador de enfriamiento rápido.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** se recicla la parte condensada de la corriente de vaho al precalentador.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se recicla la corriente de fondo del evaporador de tubo helicoidal completa o parcialmente al precalentador.