

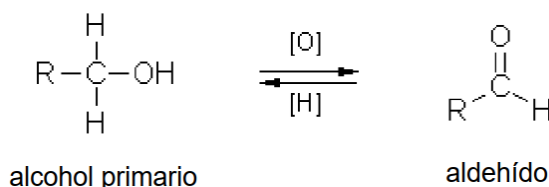
**MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA DESACIDIFICACIÓN DE
UNA SOLUCIÓN ACUOSA Y UNA INSTALACIÓN PARA REALIZAR DICHO
MÉTODO**

5 CAMPO TÉCNICO

La invención se refiere a un método para la desacidificación de una solución acuosa, en particular una solución acuosa de formaldehído. Más específicamente, proporciona un método para producir una solución acuosa de formaldehído desacidificada que comprende hasta el 56 % en peso de formaldehído y 100 ppm o menos de ácido fórmico, preferentemente 50 ppm o menos de ácido fórmico, usando una resina de intercambio aniónico débilmente básica. Además de eso, la presente invención proporciona también una instalación específicamente adaptada para realizar dicho método de desacidificación mediante intercambio iónico.

15 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

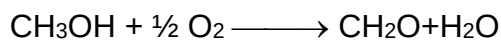
La oxidación catalítica suave de alcoholes alifáticos ($C_nH_{2n+1}OH$) sobre óxidos metálicos simples lleva habitualmente a la formación de compuestos de carbonilo, $C_nH_{2n}O$. Por lo tanto, los alcoholes primarios se pueden oxidar selectivamente a aldehídos.



20

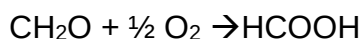
Un ejemplo clásico de esto es la deshidrogenación oxidativa de metanol a formaldehído (denominado también FA en este documento) sobre un

catalizador de trióxido de molibdeno, MoO_3

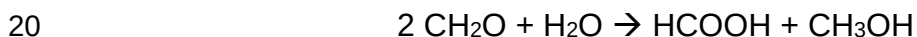


El MoO_3 puro exhibe aproximadamente el 100 % de selectividad pero
 5 tiene baja actividad. La adición de Fe_2O_3 al MoO_3 aumenta la actividad, con
 una relación óptima Mo:Fe de 1,7:1. Molibdatos, así como catalizadores de
 óxidos complejos y, en particular, K_2MoO_4 , CaMoO_4 , CoMoO_4 , $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$,
 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ o $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, se utilizan también para la formación selectiva
 (aproximadamente el 95 %) de formaldehído a partir de metanol, variando la
 10 energía de activación para estos procesos entre 10 y 20 kcal/mol a 275 °C.

Sin embargo, es difícil detener la oxidación de los alcoholes primarios en
 el punto deseado, y la reacción de oxidación adicional de una porción del
 aldehído a ácido carboxílico puede ocurrir entonces como una reacción
 secundaria. En el caso particular del formaldehído, esta reacción secundaria
 15 lleva a la formación de ácido fórmico:



Por otro lado, la acidez de las soluciones acuosas de formaldehído
 puede aumentar durante el almacenamiento debido a la reacción de
 Cannizzaro:



El ácido fórmico es una impureza problemática cuando se usan
 soluciones acuosas de formaldehído. Este ácido es un agente corrosivo y, por
 consiguiente, se pueden disolver trazas de metales que pueden catalizar
 reacciones secundarias indeseables. Como consecuencia, es deseable la
 25 desacidificación de estas soluciones para lograr los mejores niveles de

rendimiento y estabilidad, cuando dichas soluciones acuosas de formaldehído se usan como materia prima para la producción de MDI, la producción de resinas fenólicas, la producción de resinas de melamina-formaldehído, así como en resinas a base de formaldehído y en el sector farmacéutico / de
5 química fina.

La neutralización de los ácidos carboxílicos que pueden estar presentes en las soluciones acuosas de aldehído y, en particular, la neutralización del ácido fórmico en soluciones acuosas de formaldehído, mediante la adición de una base soluble no es una solución satisfactoria, porque las sales así
10 formadas también pueden ser problemáticas en determinados procesos y presentar reacciones secundarias también en estos procesos aguas abajo.

Por otro lado, se han descrito numerosos sistemas de intercambio iónico para eliminar ácidos débiles y fuertes de corrientes a base de agua, aunque estos procesos no se pueden implementar en un sistema o instalación
15 industrialmente factible. Particularmente difícil es la implementación industrial de la tecnología de intercambio iónico para la desacidificación de aldehídos tales como el formaldehído y, en particular, soluciones acuosas de formaldehído altamente concentradas, ya que pueden polimerizarse fácilmente para dar paraformaldehído. El paraformaldehído puede aumentar la acidez de
20 la solución de FA y, adicionalmente, este polímero sólido puede bloquear físicamente la resina de intercambio iónico, dañándola y reduciendo así la eficacia del método de desacidificación.

En la técnica se han descrito algunos intentos de desacidificar una solución acuosa de formaldehído mediante procesos de intercambio iónico. Sin
25 embargo, ninguno de ellos proporciona un método de desacidificación que se

pueda implementar fácilmente en una instalación industrialmente factible que proporcione una alta eficiencia de desacidificación, y mucho menos un método que se pueda usar para la desacidificación de soluciones acuosas de formaldehído altamente concentradas (es decir, hasta el 56 % en peso) sin la
5 polimerización del formaldehído y, preferentemente, sin necesidad de añadir ningún agente estabilizante tal como el metanol.

En particular, la solicitud de patente CN108358768 A describe un método para producir una solución de formaldehído desacidificada mediante bombeo de una solución de formaldehído al 37 % en una primera torre de
10 adsorción de resina de intercambio aniónico, de modo que el ácido fórmico es adsorbido por una resina de intercambio aniónico débilmente básica dispuesta en ella. Cuando se detecta un contenido de ácido $\geq 0,005$ % en la solución de formaldehído retirada de la primera torre de adsorción de resina de intercambio aniónico, el bombeo de la solución de formaldehído al 37 % se conmuta a una
15 segunda torre de adsorción de resina de intercambio aniónico, de modo que el ácido fórmico sea adsorbido por una resina de intercambio aniónico débilmente básica dispuesta en ella. La resina se puede regenerar añadiendo una solución de NaOH y lavándola con agua desmineralizada (véase, por ejemplo, la reivindicación 1). De acuerdo con los ejemplos del documento CN108358768
20 A, este método de intercambio iónico reduce el contenido de ácido fórmico de 400-300 ppm a menos de 50 ppm en una solución de formaldehído al 37 %, aunque este documento no dice nada sobre la temperatura y la presión que se deben usar para lograr estos resultados, si bien estos dos parámetros son esenciales para obtener la solución de formaldehído desacidificada deseada
25 sin polimerización, incluso en una solución al 37 % como la utilizada en el

documento CN108358768 A, y sin dañar la resina de intercambio iónico.

En vista de lo anterior, sigue existiendo la necesidad de proporcionar un nuevo método de desacidificación, en particular, un método para la desacidificación de una solución acuosa de aldehído tal como una solución acuosa de FA, que pueda lograr un alto rendimiento de desacidificación y, adicionalmente, que se puede implementar en un sistema o instalación industrialmente factible.

También existe la necesidad de proporcionar un método de desacidificación capaz de producir una solución acuosa de formaldehído desacidificada que comprenda 100 ppm o menos de ácido fórmico, preferentemente 50 ppm o menos de ácido fórmico, al tiempo que evita la polimerización del formaldehído incluso en soluciones de formaldehído altamente concentradas, tales como las que comprenden hasta el 56 % en peso de formaldehído.

15 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un método industrialmente factible para la desacidificación de una solución acuosa tal como una solución acuosa de aldehído, preferentemente una solución acuosa de formaldehído, y más preferentemente una solución acuosa de formaldehído del 30 % en peso al 56 % en peso, usando una resina de intercambio aniónico débilmente básica.

Por lo tanto, un primer aspecto de esta invención se refiere a un método para la desacidificación de una solución acuosa mediante intercambio iónico, en donde el método comprende:

- una etapa (también denominada "etapa de operación" o "etapa d)" en este documento) de poner en contacto una corriente de una solución acuosa

que se va a desacidificar, tal como una solución acuosa de aldehído, con un lecho de resina de intercambio aniónico débilmente básica (denominado también "lecho de resina WBA" o "lecho de resina" en este documento) para obtener una corriente de solución acuosa desacidificada, a una temperatura de
5 operación de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C, y a una presión relativa de operación de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), preferentemente de 50 kPa a 700 kPa (0,5 a 7 barg), y más preferentemente de 50 kPa a 250 kPa (0,5 a 2,5 barg);

en donde la resina de intercambio aniónico débilmente básica tiene
10 preferentemente una capacidad de intercambio total igual o superior a 1,3 eq/l (forma de base libre); y

en donde la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar fluye a través del lecho de resina WBA hacia abajo a un caudal de operación igual o inferior a 12 m³/h, preferentemente de 3 a 10 m³/h, hasta que el ΔpH de la
15 corriente de solución acuosa desacidificada sea de 3 a 0,5 unidades de pH/min o, como alternativa, antes de ese momento.

Una vez que el ΔpH es de 3 a 0,5 unidades de pH/min, preferentemente el ΔpH es de 1 unidad de pH/min, el lecho de resina se considera saturado y, por consiguiente, se detiene el flujo de solución acuosa que se va a
20 desacidificar a dicho lecho de resina saturado. Como alternativa, sin embargo, el flujo de solución acuosa que se va a desacidificar se puede detener antes de que el ΔpH llega al intervalo especificado, por ejemplo, se puede detener después de un periodo de tiempo o volumen deseado de la solución acuosa que se va a desacidificar.

25 En este documento, debe entenderse que el ΔpH se refiere a la

diferencia de variación del pH de la solución acuosa desacidificada durante un periodo de tiempo dado. Por ejemplo, este parámetro se puede determinar fácilmente midiendo el pH de la solución acuosa desacidificada que sale de la unidad de intercambio iónico a la temperatura de operación durante periodos

5 de dos minutos y, aplicando las siguientes fórmulas:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_n - \text{pH}_{n-1}$$

$$\text{pH}_n = (\text{pH}_{n-1} - \text{pH}_n) / 2 \text{ minutos}$$

$$\text{pH}_{n-1} = (\text{pH}_{n-2} - \text{pH}_{n-1}) / 2 \text{ minutos}$$

en donde

- 10 - pH_n corresponde al pH de la solución acuosa desacidificada en un momento dado (es decir, cuando se va a calcular el ΔpH),
- pH_{n-1} corresponde al pH de la solución acuosa desacidificada 2 minutos antes del tiempo dado mencionado anteriormente, y
- pH_{n-2} corresponde al pH de la solución acuosa desacidificada 4 minutos
- 15 antes del tiempo dado mencionado anteriormente.

El pH de la solución acuosa desacidificada se mide a una temperatura igual a la temperatura de operación establecida para la etapa de operación del método de desacidificación, es decir, una temperatura de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C.

- 20 En la etapa de operación d) del método de desacidificación descrito en el presente documento, el pH de la solución desacidificada se puede comprobar de manera periódica o continua para controlar el ΔpH . En algunas realizaciones particulares, este control del pH puede comenzar después de un periodo de tiempo predeterminado (por ejemplo, 2 horas). Tanto la medición del pH como
- 25 el cálculo del ΔpH se pueden automatizar.

En el contexto de la presente invención, debe entenderse que los valores de presión se refieren a presiones relativas (es decir, la diferencia entre la presión absoluta y la presión atmosférica), a menos que se especifique lo contrario. La presión relativa se mide habitualmente con un manómetro y, por
5 consiguiente, se conoce también como presión manométrica. En el campo de la invención, la presión relativa se expresa comúnmente en barg (presión manométrica en bar), que corresponde a 10^5 Pa o 100 kPa en unidades SI.

Una de las principales ventajas del método descrito en el presente documento, en comparación con los procesos convencionales utilizados
10 anteriormente para la desacidificación de soluciones acuosas tales como soluciones acuosas de aldehído, es que este método proporciona un alto rendimiento de desacidificación y, adicionalmente, se puede implementar fácilmente en una instalación industrialmente factible tal como la descrita en este documento.

15 En realizaciones particulares, la solución acuosa que se va a desacidificar es una solución acuosa de aldehído que comprende cierta cantidad de al menos un ácido carboxílico. Más específicamente, la solución acuosa que se va a desacidificar es preferentemente una solución acuosa de formaldehído, más preferentemente una solución acuosa de formaldehído del
20 30 % en peso al 56 % en peso, e incluso más preferentemente una solución acuosa de formaldehído del 49 % en peso al 56 % en peso, cantidades expresadas en peso de formaldehído con respecto al peso de la solución acuosa de formaldehído que se va a desacidificar.

De acuerdo con estas realizaciones preferentes, la solución acuosa de
25 formaldehído desacidificada obtenida en la etapa de operación del método

descrito en el presente documento puede comprender 100 ppm o menos, preferentemente 50 ppm o menos, y más preferentemente 25 ppm o menos de ácido fórmico.

5 Tal como se ha mencionado previamente, la desacidificación de soluciones acuosas de formaldehído mediante una tecnología de intercambio iónico, en particular, de aquellas soluciones que tienen un contenido de formaldehído del 49 % en peso al 56 % en peso, es particularmente difícil debido a la tendencia del formaldehído a polimerizarse. El método de la invención proporciona una gran ventaja, ya que se puede lograr un alto
10 rendimiento de desacidificación (por ejemplo, desde un contenido inicial de ácido fórmico de más de 1000 ppm hasta un contenido final igual o inferior a 50 ppm) en soluciones acuosas de formaldehído altamente concentradas (es decir, hasta el 56 % en peso), al tiempo que se evita la polimerización del formaldehído.

15 Más específicamente, la solución acuosa que se va a desacidificar puede ser una solución acuosa de formaldehído del 49 % en peso que tiene una densidad que varía de 1110,7 kg/m³ (a 80 °C) a 1134,4 kg/m³ (a 50 °C), 750 ppm de ácido fórmico y, opcionalmente, hasta el 10 % en peso de metanol. El método de desacidificación de la invención, en particular cuando se
20 implementa en la instalación descrita en este documento, puede reducir el contenido de ácido fórmico a una cantidad igual o inferior a 50 ppm, al tiempo que evita la polimerización de formaldehído.

Otra ventaja importante de este método de desacidificación es que el bajo contenido de ácido fórmico (preferentemente igual o inferior a 50 ppm) en
25 la solución acuosa de formaldehído obtenida aumenta su estabilidad, ya que la

producción de ácido fórmico durante el almacenamiento debida a la reacción de Cannizzaro se reduce significativamente.

En aquellas realizaciones particulares en donde la solución acuosa que se va a desacidificar es una solución acuosa de FA, dicha solución puede comprender un contenido de ácido fórmico igual o inferior a 2000 ppm, preferentemente igual o inferior a 1000 ppm, más preferentemente de 50 ppm a 1000 ppm, incluso más preferentemente de 100 a 750 ppm, y de forma particularmente preferente de 200 a 500 ppm.

El metanol puede estar presente en la solución acuosa de formaldehído que se va a desacidificar como impureza de la producción de formaldehído, subproducto generado durante el almacenamiento debido a la reacción de Cannizzaro o, adicionalmente, se puede añadir intencionalmente para estabilizar el formaldehído frente a la polimerización. El contenido de metanol en la solución de FA que se va a desacidificar puede ser igual o inferior al 10 % en peso, preferentemente igual o inferior al 5 % en peso, más preferentemente, igual a o inferior al 1 % en peso, y aún más preferentemente igual a o inferior al 0,3 % en peso, cantidades expresadas en peso con respecto al peso de la solución acuosa de formaldehído que se va a desacidificar.

Una ventaja importante del método de desacidificación descrito en el presente documento es que se puede obtener una solución acuosa de formaldehído más estable, sin añadir agentes estabilizantes tales como el metanol. Más específicamente, este método puede producir industrialmente una solución acuosa de formaldehído desacidificada que comprende del 30 % en peso al 56 % en peso de formaldehído, preferentemente del 49 % en peso al 56 % en peso, y 50 ppm o menos de ácido fórmico sin añadir agentes

estabilizantes tales como el metanol. Como resultado, el producto obtenido tiene una mayor pureza y, por consiguiente, la solución acuosa de formaldehído desacidificada obtenida u obtenible mediante este método se puede usar para aplicaciones particulares en donde se debe evitar o reducir la presencia de metanol, tales como aplicaciones farmacéuticas.

En realizaciones particulares del método de desacidificación descrito en el presente documento, la solución acuosa que se va a desacidificar tiene un contenido de Fe igual o inferior a 2 ppm y, preferentemente, una turbidez igual o inferior a 5 unidades de turbidez nefelométrica (NTU). La turbidez se puede medir en condiciones normales de operación y, en particular, este parámetro se puede medir a una temperatura en el intervalo de 55 °C a 60 °C y a presión atmosférica (es decir, una presión relativa de 0 kPa).

Si el contenido de Fe en la solución es superior a 2 ppm, la solución acuosa desacidificada obtenida mediante el método puede estar coloreada. Adicionalmente, el hierro es un contaminante de las resinas aniónicas puesto que puede acumularse en los poros de la macroestructura polimérica y puede bloquear los sitios activos. Aunque el método de desacidificación descrito en el presente documento puede comprender una etapa adicional de poner en contacto la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar con un intercambiador catiónico de ácido fuerte para reducir o, preferentemente, eliminar el hierro de dicha solución (véanse detalles adicionales a continuación), es preferente que el contenido de Fe de la solución acuosa que se va a desacidificar sea igual o inferior a 2 ppm, de modo que no se requiera esta etapa adicional, reduciendo así el coste de fabricación y el tiempo requerido.

Por otro lado, la turbidez da una idea de los sólidos presentes en la solución que se va a desacidificar. Dado que estas partículas sólidas también pueden bloquear los sitios activos de la resina, es preferente una turbidez reducida (en particular, igual o inferior a 5 NTU) para evitar los inconvenientes
5 mencionados anteriormente y, como consecuencia, mejorar la vida útil de la resina.

La corriente de solución acuosa que se va a desacidificar puede ser una mezcla de diferentes fuentes. En particular, la corriente que entra en contacto con el lecho de resina en el método descrito en este documento puede ser una
10 mezcla de soluciones de FA recién preparadas (es decir, soluciones de FA de una unidad de producción de formaldehído), una mezcla de diferentes soluciones de FA almacenadas (por ejemplo, soluciones con diferentes tiempos de almacenamiento) o, como alternativa, puede ser una mezcla de al menos una solución de FA recién preparada y al menos una solución de FA
15 almacenada. Dichas soluciones de FA se pueden mezclar en las proporciones requeridas para obtener una corriente de solución acuosa que se va a desacidificar que tiene una cantidad dada de formaldehído, ácido fórmico y, opcionalmente, metanol, hierro y/o turbidez.

En el método de desacidificación descrito en el presente documento, una
20 corriente de una solución acuosa que se va a desacidificar, tal como una solución acuosa de aldehído, preferentemente una solución acuosa de formaldehído, se pone en contacto con un lecho de resina WBA a la temperatura de operación y la presión relativa de operación establecidas. En estas condiciones, los compuestos ácidos (tal como el ácido fórmico en
25 soluciones acuosas de formaldehído) presentes en la corriente interactúan con

los grupos funcionales de la resina de intercambio aniónico débilmente básica y quedan retenidos en la resina. Posteriormente, el lecho de resina cargado, preferentemente saturado, con estos compuestos ácidos se pueden regenerar para obtener la forma básica usando una solución de un álcali tal como NaOH, 5 NH₄OH o Na₂CO₃.

Esta etapa de operación del método de desacidificación se lleva a cabo a una temperatura de operación de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C, y a una presión relativa de operación de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), preferentemente de 50 kPa a 700 kPa (0,5 a 7 barg), y más preferentemente de 10 50 kPa a 250 kPa (0,5 a 2,5 barg). Estos intervalos de temperatura y presión proporcionan un proceso de desacidificación eficaz de la solución acuosa que se va a desacidificar, tal como una solución acuosa de aldehído y, preferentemente, una solución acuosa de formaldehído. Además de eso, estas condiciones de temperatura y presión son particularmente ventajosas en 15 aquellas realizaciones en donde la solución que se va a desacidificar es una solución acuosa de formaldehído, que tiene preferentemente del 30 % en peso al 56 % en peso, más preferentemente del 49 % en peso al 56 % en peso, de formaldehído, ya que se puede evitar la polimerización del formaldehído.

Si se generara paraformaldehído por polimerización del formaldehído, el 20 pH de la solución acuosa de FA disminuiría, ya que también se generaría ácido fórmico en dicha polimerización y, adicionalmente, la turbidez de dicha solución acuosa de FA aumentaría debido a la presencia de partículas sólidas de paraformaldehído. Por lo tanto, el Δ pH de la corriente de solución acuosa de FA desacidificada (igual o inferior a 3 unidades de pH/min, preferentemente de 3 a 25 0,5 unidades de pH/min, más preferentemente de 1 unidad de pH/min) y,

preferentemente, su turbidez (igual a o inferior a 5 NTU, medida a una temperatura de 55-60 °C y a presión atmosférica) se pueden usar para controlar la formación de paraformaldehído.

Otro parámetro que se puede usar para controlar la polimerización en el método descrito en el presente documento es la presión relativa del sistema. Las partículas sólidas de paraformaldehído pueden bloquear físicamente la resina dando lugar a un aumento de la presión relativa del sistema. Por lo tanto, la polimerización de formaldehído se puede controlar (y evitar) preferentemente manteniendo la presión relativa de operación en el intervalo especificado (es decir, de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), preferentemente de 50 kPa a 700 kPa (0,5 a 7 barg), y más preferentemente de 50 kPa a 250 kPa (0,5 a 2,5 barg)) y, adicionalmente, manteniendo una variación de presión igual o inferior a 150 kPa (1,5 barg) durante la etapa de operación del método de desacidificación descrito en el presente documento.

Las resinas de intercambio aniónico débilmente básicas son conocidas en la técnica. Estas resinas normalmente comprenden una cadena principal de un material polimérico con una estructura macroporosa, en donde grupos funcionales débilmente básicos tales como, por ejemplo, aminas terciarias, se distribuyen a lo largo de la estructura. Estas resinas (también conocidas en la técnica como "resinas macroporosas" o "resinas macroreticulares") son normalmente partículas de un polímero reticulado (denominadas también "perlas") penetradas por canales a través de los cuales las soluciones en contacto con la resina pueden fluir y llegar a los sitios activos de la resina y, por consiguiente, son adecuadas para su uso como intercambiadores de iones.

Las resinas de intercambio de aniones débilmente básicas (WBA)

utilizadas en el método descrito en el presente documento pueden ser, en particular, partículas poliméricas que comprenden una estructura macroporosa de polímeros reticulados (preferentemente el copolímero de poliestireno-divinilbenceno, es decir, poliestireno reticulado con divinilbenceno (DVB)) y
5 aminas terciarias como grupos funcionales unidos a dicha cadena principal polimérica.

Normalmente, las resinas macroporosas tienen una doble porosidad: pequeños poros de la propia matriz y grandes macroporos que se pueden crear mediante un extensor de fase. En realizaciones particulares, las partículas
10 poliméricas de resina usadas en el método descrito en el presente documento pueden comprender macroporos que tienen un diámetro promedio de 2 a 10 nm (200 a 1000 Å), que también se conocen como "canales" en la técnica, porque permiten que la solución pase a través de estos poros y llegue a los sitios activos de la resina y, adicionalmente, dichas partículas poliméricas
15 pueden comprender microporos que tienen un diámetro promedio de 1 a 2 nm (100 a 200 Å), estando estos últimos formados por la reticulación de filamentos de estireno con DVB. Los diámetros promedio mencionados anteriormente se pueden medir mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las resinas de intercambio WBA son normalmente partículas poliméricas
20 tales como perlas esféricas, que pueden tener una distribución de tamaño de partícula (D90) de 750 µm a 50 µm, preferentemente de 350 µm a 275 µm, medido mediante SEM, en base seca.

En estas realizaciones particulares, los filamentos de poliestireno se mantienen unidos por el DVB. El porcentaje de este agente reticulante
25 desempeña un papel importante en el rendimiento cinético de la resina, así

como en su resistencia a la oxidación y en el tiempo que puede durar la resina en servicio. Las resinas de intercambio aniónicas débilmente básicas (WBA) usadas en el método descrito en el presente documento pueden variar del 2 al 20 por ciento en peso de contenido de DVB, expresado como el peso de los monómeros de DVB usados para obtener el copolímero de poliestireno-DVB con respecto al peso total de dicho copolímero de poliestireno-DVB.

Sin quedar ligados a teoría alguna, el grado de reticulación puede influir también en la plasticidad y la capacidad de contenido de agua de la resina, que son características relevantes en el proceso de intercambio iónico. Por un lado, dicho proceso de intercambio iónico tiene lugar en la porción plástica funcionalizada de la resina. Por otro lado, la fase acuosa contenida en la resina proporciona vías para la difusión iónica, por lo que debe haber un equilibrio entre dónde van los iones y cómo llegan allí. La economía también puede desempeñar un papel en la selección de la resina de intercambio WBA. El DVB es varias veces más caro que el estireno. Esto explica el mayor coste de las resinas más reticuladas.

En realizaciones particulares del método descrito en el presente documento, la cantidad de DVB en la resina de intercambio WBA utilizada puede variar preferentemente del 5 al 10 % en peso, ya que esta resina es más barata y cinéticamente más rápida que otras resinas que tienen un mayor contenido de DVB y, al mismo tiempo, muestra una selectividad, una estabilidad química (oxidación) y una resistencia adecuadas.

La resina de intercambio WBA utilizada en este método de desacidificación tiene preferentemente una capacidad de intercambio total igual o superior a 1,3 eq/l, más preferentemente igual o superior a 1,5 eq/l, e incluso

más preferentemente igual o superior a 1,7 eq/l, en donde esta capacidad de intercambio total se expresa como los equivalentes molares de los grupos funcionales presentes en la forma de base libre de la resina por litro de dicha resina, en base seca. Son preferentes las resinas que tienen estas

5 capacidades de intercambio totales porque pueden proporcionar un alto rendimiento de desacidificación en la etapa de operación (también denominada etapa d) en este documento) durante un periodo de tiempo más largo, aumentando así la eficacia del método. En particular, el tiempo de operación puede ser de al menos 20 horas. Sin embargo, también se pueden usar resinas

10 que tienen una capacidad de intercambio total inferior a 1,3 eq/l (forma de base libre) en el método descrito en el presente documento.

El método de desacidificación descrito en el presente documento tiene una gran versatilidad, ya que la etapa de operación (también denominada etapa d) en este documento) se puede controlar fácilmente por medio del ΔpH ,

15 de modo que el proceso de desacidificación se puede detener una vez que esté saturado el lecho de resina, independientemente del contenido de ácido en la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar o de la capacidad de intercambio total de la resina utilizada, manteniendo así el contenido de ácido de la solución acuosa desacidificada por debajo de las cantidades deseadas

20 durante toda la etapa de operación. Adicionalmente, en aquellas realizaciones en donde el método se implementa en una instalación que comprende dos o más unidades de intercambio iónico, en particular, una instalación tal como se describe también en este documento, una vez que el lecho de resina de una primera unidad de intercambio iónico se considera saturado, el método puede

25 continuar en otra de las unidades de intercambio iónico mientras el lecho de

resina saturado de la primera unidad se regenera de nuevo a la forma básica, de modo que esté listo para otro ciclo de operación.

Si la estabilidad de la resina no fuera lo suficientemente alta, esta resultaría dañada durante la etapa de operación y, como resultado, el ΔpH de la solución acuosa desacidificada sería de 3 a 0,5 unidades de pH/min , y/o la presión relativa del sistema sería superior a 700 kPa (7 barg). En cualquiera de estas situaciones, se detiene la etapa de operación.

Las resinas de intercambio WBA suelen ser costosas y, por consiguiente, un factor importante que se ha de considerar para desarrollar un método de desacidificación que se pueda implementar industrialmente es la estabilidad de dicha resina en las condiciones de operación. Por lo tanto, en realizaciones preferentes, la resina de intercambio WBA del método de desacidificación descrito en el presente documento se puede usar a una temperatura de operación de 50 °C a 80 °C y a una presión relativa de operación de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), durante al menos 12 horas, preferentemente al menos 20 horas. De esta manera, se puede usar industrialmente al menos en un ciclo de desacidificación.

El método de desacidificación descrito en el presente documento, en particular cuando se implementa en la instalación desarrollada específicamente para llevar a cabo dicho método, también descrita en este documento, es capaz de proteger la resina de intercambio WBA utilizada, de modo que su vida útil puede ser de hasta 2 años, lo que representa una ventaja importante para la implementación industrial del método. Además de eso, también se puede lograr una mayor flexibilidad frente a la variabilidad del flujo de entrada, el contenido de metanol y/o de ácido fórmico en la solución de FA que se va a

desacidificar.

Debe entenderse que la resina ha llegado al final de su vida útil cuando el periodo de tiempo hasta que el ΔpH de la corriente de solución acuosa desacidificada es de 3 a 0,5 unidades de pH/min en la etapa d) (también
5 denominada "periodo de operación" en este documento) es igual o inferior a 12 horas o, como alternativa, cuando el periodo de operación de un ciclo dado es inferior al 60 % del tiempo de operación inicial (es decir, el periodo de operación del primer ciclo en el que se usa la resina), considerando que los ciclos comparados se han llevado a cabo en las mismas condiciones de
10 presión relativa, temperatura, caudal y contenido de ácido.

La resina de intercambio WBA tiene preferentemente una densidad aparente de 550 a 700 kg/cm³, medida en condiciones normales (es decir, 25 °C y una presión absoluta de 100 kPa) y en base seca.

Las perlas de resina generalmente se expanden y contraen con la
15 temperatura. Por consiguiente, un recipiente de una unidad de intercambio iónico en donde se lleva a cabo la desacidificación (etapa d)) no puede llenarse por completo para evitar la sobrepresión y la ruptura de las perlas de resina, cuando se expandirían contra las paredes del recipiente de la unidad de intercambio iónico. Preferentemente, el volumen del lecho de resina (en base
20 húmeda) representa no más del 90 % del volumen interno del recipiente en donde tiene lugar la etapa de desacidificación d), preferentemente no más del 70 % de dicho volumen interno.

Uno de los inconvenientes importantes de los métodos de desacidificación mediante intercambio iónico previamente conocidos es que al
25 menos una parte de las perlas de resina flota en el medio líquido. Esta flotación

puede influir negativamente en la eficacia del proceso de desacidificación y la vida útil de la resina. En particular, la flotación de las perlas de resina crea normalmente una separación de fases en el medio de intercambio iónico que puede afectar a la captura y la transferencia de ácido de la solución acuosa que se va a desacidificar a los sitios activos de la resina, reduciendo así la eficacia del procedimiento de intercambio iónico. Además, la vida útil de la resina utilizada en esos métodos previamente conocidos suele ser muy corta, porque las perlas que flotan se rompen debido al choque entre ellas o con las paredes del recipiente.

Este problema técnico se supera mediante el método para la desacidificación de una solución acuosa descrito en este documento, en particular, cuando dicho método se lleva a cabo en la instalación también descrita en el presente documento, ya que se puede evitar la generación de flujos internos dentro del lecho de resina y, adicionalmente, se pueden evitar las variaciones de presión del sistema. Como resultado, las perlas de resina usadas en el método de la invención se depositan en la placa de base sin flotar en el medio líquido o sin separarse como sobrenadante.

Para ayudar a mantener el número máximo de perlas de resina depositadas que forman un lecho de resina, evitando así tanto la flotación de las perlas en el medio líquido como su separación como sobrenadante, la resina se añade preferentemente al recipiente de la unidad de intercambio iónico en tal cantidad que el peso total efectivo del lecho de resina es mayor que un valor umbral, que puede ser determinado fácilmente por el experto en la materia basándose en las densidades de la resina y de la solución que se va a desacidificar, si es necesario, utilizando el conocimiento general común y/o un

número limitado de ensayos experimentales habituales.

En el método descrito en el este documento, la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar fluye a través del lecho de resina hacia abajo. De esta manera, mejora la eficacia de esta etapa de operación y, adicionalmente, la vida útil de la resina se puede aumentar porque se reduce el daño por fatiga. Otra ventaja del flujo descendente es que la instalación requerida para llevar a cabo el método es más sencilla, debido a que no se requieren placas deflectoras internas, mientras que deben añadirse al sistema si la solución de la corriente que se ha de poner en contacto con la resina fluye hacia arriba.

La corriente de solución acuosa que se va a desacidificar, tal como una solución de aldehído y, en particular, la corriente de solución acuosa de formaldehído descrita en este documento, fluye hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal igual o inferior a $12 \text{ m}^3/\text{h}$, preferentemente de 3 a $10 \text{ m}^3/\text{h}$.

Por lo tanto, una ventaja adicional del método de la invención es que se puede lograr una desacidificación efectiva de la solución acuosa que se va a desacidificar a los altos caudales mencionados anteriormente, sin dañar la resina y, en aquellas realizaciones particulares en donde la solución acuosa que se va a desacidificar es una solución acuosa de formaldehído, evitando la polimerización del formaldehído.

Tal como se ha mencionado previamente en este documento, el método descrito en el presente documento tiene lugar preferentemente en una instalación descrita a continuación en este documento. El sistema combinado de al menos una entrada adaptada para inyectar una corriente de líquido,

boquillas internas y preferentemente trampas comprendidas en dicha instalación, específicamente diseñadas para el método descrito en el presente documento, proporciona una gran ventaja, ya que la presión del sistema se puede controlar más fácilmente, evitando así variaciones (en particular, un
5 aumento repentino de presión) que podrían dañar la resina y, como consecuencia, la solución que se va a desacidificar puede fluir hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal igual o inferior a $12 \text{ m}^3/\text{h}$, preferentemente de 3 a $10 \text{ m}^3/\text{h}$.

Para tomar una muestra representativa de la solución acuosa que se va
10 a desacidificar o de la solución acuosa desacidificada, por ejemplo, para controlar el pH, la turbidez y/o la densidad, se puede usar un muestreador tal como se describe en la solicitud de patente PCT/EP2016/081086, publicada como WO2017/102895 A1. Es preferente este muestreador porque puede obtener una muestra homogénea de la corriente que se va a analizar y,
15 adicionalmente, la muestra se puede mantener a la temperatura de operación hasta que llegue al laboratorio, lo que es particularmente útil en aquellas realizaciones en donde la solución que se va a desacidificar es una solución acuosa de FA, ya que se puede minimizar la formación de paraformaldehído en la muestra que se va a analizar o, preferentemente, se puede evitar.

20 Además de la etapa de operación descrita anteriormente-, el método de desacidificación también puede comprender otras etapas. En particular, puede comprender una o más etapas de acondicionamiento del lecho de resina y/o una o más etapas de regeneración del lecho de resina total o parcialmente saturado (también denominado "lecho de resina cargado con ácido" en este
25 documento), una vez que la etapa de operación d) se considera completada.

Por lo tanto, en realizaciones particulares, el método descrito en el presente documento puede comprender las siguientes etapas:

- a) proporcionar una instalación que comprende al menos una unidad de intercambio iónico, en donde la unidad de intercambio iónico comprende un recipiente, y dicho recipiente contiene un lecho de resina WBA y agua; y ajustar la temperatura a una temperatura de operación de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C, y la presión a una presión relativa de operación de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), preferentemente de 50 a 700 kPa (0,5 a 7 barg), más preferentemente de 50 a 250 kPa (0,5 a 2,5 barg);
- 10 en donde la resina de intercambio WBA tiene preferentemente una capacidad de intercambio total igual o superior a 1,3 eq/l (forma de base libre);
- b) opcionalmente poner en contacto una corriente de agua, preferentemente una corriente de agua desmineralizada, con el lecho de resina WBA haciendo fluir dicha corriente hacia abajo a través del lecho de resina
- 15 para purgar el aire;
- c) poner en contacto una corriente de un fluido de desplazamiento, preferentemente una solución acuosa de desplazamiento, con el lecho de resina WBA de la etapa a) o b), haciendo fluir dicha corriente hacia abajo a través del lecho de resina, de modo que el agua se desplace y el lecho de
- 20 resina quede acondicionado para la etapa de operación d);
- d) poner en contacto una corriente de una solución acuosa que se va a desacidificar con la resina de intercambio WBA acondicionada de la etapa c) para realizar la etapa de operación descrita en este documento;
- e) una vez que la etapa d) se considera completada, poner en contacto
- 25 una corriente de agua, preferentemente una corriente de agua

desmineralizada, con el lecho de resina WBA haciendo fluir dicha corriente de agua hacia abajo a través del lecho de resina, de modo que la solución acuosa que se va a desacidificar, que permanece en contacto con la resina cargada con ácido obtenida al final de la etapa d), es desplazada por agua;

5 f) burbujear agua, preferentemente agua desmineralizada, hacia arriba a través de la resina de intercambio WBA de la etapa e) para expandir el lecho de resina, preferentemente, la corriente de agua es burbujeada mediante boquillas internas comprendidas en una placa de base, estando situada dicha placa de base en la parte inferior del recipiente de la unidad de intercambio
10 iónico;

g) poner en contacto una corriente de solución alcalina con el lecho de resina WBA expandido de la etapa f), haciendo fluir dicha corriente de solución alcalina hacia abajo a través del lecho de resina para regenerar la resina; y

h) poner en contacto una corriente de agua con el lecho de resina WBA
15 regenerado, haciendo fluir dicha corriente de agua hacia abajo a través del lecho de resina, para obtener la unidad de intercambio iónico que comprende un lecho de resina de intercambio aniónico débilmente básica y agua de la etapa a);

en donde la temperatura de operación y la presión relativa de operación
20 definidas en la etapa a) se mantienen durante las etapas b) a e).

Por lo tanto, el método de desacidificación descrito en el presente documento puede comprender una etapa a) de proporcionar una instalación que comprende al menos una unidad de intercambio iónico que contiene una resina de intercambio WBA, preferentemente con una capacidad de
25 intercambio total igual o superior a 1,3 eq/l (forma de base libre), y agua. Esta

resina puede tener otras características adicionales descritas en este documento. En particular, la resina WBA comprende preferentemente un poliestireno reticulado con un porcentaje del 2 al 20 % en peso de divinilbenceno (DVB), más preferentemente del 5 al 10 % en peso de DVB y
5 aminas terciarias como grupos funcionales.

La resina puede ser una resina recién preparada (es decir, una resina nueva no usada previamente) o, como alternativa, una resina previamente usada que se ha regenerado, preferentemente de acuerdo con las etapas f) a h) del método de desacidificación. La capacidad de intercambio total de la
10 resina regenerada obtenida en la etapa h) del método puede restaurarse en un porcentaje del 60 % al 80 % con respecto a la capacidad de intercambio total previa (es decir, la capacidad de intercambio total de esta resina en la etapa a) del mismo ciclo de desacidificación).

Esta etapa a) también comprende ajustar la temperatura del sistema a
15 una temperatura de operación de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C, y la presión a una presión relativa de operación de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), preferentemente de 50 a 700 kPa (0,5 a 7 barg), y más preferentemente de 50 a 250 kPa (0,5 a 2,5 barg). Estas temperaturas y presiones también se pueden mantener en los intervalos mencionados
20 anteriormente en las etapas b) a e) del método.

En realizaciones preferentes, la diferencia de presión (ΔP) se mantiene igual o inferior a 150 kPa (1,5 barg) en una cualquiera de las etapas a) a h), lo que se puede lograr fácilmente cuando el método se implementa en la instalación descrita en este documento debido a la combinación específica de
25 la entrada de FA, en particular, el difusor invertido, boquillas internas y,

preferentemente, trampas comprendidas en dicha instalación (véanse detalles adicionales a continuación).

La presión del sistema se puede mantener dentro del intervalo establecido de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg), preferentemente con una diferencia
5 igual o inferior a 150 kPa (1,5 barg), si los otros parámetros del método, en particular, la temperatura y el caudal se mantienen también dentro de los intervalos establecidos. Se pueden obtener altas presiones (de hasta 700 kPa (7 barg)), sin embargo, si el lecho de resina se está saturando. Cuanto mayor sea el desgaste o el uso de la resina, mayor es la presión.

10 El método descrito en el presente documento puede comprender opcionalmente la etapa b), en donde se inyecta una corriente de agua en el recipiente de la unidad de intercambio iónico que comprende el lecho de resina WBA en agua de la etapa a), de modo que esta corriente de agua fluya hacia abajo a través del lecho de resina para purgar (eliminar) el aire que pueda estar
15 presente, evitando así los problemas que este aire puede causar. En particular, la presencia de aire en el recipiente durante la etapa de operación puede reducir la eficacia de la desacidificación, crear rutas preferidas no deseadas y, adicionalmente, dar lugar a un aumento no deseado en la presión del sistema. Esta etapa b) se puede llevar a cabo en aquellas realizaciones de la invención
20 en donde el fluido de desplazamiento es un líquido y, en particular, una solución acuosa de desplazamiento descrita en este documento, aunque no se requiere si se va a utilizar un gas tal como aire comprimido como fluido de desplazamiento en la etapa c) (véanse detalles adicionales a continuación).

La corriente de agua de la etapa b) se puede inyectar en el recipiente a
25 un caudal igual o inferior a 12 m³/h, preferentemente de 3 a 10 m³/h. La

corriente de agua, preferentemente una corriente de agua DM, se puede inyectar en el recipiente de la unidad de intercambio iónico por medio de al menos una entrada situada en la parte superior, preferentemente la cabeza, de dicho recipiente, de modo que la corriente de agua fluya hacia abajo a través
5 del lecho de resina, pase a través de las boquillas internas comprendidas en la placa de base y salga del recipiente de la unidad de intercambio iónico a través de al menos una salida situada en la parte inferior, preferentemente en el fondo, de dicho recipiente.

Dicha entrada puede ser una entrada de agua adaptada específicamente
10 para inyectar una corriente de agua en el recipiente o, preferentemente, puede ser la misma entrada adaptada para inyectar la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar, preferentemente la solución acuosa de FA, en el recipiente (también denominada "entrada de FA" o "entrada para inyectar una corriente de una solución acuosa" en este documento). De manera similar, la
15 salida puede ser una salida de agua adaptada específicamente para retirar agua del recipiente de la unidad de intercambio iónico o, preferentemente, puede ser la misma salida configurada para retirar la corriente de solución acuosa desacidificada de dicho recipiente (también denominada "salida de FA" o "salida para retirar una solución acuosa del recipiente" en este documento).
20 Es preferente usar la misma entrada y salida que se usará en la etapa d) ya que se puede usar una instalación más simple y, adicionalmente, el aire que podría estar presente en el conducto de entrada o en el conducto de salida, conectados de manera fluida, respectivamente, con la entrada de FA y la salida de FA, también se pueden purgar.

25 La etapa c) del método de desacidificación descrito en el presente

documento puede comprender inyectar una corriente de un fluido de desplazamiento en el recipiente de la unidad de intercambio iónico que contiene el lecho de resina obtenido en la etapa a) o b) para desplazar el agua. Este fluido de desplazamiento puede ser un gas tal como aire comprimido o
5 cualquier otro gas usado normalmente en la tecnología de intercambio iónico o, preferentemente, una solución acuosa de desplazamiento.

El desplazamiento de agua en la etapa c) del método descrito en el presente documento se puede efectuar inyectando un gas tal como aire comprimido en el recipiente en donde está contenido el lecho de resina, por
10 ejemplo, mediante una entrada tal como una boquilla configurada para este fin, que puede estar localizada en la parte superior, preferentemente la cabeza, del recipiente, de modo que el gas de desplazamiento fluya a través de la resina WBA hacia abajo desplazando el agua. Dicho gas de desplazamiento se inyecta preferentemente en el recipiente a una presión relativa de 50 a 150 kPa
15 (0,5 a 1,5 barg).

De acuerdo con estas realizaciones, el gas de desplazamiento se aplica directamente al lecho de resina y, por consiguiente, las partículas de resina pueden compactarse a través de la placa de base y algunas de ellas resultar dañadas debido al contacto directo con la corriente de gas. Además, el gas de
20 desplazamiento se difunde a través de los macroporos de la resina desplazando el agua de dichos poros, de modo que la solución acuosa que se va a desacidificar (en particular, la solución de FA) entra en contacto directamente con la resina en la etapa d) del método de desacidificación, lo que puede causar daños en la resina de intercambio WBA. Por lo tanto, si bien el
25 uso de un gas de desplazamiento puede ser una alternativa adecuada para

llevar a cabo el método descrito en el presente documento, existen algunos inconvenientes que pueden reducir la vida útil de la resina hasta 6 meses.

En realizaciones preferentes, el fluido de desplazamiento es una solución acuosa que comprende principalmente agua y el mismo componente principal (por ejemplo, un aldehído tal como formaldehído) de la solución acuosa que se va a desacidificar en la etapa d), aunque puede tener una concentración diferente de dicho componente principal y/o un perfil de impurezas distinto. En realizaciones más preferentes, sin embargo, la solución acuosa de desplazamiento tiene la misma composición que la solución acuosa que se va a desacidificar en la etapa de operación d). Por lo tanto, en aquellas realizaciones particulares en donde la solución acuosa que se va a desacidificar en la etapa de operación es una solución acuosa de formaldehído del 30 % en peso al 56 % en peso, la solución de desplazamiento es también una solución acuosa de formaldehído, aunque puede tener, en particular al inicio de la etapa de desplazamiento c), una concentración de formaldehído diferente, así como un contenido diferente de ácido fórmico (preferentemente inferior al contenido de la solución que se va a desacidificar) y/o un contenido diferente de metanol.

Esta etapa de desplazamiento de agua se puede considerar completada cuando la solución que sale de la unidad de intercambio iónico tiene una concentración previamente establecida del componente principal (por ejemplo, el aldehído) de la solución acuosa que se va a desacidificar. En aquellas realizaciones de la invención en donde la solución acuosa que se va a desacidificar es una solución acuosa de formaldehído, esta concentración se puede controlar midiendo la densidad de la corriente que sale de la unidad de

intercambio iónico, preferentemente tomando una muestra de un conducto de salida conectado de manera fluida a la salida de la solución acuosa desacidificada (es decir, la salida de FA), que puede estar situada en el fondo del recipiente de la unidad de intercambio iónico. Preferentemente, esta muestra se puede tomar usando un muestreador descrito en el documento WO2017/102895 A1. La densidad deseada puede ser determinada fácilmente por un experto en la materia, una vez que se han dado la temperatura de operación y la concentración final de formaldehído deseada.

En algunas realizaciones preferentes, el efluente que sale de la unidad de intercambio iónico al comienzo de esta etapa c) del método se puede conducir a un tanque de agua para ser utilizado en otros procesos. Una vez que la cantidad del componente principal de la solución que se va a desacidificar en este efluente es superior a un límite establecido, este efluente se puede conducir a un tanque de almacenamiento en el que dicho efluente se puede almacenar. Por ejemplo, en un método para la desacidificación de una solución acuosa de formaldehído del 49 % en peso, el efluente que sale de la unidad de intercambio iónico se puede conducir inicialmente a un tanque de agua hasta que tenga una concentración de formaldehído igual o superior al 22 % en peso (es decir, una densidad igual o superior a 1046 kg/m^3 , medida a 60°C). Después de eso, el efluente generado en esta etapa de desplazamiento de agua se puede conducir a un tanque de almacenamiento de formaldehído.

Una vez que se considera completado el desplazamiento de agua, el lecho de resina se considera acondicionado y el método de desacidificación puede continuar con la etapa de desacidificación como tal (es decir, la etapa de operación) tal como se define en este documento. En particular, esta etapa

comprende hacer fluir la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal igual o inferior a 12 m³/h, preferentemente de 3 a 10 m³/h, manteniendo la temperatura, la presión y el caudal de operación dentro de los intervalos especificados hasta que el ΔpH (unidades de pH/min) de la corriente de solución acuosa de aldehído desacidificada sea de 3 a 0,5 unidades de pH/min o, como alternativa, antes de ese momento.

En realizaciones particulares de la invención, esta etapa de operación se puede llevar a cabo durante un mínimo de 20 horas.

Una vez que el ΔpH es de 3 a 0,5 unidades de pH/min, preferentemente 1 unidad de pH/min, el lecho de resina se considera saturado y, por consiguiente, se detiene el flujo de solución acuosa que se va a desacidificar. El método de desacidificación descrito en el presente documento también puede comprender la regeneración de dicho lecho de resina saturado, de modo que se pueda utilizar en otro ciclo del método. Como alternativa, la etapa de operación se puede considerar completada y, por consiguiente, se detiene el flujo de solución acuosa que se va a desacidificar, antes del momento en el que el ΔpH es de 3 a 0,5 unidades de pH/min, preferentemente 1 unidad de pH/min, por ejemplo, después de un periodo de tiempo o volumen de solución acuosa que se va a desacidificar establecidos. En tal caso, el método de desacidificación descrito en el presente documento también puede comprender la regeneración de la resina cargada con ácido obtenida al final de la etapa d).

En realizaciones particulares, la etapa e) del método de desacidificación puede comprender poner en contacto una corriente de agua, preferentemente una corriente de agua desmineralizada, con el lecho de resina WBA cargado

con ácido, preferentemente saturado, haciendo fluir dicha corriente hacia abajo a través del lecho de resina, de modo que la solución acuosa que se va a desacidificar, que permanece en contacto con el lecho de resina WBA al final de la etapa d), es desplazada por agua. La corriente de agua inyectada en el
5 recipiente de la unidad de intercambio iónico que contiene dicho lecho de resina WBA tiene una temperatura de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C, para evitar la formación de paraformaldehído (sólido) debido a la polimerización del formaldehído que queda en el lecho de resina, que podría producirse si se usara agua fría. Adicionalmente, esta corriente de agua de la
10 etapa e) se puede inyectar en el recipiente a un caudal igual o inferior a 12 m³/h, preferentemente de 3 a 10 m³/h.

El agua usada en una o más de las etapas del método de desacidificación descrito en el presente documento (es decir, la corriente de agua de las etapas b), d) o h)), el agua utilizada para preparar la solución
15 alcalina de la etapa g) y/o el agua presente en la solución que se va a desacidificar en la etapa d)) es preferentemente agua desmineralizada (también denominada agua DM en este documento). Más preferentemente, el agua utilizada en dicho método tiene una turbidez igual o inferior a 5 NTU, un contenido de cloruros igual o inferior a 1 ppm y un contenido de Fe igual o
20 inferior a 5 ppm, preferentemente igual o inferior a 2 ppm.

Si la corriente de agua fluye hacia arriba a través del lecho de resina total o parcialmente saturado, el formaldehído que queda en el lecho de resina puede provocar la subida del "pistón" de la resina y, como resultado, la presión del sistema puede aumentar hasta 700-1000 kPa (7-10 barg). Dado que este
25 aumento no deseado de presión puede dañar la resina, la corriente de agua

debe pasar hacia abajo a través del lecho de resina en la etapa e), evitando así los problemas mencionados anteriormente asociados con el flujo inverso.

La corriente de agua de la etapa e) se puede inyectar en el recipiente mediante una entrada de agua adaptada específicamente para inyectar una corriente de agua en el recipiente o, preferentemente, usando la entrada de FA. 5 Adicionalmente, el efluente generado en la etapa e) puede salir preferentemente del recipiente por la salida de FA. Es preferente usar la misma entrada y salida de la etapa d) porque se requiere entonces una instalación más simple y, adicionalmente, la solución acuosa que se va a desacidificar, que 10 puede permanecer en el conducto de entrada o en el conducto de salida conectados de manera fluida, respectivamente, con la entrada de FA y la salida de FA, se puede retirar. Esto es particularmente ventajoso en aquellas realizaciones en donde la solución que se va a desacidificar es una solución de FA, ya que se puede evitar la obturación de dichos conductos debido a la 15 generación de paraformaldehído.

Esta etapa e) se puede considerar completada cuando la corriente que sale de la unidad de intercambio iónico tiene una concentración previamente establecida del componente principal de la solución que se va a desacidificar (por ejemplo, el aldehído), en particular, una concentración igual o inferior al 20 0,5 % en peso. En aquellas realizaciones del método en donde la solución acuosa que se va a desacidificar es una solución acuosa de formaldehído, esta concentración se puede controlar midiendo la densidad de la corriente (también denominada efluente en este documento) que sale de la unidad de intercambio iónico, preferentemente tomando una muestra de un conducto conectado de 25 manera fluida a una salida de FA, más preferentemente usando un

muestreador descrito en el documento WO2017/102895 A1. La densidad deseada puede ser determinada fácilmente por un experto en la materia, una vez que se han establecido la temperatura de operación y la concentración de formaldehído final deseada (por ejemplo, igual o inferior al 0,5 % en peso).

5 En algunas realizaciones preferentes, el efluente que sale de la unidad de intercambio iónico al comienzo de esta etapa del método se puede conducir a un tanque de almacenamiento. Una vez que la cantidad del componente principal de la solución que se va a desacidificar en este efluente es inferior a un límite establecido, esta corriente se puede conducir a un tanque de agua, ya
10 que se puede usar en otros procesos. Por ejemplo, en un método para la desacidificación de una solución acuosa de formaldehído del 49 % en peso, el efluente que sale de la unidad de intercambio iónico se puede conducir a un tanque de almacenamiento de FA hasta que tenga una concentración de FA igual o inferior al 15 % en peso. % (es decir, una densidad igual o inferior a
15 1026 kg/m³, medida a 60 °C) y, después, dicho efluente se puede conducir a un tanque de agua hasta que la corriente de efluente que sale de la unidad de intercambio iónico tenga una concentración de FA igual o inferior al 0,5 % en peso (es decir, una densidad igual o inferior a 980 kg/m³, medida a 60 °C).

 El método descrito en el presente documento también puede
20 comprender la etapa f), en donde el agua, preferentemente agua DM, se burbujea hacia arriba a través del lecho de resina en el agua obtenida en la etapa e), para expandir el lecho de resina y eliminar cualquier trayectoria preferida que podría haberse formado durante la etapa de operación. En realizaciones particulares, dicha agua se puede burbujear a un caudal de 1 a
25 12 m³/h y una temperatura de 25 a 70 °C. El burbujeo de agua se lleva a cabo

preferentemente durante un periodo de tiempo igual o superior a 10 minutos, más preferentemente de 10 a 20 min, para obtener una expansión del lecho superior al 50 % (en volumen).

En el método descrito en el presente documento, el agua se burbujea
5 preferentemente hacia arriba mediante boquillas internas comprendidas en una placa de base situada en la parte inferior del recipiente que contiene el lecho de resina que se va a expandir, preferentemente a un caudal de 1 a 12 m³/h, más preferentemente de 3 a 10 m³/h, y a una temperatura de 25 a 70 °C. En realizaciones particulares, el recipiente comprende una cabeza, un fondo y una
10 parte central entre la cabeza y el fondo, en donde dicha parte central está configurada para contener el lecho de resina WBA, y la placa de base se puede colocar entre la parte central y el fondo.

Estas boquillas internas, preferentemente de 14 a 20 boquillas/m³, expresadas como el número de boquillas con respecto al volumen interno del
15 recipiente, con una distribución geométrica que maximiza el espacio entre ellas, se colocan en la placa de base del recipiente (véase la figura 1). Por consiguiente, están en contacto con el lecho de resina WBA en el método de desacidificación descrito en el presente documento, y proporcionan una mejora importante en la implementación de dicho método, ya que permiten un flujo
20 inverso de la etapa de extensión del lecho con baja velocidad lineal, preferentemente a un caudal de 1 a 12 m³/h, más preferentemente de 3 a 10 m³/h.

El método descrito en el presente documento también puede comprender la etapa g), en donde se inyecta una corriente de una solución
25 alcalina en el recipiente de la unidad de intercambio iónico para regenerar el

lecho de resina WBA. En esta etapa del método, la corriente de solución alcalina entra en contacto con el lecho de resina expandida de la etapa f) fluyendo hacia abajo a través del lecho de resina WBA, preferentemente con un caudal igual o inferior a $12 \text{ m}^3/\text{h}$, más preferentemente de 5 a $10 \text{ mm}^3/\text{h}$, y a una temperatura de 25 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

La solución alcalina puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de NaOH, NH_4OH o Na_2CO_3 , que se puede usar a diferentes concentraciones. En realizaciones particulares, la solución alcalina puede ser una solución de hidróxido de sodio, preferentemente con un contenido de hidróxido de sodio igual o inferior al 50% en peso, más preferentemente del 1 al 35% en peso, incluso más preferentemente del 1 al 10% en peso, siendo particularmente preferente un contenido de hidróxido de sodio del 1 al 3% en peso.

El método descrito en el presente documento también puede comprender la etapa h), en donde una corriente de agua, preferentemente agua DM, se pone en contacto con el lecho de resina regenerado de la etapa g) para desplazar la solución alcalina y lavar el lecho de resina, proporcionando así una unidad de intercambio iónico adicional que comprende un lecho de resina WBA y agua, que se puede usar en la etapa a) del método de desacidificación descrito en el presente documento.

En realizaciones particulares, la etapa h) se puede llevar a cabo en dos subetapas diferentes. Una primera etapa h1) en donde la solución alcalina es desplazada del lecho de resina por la corriente de agua, y una segunda etapa h2) que comprende un lavado en caliente del lecho de resina. En particular, la primera etapa h1) puede comprender hacer fluir una corriente de agua hacia abajo a través del lecho de resina regenerado a un caudal inferior a $20 \text{ m}^3/\text{h}$,

más preferentemente de 3 a 10 m³/h y a una temperatura de 20 a 80 °C, preferentemente de 20 a 60 °C; mientras que la etapa h2) puede comprender hacer fluir una corriente de agua hacia abajo a través del lecho de resina regenerado a un caudal inferior a 20 m³/h, más preferentemente de 3 a 12 m³/h y a una temperatura de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C. En realizaciones particulares, el lavado en caliente se lleva a cabo durante un periodo de 30 a 180 minutos.

Además de proporcionar un proceso de desacidificación eficiente, que incluye la regeneración del lecho de resina para que se pueda usar en un ciclo de desacidificación adicional, la combinación de las etapas b) a h) en el método descrito en el presente documento puede maximizar la recuperación de aquellas soluciones que comprenden un contenido establecido de un aldehído tal como formaldehído y, en particular, soluciones que comprenden el 30-56 % en peso de formaldehído, minimizar la cantidad de agua (efecto de dilución) enviada al tanque de almacenamiento, en particular, al tanque de almacenamiento de FA. Adicionalmente, esta combinación específica de etapas puede evitar que la introducción del álcali en la solución desacidificada, ya que se puede conseguir un desplazamiento completo de la solución alcalina utilizada para la regeneración del lecho de resina.

Se espera que la presión relativa requerida (igual o inferior a 1000 kPa (10 barg)) en la descarga de aguas residuales sea inferior a la presión de cabeza estática necesaria para entrar en el tanque de solución desacidificada, y la temperatura es preferentemente igual o inferior a 70 °C.

Una o más de las etapas comprendidas en el método descrito en el presente documento se automatizan preferentemente para mejorar su

eficiencia. Esta automatización se puede efectuar usando herramientas, programas y/o sistemas comúnmente usados en la técnica.

Las resinas de intercambio WBA utilizadas en el método descrito en el presente documento no proporcionan manchas por formaldehído. En cambio, 5 tienen la capacidad de eliminar algunos colorantes. Si se produce un color en la solución desacidificada, esto último probablemente se deba a la presencia de hierro. De hecho, el hierro permanece incoloro hasta que el pH es lo suficientemente alto, preferentemente ≥ 4 , más preferentemente ≥ 7 , lo más preferentemente ≥ 10 . Por consiguiente, una vez que se eliminan los 10 compuestos ácidos (en particular, el ácido fórmico en aquellas realizaciones en donde la solución que se va a desacidificar es una solución de FA), el pH de la solución desacidificada aumenta y el hierro presente en la solución puede aparecer como un precipitado coloidal amarillento.

El hierro también es un contaminante de las resinas aniónicas porque 15 puede acumularse en los poros y bloquear los puntos activos. Con el fin de evitar este problema, el método descrito en el presente documento puede comprender una etapa adicional en donde la solución que se va a desacidificar se pone previamente en contacto con una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte, de modo que el hierro que podría estar presente en la solución 20 acuosa que se va a desacidificar se reduzca o, preferentemente, sea eliminado. Esta etapa es particularmente preferente cuando la cantidad de hierro en la solución acuosa que se va a desacidificar es igual o superior a 2 ppm, para reducir la cantidad de hierro presente en la solución acuosa que se va a desacidificar en la etapa d) a una cantidad igual o inferior a 2 ppm, minimizando 25 así los problemas que puede causar el hierro anteriormente mencionados.

De lo contrario, puede ser necesario proporcionar una limpieza periódica de las resinas WBA envenenadas por hierro usando soluciones diluidas de ácido clorhídrico u otro ácido mineral fuerte, corrosivo e incoloro.

Esta etapa adicional de reducir o incluso eliminar el hierro de la solución acuosa que se va a desacidificar, en particular una solución acuosa de FA, puede comprender poner en contacto dicha solución con una resina de pirolusita, una resina de intercambio iónico de ácido fuerte utilizada convencionalmente para este fin debido a su alta selectividad por el Fe y el Cl.

En realizaciones particulares, el método descrito en el presente documento comprende:

a) proporcionar una instalación que comprende al menos dos unidades de intercambio iónico, en donde cada una de dichas unidades comprende un recipiente, y al menos uno de dichos recipientes contiene un lecho de resina WBA y agua, preferentemente la instalación comprende dos unidades de intercambio iónico,

b) a h) tal como se describe en este documento en una primera unidad de intercambio iónico,

i) una vez que se considera completada la etapa d) en la primera unidad de intercambio iónico, opcionalmente, poner en contacto una corriente de agua con un lecho de resina WBA y agua comprendidos en una segunda unidad de intercambio haciendo fluir dicha corriente de agua hacia abajo a través del lecho de resina para purgar el aire;

j) poner en contacto una corriente de un fluido de desplazamiento, preferentemente una solución acuosa de desplazamiento, con el lecho de resina WBA y el agua de la segunda unidad de intercambio iónico, haciendo

fluir dicha corriente hacia abajo del lecho de resina para desplazar el agua y obtener un lecho de resina WBA acondicionado;

k) poner en contacto la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar con el lecho de resina WBA acondicionado de la segunda unidad de intercambio iónico en las mismas condiciones descritas para la etapa de
5 operación d) en este documento, y

l) una vez que la etapa k) se considera completada, proceder de acuerdo con las etapas e) a h) descritas en este documento para proporcionar una unidad de intercambio iónico adicional que comprende un lecho de resina WBA
10 y agua de la etapa a),

en donde las etapas a) a l) se pueden llevar a cabo n veces, en donde n es un número entero mayor o igual que 1.

Un aspecto adicional de la invención proporcionado en este documento se refiere a la solución acuosa desacidificada obtenida u obtenible mediante el
15 método descrito en el presente documento. En realizaciones preferentes, una solución acuosa de formaldehído que comprende del 30 % en peso al 56 % en peso de formaldehído, 50 ppm o menos de ácido fórmico y, más preferentemente, un 1 % en peso o menos de metanol.

En realizaciones más preferentes, la solución acuosa de formaldehído
20 obtenida u obtenible mediante el método descrito en el presente documento comprende del 49 % en peso al 56 % en peso de formaldehído, 50 ppm o menos de ácido fórmico y, más preferentemente, un 1 % en peso o menos de metanol.

Otro aspecto de la invención se refiere a una instalación, adaptada
25 específicamente para llevar a cabo el método de desacidificación descrito en

este documento, en donde dicha instalación comprende al menos una, preferentemente dos, unidades de intercambio iónico, en donde cada una de dichas unidades comprende:

- 5 - un recipiente adaptado para contener un lecho de resina WBA, en donde dicho recipiente comprende una placa de base situada en su parte inferior, y dicha placa de base comprende boquillas internas adaptadas para filtrar una corriente de líquido, en particular una corriente de solución acuosa desacidificada;
- 10 - al menos una entrada (también denominada "entrada de FA" en este documento) adaptada para inyectar una corriente de líquido, preferentemente una corriente de una solución acuosa que se va a desacidificar, más preferentemente una solución acuosa de FA, en el recipiente de la unidad de intercambio iónico, en donde dicha entrada está situada en una parte superior del recipiente;
- 15 - al menos una salida (también denominada "salida de FA" en este documento) adaptada para retirar una corriente de líquido, preferentemente una solución acuosa desacidificada, más preferentemente una solución acuosa de FA desacidificada, en el recipiente de la unidad de intercambio iónico, en donde dicha salida está
20 situada en el fondo del recipiente;
- un conducto de entrada conectado de manera fluida a cada entrada de FA, en donde el conducto comprende preferentemente una trampa de entrada; y
- un conducto de salida conectado de manera fluida a cada salida de FA,
25 en donde el conducto de salida comprende preferentemente una trampa

de salida.

La expresión "parte inferior" o su equivalente "porción inferior" debe entenderse en el contexto de este documento que corresponden a una porción del recipiente que está situada por debajo de un primer plano perpendicular al eje vertical del recipiente en su posición de operación, de modo que dicho primer plano divide el recipiente en dos porciones del mismo volumen. Y la expresión "parte superior", o su equivalente "porción superior", debe entenderse que corresponden a una porción del recipiente que está situada por encima del primer plano perpendicular al eje vertical del recipiente en su posición de operación, de modo que dicho recipiente se divide en dos porciones del mismo volumen.

En realizaciones particulares, la expresión "parte inferior" o su equivalente "porción inferior" corresponden a una porción del recipiente que está situada por debajo de un segundo plano perpendicular al eje vertical del recipiente en su posición de operación, de modo que dicho segundo plano divide el recipiente en dos porciones, en donde la porción por debajo de cada dicho segundo plano representa del 1 al 5 %, preferentemente el 2,5 %, del volumen interno total del recipiente. Y la expresión "parte superior", o su equivalente "porción superior", corresponden a una porción del recipiente que está situada por encima de un tercer plano perpendicular al eje vertical del recipiente en su posición de operación, de modo que dicho tercer plano divide el recipiente en dos porciones, en donde la porción por encima de dicho tercer plano representa del 1 al 5 %, preferentemente el 2,5 %, del volumen interno total del recipiente.

El recipiente de la unidad de intercambio iónico comprende

preferentemente una cabeza, un fondo y una parte central entre la cabeza y el fondo, que está configurada para contener el lecho de resina WBA, y preferentemente representa del 90 % al 95 %, preferentemente el 95 %, del volumen interno del recipiente. En estas realizaciones preferentes, la placa de base que comprende las boquillas internas se puede colocar de modo que separe la parte central del recipiente configurado para contener el lecho de resina y el fondo de dicho recipiente y/o la entrada de FA se puede colocar en la porción de la parte central junto a la cabeza o, como alternativa, en la cabeza del recipiente.

10 La cabeza puede ser elipsoidal o toriesférica, en donde el fondo puede ser elipsoidal, toriesférico o cónico. La parte central es preferentemente cilíndrica.

Por lo tanto, cada unidad de intercambio iónico comprende al menos una entrada adaptada para inyectar una corriente de líquido en el recipiente de dicha unidad de intercambio iónico. La corriente de líquido puede ser una solución acuosa que se va a desacidificar en la etapa d) o k) del método, preferentemente una solución acuosa de FA descrita en este documento, aunque también una corriente de agua o una solución de líquido de desplazamiento utilizada en otras etapas del método de desacidificación.

20 En realizaciones preferentes, la entrada de FA comprende un difusor que tiene un sistema de filtro tal como una malla de menos de 250 μm de tamaño, para que la corriente de líquido se pueda inyectar y dispersar por el recipiente y, adicionalmente, el sistema de filtro puede actuar como prefiltro que ayuda a evitar el efecto de palanca de las partículas de resina. En realizaciones más preferentes, el difusor está configurado para que el flujo de la corriente de

25

líquido dispersado se pueda inyectar hacia arriba (como un difusor invertido), evitando así que dicha corriente entre en contacto directamente con el lecho de resina (véase una representación esquemática en la figura 1). De esta manera, las corrientes de líquido usadas en el método de desacidificación descrito en el presente documento, en particular, la solución de FA que se va a desacidificar, se pueden inyectar en el recipiente sin formar trayectorias preferidas en el lecho de resina. Dado que estas trayectorias preferidas pueden conducir a un aumento no deseado de la presión del sistema y, adicionalmente, pueden dañar la resina WBA, el uso del difusor invertido mencionado anteriormente proporciona una ventaja significativa en el método descrito en el presente documento.

Dicho difusor invertido puede tener diferentes formas geométricas. En particular, podría ser un cono circular truncado unido al conducto de entrada por la base con una relación más baja, de modo que la corriente de líquido dispersada se inyecta hacia arriba en el recipiente por la base con una relación más alta de dicho difusor invertido.

Las boquillas internas comprendidas en la placa de base de cada unidad de intercambio iónico de la instalación descrita en el presente documento están configuradas para actuar como filtros y difusores en el método descrito en este documento. Adicionalmente, también pueden actuar como reguladores de presión durante la etapa f) del método descrito en el presente documento. Estos comprenden preferentemente:

- una primera porción que es un difusor que comprende una rejilla ranurada que tiene un tamaño de ranura de 800 μm a 50 μm ;
- una segunda porción conectada a la primera porción que es un cuerpo

hueco, en particular un cuerpo cilíndrico, configurado para unir la boquilla interna a la placa de base;

- una tercera porción conectada a la segunda porción que es un cuerpo hueco, en particular un cuerpo cilíndrico; y
- 5 - una junta esférica configurada para moverse dentro de la segunda y la tercera porción de la boquilla interna.

Las boquillas internas pueden estar unidas o acopladas a la placa de base por cualquier medio convencional que garantice el sellado, de modo que la corriente de líquido solo pueda atravesar la placa de base a través de las
10 rejillas ranuradas comprendidas en las boquillas internas. En particular, las boquillas internas pueden estar soldadas a dicha placa de base o, preferentemente, roscadas a la placa de base. La conexión roscada es preferente porque permite reemplazar las boquillas internas, en caso de que sea necesario.

15 De manera similar, la placa de base también puede estar unida a la pared interior del recipiente por cualquier medio convencional que asegure el sellado. En realizaciones particulares, la placa de base puede estar soldada o roscada a la pared interior del recipiente.

La primera porción de las boquillas internas puede tener diferentes
20 formas geométricas. En particular, puede ser cónica o cilíndrica.

La segunda y tercera porción son cuerpos huecos configurados para permitir el movimiento de la junta esférica dentro de ellas, regulando así el flujo de la corriente de líquido y, a su vez, ayudando a controlar la presión del sistema. En particular, la junta esférica puede moverse hacia abajo cuando
25 aumenta la presión del sistema, permitiendo así que pase un mayor flujo de

corriente de líquido a través de las boquillas internas. Y, adicionalmente, en la etapa f) del método de desacidificación, se puede mover a la parte superior de la segunda porción, de modo que se inyecta un flujo más suave de agua hacia arriba en el recipiente.

5 Adicionalmente, la tercera porción de las boquillas internas está configurada para retener la junta esférica dentro del cuerpo hueco, preferentemente cilíndrico, de la segunda y la tercera porciones. En particular, el extremo de la tercera porción opuesto a la conexión con la segunda porción puede tener una sección transversal más pequeña para lograr este objetivo,
10 aunque también son posibles otros medios alternativos para retener la junta esférica.

La junta esférica comprendida en las boquillas internas tiene preferentemente una densidad de 1 a 15 g/cm³, preferentemente de 7 a 10 g/cm³. Dicha junta esférica se puede fabricar a partir de cualquier material
15 adecuado para trabajar en las condiciones de operación del método de desacidificación descrito en el presente documento. En particular, puede ser de un metal tal como acero inoxidable y, más específicamente, un acero inoxidable austenítico tal como AISI 304, 316, 310 y sus aleaciones.

La placa de base comprende preferentemente de 14 a 20 boquillas/m³
20 con una distribución geométrica que maximiza el espacio entre ellas. Estas boquillas internas están en contacto con el lecho de resina en el método de desacidificación descrito en el presente documento, y proporcionan una mejora importante en la implementación de dicho método, ya que el agua puede burbujear por ellas y fluir hacia arriba del lecho de resina (flujo inverso) con un
25 flujo de entre 1 y 12 m³/h.

La trampa de entrada y/o la trampa de salida están adaptadas para actuar como un filtro, de modo que se puedan retener pequeñas partículas de resina en estas trampas y, si se desea, devolverlas al recipiente, evitando así la fuga de la resina. Esas pequeñas partículas de resina pueden estar ya
5 presentes en la resina WBA o también se pueden generar por el uso de la resina, por ejemplo, debido al cizallamiento y pasar a través del filtro comprendido en las boquillas internas, en particular, en la primera porción de dichas boquillas internas. Al inicio de la vida útil de la resina, el filtro comprendido en la entrada de FA con una malla de menos de 250 μm (véanse
10 detalles adicionales anteriormente) y la rejilla ranurada que tiene un tamaño de ranura de 800 μm a 50 μm comprendida en las boquillas internas pueden ser suficientes para evitar la fuga de resina. Sin embargo, las trampas de entrada y salida llegan a ser cada vez más importantes a medida que aumenta la vida útil de la resina (en particular, después de 1 año de uso), ya que el tamaño de
15 partícula de resina se reduce debido al proceso de cizallamiento mencionado anteriormente y a otros procesos que dañan gradualmente las partículas de resina y, por consiguiente, los filtros presentes en la entrada de FA y, en particular, en las boquillas internas pueden no ser suficientes para evitar dicha fuga de resina.

20 Preferentemente, la trampa de entrada y/o la trampa de salida comprenden:

- un cuerpo hueco, preferentemente cilíndrico, que comprende medios para fijar la trampa a un conducto de entrada o a un conducto de salida;
- una rejilla ranurada situada dentro del cuerpo hueco, en particular, una
25 rejilla ranurada que tiene un tamaño de ranura de 600 μm a 50 μm ,

preferentemente de 200 μm a 50 μm ;

- al menos un respiradero obturado adaptado para controlar la presión;
 - al menos un drenaje obturado adaptado para recuperar partículas de resina; y
- 5 - opcionalmente, al menos una mirilla, preferentemente con una junta de monómero de etileno propileno dieno (EPDM).

La rejilla ranurada está situada dentro del cuerpo hueco de la trampa, preferentemente un cuerpo cilíndrico y, más preferentemente, un cuerpo cilíndrico que tiene la misma sección transversal que el conducto de FA en
10 donde se ha de insertar. Dicha rejilla ranurada puede estar unida a uno de los extremos de la trampa, en particular, al extremo opuesto a la entrada de la corriente de líquido en la trampa de acuerdo con su dirección de flujo, de modo que la corriente de líquido pueda pasar a través de la rejilla ranurada y las partículas de resina que pudieran estar presentes puedan quedar retenidas en
15 la trampa.

Este sistema de trampas diseñado específicamente para llevar a cabo el método descrito en el presente documento proporciona una gran ventaja, ya que la presión del sistema se puede controlar más fácilmente, evitando así variaciones (en particular, un aumento repentino de presión) que podrían dañar
20 la resina y, como consecuencia, la solución que se va a desacidificar puede fluir hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal igual o inferior a 12 m^3/h , preferentemente de 3 a 10 m^3/h .

La unidad (o unidades) de intercambio iónico comprendidas en la instalación descrita en el presente documento puede comprender también
25 medios configurados para ajustar la temperatura de la unidad de intercambio

iónico que incluye el recipiente y, preferentemente, también el conducto de entrada adaptado para introducir la solución de FA que se va a desacidificar y el conducto de salida adaptado para retirar la solución de FA desacidificada del recipiente. Dichos medios configurados para ajustar la temperatura pueden ser cualquier medio convencional tal como, por ejemplo, una camisa y/o un serpentín con un líquido de transferencia de calor tal como un glicol, agua o similar. Adicionalmente, la unidad de intercambio iónico puede comprender medios convencionales configurados para ajustar la presión del sistema, tal como un respiradero.

La unidad de intercambio iónico comprendida en la instalación descrita en el presente documento puede comprender también medios convencionales configurados para controlar la temperatura, la presión y/o el flujo en el recipiente, de modo que estos parámetros se puedan controlar en el método de desacidificación. Además de ello, la unidad de intercambio iónico comprende preferentemente medios para controlar el pH de la corriente de solución acuosa desacidificada obtenida en el método descrito en el presente documento.

Dicha unidad de intercambio iónico también puede comprender una entrada y una salida adaptadas para añadir la resina al recipiente, que también pueden ser convencionales en el campo de la invención.

En realizaciones particulares, la unidad de intercambio iónico también puede comprender al menos una entrada de agua y/o una entrada de álcali situada en la parte superior del cuerpo, preferentemente en la cabeza del recipiente. Adicionalmente, la unidad de intercambio iónico puede comprender al menos una salida adicional (diferente a la salida de FA) para eliminar los efluentes generados en las etapas b), c), g) y h), dicha salida puede estar

situada en el fondo del recipiente.

Tal como se ha mencionado previamente en este documento, el método descrito en el presente documento se lleva a cabo preferentemente en una instalación que comprende al menos una unidad de intercambio iónico descrita en el presente documento. En particular, una instalación en donde cada unidad comprende varias boquillas internas en una placa de base situada en la parte inferior del recipiente. Preferentemente, dicha unidad de intercambio iónico también comprende una trampa de entrada situada en un conducto conectado de manera fluida a cada una de las entradas de FA del recipiente en donde está contenido el lecho de resina. Estando dichas entradas de FA adaptadas para inyectar una corriente de líquido, en particular, la solución que se va a desacidificar, en dicho recipiente a la temperatura, la presión relativa y el caudal de operación establecidos. Además de eso, cada una de las unidades de intercambio iónico de la instalación descrita en el presente documento comprende preferentemente una trampa de salida situada en un conducto conectado de manera fluida a cada una de las salidas de FA del recipiente en donde está contenido el lecho de resina. Dicha salida de FA está adaptada para retirar la solución desacidificada de dicho recipiente (véase la figura 1). En realizaciones particularmente preferentes del método de desacidificación descrito en el presente documento, la corriente de solución que se va a desacidificar se inyecta en el recipiente pasando a través de la trampa de entrada mencionada anteriormente y, adicionalmente, la solución acuosa desacidificada se retira del recipiente, después de haber entrado en contacto con el lecho de resina en la etapa de operación, a través de las boquillas internas y la trampa de salida mencionadas anteriormente.

En realizaciones particularmente preferentes, la etapa de operación d) del método de desacidificación descrito en el presente documento, comprende:

- poner en contacto una corriente de una solución acuosa que se va a desacidificar, preferentemente una solución acuosa de FA descrita en este documento, con un lecho de resina WBA para obtener una corriente de solución acuosa desacidificada, a una temperatura de operación de 50 °C a 80 °C, preferentemente de 55 °C a 70 °C, y a una presión relativa de operación de 0 a 700 kPa (0 a 7 barg);

en donde la resina de intercambio WBA tiene preferentemente una capacidad de intercambio total igual o superior a 1,3 eq/l (forma de base libre);

en donde la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar fluye a través del lecho de resina WBA hacia abajo a un caudal igual o inferior a 12 m³/h, preferentemente de 3 a 10 m³/h, hasta que el Δ pH de la corriente de solución acuosa desacidificada sea de 3 a 0,5 unidades, como alternativa, antes de ese momento;

en donde dicha etapa d) (también denominada "etapa de operación" en este documento) se lleva a cabo en una instalación que comprende al menos una unidad de intercambio iónico, de modo que

- la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar se inyecta en un recipiente de la unidad de intercambio iónico, en donde está contenido el lecho de resina WBA, pasando a través de una trampa de entrada, en donde dicha trampa de entrada está contenida en un conducto de entrada conectado de manera fluida a una entrada adaptada para inyectar una corriente de líquido (en particular, la corriente de solución acuosa que se va a desacidificar) en el

recipiente, y que se inyecta hacia arriba a través de dicha entrada, que es un difusor invertido que tiene un sistema de filtro con una malla de 250 μm de tamaño;

- 5 - dicha corriente de solución acuosa que se va a desacidificar fluye a través del lecho de resina de intercambio WBA hacia abajo y pasa a través de boquillas internas comprendidas en una placa de base, en donde dicha placa de base está situada en la parte inferior del recipiente de la unidad de intercambio iónico; y
- 10 - la solución acuosa desacidificada se retira del recipiente de la unidad de intercambio iónico mediante una salida adaptada para retirar una solución líquida (en particular, la solución acuosa desacidificada) de dicho recipiente y, después de eso, pasa a través de una trampa de salida contenida en un conducto de salida conectado de manera fluida a dicha salida;
- 15 en donde las boquillas internas, el difusor invertido, la trampa de entrada y la trampa de salida son tal como se describen en este documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra una vista esquemática de una unidad de intercambio iónico de acuerdo con una realización de la divulgación descrita en el presente documento.

La figura 2 muestra una vista esquemática transversal de una unidad de intercambio iónico de acuerdo con una realización de la divulgación divulgada en el presente documento, y una ampliación de una de las boquillas comprendidas en la placa de base.

25 La figura 3 muestra una vista esquemática frontal de una realización de

boquilla interna de acuerdo con la divulgación divulgada en el presente documento.

La figura 4 muestra una vista esquemática de la realización de una trampa de salida/entrada de acuerdo con la divulgación divulgada en el
5 presente documento.

La figura 5 muestra un esquema de una instalación que comprende dos unidades de intercambio iónico diferentes.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La figura 1 ilustra esquemáticamente una realización particular de la
10 unidad de intercambio iónico 2 que puede estar comprendida en la instalación 1 específicamente adaptada para llevar a cabo el método de desacidificación descrito en el presente documento. Esta unidad de intercambio iónico 2 comprende un recipiente 3. Dicho recipiente se puede dividir en tres partes o porciones diferentes: una cabeza 21, un fondo 20 y una parte central, que está
15 configurada para contener la resina y está situada entre la cabeza 21 y el fondo 20. Más específicamente, dicho recipiente 3 comprende una cabeza toriesférica 21, un fondo toriesférico 20 y una parte central cilíndrica. De acuerdo con la realización particular mostrada en la figura 1, el recipiente 3 comprende una placa de base 10 colocada de modo que separa la parte central configurada
20 para contener el lecho de resina y el fondo 20. Dicha placa de base 10 comprende boquillas internas 111 adaptadas para filtrar una corriente de líquido, en particular, una solución acuosa de FA que se va a desacidificar y, cuando se usa en el método de desacidificación que comprende la etapa f) descrita en el presente documento, que burbujan agua hacia arriba a través
25 del lecho de resina WBA. La placa de base 10 también comprende refuerzos

30 y, de acuerdo con esta realización, está soldada a las paredes internas del recipiente de la unidad de intercambio iónico. Esta unidad de intercambio iónico 2 también comprende una entrada 4 (también denominada "entrada de FA") adaptada para inyectar una corriente de líquido, en particular una solución acuosa de FA que se va a desacidificar, en el recipiente de la unidad de intercambio iónico 3. La entrada de FA 4 se coloca en la cabeza 21, más específicamente, en el volumen interno dentro de dicha cabeza. Esta entrada de FA 4 comprende un difusor que tiene un sistema de filtro tal como una malla de menos de 250 μm de tamaño y está configurado para inyectar el flujo de la corriente de líquido dispersado hacia arriba. Esta entrada de FA 4 está conectada de manera fluida a un conducto de entrada 6 que comprende una trampa de entrada 8. La unidad de intercambio iónico 2 comprende una salida 5 (también denominada ("salida de FA")) adaptada para retirar una corriente de líquido, en particular una solución acuosa desacidificada de FA, del recipiente 3, en donde dicha salida 5 está situada en la parte inferior 20 del recipiente 3. Dicha salida 5 está conectada de manera fluida a un conducto de salida 7 que comprende una trampa de salida 9.

Además de eso, la unidad de intercambio iónico 2 de la figura 1 comprende una entrada 22 adaptada para introducir la resina en el recipiente 3, y una salida 23 adaptada para retirar la resina del recipiente 3, medios para ajustar la presión del sistema, tal como el respiradero 24 del recipiente y un transmisor de presión 25, medios para controlar la temperatura del sistema, tal como un pozo termométrico 26 en el que se puede insertar el sensor de temperatura, y una mirilla 27 configurada para mirar dentro del recipiente 3.

La figura 2 ilustra esquemáticamente una vista transversal de una unidad

de intercambio iónico 2 para mostrar la placa de base 10 que comprende boquillas internas 111 adaptadas para filtrar una corriente de líquido, preferentemente una solución acuosa de FA, y refuerzos 30. Además de eso, esta figura muestra una vista ampliada de una de las boquillas internas 111
5 roscada a la placa de base 10. Las boquillas internas comprendidas en la placa de base 10 pueden tener otras configuraciones, por ejemplo, la ilustrada en la figura 3 (véase a continuación).

La figura 3 ilustra esquemáticamente una vista frontal de una boquilla interna 112 que también puede estar comprendida en la placa de base 10.
10 Dicha boquilla interna 112 comprende una primera porción 16 que es un difusor que comprende una rejilla ranurada que tiene un tamaño de ranura de $800\text{ }\mu\text{m}$ a $50\text{ }\mu\text{m}$, en particular, esta primera porción 16 es un cono truncado circular en la boquilla interna 112 y cilíndrico en la boquilla interna 111 ilustrada anteriormente en la figura 2. La boquilla interna 112 comprende además una
15 segunda porción 17 conectada a la primera porción que es un cuerpo hueco cilíndrico configurado para roscar la boquilla interna 112 a la placa de base (no mostrada en la figura 3), y una tercera porción 18 conectada a esta segunda porción 17, que también es un cuerpo hueco cilíndrico. La boquilla interna 112 comprende también una junta esférica 19 configurada para moverse dentro de
20 la segunda porción 17 y la tercera porción 18 de la boquilla interna 112. Dicha junta esférica 19 puede tener una densidad de 7 a 10 g/cm^3 .

La figura 4 ilustra una vista esquemática de una trampa de acuerdo con la divulgación divulgada en el presente documento. Esta trampa se podría usar como trampa de entrada 8 o trampa de salida 9, y comprende un cuerpo hueco
25 cilíndrico 28 que comprende medios para fijar 29 la trampa 8, 9 a un conducto

de entrada o a un conducto de salida (no mostrado en esta figura). Además de eso, la trampa 8, 9 comprende una rejilla ranurada 12 situada dentro del cuerpo cilíndrico, en particular, una rejilla ranurada 12 que tiene un tamaño de ranura de 200 μm a 50 μm . Dicha rejilla ranurada 12 está unida a uno de los extremos de la trampa, en particular, al extremo distal opuesto a la entrada de la corriente de líquido en la trampa de acuerdo con su dirección de flujo. La trampa 8, 9 también comprende un respiradero obturado 13 configurado para controlar la presión; un drenaje obturado 14 configurado para recuperar partículas de resina; y una mirilla 15 que tiene una junta de monómero de etileno propileno dieno (EPDM).

La figura 5 muestra un esquema de una instalación que comprende dos unidades de intercambio iónico diferentes que se usó para llevar a cabo el ejemplo 1 descrito a continuación. Cualquiera de las unidades de intercambio iónico comprendidas en esta instalación puede ser tal como se ilustra en la figura 1.

EJEMPLOS

En lo sucesivo, la invención se ilustrará además mediante ejemplos. Los ejemplos no deben interpretarse en ningún caso como limitantes del alcance de la invención, sino solo como una ilustración de la invención.

EJEMPLO 1: DESACIDIFICACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE FORMALDEHÍDO DEL 49 % EN PESO

Una solución acuosa de formaldehído que comprendía un 49 % en peso de formaldehído, 450 ppm de ácido fórmico y un 0,1 % en peso de metanol, que tenía una densidad de 1126 kg/m^3 (a 60 °C) se desacidificó mediante el método descrito en el presente documento.

La resina utilizada en este ejemplo era FORESA PLUS 8800, una resina aniónica débilmente básica que comprende aminas terciarias como grupos funcionales y una matriz de poliestireno reticulado que forma una estructura macroporosa que comprende macroporos con un diámetro promedio de 2 a 10 nm (200 a 1000 Å), medido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta resina tiene una temperatura de operación máxima superior a 70 °C, una presión relativa de operación máxima de 500 kPa (5 barg) y una capacidad de intercambio total de 1,62 eq/l, en base seca.

Además de eso, la resina FORESA PLUS 8800 tiene, medida en condiciones normales (es decir, 25 °C y una presión absoluta de 100 kPa) y en base seca: una densidad aparente de 620 g/l, una densidad de 1,04 g/ml, un intervalo de pH de operación de 0-7, una profundidad mínima de 800 mm y un coeficiente de uniformidad de 1 a 1,52.

El método se llevó a cabo en una instalación de desacidificación que comprende dos unidades de intercambio iónico 2a, 2b, en donde el recipiente 3a, 3b de cada una de estas unidades se llenó con la resina FORESA PLUS 8800 y agua.

La temperatura y la presión de la primera unidad de intercambio iónico 2a se ajustaron a una temperatura de operación de 60 °C y una presión relativa de operación de 50 kPa (0,5 barg).

Después, el lecho de resina se acondicionó haciendo pasar una corriente de agua desmineralizada a 60 °C hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal de 8 m³/h durante 1 min para eliminar las burbujas de aire que pudieran estar presentes en el lecho de resina.

Después de eso, el agua contenida en el recipiente 3a de la primera

unidad de intercambio iónico 2a se desplazó haciendo fluir una corriente de una solución acuosa del 49 % en peso de FA hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal de 8 m³/h y una temperatura de 60 °C y una presión relativa de 50 kPa (0,5 barg). Esta corriente se inyectó en el recipiente 3a pasando a través de una trampa de entrada 8 comprendida en un conducto de entrada 6a conectado de manera fluida a la entrada de FA 4a, que estaba situada en la parte superior del recipiente 3a; y el efluente generado (agua desplazada y/o solución de FA diluida), después de haber pasado por el lecho de resina, atravesó la placa de base 10 a través de las boquillas internas 111, 112 y salió del recipiente 3a de esta primera unidad de intercambio iónico 2a a través de una trampa de salida 9 comprendida en un conducto de salida 7a, que estaba conectado de manera fluida a la salida situada en el fondo de dicho recipiente 3a.

La densidad del efluente que salía del recipiente 3a se controló usando un muestreador conectado al conducto de salida de FA 7a. Inicialmente, el agua desplazada se condujo a un tanque de agua a través del conducto de salida 7a mencionado anteriormente. Al cabo de 30 min, la densidad del efluente que salía del recipiente 3a que contenía el lecho de resina era de 1046 kg/m³ a 60 °C (es decir, una concentración de FA del 22 % en peso) y, por consiguiente, la conexión de dicho conducto de salida 7a se desplazó del tanque de agua a un tanque de almacenamiento de FA, de modo que el efluente con un mayor contenido de FA que salía del recipiente 3a se condujo a al tanque de FA. Esta etapa de desplazamiento de agua continuó durante otros 90 min, hasta que la densidad del efluente fue de 1126 kg/m³ a 60 °C (es decir, una concentración de FA del 49 % en peso).

Una vez que se acondicionó el lecho de resina, se inició la etapa de operación. En esta etapa del método, se pasó una corriente de solución acuosa de FA del 49 % en peso hacia abajo a través del lecho de resina a un caudal de 8 m³/h, mientras se mantenía la temperatura a 60 °C y la presión relativa a 50 kPa (0,5 barg). Esta corriente de FA se inyectó en el recipiente 3a de la primera unidad de intercambio iónico 2a por medio de la entrada de FA 4, en particular, un difusor invertido, después de pasar a través de la trampa de entrada 8 comprendida en el conducto de entrada 6a conectado de manera fluida a dicha entrada de FA 4. De forma análoga, el efluente generado (es decir, la solución acuosa de FA desacidificada) después de haber pasado a través del lecho de resina, pasó a través de las boquillas internas 111, 112, que estaban comprendidas en la placa de base 10 y salió del recipiente 3a de esta primera unidad de intercambio iónico 2a a través de la trampa de salida 9 comprendida en el conducto de salida 7a conectado de manera fluida a la salida 5 situada en el fondo de dicho recipiente.

Al cabo de 4 horas, el pH y el ΔpH (unidades de pH/min) de la solución acuosa de FA desacidificada se analizaron continuamente. La etapa de operación continuó en las condiciones de temperatura, presión y caudal mencionadas anteriormente durante 20 horas, hasta que el ΔpH de la solución acuosa de FA desacidificada en el conducto de salida fuera igual o superior a 1 unidad de pH/min. Después, el lecho de resina se consideró saturado y, por consiguiente, se detuvo el flujo de solución acuosa de FA por desacidificar a la primera unidad de intercambio iónico 2a. Al cabo de 20 horas de operación, se desacidificó una cantidad total de 160 m³ de una solución de FA del 49 % en peso, reduciendo el contenido de ácido fórmico de 450 ppm a menos de

50 ppm.

Después, el lecho de resina saturado contenido en la primera unidad de intercambio iónico 2a se regeneró tal como se expone a continuación, mientras que el procedimiento continuó en la segunda unidad de intercambio iónico 2b de la instalación 1 purgando el lecho de resina, desplazando el agua con una solución de FA del 49 % en peso y la etapa de operación en las mismas condiciones que las descritas anteriormente para la primera unidad de intercambio iónico 2a.

El procedimiento continuó en la primera unidad de intercambio iónico 2a haciendo fluir una corriente de agua hacia abajo del lecho de resina saturada a un caudal de 8 m³/h y una temperatura de 60 °C.

El efluente que salía del recipiente 3b de la primera unidad de intercambio iónico 2a se condujo a un tanque de almacenamiento de FA durante 12 min, hasta que su densidad se redujo a un valor igual o inferior a 1026 kg/m³ a 60 °C (es decir, una concentración de FA igual o inferior al 15 % en peso). Después, el efluente generado se condujo a un tanque de agua. Al cabo de 18 min, esta etapa se consideró completada, ya que la densidad del efluente tenía un valor igual o inferior a 984 kg/m³ a 60 °C (es decir, una concentración de FA del 0,01 % en peso).

Después, se burbujeó agua a través de boquillas internas comprendidas en la placa de base 10 del recipiente 3a a un caudal de 4 m³/h durante 15 minutos para expandir el lecho de resina.

El lecho de resina expandida se regeneró haciendo fluir una corriente de solución acuosa de NaOH al 2 % en peso hacia abajo del lecho de resina, a un caudal de 7,40 m³/h durante 45 min.

Una vez que la regeneración se consideró completada, la solución de NaOH se desplazó haciendo fluir una corriente de agua hacia abajo a través de la resina regenerada. Esta corriente se inyectó a un caudal de 7,4 m³/h durante 45 min.

- 5 Posteriormente, el lecho de resina contenido en la primera unidad de intercambio iónico se limpia en caliente haciendo fluir una corriente de agua a 60 °C hacia abajo del lecho de resina durante 60 min. Después de eso, la resina contenida en el recipiente 3a de la unidad de intercambio iónico 2a se preparó para su uso en un ciclo adicional del método descrito en el presente
- 10 documento, una vez que se detuvo la operación en la segunda unidad de intercambio iónico 2b.