

Giulio Natta e Mario Baccaredda a Milano

Ddp: 6 giugno 1947; Dcs: 5 aprile 1948

**Procedimento per la produzione di formaldeide con ricupero dell'idrogeno
di deidrogenazione del metanolo**

I normali procedimenti per la produzione di formaldeide per ossidazione del metanolo con aria presentano l'inconveniente di bruciare, durante l'ossidazione del metanolo a formaldeide, la metà dell'idrogeno che si è consumato nella sintesi del metanolo stesso.

Anche nei casi in cui la reazione di ossidazione è accompagnata da una parziale deidrogenazione, l'idrogeno formato va perduto perchè risulta fortemente diluito con azoto, cosicchè il suo ricupero risulterebbe antieconomico. Infatti normalmente i gas residui della fabbricazione della formaldeide che contengono dal 10 al 30% di idrogeno vengono scaricati all'aria.

Tutti i tentativi precedenti di fabbricare la formaldeide per pura deidrogenazione dal metanolo non hanno avuto applicazione pratica perchè avvengono reazioni secondarie che avvelenano il catalizzatore e perchè occorre operare a temperature alte per trasmettere al catalizzatore il calore necessario per la reazione di deidrogenazione fortemente endotermica.

Il presente ritrovato consente di trasformare l'alcool metilico in formaldeide recuperando lo idrogeno formatosi per deidrogenazione. Esso consiste nell'operare in assenza di aria aggiungendo ai vapori di metanolo piccole quantità di ossigeno inferiori al limite di esplosività della miscela e preferibilmente inferiori al 10% in volume. La presenza di ossigeno riduce la endotermicità delle reazioni catalitiche ed evita l'avvelenamento del catalizzatore.

È risultato possibile anche diluire i vapori di metanolo con gas che non danneggiano l'impiego dell'idrogeno recuperato, ad esempio con i-

drogeno, o con gas contenenti idrogeno.

Tale diluizione ha un'azione favorevole perchè ritarda le reazioni secondarie di decomposizione della formaldeide.

Sebbene per la legge dell'azione di massa, una diluizione con idrogeno debba teoricamente influire sfavorevolmente sulla reazione di deidrogenazione dell'alcole metilico, cionondimeno si è avuto in pratica il risultato, apparentemente sorprendente, di un ottenimento di alte rese in formaldeide sull'alcole decomposto operando con metanolo diluito con idrogeno. Tali rese risultano superiori a quelle che si ottengono operando senza diluizione del metanolo con idrogeno.

Ciò può forse essere dovuto al fatto che si opera in condizioni di temperatura tali che lo equilibrio di deidrogenazione del metanolo è fortemente spostato verso la formazione di formaldeide, cosicchè un aumento di qualche decimo di atmosfera della pressione parziale dell'idrogeno ha un effetto trascurabile sulle rese della reazione di deidrogenazione, mentre la diluizione con idrogeno ha in pratica un notevole effetto ritardante sulla decomposizione della formaldeide formata.

Si è notato che l'aggiunta di idrogeno alla miscela ossigeno-metanolo, contrariamente a quanto si potrebbe immaginare, diminuisce la esplosività di tali miscele e rende perciò più sicura la condotta degli impianti di fabbricazione della formaldeide. Ad esempio un'aggiunta di 0.2 volumi di ossigeno ad una miscela di 1 volume di vapori di metanolo e di 1 volume di idrogeno conduce ad una miscela che non presenta nes-

40

45

50

55

60

65

70

sun pericolo di esplosività.

In pratica si deve operare con quantità di ossigeno notevolmente inferiori al valore sopra-indicato, allo scopo di aumentare la quantità di idrogeno recuperato.

La reazione può essere condotta senza fornire calore dall'esterno all'apparecchio di catalisi (con eccezione del periodo di avviamento) ed in tale caso si possono impiegare tenori di ossigeno ad esempio da 0,1 a 0,2 volumi per volume di metanolo vapore. Conviene però operare con tenori piuttosto bassi per ottenere elevate rese di formaldeide rispetto al metanolo decomposto.

Ad esempio una miscela di 0,1 volume di ossigeno e 0,9 volumi di metanolo fatta passare su rete di argento ha fornito una resa in formaldeide del 90% sul metanolo trasformato con un ricupero di 0,5 m³ di gas (idrogeno impuro di CO₂ e CO) per Kg. di formaldeide prodotta.

Operando con tenori di ossigeno più bassi e volendo ottenere alte rese di trasformazione occorre fornire calore dall'esterno all'apparecchio di catalisi.

Tale calore può essere anche generato sul catalizzatore metallico usando un sistema di riscaldamento elettrico ad induzione.

Le rese in formaldeide riferite al metanolo trasformato aumentano sino a valori del 95% del teorico o leggermente superiori quando si opera con metanolo diluito con idrogeno e ci si accontenta di basse rese rispetto al metanolo circolante sul catalizzatore, si impiegano bassi tenori di ossigeno (ad esempio 5% rispetto all'idrogeno) e si scalda dall'esterno l'apparecchio di reazione.

La quantità di ossigeno, che deve essere sempre mantenuta notevolmente al di sotto dei limiti di esplosività, e quella dei gas diluiti rispetto a quella del metanolo, possono essere variate entro larghi limiti a seconda della resa di trasformazione e della resa sul trasformato che si desidera ottenere ed a seconda che si conduca la reazione con o senza apporto di calore dall'esterno.

Nel caso che la reazione venga effettuata con notevole apporto di calore dall'esterno la quantità di ossigeno può essere ridotta a valori di 0,02-0,03 volumi per volume di metanolo ed in tale caso il ricupero di gas ricchi in idrogeno può salire ad 1 m³ per Kg di formaldeide prodotta. Tali basse quantità di ossigeno sono sufficienti per impedire l'avvelenamento del catalizzatore, e per tale scopo è anche vantaggioso diluire i vapori di metanolo con altri gas o vapori che pregiudichino l'impiego dell'idrogeno dei gas residui.

Come gas di diluizione si può usare, facendolo ricircolare, lo stesso gas residuo della fabbricazione della formaldeide.

Per ottenere maggiori rese in idrogeno è importante usare catalizzatori aventi proprietà deidrogenanti piuttosto alte, ad esempi costituiti da argento attivato con piccole quantità di platino.

Nella realizzazione pratica per ridurre i pericoli di esplosione conviene mescolare l'ossigeno al metanolo vapore, adottando accorgimenti meccanici per ottenere una miscela il più possibile omogenea e satura tenendo tutta l'apparecchiatura ad una temperatura superiore a quella di condensazione del metanolo.

Nel caso che si diluisca il metanolo con idrogeno ed altri gas conviene saturare questi gas con vapori di metanolo per gorgogliamento in saturatori mantenuti a temperatura costante, per garantire una composizione costante, ed aggiungere poi ossigeno alla miscela mantenuta a temperatura superiore di quella del saturatore per evitare una condensazione di metanolo nelle tubazioni di collegamento con l'apparecchio di catalisi. Il ricupero dell'idrogeno avviene dopo raffreddamento dei gas di catalisi e loro eventuale lavaggio per eliminare i vapori di metanolo.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di formaldeide dal metanolo, caratterizzati dal fatto che la reazione catalitica per la trasformazione del metanolo a formaldeide avviene in presenza di ossigeno, invece che di aria, e che l'idrogeno prodotto per deidrogenazione del metanolo viene recuperato ad alta concentrazione nei gas residui.

2. Procedimento secondo la precedente rivendicazione, caratterizzato dal fatto che i vapori di metanolo vengono mescolati con quantità di ossigeno minori di quanto corrisponde al limite di esplosività delle miscele.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di quantità di ossigeno, minori di quanto sarebbe richiesto per mantenere la temperatura di catalisi e che viene apportato dall'esterno il calore occorrente per la reazione.

4. Procedimento secondo le precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che il metanolo prima della reazione viene diluito con idrogeno o con gas contenenti idrogeno,

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il metanolo prima della reazione viene diluito con idrogeno o con gas contenenti idrogeno sono quelli provenienti dalla ricircolazione dei gas residui della produzione di formaldeide del metanolo col procedimento secondo le rivendicazioni precedenti.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 o 5, caratterizzato dal fatto che la quantità di

ossigeno è superiore al limite minimo che è necessario per evitare la formazione di sostanze carboniose nel catalizzatore e minore di quanto corrisponde ai limiti di esplosività della miscela idrogeno-metanolo-ossigeno.

5

7. Procedimento secondo le rivendicazioni

precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori aventi proprietà deidrogenanti maggiori di quelli usati normalmente per la produzione di formaldeide dal metanolo per la ossidazione con aria, ma non tali da favorire la decomposizione della formaldeide formata.

10