

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 589718

Classe

C07c5

D 136

Montecatini - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Natta Giulio, Greco Guido e Soldano Umberto

Data di deposito: 25 ottobre 1957

Data di concessione: 12 marzo 1959

Procedimento per la produzione di formaldeide mediante ossidazione di metanolo

- La presente invenzione riguarda un perfezionamento dei noti procedimenti per la produzione di formaldeide mediante ossidazione di metanolo, che operano con forti eccessi di aria su catalizzatori costituiti da miscele di ossidi metallici, a temperature relativamente basse (300-400°C).
- Tali procedimenti sono descritti in numerosi brevetti, riguardanti sia la natura e la preparazione dei catalizzatori, sia le condizioni operative.
- Rispetto ai procedimenti classici di deidrogenazione e ossidazione del metanolo, operanti in difetto di aria su argento metallico, a elevate temperature, i procedimenti di ossidazione su ossidi metallici presentano, operando in opportune condizioni, i seguenti vantaggi principali: rese più elevate in formaldeide (oltre il 90% del teorico); trasformazione praticamente completa del metanolo, con eliminazione delle operazioni per il ricupero del metanolo stesso e con produzione di soluzioni di formaldeide sostanzialmente esenti da metanolo; lunga vita dei catalizzatori, che possono conservare l'attività iniziale anche dopo molti mesi di esercizio; produzione di soluzioni acquose di formaldeide con tenori di acido formico estremamente bassi, che possono scendere, per soluzioni al 37% in peso, fino a valori dello 0,001 ÷ 0,01% in peso. Sulle condizioni operative dei procedimenti noti per la produzione di formaldeide mediante ossidazione di metanolo, si può osservare quanto segue:
- 1) Per evitare il pericolo di esplosioni è necessario operare al di fuori del campo di esplosività delle miscele azoto-ossigeno-metanolo. Ciò può realizzarsi in un impianto, alimentando la catalisi:
 - con miscele aria-metanolo con concentrazioni del metanolo minori del limite inferiore di esplosività, che è del 6,7% in vol. di CH₃OH, oppure:
 - con miscele azoto-ossigeno-metanolo con tenori di ossigeno minori del 10,9% in vol.
 - 2) Miscele azoto-ossigeno-metanolo con tenori di ossigeno minori del 10,9% in vol., possono essere ottenute mediante una ricircolazione dei gas di coda. Tale ricircolazione presenta inoltre il vantaggio di ridurre le perdite di formaldeide al camino.
 - 3) Per molti usi occorre formaldeide esente da metanolo. Per il suo ottenimento è necessario evitare l'impiego di bassi rapporti O₂/CH₃OH, che provocano una incompleta ossidazione del metanolo stesso, ed è opportuno operare a temperature di catalisi relativamente alte, ma non eccessive per evitare reazioni secondarie.
 - 4) Le soluzioni di formaldeide debbono essere il più possibile esenti da acido formico. E' noto che la formaldeide si ossida spontaneamente ad acido formico

co per azione dell'ossigeno. In tutti gli impianti si cerca di ridurre al minimo il tempo di permanenza a caldo della formaldeide con gas contenenti ossigeno.

5 5) Un ricupero del calore di reazione può ridurre i costi di esercizio. Esso può essere fatto convenientemente asportando tale calore dal reattore, solo se si opera con alti tenori di metanolo o se si preriscaldano i gas di alimentazione del reattore stesso. Operando ad esempio con una trasformazione del metanolo in formaldeide del 95% e supponendo che il restante 5% del metanolo si trasformi in ossido di carbonio, la catalisi è teoricamente autotermica, alimentando i prodotti reagenti a temperatura ambiente, solo se la concentrazione del metanolo in essi non è inferiore al 5 e al 10 6,9% in vol., per temperature di reazione rispettivamente di 300 e 400°. In pratica, a causa dei disperdimenti termici, operando con o senza ricircolazione dei gas di coda, è necessario, anche in impianti di notevole potenzialità, preriscaldare la miscela gassosa di alimentazione del reattore per potere effettuare la catalisi a una temperatura opportuna. Si è trovato che, operando con ricircolazione dei gas di coda, è necessario che durante la catalisi vi sia sempre un forte eccesso di ossigeno rispetto al metanolo, giacchè un difetto di ossigeno, anche momentaneo, porta alla riduzione dei catalizzatori, che non riprendono più per successiva riossidazione, l'attività iniziale.

Con catalizzatori costituiti da ossidi di ferro e molibdeno, ad esempio, è necessario operare con un rapporto dei volumi di O_2 e CH_3OH di almeno 1,3.

Per operare con tale valore, in condizioni di sicurezza contro il pericolo di esplosioni, e cioè al massimo col 10,9% in vol. di O_2 , la massima concentrazione del metanolo è dell'8,4% in vol. circa.

45 L'insieme delle osservazioni sopra esposte, permette di concludere che i noti procedimenti per la produzione di formaldeide mediante ossidazione di metanolo non consentono di realizzare contemporaneamente un esercizio sicuro, senza pericolo di esplosioni, una lunga vita del catalizzatore, una produzione di soluzioni di formaldeide esenti da metanolo e acido formico e un ricupero di valore notevole, con eventuale produzione di vapore.

60 Infatti la necessità di operare con bassi tenori di metanolo sia per ragioni di

sicurezza, sia per ottenere soluzioni di formaldeide esenti da metanolo, obbliga a effettuare un preriscaldamento dei prodotti reagenti. D'altra parte un ricupero del calore sensibile dei prodotti di reazione è considerato possibile, perchè si ritiene che un prolungato contatto della formaldeide con ossigeno porti a una maggiore formazione di acido formico.

Nei comuni impianti viene addirittura effettuato un cosiddetto « quenching » dei gas uscenti dal reattore, cioè un raffreddamento brusco con soluzioni raffreddate di formaldeide e tale « quenching » porta a un consumo di acqua di raffreddamento e a una impossibilità del ricupero del calore sensibile dei gas stessi.

E' stato ora trovato che la nota formazione di acido formico si verifica in modo particolare quando la formaldeide è in soluzione o viene a contatto con ossigeno in presenza di metalli quali il rame o il ferro, i cui ossidi hanno proprietà ossidanti.

E' stato inoltre trovato che qualora la formaldeide venga mantenuta in fase gassosa, senza condensazione di fase liquida sulle pareti e qualora le pareti siano costituite da metalli che vengono passivati dall'ossigeno (quali ad esempio l'acciaio ad alto tenore di Cromo), l'ossidazione della formaldeide ad acido formico ha luogo solo con grande lentezza, anche ad alta temperatura.

E' possibile pertanto evitare il cosiddetto « quenching » dei prodotti gassosi di reazione e adottare dei sistemi di raffreddamento che consentono il ricupero del calore sensibile dei prodotti di reazione stessi.

La presente invenzione non è legata ad alcuno schema particolare del ricupero di calore, che può essere effettuato con i fluidi e nelle condizioni di esercizio più varie.

Per l'economia del procedimento è consigliabile uno degli schemi seguenti:

1) Preriscaldamento della miscela azoto-ossigeno di alimentazione dell'impianto (aria, o aria più gas di riciclo) a spese del calore sensibile dei prodotti gassosi di reazione, effettuabile a mezzo di recuperatori di calore in controcorrente. In tal caso il metanolo può venire evaporato utilizzando il calore sensibile della miscela azoto-ossigeno; il calore di supero viene asportato dal reattore e può servire per la produzione di vapore, anche ad alta pressione.

- 2) Preriscaldamento parziale della miscela azoto-ossigeno, come sopra indicato, seguito dalla evaporazione del metanolo a spese del calore sensibile della miscela stessa e da un ulteriore preriscaldamento della miscela azoto-ossigeno-metanolo effettuabile a mezzo di recuperatori di calore con i prodotti gassosi di reazione. Anche in questo caso il calore di supero viene asportato dal reattore.
- Il secondo schema richiede una minore superficie dei recuperatori, a causa dei salti termici più elevati, realizzabili per l'abbassamento di temperatura provocato dalla evaporazione del metanolo.
- Il metodo di ricupero del calore secondo la presente invenzione consente una marcia regolare del reattore, un forte ricupero di calore dal reattore stesso (con produzione di vapore anche ad alta pressione), di operare in condizioni di assoluta sicurezza con bassi tenori di metanolo, di ottenere direttamente soluzioni di formaldeide praticamente esenti da metanolo e da acido formico, e di ottenere alte rese e lunga durata del catalizzatore.
- Il complesso di tali risultati non era ottenibile prima del presente ritrovato.
- La principale difficoltà che si incontra nell'esercizio con bassi eccessi di ossigeno è l'ottenimento di una ossidazione completa del metanolo.
- Infatti la velocità di reazione risulta ridotta rispetto alla marcia con forti eccessi di O_2 .
- Si è ora trovato che è possibile ottenere una ossidazione completa del metanolo ed elevate rese in formaldeide, anche usando modesti eccessi di O_2 , qualora si operi con un regime di temperature ben controllato.
- Una buona termostattizzazione dei gas reagenti evita che un salto termico eccessivo provochi, in vicinanza delle pareti, delle zone troppo fredde per il completamento della reazione; e all'interno, temperature eccessive, che favoriscono le reazioni secondarie.
- Operando con eccessi di O_2 di appena il 30% o poco più, è possibile ottenere una ossidazione praticamente completa del metanolo e rese in formaldeide superiori al 90% del teorico quando la termostattizzazione è effettuata con un fluido tenuto a temperature di circa 290-310°C e con un rapporto superficie raffreddante/volume del catalizzatore superiore a 200 m²/m³ e preferibilmente maggiore di 250 m²/m³.
- Abbiamo inoltre trovato che l'ossidazione completa del metanolo è favorita e si ottengono contemporaneamente rese in formaldeide più elevate (maggiori del 92-93% del teorico), qualora la termostattizzazione venga effettuata con un fluido circolante in equicorrente con i gas reagenti.
- Rispetto all'uso di un fluido termostatico bollente o di un fluido circolante in controcorrente con i gas reagenti, la equicorrenza consente di realizzare un migliore regime di temperature della catalisi.
- Nella prima zona di catalisi incontrata dalla miscela azoto-ossigeno metanolo la velocità di reazione è più elevata per le elevate concentrazioni dei prodotti reagenti, che influenzano la velocità stessa direttamente ed inoltre indirettamente, dato il forte aumento di temperatura.
- Nella successiva zona di catalisi, la velocità di reazione diminuisce progressivamente sia per il diminuire delle concentrazioni dei prodotti reagenti, sia per il raffreddamento operato dal fluido termostatico.
- Temperature eccessive nella prima zona di catalisi favoriscono le reazioni secondarie, temperature troppo basse nella zona successiva favoriscono la non completa ossidazione del metanolo.
- L'equicorrenza permette di avere il fluido termostatico a temperature più basse nella zona dove la velocità di reazione è massima e a temperature più alte nella zona successiva, dove la velocità di reazione diminuisce.
- In tal modo viene favorito lo scambio termico nella prima zona di catalisi, attenuando la punta massima di temperatura dei prodotti reagenti, a tutto vantaggio della resa in formaldeide, mentre vengono elevate le temperature dei prodotti reagenti nella zona di catalisi successiva, favorendo la completa ossidazione del metanolo.
- L'equicorrenza pertanto è particolarmente importante per eliminare gli inconvenienti provocati dai bassi tenori di O_2 , in una marcia con ricircolazione dei gas di coda, in condizioni di assoluta sicurezza contro il pericolo di esplosioni e con una lunga vita del catalizzatore.
- L'equicorrenza tra i gas reagenti ed il fluido termostatico, migliora la distribuzione delle temperature in un reattore, non solo nel caso particolare dell'ossidazione catalitica del metanolo a formaldeide, ma anche, più in generale, in tutte

le reazioni eotermiche in fase gassosa, permettendo di ottenere conversioni dei reagenti e rese dei prodotti di reazione più elevate.

5

Esempio 1

10 In un impianto per la produzione di formaldeide mediante ossidazione di metanolo viene inviata nei reattori una miscela costituita da 6000 Nm³/h di aria
15 scela costituita da 6000 Nm³/h di aria e da 580 kg di vapori di metanolo (ca. 6,3% vol di CH₃OH), con una velocità spaziale di 10 Nm³/h per litro di catalizzatore, l'aria di alimentazione dell'impianto viene preriscaldata prima dell'evaporazione del metanolo raffreddando i prodotti di reazione da 340 a 130°C. Lo
20 scambio termico avviene in un fascio tubiero costruito in acciaio Inox 18/8 avente una superficie di ca. 150 m². I prodotti di reazione circolano nei tubi e l'aria nel mantello. Il tempo di soggiorno medio dei prodotti di reazione nel recuperatore di calore e nei relativi collegamenti è di oltre 1 sec. L'impianto, costruito all'aria aperta, con temperature minime invernali di ca. — 17°C, non
25 consuma vapore per la evaporazione del metanolo e produce ca. 400 kg/h di vapore a 20 kg/cm², per raffreddamento di un fluido termostatico dei reattori. L'impianto produce 1350 kg/h di soluzione di formaldeide al 37% in peso, con
30 meno dello 0,5% in peso di CH₃OH e ca. lo 0,006% in peso di HCOOH.

40

Esempio 2

45 In un impianto per la produzione di formaldeide mediante ossidazione di metanolo, operante con ricircolazione dei gas di coda vengono inviati nei reattori 12.000 Nm³/h di una miscela gassosa
50 avente la composizione seguente N₂. 82,5% in vol., O₂. 10,0% in vol., CH₃OH. 7,5% in vol., il catalizzatore è posto all'interno dei tubi di un fascio tubiero, che hanno un diametro interno di 15 mm e quindi un rapporto (superficie raffreddante)/(volume del catalizzatore) di 267 m²/m³. Nell'impianto viene recuperato il calore in modo pressocchè analogo a quello indicato nell'esempio 1. Nel mantello del fascio tubiero bolle del Dowtherm A sotto pressione a 300°C. L'impianto produce formaldeide, con rese del 91 del teorico e superiori, praticamente esente da metanolo e contenente

60

al massimo lo 0,005% peso di HCOOH.

La produzione media annua di vapore dell'impianto è di ca. 0,35 kg/kg di soluzione di formaldeide al 37% in peso.

65

Esempio 3

Sostituendo, nell'impianto dell'esempio 2, al Dowtherm A bollente a 300°C, un olio minerale circolante in equicorrente con i gas reagenti, entrante a 290°C e uscente a 310°C, sono state ottenute, a parità delle altre condizioni, rese in formaldeide superiori al 93% del teorico.

70

75

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per la produzione diretta continua di formaldeide al 37% in peso (o anche a concentrazioni superiori o inferiori) per ossidazione del metanolo su catalizzatore costituito da ossidi di ferro e molibdeno, operando con un tenore di metanolo inferiore al limite di esplosività, caratterizzato dal fatto che la miscela azoto-ossigeno viene fortemente preriscaldata, attraverso recuperatori di calore, dai gas contenenti ossigeno in eccesso uscenti dal reattore, che vengono raffreddati sino a temperature superiori al punto di rugiada, per l'ottenimento contemporaneo di rese in formaldeide superiori al 90% del teorico, di una lunga durata del catalizzatore, di un'assoluta sicurezza contro il pericolo di esplosioni; di una produzione di formaldeide con tenori di acido formico inferiori allo ,001% in peso e praticamente esenti da metanolo, e del recupero del calore svolto nel reattore in forte eccesso rispetto al fabbisogno dell'impianto.

80

85

90

95

100

2. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si impiegano recuperatori di calore costituiti da fasci tubieri costruiti in metalli che vengono passivati dall'ossigeno quali gli acciai ad alto tenore di Cromo, che hanno azione catalitica nell'ossidazione della formaldeide ad acido formico.

105

110

3. - Procedimento secondo le rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che il metanolo viene evaporato a spese del calore sensibile della miscela azoto-ossigeno e che la miscela azoto-ossigeno-metanolo viene ulteriormente preriscaldata utilizzando il calore sensibile dei prodotti gassosi di reazione.

115

4. - Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 3, caratteriz-

120

- zato dal fatto che per la termostatzazione del reattore, alimentato con gas preriscaldati, si ha, pur operando con tenori di metanolo inferiori al 6,5% in vol., un ricupero di calore di eccesso al fabbisogno dell'impianto (compresa l'evaporazione del metanolo) di almeno 0,3 kg di vapore per kg di formaldeide al 37% in peso prodotta.
5. - Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che si elevano le rese dell'impianto facendo ricircolare i gas di coda e che, pur operando con rapporto volumetrico ossigeno/metanolo superiore a 1,3 per avere una lunga vita del catalizzatore e una completa ossidazione del metanolo a formaldeide, e quindi con basso tenore di metanolo per non superare le concentrazioni di O_2 di sicurezza, si fa funzionare l'impianto in regime autotermico con produzione di vapore in eccesso al suo fabbisogno producendo direttamente formaldeide praticamente esente da metanolo.
6. - Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto che per favorire l'ottenimento di elevate rese e la produzione di soluzioni di formaldeide praticamente esenti da metanolo, si mantiene il fluido raffreddante a temperature superiori a $290^\circ C$ e si effettua la reazione in un reattore per il quale il rapporto (superficie disperdente)/(volume catalitico) risulta superiore a $200 m^2/m^3$.
7. - Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto che il fluido raffreddante viene fatto circolare in equicorrente con i gas reagenti, con un salto termico minimo fra la temperatura di uscita e quella di entrata di almeno $15-20^\circ C$ ottenendo formaldeide esente da metanolo con rese superiori al 93% del teorico.
8. - Procedimento sostanzialmente come descritto e per gli scopi specificati
9. - Apparecchiatura per effettuare il procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 8, sostanzialmente come descritto.

Prezzo L. 200