

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 formi-

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.

40 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.

45 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.

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.

70 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.

80 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.

85 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.

90 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.

100 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.

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

110 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.

120

