

74

~~56~~

G. NATTA

Sulla fabbricazione della formaldeide per ossidazione o per deidrogenazione catalitica dell'alcool metilico

Nota I

■■■■■

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata",
Anno XIV - NOVEMBRE 1932-XI - pag. 545

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA

Sulla fabbricazione della formaldeide per ossidazione o per deidrogenazione catalitica dell'alcool metilico

Nota I

■■■■■■

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata",
Anno XIV - NOVEMBRE 1932-XI - pag. 545

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

Sulla fabbricazione della formaldeide per ossidazione o per deidrogenazione catalitica dell'alcool metilico

Nota I.

Lo sviluppo assunto negli ultimi anni dalla fabbricazione della formaldeide, le cui applicazioni industriali sono andate continuamente crescendo di numero e di importanza, la notevole potenzialità dei nuovi impianti, tra cui ve ne è in Italia che superano i 5000 Kg. di produzione/giorno, la necessità di ridurre i costi di produzione per fronteggiare la diminuzione notevole del prezzo di vendita, giustificano ogni tentativo che venga fatto per migliorare le rese di fabbricazione, per renderne più facile e rapido il controllo.

La ossidazione catalitica dell'alcool metilico a formaldeide è un processo molto delicato che risente di molti fattori che possono facilmente deprimere i rendimenti.

Sino a pochi anni fa, infatti, gli impianti industriali di formaldeide producevano in media non più di 150-175 Kg. di formaldeide (soluzione al 40% in volume = 36% in peso), per quintale di alcool metilico (1) con una resa di solo il 57-67% del teorico. Valutando l'alcool che si lascia nelle soluzioni (circa 8-10% in peso) per aumentarne la stabilità, il rendimento si eleva al 65-80%.

Attualmente in impianti ben condotti si riesce ad ottenere rese sui 180-200 Kg. La resa teorica, astraendo dall'alcool lasciato nelle soluzioni per aumentarne la conservabilità, è di 260 Kg. di soluzione al 40% per quintale di metanolo anidro. Supponendo di la-

(1) ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie. - Vol. 5°, p. 580. (Urban & Schwarzenberg, Berlin, 1917).

sciare nelle soluzioni di formaldeide l'8% in peso di alcool metilico la resa teorica si riduce a circa 215 Kg.

Raramente però si riesce a mantenere in impianti industriali alte rese, senza un controllo continuo della lavorazione. Spesso si osservano delle notevoli ed impreviste diminuzioni dei rendimenti che possono essere dovute ad inattivazione del catalizzatore, oppure soltanto a lievi spostamenti della temperatura del catalizzatore o della composizione della miscela gassosa o della velocità con cui questa attraversa lo spazio catalitico.

Mentre nella letteratura dei brevetti si parla di rendimenti dell'80-90% ed anche del 95% (2), difficilmente si riesce ad ottenere in pratica per lunghi periodi di lavorazione delle rese medie superiori all'80%. Ne deriva che nei grossi impianti si impone un controllo continuo e spesso non facile dei rendimenti.

La letteratura sulla fabbricazione della formaldeide non contiene che dati relativi a vecchi impianti. Le reazioni che predominano nella catalisi non sono state per lo più studiate che empiricamente senza un indirizzo termodinamico moderno.

Il lavoro più razionale sui rendimenti di catalisi in relazione al tipo di catalizzatore, al suo stato fisico, alla velocità, alla temperatura e composizione della miscela alcool metilico aria è ancora quello di MAYER DEHOYN THOMAS (3).

La letteratura dei brevetti, non sempre attendibile, accenna a perfezionamenti che dovrebbero elevare i rendimenti, ma si limita per lo più alla rivendicazione di speciali catalizzatori, la cui preparazione non è nemmeno chiaramente descritta, senza stabilire le altre importanti condizioni, che influiscono sulla reazione, forse in grado maggiore della compo-

(2) HOLZVERKOHLUNG D. R. P. 402849, 2-11-1912 (19-9-1924).

(3) MAYER DEHOYN THOMAS, *Amer. Chem. Soc.*, 42, 867 (1920).

Citiamo come altri lavori sulla formaldeide :

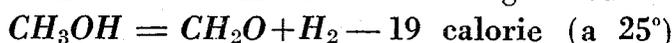
P. BOBROW, *Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 50, 130 (1918); JNANENDRA CHANDRA GHOSH e JAGAT BANDHU BAKSI, *Quarterly Journ. Ind. Ch. Soc.*, 3, 415 (1926).

sizione bruta del catalizzatore, quali il suo stato fisico, la temperatura di reazione, ecc. (4).

Prima di descrivere alcune nostre ricerche sperimentali sulla azione selettiva dei diversi catalizzatori nelle reazioni di ossidazione e deidrogenazione del metanolo e su alcuni metodi da noi proposti per la determinazione rapida dei rendimenti di reazione, vogliamo far precedere in questa nota alcune considerazioni termodinamiche sulle reazioni che prevalgono nella fabbricazione catalitica della formaldeide.

Considerazioni termodinamiche sulle reazioni di ossidazione e di deidrogenazione dell'alcool metilico e della formaldeide.

La reazione più semplice che può portare alla formazione della formaldeide è la seguente:



Malgrado la sua forte endotermicità questa reazione può aver luogo entro larghi intervalli di temperatura, come si può dimostrare applicando la formula di Nernst. Non conoscendo i calori specifici della formaldeide gassosa ci siamo limitati alla applicazione della formula approssimata:

$$\log K_p = \frac{19.000}{4,57 T} - 1,75 \log T - 1,5$$

$$\text{dove } K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_2\text{O}] [\text{H}_2]}$$

Nel calcolo della tonalità della reazione si è considerato il più recente valore, determinato da WAR-

(4) I. G. FARBENIND. AKT. GES., *D. R. P.* 441493, 27-9-1923, (7-3-1927). - FABRIQUE PRODUITS CHIM. « KALA » S. A., *Brev. Franc.* 620.754, 7-8-1926, (7-3-1927). - A. BOCKHAUS, *Amer. Pat.* 1375345, 15-6-1918 (19-4-1921); *Amer. Pat.* 137, 665, 15-6-1918 (3-5-1921).

Altri brevetti sulla fabbricazione della formaldeide riguardanti composizione e correzione delle miscele aria-alcool, preriscaldamento o raffreddamento delle stesse, sono:

BAKELITE CORP., *Brevetti francesi* 681698, 12-9-1929 (17-5-1930); 682086, 29-9-1929 (22-5-1930); *Brevetto U. S. A.* 1744295.

G. C. BALEY, *Engl. Pat.* 163890, 16-3-1921 (20-7-1921).

I. G. FARBENIND. AKT. GES., *Engl. Pat.* 293203, 13-7-1927 (26-7-1928); *Engl. Pat.* 260908, 26-6-1926 (6-12-1926); *Engl. Pat.* 267768, 18-6-1926 (4-4-1927).

BADISCHE AN. UND SODA FABR., *D. R. P.* 420442, 29-2-1924 (24-10-1925).

HOLZVERKOHLUNG, loc. cit.

ETABL. BARBET., *D. R. P.* 403429, 27-10-1923 (2-10-1924).

TENBERG e LERNER-STEINBERG (5), per il calore di combustione della formaldeide gassosa (134,1 cal. a p. c.), e si è tenuto 183,5 cal. il calore di combustione a p. c. del metanolo vapore.

Per la costante chimica del metanolo si è assunto 3,7, per quelle della formaldeide il valore 3 tenuto da MATIGNON (6). I valori di K_p calcolati con la formula di Nernst sono indicati nel diagramma della figura 1.

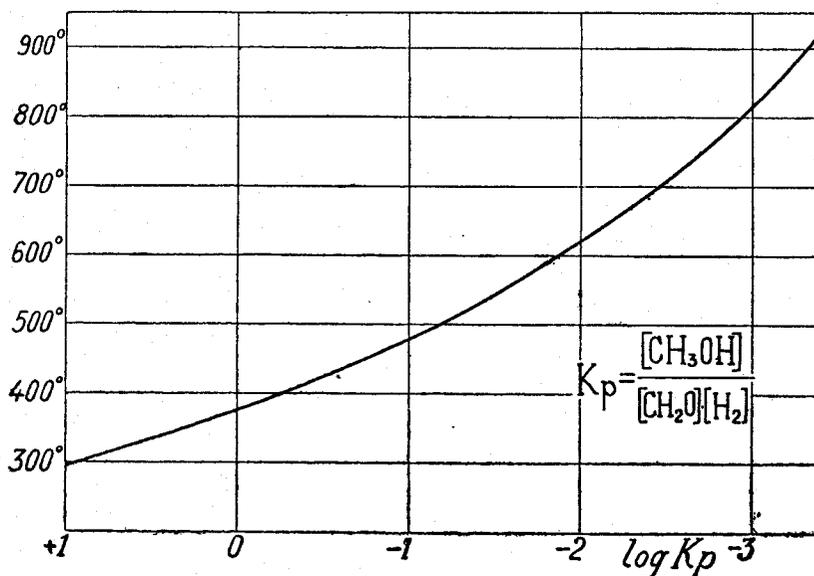


Fig. 1.

Si osserva come già a 400° la reazione di deidrogenazione possa aver luogo in grado sensibile e come a 500° si possano avere teoricamente elevatissimi rendimenti di deidrogenazione.

La verifica sperimentale di questi dati presenta alcune difficoltà, perchè non è possibile evitare, soprattutto operando con vapori di solo alcool metilico, in presenza quindi di alte concentrazioni di formaldeide, reazioni secondarie ed una ulteriore deidrogenazione della formaldeide formata ad ossido di carbonio ed idrogeno.

Si deve sempre limitare a brevissimo tempo il contatto tra catalizzatore e fase gassosa e quindi non

(5) H. VON WARTENBERG e LERNER-STEINBERG, *Z. angew. Chem.*, 38, 591 (1925).

(6) C. MATIGNON, *Bull. Soc. Chim. France*, 37, 825 (1925).

si può raggiungere la posizione di equilibrio. A temperatura di circa 430° si è sperimentalmente trovato, (vedi es. 13° della tabella 1^a della nota II (7), da cui si calcolano pressioni parziali di 0,198, 0,11 e 0,104 rispettivamente per la formaldeide, l'alcool metilico e l'idrogeno) operando con catalizzatore di argento platinato, dopo un tempo di contatto di circa 1,5", un valore di K_p di 5,3, parecchio superiore a quello teorico (0,6 a 400°).

Tenuto però conto del brevissimo tempo di contatto è logico un valore sperimentale di K_p maggiore del teorico ed appare quindi attendibile, come ordine di grandezza, quello calcolato con la formula approssimata di Nernst.

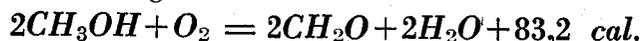
I nostri dati portano a conclusioni opposte a quelli di KSHITINDRA MOHAN CHAKROVARTY e JNANENDRA CHANDRA GHOSH (8), che affermano la irreversibilità della reazione di deidrogenazione dell'alcool metilico a formaldeide e la reversibilità di quella di sintesi della formaldeide da CO e H_2 . L'errore degli AA. indiani si deve dal lato teorico al valore inesatto assunto pel calore di formazione della formaldeide.

In pratica la deidrogenazione semplice dell'alcool metilico in assenza di aria non ha potuto avere applicazioni pratiche soprattutto per le seguenti ragioni:

1) Endotermicità della reazione che richiede un riscaldamento dall'esterno del catalizzatore.

2) Inattivamento rapido del catalizzatore, soprattutto se l'alcool metilico contiene tracce di altri composti organici, dovuto tra l'altro a deposizione di particelle carboniose sul catalizzatore stesso.

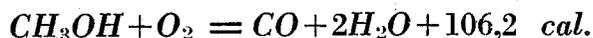
Questi inconvenienti sono evitati in pratica usando, come è noto, miscele di aria ed alcool metilico in presenza di un eccesso di quest'ultimo. La endotermicità della reazione di deidrogenazione viene compensata dalla esotermicità della formazione dell'acqua, cosicchè la reazione globale risulta fortemente esotermica:



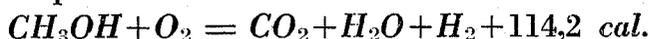
(7) Questo *Giornale*, 14, 551 (1932).

(8) KSHITINDRA MOHAN CHAKROVARTY e JNANENDRA CHANDRA GHOSH, *Quarterly Journ. Ind. Ch. Soc.*, 2, 150 (1925). - JNANENDRA CHANDRA GHOSH e JOGENDRA NATH CHAKRAVARTY, *Quarterly Journ. Ind. Chem. Soc.*, 2, 142 (1925).

Ove si consideri l'equilibrio omogeneo in assenza di catalizzatori, questa reazione trimolecolare appare poco probabile da un punto di vista cinetico, essendo maggiore la probabilità che si compia la reazione bimolecolare:

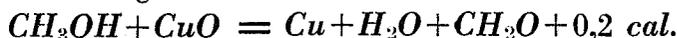


oppure, quando si operi a temperatura più bassa, la seguente pure bimolecolare:



Di qui la necessità di operare in presenza di catalizzatori, come il rame, i quali, per la formazione di composti intermedi, oppure per la formazione di veli superficiali di ossigeno monomolecolare, agiscono abbassando l'ordine della reazione.

Quando si operi in presenza di catalizzatori costituiti da rame metallico è stato ammesso che avvenga la reazione seguente:



Applicando la formula di Nernst all'equilibrio eterogeneo:

$$\log K_p = \frac{-200}{4,57 T} - 1,75 \log T - 3$$

$$\text{dove } K_p = \frac{[CH_2OH]}{[H_2O] [CH_2O]}$$

risulta che nell'intervallo di temperatura praticamente utilizzabile la reazione risulta quasi completamente spostata verso destra, avendosi valori di K_p eguali a circa 10^{-8} a 400° .

Essendo il calore di formazione del CuO quasi identico a quello del Cu_2O , le condizioni non si spostano sostituendo nella formula precedente l'ossidulo di rame all'ossido.

E' stato ammesso da precedenti autori che sia appunto la reazione precedente quella che prevale nella fabbricazione ordinaria della formaldeide. L'ossido di rame si rigenererebbe per opera dell'ossigeno dell'aria mescolata all'alcool metilico.

Esistono però numerosi catalizzatori, l'argento, il platino, ecc. i quali nelle condizioni impiegate nella reazione, non sono certo capaci di fornire ossidi. Si potrebbe cionondimeno attribuire ad essi una fun-

zione analoga a quella precedentemente indicata per il rame, supposto che alla loro superficie si formino, per assorbimento, veli monomolecolari di ossigeno.

L'esame però delle reazioni secondarie e soprattutto della composizione dei prodotti della reazione ci induce a supporre, come vedremo in seguito, che non sia questa la reazione primaria nella formazione della formaldeide, bensì quella di semplice deidrogenazione dell'alcool metilico. Esaminiamo dapprima le reazioni secondarie nocive che possono accompagnare quelle utili nella fabbricazione della formaldeide:

1) Se la formaldeide si forma per reazione del metallo con l'ossido od ossidulo di rame (nei catalizzatori a base di rame) si presenta subito il pericolo che la formaldeide formata reagisca a sua volta con altro ossido di rame secondo la reazione:



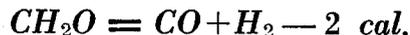
Chiamando con K_p il rapporto tra le concentrazioni:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

risultano dalla formula di Nernst valori di K_p estremamente piccoli. A 400° K_p è eguale a $5,6 \cdot 10^{-15}$.

Apparirebbe così termodinamicamente molto più facile la reazione di ossidazione della formaldeide che quella di ossidazione dell'alcool metilico. Questo viene a confermare la supposizione, fatta precedentemente, che la reazione primaria sia quella monomolecolare di deidrogenazione semplice dell'alcool metilico.

2) Anche la reazione di deidrogenazione spontanea della formaldeide ad ossido di carbonio ed idrogeno secondo la reazione:



può aver luogo spontaneamente nelle condizioni ordinarie usate nella fabbricazione della formaldeide.

L'equilibrio precedente era stato calcolato già da MATIGNON (loc. cit.). Avendo però questo Autore usato un valore per il calore di formazione della formaldeide gassosa, che non corrisponde a quello più recente di WARTENBENG e LERNER-STEINBERG, abbiamo

ora ricalcolato con la formula approssimativa di Nernst i valori della costante di equilibrio:

$$\log K_p = \frac{2000}{4,57 T} - 1,75 \log T - 2,8$$

dove K_p in questo caso è dato dal rapporto:

$$K_p = \frac{[CH_2O]}{[H_2] \cdot [CO]}$$

Nel diagramma della fig. 2 sono rappresentati in funzione della temperatura i valori di K_p .

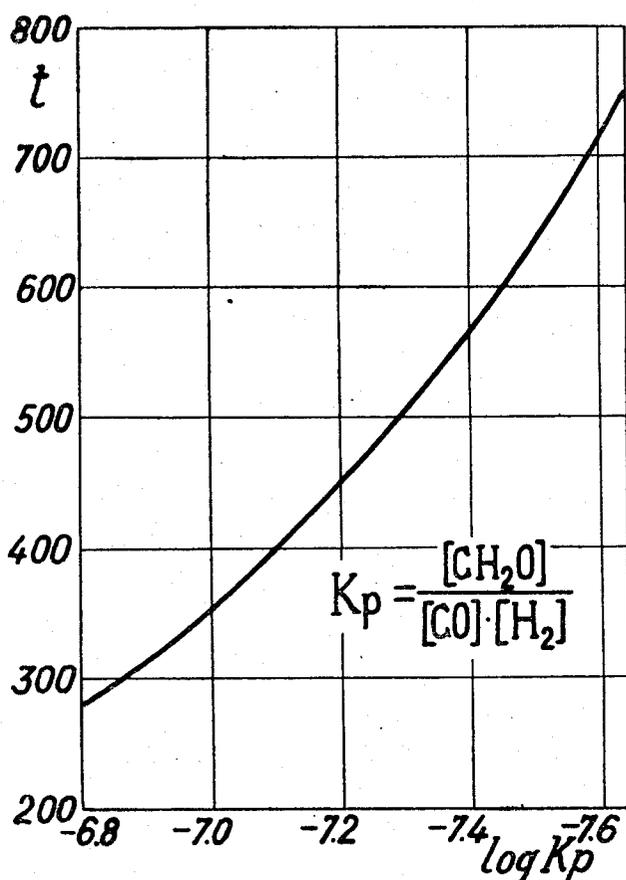


Fig. 2.

Appare da questi dati completamente assurdo, come aveva già previsto MATIGNON, ogni tentativo di produrre praticamente formaldeide per reazione diretta tra ossido di carbonio ed idrogeno, anche a pressione elevata. Risultano perciò inutili i tentativi e poco verosimili i numerosi brevetti in questo campo, dovuti probabilmente alla grande sensibilità delle rea-

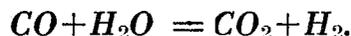
zioni analitiche della formaldeide, che ne permettono il riconoscimento anche se essa è presente nelle quantità piccolissime concesse dalle costanti di equilibrio ora calcolate.

A 400° infatti K_p risulta $8,3 \cdot 10^{-8}$ ed a 500° risulta $5,2 \cdot 10^{-8}$.

Molto facile è invece la reazione di decomposizione e questo spiega la grande delicatezza della fabbricazione catalitica della formaldeide.

Bastano tracce di metalli che catalizzino la reazione precedente (metalli del gruppo del ferro, ossido di zinco, ecc.) perchè la formaldeide formata venga subito in gran parte decomposta, anche se è breve il tempo di contatto con il catalizzatore, in ossido di carbonio, anidride carbonica ed idrogeno.

3) La notevole percentuale di CO_2 nei gas di scarico degli ordinari impianti di formaldeide, rispetto a quella del CO , può attribuirsi alla nota reazione del gas d'acqua:



alla quale parteciperebbe l'ossido di carbonio formantesi nella dissociazione primaria della formaldeide.

Questa reazione a temperature di 400-600° risulta appunto fortemente spostata verso destra.

La presenza di CO_2 nel gas di scarico si potrebbe anche attribuire alla reazione:



la cui costante di equilibrio può anche calcolarsi conoscendo le costanti K_1 e K_2 delle precedenti reazioni:

$$K_2 = \frac{[CH_2O]}{[CO] \cdot [H_2]} \quad K_1 = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$$

$$K_3 = \frac{[CH_2O] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = K_1 K_2 \cdot [H_2]$$

da cui risulta:

$$[CH_2O] = K_1 K_2 \frac{[CO_2] \cdot [H_2]^2}{[H_2O]}$$

Dal calcolo della costante K_3 con la formula di Nernst si deduce che la formaldeide nelle condizioni di equilibrio deve essere in pratica completamente decomposta, risultando ad esempio a 400°: $K_p = 1 \cdot 10^{-7}$.

4) Un altro composto che talvolta si ritrova nei gas di scarico delle fabbriche di formaldeide è il metano.

La formazione di metano nella fabbricazione della formaldeide non si verifica nelle condizioni ordinarie, ma soltanto quando la temperatura del catalizzatore è troppo alta o quando il catalizzatore è avvelenato da tracce di metalli del gruppo del ferro. Questo si verifica talvolta quando si usi alcool metilico sintetico non purificato, contenente ferrocarbonili volatili, che si decompongono alla temperatura di reazione depositando sul catalizzatore ferro suddiviso. Comunque si può ritenere che il metano si formi per reazione secondaria tra ossido di carbonio ed idrogeno, formati dalla dissociazione della formaldeide. La sintesi del metano, come ha dimostrato SABATIER (9), è appunto catalizzata dai metalli del gruppo del ferro.

Ben diversa è la decomposizione catalitica dell'alcool metilico in presenza di ossidi metallici. Essa è stata studiata da numerosi sperimentatori e può fornire con ossidi non riducibili etere metilico, formiato di metile e, particolarmente in presenza di ossido di zinco, ossido di carbonio ed idrogeno. Anche la formaldeide può decomporsi con facilità, anche a temperature relativamente basse, operando con metalli molto suddivisi (10), ed in modo diverso a seconda del tipo di catalizzatore (11).

Interessanti fenomeni di avvelenamento del catalizzatore sono stati osservati da noi in fabbrica per deposizione sul catalizzatore di ferro o di ossido di zinco. Nel primo caso si trattava di metanolo sintetico contenente 0,1 milligrammi per litro di ferrocarbonili. Si avevano i primi netti sintomi di avvelenamento dopo 2 giorni di funzionamento del catalizzatore. Nel secondo caso si trattava di alcool metilico che era stato conservato in recipienti di ferro zincato e conteneva circa 0,5 mmg. per litro di zinco, verosimilmente sotto forma di formiato.

(9) P. SABATIER, *La Catalyse*, Paris, 1920.

(10) E. MÜLLER e F. MÜLDER, *Z. Elektroch.*, 31, 41 (1925).

(11) H. TROPSCH e O. SCHELLENBERG, *Abh. z. Kenntnis der Kohle*, 7, 13 (1925).

H. TROPSCH e O. ROEHLER, *Abh. z. Kenntnis der Kohle*, 7, 15 (1925).

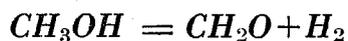
Influenza della concentrazione dell'ossido di carbonio, dell'anidride carbonica sulle reazioni di dreidrogenazione.

Sugli equilibri delle reazioni:

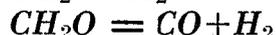
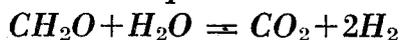


le cui costanti sono state calcolate nel capitolo precedente per catalizzatori di rame, una variazione delle concentrazioni di idrogeno, anidride carbonica ed ossido di carbonio non può portare alcuna influenza pratica, dati gli alti valori assoluti dei logaritmi delle costanti di equilibrio.

Sulle reazioni invece di deidrogenazione, soprattutto su quella dell'alcool metilico secondo la reazione:



ed in grado minore su quelle:



per le quali i valori assoluti dei logaritmi delle costanti di equilibrio sono più vicini all'unità, una variazione delle concentrazioni del CO , CO_2 , H_2 deve avere una influenza sensibile.

Abbiamo voluto perciò esaminare la decomposizione catalitica dell'alcool metilico in presenza di gas contenenti elevate percentuali di ossido di carbonio ed anidride carbonica, per vedere se era possibile in questo modo migliorare i rendimenti in formaldeide, e per stabilire se le reazioni di deidrogenazione realmente precedono quelle di combustione.

Operando in presenza di un eccesso di ossido di carbonio si erano avuti rendimenti elevatissimi quasi teorici. Poteva venire il dubbio che gli elevati rendimenti fossero in parte dovuti alla seguente reazione:



In questa reazione, che avviene senza variazione di volume, la formula approssimativa di Nernst può essere applicata con esattezza:

$$\log Kp = \frac{16,900}{4,57 T} + 1,3$$

A 500° si ha un valore di $\log K_p$ di 6,12 ed a 700° di 5,13. Risulta da questi dati che la considerata reazione non può aver praticamente luogo nelle condizioni ordinarie. Solo a temperature alquanto superiori ai 700° si potrebbe calcolare nelle condizioni di equilibrio alla pressione ordinaria una concentrazione di poco minore di una unità per cento in formaldeide.

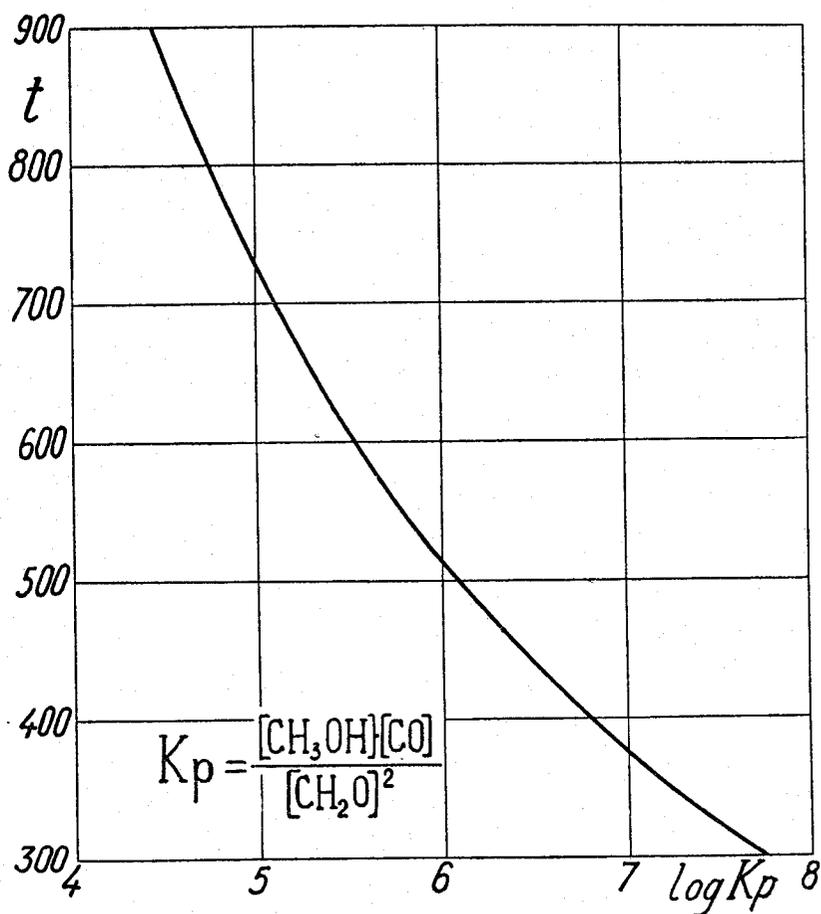
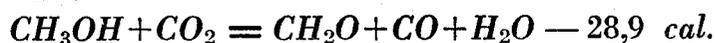


Fig. 3.

Appare invece termodinamicamente possibile la reazione:



Risulta in base alla formula di Nernst:

$$\log K_p = \frac{28,900}{4,57 T} - 1,75 \log T - 3,4$$

dove:

$$K_p = \frac{[CH_3OH] \cdot [CO_2]}{[CH_2O] \cdot [CO] \cdot [H_2O]}$$

La curva del diagramma della fig. 4 rappresenta la variazione di $\log K_p$ con la temperatura. Si avrebbe teoricamente, supponendo di partire da eguali concentrazioni iniziali di CO_2 e CH_3OH , il seguente rapporto tra le concentrazioni di CH_2O e CH_3OH nelle condizioni di equilibrio:

Temperatura	$\log K_p$	$[CH_2O] : [CH_3OH]$
350°	+ 1,85	0.35
400°	+ 1,00	0.75
500°	— 0,36	2.9
600°	— 1,33	8.6

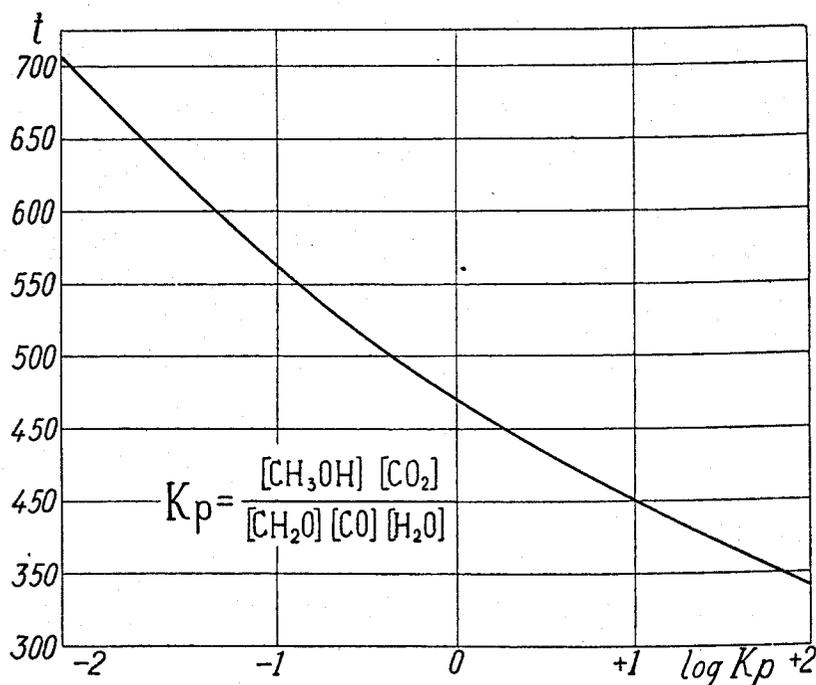


Fig. 4.

Sperimentalmente non è possibile ottenere la precedente reazione indipendentemente da quella di semplice deidrogenazione e può quindi restare il dubbio che la riduzione del CO_2 a CO avvenga successivamente per opera dell'idrogeno liberantesi nella reazione monomolecolare di deidrogenazione pura.

Come verrà esposto in una seconda nota, sperimentalmente si sono ottenuti interessanti risultati nella idrogenazione dell'alcool metilico in presenza di CO_2 . Le esperienze sono state condotte saturando con alcool metilico a 45-50° dell'anidride carbonica che si

è fatta passare su rame a temperatura di circa 700°. Mentre nella deidrogenazione semplice dell'alcool metilico in assenza di CO_2 , si ha a questa temperatura una decomposizione molto forte della formaldeide in CO e H_2 , in presenza invece di CO_2 non viene decomposta che il 20% circa della formaldeide presente.

Dal punto di vista pratico la decomposizione in presenza di CO_2 , pur portando a rese abbastanza elevate ed alla possibilità di recuperare una gran parte dell'idrogeno, proveniente dalla deidrogenazione semplice, e dell'ossido di carbonio, proveniente dalla riduzione del CO_2 , urta contro difficoltà notevoli dal punto di vista pratico, tra cui la principale è dovuta alla endotermicità della reazione.

Più interessanti sono risultate le esperienze eseguite con miscele di CO_2 ed ossigeno in modo da compensare con la esotermicità della reazione di ossidazione la endotermicità di quelle di deidrogenazione.

In numerose prove eseguite appunto carburando con alcool metilico delle miscele di CO_2 ed ossigeno si sono avute delle rese elevatissime nella produzione di formaldeide superanti il 94-95%, come verrà esposto più dettagliatamente in seguito.

Si può attribuire l'azione favorevole dell'anidride carbonica nella fabbricazione della formaldeide al fatto che essa non ostacola per la legge dell'azione di massa la reazione di deidrogenazione primaria dell'alcool metilico con formazione di idrogeno, anzi la favorisce in quanto ne assorbe una piccola parte riducendosi ad ossido di carbonio. Ostacola invece quelle reazioni nelle quali si forma ossido di carbonio od anidride carbonica (le cui percentuali relative sono legate solo alla costante di equilibrio della reazione del gas d'acqua) e quindi le reazioni di ossidazione o di deidrogenazione della formaldeide formata.

Metodo rapido di determinazione dei rendimenti nella reazione catalitica nella fabbricazione della formaldeide.

Per ottenere e mantenere una elevata resa in un impianto di formaldeide occorre un continuo controllo del rendimento della catalisi.

Il controllo della temperatura del catalizzatore, della temperatura del saturatore dell'aria con metanolo, quello della densità del prodotto ottenuto

per condensazione e la determinazione della formaldeide contenutavi possono già fornire elementi importanti di giudizio, ma non permettono di stabilire il rendimento globale dell'impianto. Un'analisi completa della formaldeide prodotta in un determinato tempo e della composizione delle soluzioni metiliche di ricupero, noto che sia il consumo di metanolo nello stesso periodo di tempo, possono fornire un migliore giudizio, ma richiedono per la esecuzione notevole tempo. Inoltre la determinazione del metanolo nelle soluzioni di formaldeide, che è piuttosto lunga, non fornisce con i metodi ordinari risultati molto esatti.

Ho adottato perciò un metodo molto rapido basato sull'analisi dei gas residui dopo la completa separazione della formaldeide e dell'alcool metilico ancora presente. Questo metodo permette di stabilire il rendimento della catalisi in un determinato istante e, data la facilità con cui si eseguono le analisi gasvolumetriche, è da ritenersi sia preferibile ad ogni altro.

Intendiamo qui con rendimento nella reazione di catalisi il rapporto tra le grammimolecole di formaldeide prodotta a quelle dell'alcool metilico decomposto.

Chiamando con x le molecole di alcool che ha reagito e con y quelle di formaldeide formata si ha come rendimento nella reazione $\mu = \frac{y}{x}$.

L'alcool decomposto in reazioni secondarie è dato quindi da $x-y$.

Riferendoci ora all'unità di volume del gas di scarico, ed indicando coi loro simboli, chiusi tra parentesi quadre, le percentuali volumetriche dei singoli gas componenti il gas di scarico si ha:

$$x-y = [CO] + [CO_2] + [CH_4]$$

Si hanno inoltre i seguenti bilanci volumetrici dell'idrogeno e dell'ossigeno:

$$2[x-y] + y = [H_2O] + [H_2] + 2[CH_4]$$

$$\frac{1}{4}[N_2] + \frac{x-y}{2} = [O_2] + [CO_2] + \frac{1}{2}[CO] + \frac{1}{2}[H_2O]$$

Eliminando l'incognita $[H_2O]$ dalle due ultime equazioni e combinando con la prima si ha:

$$\mu = \frac{y}{x} = \frac{[CH_4] + \frac{1}{2}[N_2] + [H_2] - 2[CO] - 3[CO_2] - 2[O_2]}{2[CH_4] + \frac{1}{2}[N_2] + [H_2] - [CO] - 2[CO_2] - 2[O_2]}$$

che si può scrivere:

$$\mu = 1 - \frac{[CO] + [CO_2] + [CH_4]}{2[CH_4] + \frac{1}{2}[N_2] + [H_2] - [CO] - 2[CO_2] - 2[O_2]}$$

Trascurando il metano, che è per lo più assente negli impianti ben funzionanti, la precedente relazione si semplifica nella presente:

$$\mu = 1 - \frac{[CO] + [CO_2]}{\frac{1}{2}[N_2] + [H_2] - [CO] - 2[CO_2] - 2[O_2]}$$

Quest'ultima formula è stata verificata sperimentalmente dando risultati concordanti ed è stata usata utilmente da noi per determinare il rendimento istantaneo in impianti industriali di formaldeide. Non si è tenuto conto in questa formula della perdita di alcool metilico per la formazione di acido formico e di formiato di metile. Essendo per lo più questi composti presenti in quantità molto piccola, si può praticamente trascurarne l'influenza. Valutandola si otterrebbe un abbassamento del rendimento inferiore in genere all'unità per cento. Risulta così sufficiente una analisi completa dei gas di scarico, che dopo le torri di lavaggio e di assorbimento sono esenti di formaldeide e di alcool metilico, per calcolare rapidamente la resa nella catalisi. Nel caso che risultino dei bassi rendimenti, la stessa analisi del gas, in base alle percentuali dei diversi componenti, può subito dare un indizio delle cause dell'abbassamento delle rese.

Una elevata percentuale di ossido di carbonio denota subito una troppo elevata temperatura del catalizzatore. La presenza di metano indica un avvelenamento per opera di metalli del gruppo del ferro. Una anormalmente bassa percentuale di idrogeno, accompagnata per lo più da alti valori di ossido di carbonio, è sicuro indizio di un avvelenamento del catalizzatore, la cui stanchezza è denotata subito dall'abbassamento graduale del rapporto $\frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]}$ al di sotto dell'unità.

Riassunto.

Sono state calcolate, applicando la formula approssimata di Nernst, le costanti di equilibrio delle principali reazioni che possono aver luogo nella fabbricazione della formaldeide da alcool metilico e ne vien discussa, anche dal punto di vista cinetico, la possibilità pratica, allo scopo di prevedere quali fattori possono portare ad un miglioramento delle rese di fabbricazione.

Viene confermata l'impossibilità di ottenere praticamente formaldeide con rese economiche per sintesi diretta da ossido di carbonio ed idrogeno, anche operando sotto alte pressioni.

La deidrogenazione semplice dell'alcool metilico in assenza di aria, che permetterebbe un ricupero dell'idrogeno prodotto, è teoricamente possibile con rese elevate a temperature maggiori di 400° , ma urta contro difficoltà pratiche, che solo in parte possono venir eliminate operando in presenza di forti concentrazioni di CO e di CO_2 , che esercitano una azione favorevole sulla deidrogenazione impedendo le reazioni secondarie nocive.

Viene inoltre proposto un metodo semplice per la determinazione della resa nella reazione (rapporto tra formaldeide formata ed alcool metilico decomposto) in base alla semplice analisi dei gas residui.

*Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico di
Milano - Luglio 1932 - X.*

G. NATTA