

75

67

G. NATTA e M. STRADA

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

Nota II

■■■■■■

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata",
Anno XIV - NOVEMBRE 1932-XI - pag. 551.

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA e M. STRADA

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

Nota II

■■■■■■

Estratto dal "Giornale di Chimica Industriale ed Applicata",
Anno XIV - NOVEMBRE 1932-XI - pag. 551

MILANO
VIA S. PAOLO, 10

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

Nota II.

Azione selettiva di alcuni catalizzatori metallici sulle diverse reazioni chimiche che si compiono nella produzione della formaldeide per ossidazione con aria.

Dalle considerazioni termodinamiche esposte nella I^a nota (1) risulta che nella fabbricazione della aldeide formica si deve evitare di raggiungere le condizioni di equilibrio chimico, che corrisponderebbero alla quasi totale decomposizione della formaldeide, sia che si operi in presenza od in assenza di gas ossidanti. La reazione deve necessariamente fermarsi ad un primo stadio dell'ossidazione o della deidrogenazione. Si spiega così la necessità di usare catalizzatori non troppo attivi, costituiti da reti o da fili e non da polveri o spugne che porterebbero a forte decomposizione della formaldeide formata, di impiegare forti velocità di gas sul catalizzatore e piccoli spessori di questo. Sotto certi punti di vista la reazione di ossidazione dell'alcool metilico a formaldeide si può paragonare quindi a quella di ossidazione dell'ammoniaca ad ossidi di azoto.

Per stabilire quali reazioni prevalgano nella catalisi, abbiamo sperimentalmente esaminato i rendimenti in formaldeide e le percentuali dei diversi prodotti di decomposizione che si ottengono alle varie temperature ed usando catalizzatori diversi. Si è potuto così dimostrare, come ora vedremo, che alcuni

(1) *Giorn. chim. ind. applicata*, 14, 545 (1932).

tra gli elementi comunemente usati come catalizzatori possono esplicitare a seconda del loro stato fisico un'azione selettiva sulle diverse reazioni, promuovendo l'una piuttosto che l'altra reazione di combustione o di deidrogenazione.

Nella seguente tabella sono raccolti i risultati di alcune prove scelte tra le più interessanti tra le numerosissime da noi eseguite, di ossidazione di alcool metilico con aria saturata con alcool metilico alla temperatura indicata nella colonna 3^a della tabella stessa. Le colonne 4^a e 5^a rappresentano rispettivamente i rendimenti rispetto all'alcool metilico vaporizzato ed a quello decomposto passando una parte di esso inalterata. Dal punto di vista pratico è soprattutto importante la resa rispetto al decomposto.

Tutte le prove, escluse la II e III, sono state fatte in laboratorio in tubi di quarzo trasparente di 2-3 cm. di diametro con velocità di gas (aria + alcool metilico vapore) corrispondenti a litri 2.5-7,0 per minuto primo per cmq. di catalizzatore e ad una lunghezza del catalizzatore di cm. 3. La temperatura del catalizzatore era difficilmente determinabile, data la differenza tra punto e punto del catalizzatore, per la esotermicità della reazione stessa, la notevole velocità dei gas ed il raffreddamento esterno occorrente per evitare i surriscaldamenti. Si può valutare sui 450-500° per tutte le prove di laboratorio esclusa la V nella quale era di circa 550-600°.

La prova II, fatta con lo stesso catalizzatore della prova precedente in un impianto industriale, sebbene eseguita con maggior velocità di gas e con uno spessore quadruplo del catalizzatore, ma con tempi di contatto dello stesso ordine di grandezza, dimostra, con l'eguaglianza dei risultati, che le prove di laboratorio sono paragonabili con quelle di impianti industriali.

La prova III si riferisce ad un catalizzatore avvelenato che richiedeva per mantenersi in reazione una più alta temperatura.

Analogamente si comportano come catalizzatori avvelenati quelli, ottenuti argentando il rame con bagno di cianuri, che richiedono elevate temperature e forniscono basse rese.

TABELLA I.

Catalizzatore	Tempera- tura satura- zione	Velocità del gas cc./cmq./l'	Resa rispetto all'alcool totale impiegato	Resa rispetto all'alcool decomposto	Analisi dei gas di scarico				$H_2 - CO_2$	
					CO_2	O_2	CO	H_2	N_2	$CO + CO_2$
I. Rete di rame	45-37	6850	52,4	79,4	7,0	0,1	0,9	14,4	77,6	0,94
II. Rete di rame	—	17000	—	79,1	7,2	0,7	0,6	15,8	75,7	1,22
III. Rete di rame avvelenata	—	17000	—	66,5	8,0	0,2	3,3	18,3	70,2	0,91
IV. Rete di rame argentata con bagno di cianuri	44-46	2700	19,2	68,8	5,0	9,2	—	4,6	81,2	-0,08
V. Rete di rame argentata con bagno di cianuri	38-41	2770	42,0	72,3	5,0	4,0	2,8	9,6	78,6	0,59
VI. Lana d'argento	43-47	4230	46,5	87,7	4,8	—	0,4	9,8	85,0	0,96
VII. Lana d'argento	41-43	4060	53,2	86,9	5,4	0,2	—	10,4	84,0	0,93
VIII. Rame argentato in bagno di nitrato	42-46	5650	47,5	84,8	5,0	0,4	1,2	12,4	81,0	1,19
IX. Rame argentato + 1/1000 Pt.	45-50	3560	44,5	81,6	4,0	1,6	3,0	12,4	80,0	1,20
X. Rame argentato + 1/1000 Pt.	44-45	4900	40,0	85,6	4,0	3,4	1,0	9,5	82,1	1,10
XI. Rame argentato (3,65 % Ag)	44-48	6400	37,0	85,1	5,2	1,4	0,6	12,6	80,2	1,28
XII. Rame argentato (3,65 % Ag)	47-48	5920	40,0	88,4	5,0	—	—	11,4	83,6	1,28
XIII. Argento + 1/10.000 Pt.	44-45	6500	57,6	85,0	6,0	—	0,6	19,6	73,8	2,06
XIV. Argento + 1/10.000 Pt.	46-47	5900	53,5	85,9	6,0	—	—	15,1	78,9	1,52

Invece l'argentatura in bagno di nitrato fornisce buoni risultati paragonabili a quelli con argento puro.

Un ulteriore deposito di platino su rame argentato non porta a miglioramenti, mentre ottimi risultano i catalizzatori ottenuti depositando piccole quantità di platino sull'argento (lana o rete).

Depositi di platino su argento sono già stati proposti in un brevetto della HOLZVERKOHLUNG (2).

Si nota dall'analisi del gas che ad elevate temperature del catalizzatore corrispondono alte percentuali in CO , mentre a basse temperature si ha soltanto CO_2 , analogamente a quanto lascia prevedere la variazione della costante di equilibrio del gas d'acqua con la temperatura.

Si nota pure che le maggiori rese si hanno con gas di scarico, poveri di ossido di carbonio ed anidride carbonica e ricchi di idrogeno, ossia quando la reazione di semplice deidrogenazione prevale su quelle di ossidazione.

E' interessante osservare i valori del rapporto:

$$J = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$$

col variare del catalizzatore. Esso ci da un ottimo indizio dell'andamento della catalisi.

Infatti tale rapporto è uguale ad 1 quando tutto l'idrogeno presente equivale a quello che può provenire dalla dissociazione spontanea della formaldeide decomposta. Per tener conto dell'idrogeno proveniente dalla riduzione del vapor acqueo per opera dell'ossido di carbonio, ossidantesi a CO_2 , si è tolto nel numeratore alla percentuale dell'idrogeno una parte corrispondente alla percentuale di anidride carbonica presente.

Un valore di J minore di 1 significa che la formaldeide formata viene in parte bruciata a spese dell'ossigeno dell'aria carburata.

Un valore di J eguale a zero indica che non hanno luogo reazioni di deidrogenazione catalitica, ma soltanto di combustione per opera dell'ossigeno dell'aria. Tale caso è dato, ad esempio, dal rame argentato in bagno di cianuro (vedi tabella 1^a prova IV) quando si operi a bassa temperatura (450°). Si notino i bassi rendi-

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

menti e le piccole percentuali di H_2 nel gas di scarico.

Con lo stesso catalizzatore operando a temperatura più alta può aver luogo, sia pure in piccolo grado, una deidrogenazione parziale, ma le reazioni di combustione prevalgono.

Valori di J maggiori di uno indicano non solo che non ha luogo una combustione della formaldeide e solo una parziale deidrogenazione, ma anche una parte della formaldeide proviene da deidrogenazione catalitica e non da combustione dell'alcool metilico.

Ciò si verifica solo in piccolo grado con rame argentato, ma in grado notevole con argento platinato.

Infatti con rame solo o con argento solo si hanno valori di J di circa 1, con rame argentato in bagno di nitrato si ottengono valori di J di poco superiori ad uno (1,10-1,30), con argento platinato si hanno valori di J compresi tra 1,5 ed oltre 2,0.

In genere, a parità di temperatura del catalizzatore e del saturatore, ad elevati valori di J corrispondono elevati rendimenti sia di reazione che di trasformazione. Ciò non si verifica però sempre in modo evidente perchè i catalizzatori molto attivi nella deidrogenazione dell'alcool metilico lo sono pure nella successiva ulteriore deidrogenazione della formaldeide.

Appare da ciò molto chiara la azione selettiva dei diversi catalizzatori nelle reazioni che avvengono durante la catalisi. Con i catalizzatori di rame argentato in bagno di nitrato e soprattutto con quelli di argento platinato le reazioni di deidrogenazione catalitica hanno una parte notevole sul bilancio, tanto che si è indotti a pensare che le reazioni di deidrogenazione siano quelle primarie e che l'ossigeno dell'aria, ossidando l'idrogeno così formato, abbia solo la funzione di compensare l'endotermicità della reazione di deidrogenazione e di riattivare la superficie del catalizzatore liberandola dall'idrogeno e dall'ossido di carbonio assorbiti.

Applicando questi concetti ed un controllo molto accurato della temperatura, che si deve mantenere al disotto dei 450-500°, si è potuto recentemente, anche in impianti industriali, ottenere delle rese di reazione aggirantisi sul 90%.

Esperienze di deidrogenazione catalitica dell'alcool metilico in assenza di aria ed in presenza di ossido di carbonio od anidride carbonica.

Nella fabbricazione della formaldeide per ossidazione dell'alcool metilico sintetico si osserva che la metà dell'idrogeno che si è impiegato per la fabbricazione dell'alcool da miscele di ossido di carbonio ed idrogeno viene poi bruciato e perciò perduto nella successiva fase di ossidazione dell'alcool metilico a formaldeide.

Essendo dimostrata, sia in base alle considerazioni termodinamiche esposte nella prima nota, sia in base all'esperienza, l'impossibilità di ottenere con rese economiche la formaldeide per sintesi diretta da $CO + H_2$, può sembrare giustificato ogni tentativo che tenda a recuperare l'idrogeno risultante dalla deidrogenazione catalitica dell'alcool metilico.

Nella ordinaria fabbricazione dell'aldeide per ossidazione dell'alcool metilico con aria si possono ottenere, usando catalizzatori deidrogenanti quali le coppie rame-argento o meglio argento-platino, dei gas di scarico contenenti anche il 20-25 % di idrogeno. Il suo ricupero non risulta però economicamente realizzabile perchè tali gas di scarico contengono oltre il 70 % di azoto. Potrebbero soltanto venire utilizzati, cosa economicamente molto discutibile, qualora venissero purificati dal CO_2 e dal CO che contengono, nella fabbricazione dell'ammoniaca sintetica qualora le fabbriche di formaldeide e di alcool metilico fossero vicine, cosa che per quest'ultimo spesso si verifica, ad impianti di sintesi di ammoniaca.

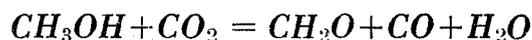
Un ricupero totale dell'idrogeno per la fabbricazione dell'alcool metilico può solo aversi nel caso che la formaldeide fosse prodotta, come teoricamente appare possibile, per deidrogenazione dell'alcool metilico in assenza di aria. Sebbene in prove di laboratorio di breve durata si possano ottenere dei rendimenti discreti, si presentano in pratica difficoltà, difficilmente sormontabili, per una attuazione industriale della reazione di sola deidrogenazione. Le principali sono le seguenti:

1° Elevata temperatura del catalizzatore ed esotermicità della reazione, che deve venire compensata da un riscaldamento dall'esterno dei tubi di catalisi;

2° Durata limitata del catalizzatore;

3° Decomposizione notevole della formaldeide in ossido di carbonio ed idrogeno.

Abbiamo previsto la possibilità di superare quest'ultima difficoltà, eseguendo la deidrogenazione in presenza di alte concentrazioni di ossido di carbonio e di anidride carbonica. Questi gas, di cui si ha sempre disposizione nelle fabbriche di alcool metilico, che posseggono notevoli quantità di anidride carbonica come sottoprodotto inutilizzato, esplicano una azione contraria alla decomposizione della formaldeide. Infatti l'ossido di carbonio direttamente e l'anidride carbonica indirettamente (in quanto reagisce in parte con l'idrogeno dando ossido di carbonio) si oppongono per la legge dell'azione di massa alla decomposizione della formaldeide in ossido di carbonio ed idrogeno, mentre non hanno nessuna influenza nociva, anzi per quanto riguarda il CO_2 favorevole, sulla deidrogenazione dell'alcool metilico a formaldeide. Inoltre, come si è visto nella nota prima, apparirebbe termodinamicamente possibile anche la reazione:



Comunque, anche nella deidrogenazione pura, l'anidride carbonica agirebbe in modo favorevole, sottraendo dall'equilibrio l'idrogeno nel ridursi ad ossido di carbonio.

Queste previsioni appaiono confermate da prove sperimentali (vedi tabella 2) che dimostrano la possibilità di ottenere buoni rendimenti in formaldeide usando alte velocità dei gas e catalizzatori non troppo suddivisi.

Con quest'ultimi infatti si nota la formazione di notevoli quantità di metano. Naturalmente nelle prove di pura deidrogenazione bisogna operare a temperature più alte e con maggiori volumi di catalizzatori, che in presenza di aria.

I gas di scarico per il loro tenore di ossido di carbonio e di idrogeno potrebbero essere recuperati per la sintesi dell'alcool metilico venendosi così, sia pure indirettamente, a recuperare l'idrogeno liberatosi nella deidrogenazione dell'alcool metilico ed an-

TABELLA 2.

Catalizzatore	Temp. saturatore	Temp. catalisi	Resa sul CH_3OH introdotto	Resa sul CH_3OH decomposto	Velocità gas cc/cmq./l'	Gas uscente					
						CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
<i>Deidrogenazione del CH_3OH in presenza di CO_2</i>											
I. Pomice ramata 35 % in tubo Avesta.	52-54°	700-715°	12, — %	49,7 %	2170	71,0	0,6	5,6	18,5	1,9	2,4
II. Lana di rame in tubo Avesta.	48-50°	700-720°	22, — %	72, — %	900	62,5	0,2	6,6	29,8	—	0,8
III. Lana di rame in tubo quarzo.	46-48°	700-720°	41,8 %	80, — %	1080	67,7	0,5	5,7	24,0	—	2,0
<i>Deidrogenazione del CH_3OH in presenza di CO</i>											
I. Pomice ramata in tubo Avesta.	46-48°	720-750°	24,1	41, — %	445	6,4	—	67,6	22,0	4,0	—
II. Lana di rame in tubo quarzo.	55-59°	650-680°	33,2	88, — %	465	1,0	0,6	68,4	27,6	—	2,4

TABELLA 3.

Composizione gas entrata prima della saturazione con alcool		Temp. saturatore	Temp. catalisi approssimata	Resa sull'alcool totale evaporato	Resa sull'alcool consumato	Velocità gas cc/cmq./l'	Gas di scarico			
CO_2	O_2	H_2	CO				CO_2	O_2	CO	H_2
81	19,0	—	—	61,6	94,7	6140	82,4	0,4	1,0	11,5
80	19,8	—	—	40,7	94,6	6240	89,0	0,6	—	9,9
74	15,0	8,5	1,2	52,4	95,7	6000	80,0	—	1,6	15,4

che l'ossido di carbonio proveniente dalla parziale decomposizione della formaldeide.

L'inconveniente della scarsa durata del catalizzatore viene eliminato operando in presenza di anidride carbonica, non depositandosi più, per la minore concentrazione dell'alcool metilico e per l'azione ossidante del CO_2 stesso, particelle carboniose sul catalizzatore, a differenza di quanto avviene deidrogenando l'alcool metilico da solo.

Rimarrebbe come ultima difficoltà pratica da superare quella dovuta alla esotermicità della reazione.

Quest'ultimo inconveniente si potrebbe evitare aggiungendo all'anidride carbonica dell'ossigeno, in quantità tale da compensare per la esotermicità delle reazioni di ossidazione la endotermicità di quella di riduzione. Dal punto di vista pratico, a parte la complicazione dell'impianto, dovuta alla aggiunta di misuratori di gas e di gasometri per le miscele, il processo può essere facilmente attuabile presso gli impianti italiani dell'alcool metilico che dispongono ancora di ossigeno e di anidride carbonica inutilizzati.

Dal punto di vista pratico, come risulta dai dati della tabella 3, non soltanto le rese della reazione si elevano notevolmente raggiungendo e superando il 94-95%, ma è ancora possibile, dopo eliminazione dell'anidride carbonica, un eventuale ricupero dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio formati nella riduzione dell'anidride carbonica e nella deidrogenazione dell'alcool.

Nelle prove riportate nella tabella 3 si è usato lo stesso dispositivo sperimentale usato nelle prove di ossidazione con aria. Come catalizzatore si è impiegata lana di argento attivata con 1/10.000 di platino.

Questo processo può apparire ancora più interessante utilizzando i gas che si sviluppano dagli impianti di sintesi del metanolo, durante lo scarico dell'alcool dai separatori sotto pressione. Tali gas sono costituiti prevalentemente da anidride carbonica, che si trova per la sua grande solubilità sciolta sotto pressione nell'alcool. Essi si liberano quando quest'ultimo viene portato alla pressione ordinaria e risultano saturi, alla temperatura ambiente, di vapori di alcool metilico.

Riassunto.

Nella fabbricazione di formaldeide per ossidazione catalitica dell'alcool metilico con aria, è possibile anche industrialmente raggiungere rese che s'avvicinano al 90% rispetto al teorico, qualora si usino catalizzatori che permettano il compiersi delle reazioni di semplice deidrogenazione, in prevalenza su quelle di ossidazione, e qualora venga controllata in modo rigoroso la temperatura del catalizzatore.

La produzione di formaldeide per sola deidrogenazione, pur permettendo il ricupero dei gas sottoprodotti, non è industrialmente applicabile per i bassi rendimenti ottenibili e per la breve vita dei catalizzatori.

Le rese nella produzione della formaldeide per sola deidrogenazione si elevano sino all'80-90% qualora si operi durante la catalisi in presenza di alte concentrazioni di ossido di carbonio o di anidride carbonica.

Rese più elevate, corrispondenti al 94-96% del teorico, si possono ottenere per deidrogenazione dell'alcool metilico in presenza di ossido di carbonio o di anidride carbonica quando si introducano nella fase gassosa delle quantità di ossigeno (10-20%) sufficienti a compensare per la esotermicità delle reazioni di ossidazione, la endotermicità di quelle di deidrogenazione pura.

Si prospetta quindi la possibilità di impiegare nella fabbricazione della formaldeide l'anidride carbonica, sottoprodotto per lo più inutilizzato della massima parte delle fabbriche di alcool metilico sintetico.

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

G. NATTA e M. STRADA