

77

G. NATTA

**SULLA FABBRICAZIONE
DELLA FORMALDEIDE PER OSSIDAZIONE
DELL'ALCOOL METILICO**

- I. - Considerazioni chimiche e termodinamiche sulle reazioni che
accompagnano le ossidazione catalitica dell'alcool metilico.**
- II. - Metodo rapido di determinazione dei rendimenti della
reazione catalitica nella fabbricazione della formaldeide.**

1932 - X

**LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO**

MILANO

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

G. NATTA

**SULLA FABBRICAZIONE
DELLA FORMALDEIDE PER OSSIDAZIONE
DELL'ALCOOL METILICO**

- I. - Considerazioni chimiche e termodinamiche sulle reazioni che accompagnano le ossidazione catalitica dell'alcool metilico.**
- II. - Metodo rapido di determinazione dei rendimenti della reazione catalitica nella fabbricazione della formaldeide.**

1932 - X

**LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO
MILANO**

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

I.

Considerazioni chimiche e termodinamiche sulle reazioni che accompagnano la ossidazione catalitica dell'alcool metilico e loro applicazione nella fabbricazione della formaldeide.

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 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 lasciare 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% (1), 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 (2).

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 composizione bruta del catalizzatore, quali il suo stato fisico, la temperatura di reazione, ecc. (3).

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 alcune considerazioni termodinamiche sulle reazioni che prevalgono nella fabbricazione catalitica della formaldeide.

Le reazioni di ossidazione e di deidrogenazione dell'alcool metilico.

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:

$$\lg K_p = \frac{19.000}{4.57 T} - 1.75 \log T - 1.5$$

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

Nel calcolo della tonalità della reazione si è considerato il più recente valore determinato da Wartenberg e Lerner-Steinberg (4) 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 3.0 tenuto da Matignon (5). I valori di K_p calcolati con la formula di Nernst sono indicati nel diagramma della figura 1.

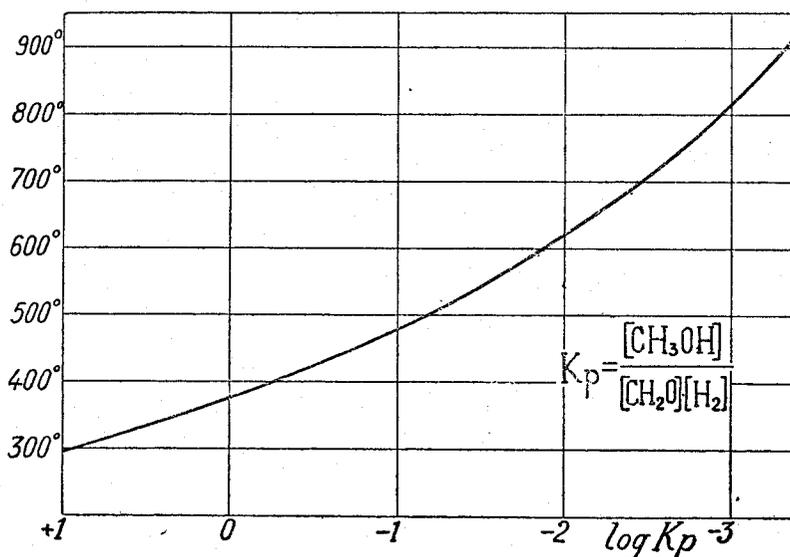


FIG. 1

Si osserva come già a 400° la reazione di deidrogenazione possa aver luogo in grado sensibile e come a 500° si possano avere 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 si può con certezza raggiungere la posizione di equilibrio. A temperatura di circa 450° si è trovato, operando con catalizzatore di rame argentato, un valore di K_p eguale a 0,136, notevolmente vicino a quello teorico.

Questo accordo tra dati pratici e teorici conferma la validità della formula approssimata di Nernst nella previsione della posizione approssimata di equilibrio e della variazione di questa con la temperatura.

I nostri dati portano a conclusioni opposte a quelli di Kshitindra Mohan Chakrovarty e Janendra Chandra Ghosh, (6) 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 H₂. L'errore degli AA. indiani si deve 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:

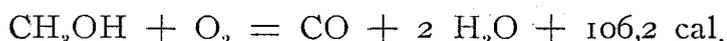
1) Endotermicità della reazione che richiede un riscaldamento dall'esterno del catalizzatore.

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.

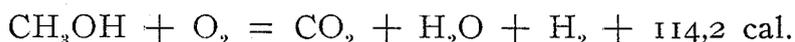
Questi inconvenienti sono evitati in pratica usando miscele di aria ed alcool metilico in presenza di un eccesso di quest'ultimo. La endotermicità della reazione di deidrogenazione viene compensata dalla esotermicità della formazione dell'acqua, cosicchè la reazione globale risulta fortemente esotermica:



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:

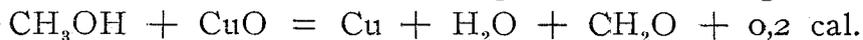


oppure, quando si operi a temperatura più bassa, la seguente pure bimolecolare:



Di qui la necessità di operare in presenza di catalizzatori i quali, per la formazione di composti intermedi, quali il rame, 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:

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

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

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° .

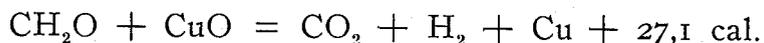
Essendo il calore di formazione del CuO quasi identico a quello del Cu_2O , le condizioni non si spostano sostituendo nella formula precedente l'ossidulo di rame all'ossido.

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 funzione 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 metanolo 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:



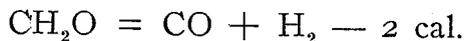
Chiamando con K_p il rapporto tra le concentrazioni:

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

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.

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 approssimata di Nernst i valori della costante di equilibrio:

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

dove K_p in questo caso è dato dal rapporto:

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

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

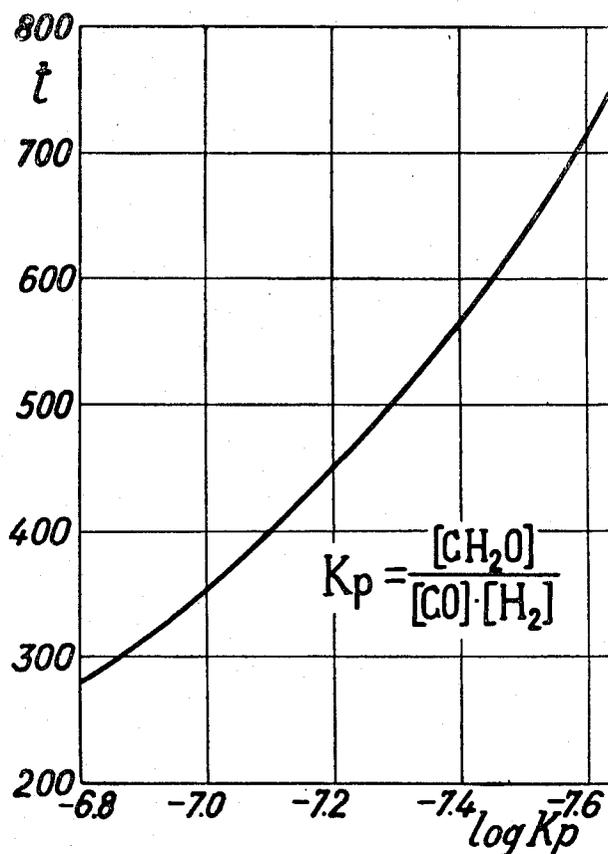


FIG. 2

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, e risultano perciò poco verosimili i numerosis-

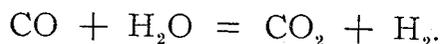
simi brevetti in questo campo, dovuti probabilmente alla grande sensibilità delle reazioni analitiche della formaldeide, che ne permettono il riconoscimento anche se essa è presente nelle quantità piccolissime concesse dalle costanti di equilibrio ora calcolate.

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

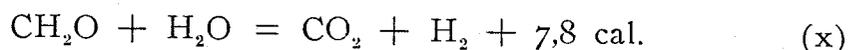
Molto facile è invece la reazione di decomposizione e questo spiega la grande delicatezza della fabbricazione catalitica della formaldeide.

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 ordinarî 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 temperatura 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:

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = K_1 K_2 \cdot [\text{H}_2]$$

da cui risulta:

$$[\text{CH}_2\text{O}] = K_1 K_2 \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Dal calcolo della costante K_3 con la formula di Nernst si deduce che la formaldeide nelle condizioni di equilibrio è praticamente 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 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 (7) 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 decomorsi con facilità, anche a temperature relativamente basse, operando con metalli molto suddivisi (8), ed in modo diverso a seconda del tipo di catalizzatore (9).

Azione selettiva di alcuni catalizzatori metallici sulle diverse reazioni nella produzione della formaldeide.

Dalle precedenti considerazioni risulta che nella fabbricazione della formaldeide si deve evitare di portarsi nelle condizioni di equilibrio chimico che corrisponderebbero alla quasi totale decomposizione, sia che si tratti in presenza che in assenza di gas ossidanti. La reazione deve possibilmente fermarsi ad un primo stadio sia dell'ossidazione che della deidrogenazione. Si spiega così la necessità di usare catalizzatori costituiti da reti o da fili e non da polveri o spugne che porterebbero a forte decomposizione della formaldeide, di impiegare forti velocità di gas sul catalizzatore e piccoli spessori di questi. 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 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 catalizzatori esplicano una reazione 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, eseguite in collaborazione con M. Strada, di ossidazione di alcool metilico con aria saturata con alcool metilico alla temperatura in-

N. Catalizzatore	Tempe- ratura satu- ratore	Resa rispetto all'alcool totale impiegato	Resa rispetto all'alcool decomposto	Analisi del gas di scarico				$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$	
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	
I. Rete di rame	45-47	52,4	79,4	7,0	0,1	0,9	14,4	77,6	0,94
II. Rete di rame	—	—	79,1	7,2	0,7	0,6	15,8	75,7	1,10
III. Rete di rame avvelenata	—	—	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	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	42,0	72,3	5,0	4,0	2,8	9,6	78,6	0,59
VI. Lana d'argento	43-47	46,5	87,7	4,8	—	0,4	9,8	85,0	0,96
VII. Lana d'argento	41-43	53,2	86,9	5,4	0,2	—	10,4	84,0	0,93
VIII. Rame argentato in bagno di nitrato	42-46	47,5	84,8	5,0	0,4	1,2	12,4	80,6	1,16
IX. Rame argentato + 1/1000 Pt.	45-50	44,5	81,6	4,0	1,6	3,0	12,4	78,8	1,17
X. Rame argentato + 1/1000 Pt.	44-45	40,0	85,6	4,0	3,4	1,0	9,5	82,1	1,10
XI. Rame argentato (3,65% Ag.)	44-48	37,0	85,1	5,2	1,4	0,6	12,6	80,2	1,28
XII. Rame argentato (3,65% Ag.)	47-48	40,0	88,4	5,0	—	—	11,4	83,6	1,28
XIII. Argento + 1/10.000 Pt.	44-45	57,6	85,0	6,0	—	0,6	19,6	73,8	2,06
XIV. Argento + 1/10.000 Pt.	46-47	53,5	85,9	6,0	—	—	15,1	78,9	1,52

dicata nella colonna III. Le colonne IV e V 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 tubo di quarzo trasparente con velocità di gas corrispondenti a litri 0,5 — 1 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 e la IX nella quale era di almeno 550°.

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, dimostra, con l'eguaglianza dei risultati, che le prove di laboratorio sono paragonabili con quelle di impianti industriali.

La prova n. 3 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.

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 nell'argento.

Depositi di platino su argento sono già stati proposti nel brevetto già citato della Holzverkohlung.

Si nota dall'analisi del gas che ad elevate temperature del catalizzatore corrispondono alte percentuali in CO, mentre a basse temperature si ha soltanto CO₂, 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 ad anidride carbonica e ricchi di idrogeno, ossia quando la reazione di deidrogenazione prevale su quella di decomposizione della formaldeide.

E' interessante osservare i valori del rapporto:

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

col variare del catalizzatore.

Tale rapporto è eguale 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 dal rame argentato in bagno di cianuro quando si operi a bassa temperatura (450°). Si noti i bassi rendimenti 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.

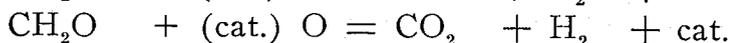
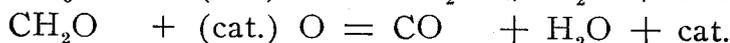
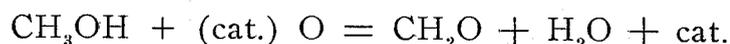
In genere a parità di temperatura del catalizzatore e del saturatore ad elevati valori di J corrispondono elevati rendimenti sia di reazione che di trasformazione. Ciò non si verifica però sempre in modo evidente perchè i catalizzatori molto attivi nella deidrogenazione dell'alcool metilico lo sono pure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

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

Sugli equilibri delle reazioni:

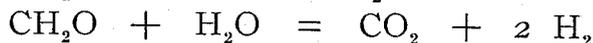


le cui costanti sono state calcolate nel capitolo precedente per catalizzatore di rame, una variazione delle concentrazioni di idrogeno, anidride carbonica ed ossido di carbonio non può portare alcuna influenza pratica, dati gli alti valori assoluti dei logaritmi delle costanti di equilibrio.

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



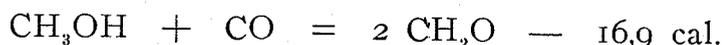
ed in grado minore su quelle:



per le quali i valori assoluti dei logaritmi delle costanti di equilibrio sono più vicini all'unità una variazione delle concentrazioni del CO, CO₂, H₂ 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 può venire il dubbio che possa aver luogo la seguente reazione:



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

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

A 500° si ha un valore di $\log K_p$ di 6,12 ed a 700° di 5,13. Risulta da questi dati che questa 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.

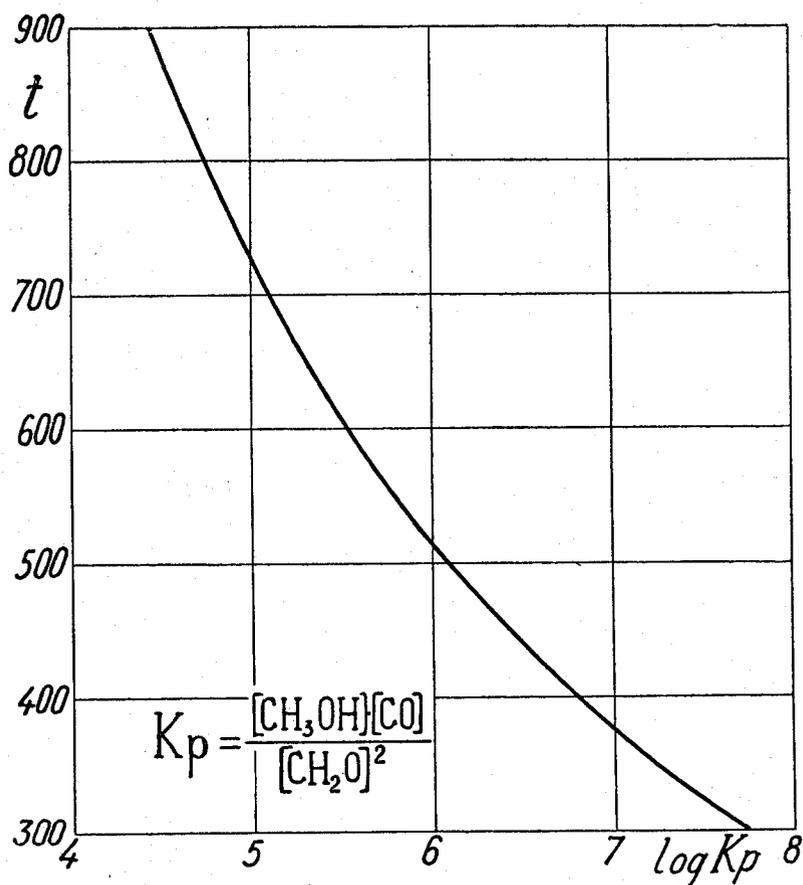
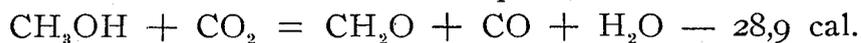


FIG. 3

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:

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

La curva del diagramma della fig. 4 rappresenta la variazione di $\log K_p$ con la temperatura. Si ha teoricamente:

Temperatura	$\log K_p$
350°	+ 1,85
400°	+ 1,00
500°	- 0,36
600°	- 1,33

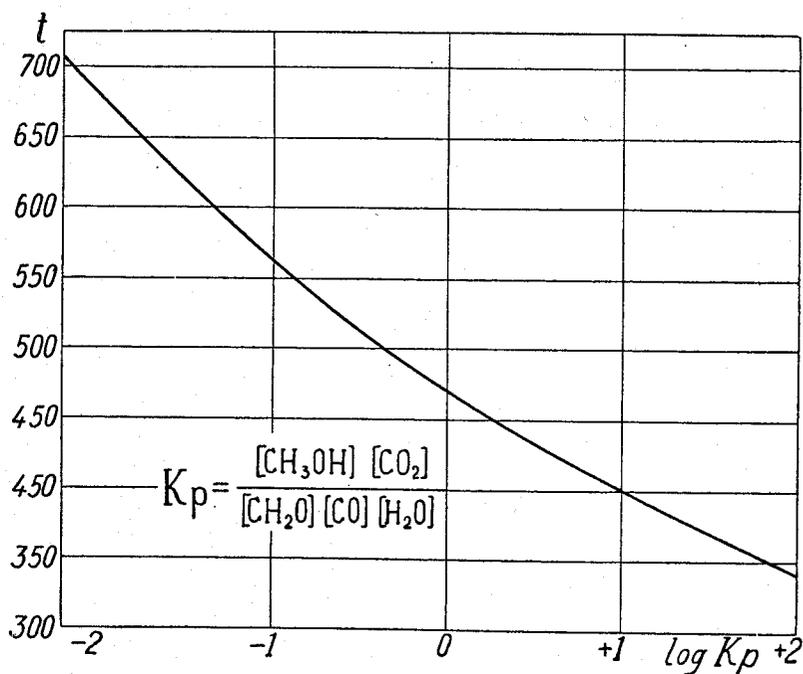


FIG. 4

Sperimentalmente facendo circolare più volte, su di un catalizzatore di argento platinato a 450°, una miscela di CO₂ volta per volta arricchita di ossigeno (15-20%), e saturata a 45° di alcool metilico, si è trovato per la seguente composizione del gas di scarico:

$$\text{CO}_2 = 62,5, \quad \text{O}_2 = 0,2, \quad \text{CO} = 6,3, \quad \text{H}_2 = 22,2$$

tenuto conto dell'alcool metilico, acqua, formaldeide presenti valori di $\log K_p$ vicini all'unità, confermando, come ordine di grandezza i dati teorici.

In numerose prove eseguite carburando con alcool metilico delle miscele di CO₂ ed ossigeno si sono avute delle rese elevatissime nella produzione di formaldeide superanti il 94%. Usando invece miscele di ossido di carbonio in presenza di poco ossigeno non si hanno che

scarsi vantaggi ed ancor minori si hanno se si diluisce l'aria da inviare al saturatore di alcool col 10-20-30% di gas di scarico.

In questi ultimi casi si hanno rendimenti praticamente eguali e solo del 1-3% superiori a quelli con aria sola.

Uniamo qui per brevità solo i risultati di alcune prove, più interessanti, eseguite usando gli stessi dispositivi delle prove indicate nel capitolo precedente, con la differenza che l'aria è stata sostituita con una miscela di anidride carbonica ed ossigeno avente una percentuale di quest'ultimo vicina al 20%. Si è usato un catalizzatore di argento platinato contenente 1:10,000 di platino.

Composizione gas entrata prima della saturazione con alcool				Resa sull'alcool totale evaporato	Resa sull'alcool consumato	Analisi del gas di scarico			
CO ₂	O ₂	H ₂	CO			CO ₂	O ₂	CO	H ₂
81,—	19,0	—	—	61,6	94,7	82,4	0,4	1,0	11,5
80,—	19,8	—	—	40,7	94,6	89,0	0,6	—	9,9
74,—	15'0	8,5	1,2	52,4	95,7	80,0	—	1,6	15,4

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.

II.

Metodo rapido di determinazione dei rendimenti della 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 di metanolo dell'aria, 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'im-

pianto. Un'analisi completa della formaldeide prodotta in un determinato tempo e della composizione delle soluzioni metiliche di recupero, 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 sicuri.

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 di reazione nella catalisi il rapporto tra la grammolecola di formaldeide prodotta e 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 della catalisi

$$\mu = \frac{y}{x}.$$

Si ha inoltre che l'alcool decomposto in reazioni secondarie è dato da $x - y$.

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

$$x - y = [\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]$$

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

$$2 [x - y] + y = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2] + 2 [\text{CH}_4]$$

$$\frac{1}{4} [\text{N}_2] + \frac{x - y}{2} = [\text{O}_2] + [\text{CO}_2] + \frac{1}{2} [\text{CO}] + \frac{1}{2} [\text{H}_2\text{O}]$$

Eliminando l'incognita $[\text{H}_2\text{O}]$ dalle due ultime equazioni e combinando con la prima si ha:

$$\mu = \frac{y}{x} = \frac{\frac{1}{2} [\text{N}_2] + [\text{H}_2] - 2 [\text{CO}] - 3 [\text{CO}_2] - 2 [\text{O}_2]}{\frac{1}{2} [\text{N}_2] + [\text{H}_2] - [\text{CO}] - 2 [\text{CO}_2] - 2 [\text{O}_2]}$$

che si può scrivere:

$$\mu = 1 - \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + \text{CH}_4}{2 [\text{CH}_4] + \frac{1}{2} [\text{N}_2] + [\text{H}_2] - [\text{CO}] - 2 [\text{CO}_2] - 2 [\text{O}_2]}$$

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

$$\mu = 1 - \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}{\frac{1}{2} [\text{N}_2] + [\text{H}_2] - [\text{CO}] - 2 [\text{CO}_2] - 2 [\text{O}_2]}$$

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. Essendo per lo più questo composto presente 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 della 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 $\frac{[\text{H}_2] - [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}$ al di sotto dell'unità.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Holzverkohlung*, D.R.P. 402849, 2-11-1912, (19-9-1924).
- (2) *Mayer Dehovn Thomas*, Amer. Shem. Soc., 42, 867 (1920).
Citiamo come altri lavori sulla catalisi della formaldeide:
P. Bobrow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 50, 130 (1918); *Janendra Chandra Ghos e Jagar Bandu Baksi*, Quarterly Journ. Ind. Ch. Soc. 3; 415 (1926).
- (3) *I. G. Farbenind. Akt. Ges.*, D.R.P. 441433, 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 della stesse, sono:
Bakelite Corp., Brevetto francese 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).
- (4) *H. von Warteneberg e Lerner-Steinberg*, Zeitschr. f. ang. Chem. 38, 591.
- (5) *C. Matignon*, Bull. Soc. Chem. France 37, 825 (1925).
- (6) *Kshitindra Mohan Chakrovarty e Janendra Chandra Ghosh*, Quarterly Journ Ind. Ch. Soc. 2, 150 (1925). *Janendra Chandra Ghosh e Jogendra Nath Chakraverty*, Quarterly Journ. Ind. Chem. Soc. 2, 142, (1925).
- (7) *P. Sabatier*, La Catalyse, Paris, 1920.
- (8) *E. Müller e F. Müller*, Zeitschr. f. Elektroch. 31, 41 (1925).
- (9) *H. Tropsch e O. Schellenberg*, Abh. z. Kenntnis der Kohle 7, 13 (1925)
H. Tropsch e O. Roehlen, Abh. z. Kenntnis der Kohle 7, 15 (1925).