

La nostra azienda ha sviluppato un nuovo procedimento per la produzione di formaldeide mediante ossidazione catalitica sotto pressione di metanolo. Questo nuovo procedimento comprende l'assorbimento in acqua della formaldeide ottenuta ed il riciclo del flusso gassoso uscente dalla fase di assorbimento.

Da ricerche svolte dal nostro documentarista ci risulta che un simile procedimento è descritto nel brevetto US xxx in cui il catalizzatore è disposto su una pluralità di letti catalitici in serie contenuti in un unico reattore. I moderni reattori industriali di ossidazione del metanolo a formaldeide si differenziano da quello descritto nel suddetto brevetto in quanto comprendono una pluralità di tubi in cui è contenuto il catalizzatore a base di ossidi di ferro e molibdeno ed esternamente ai quali è presente un fluido di raffreddamento.

I vantaggi del procedimento di ossidazione catalitica di metanolo rispetto al procedimento di deidrogenazione del metanolo su catalizzatori ad argento risiedono principalmente in un favorevole bilancio energetico in quanto, nel primo caso, si ha una reazione esotermica mentre, nel secondo caso, la reazione è complessivamente endotermica ed è necessario fornire calore per mantenere la temperatura di reazione ai valori desiderati. Tale vantaggio risulta però controbilanciato dall'elevato consumo di energia necessaria a ricircolare ed a comprimere gli elevati volumi dei gas alimentati al reattore (tali elevati volumi essendo la conseguenza sia dell'uso di aria quale agente ossidante sia della necessità del ricircolo al fine di rimanere al di fuori dei limiti di esplosività della miscela azoto/ossigeno/metanolo).

Il nostro nuovo procedimento permette di migliorare il bilancio energetico globale, riducendo l'energia di pompaggio dei gas verso il reattore, con una riduzione della portata dell'aria di alimentazione e dei gas di ricircolo. La suddivisione dell'alimentazione ai reattori del metanolo, dei gas di ricircolo e dell'aria consente, pur rimanendo al di fuori dei limiti di esplosività (metanolo in ingresso ai reattori inferiore al 7,5% in vol.; concentrazione di ossigeno in ingresso ai reattori inferiore al 9,5% in vol.), di avere minori volumi di gas inerti (azoto) da alimentare ai reattori, consentendo notevoli risparmi sull'energia di compressione. La riduzione dei volumi di gas in gioco consente di ridurre inoltre la portata dei gas da trattare nella colonna di assorbimento e nello scambiatore di calore (aftercooler) posto a monte della colonna. L'alimentazione

intermedia ai reattori sia dell'aria sia dei gas di ricircolo consente di mantenere le temperature del flusso gassoso alimentato ai reattori nell'intorno del valore cineticamente ottimale (200° C) senza ricorrere a costosi scambiatori intermedi, grazie all'effetto di "quenching" dell'alimentazione intermedia. Con il nostro nuovo procedimento si ottiene un apprezzabile aumento della resa in formaldeide (valore tipico 93,53%) che consente di ridurre il consumo specifico di metanolo a valori dell'ordine di 0,423 kg di metanolo per kg di soluzione di formaldeide al 37% in peso.

Uno schema di un impianto è riportato nell'allegato disegno. In tale schema con R_1, R_2, R_3 sono indicati tre reattori catalitici di tipo isoterma disposti in serie e contenenti ossidi di ferro/molibdeno come catalizzatore. I reattori vengono alimentati con un flusso d'aria b suddiviso in tre porzioni di flusso rispettivamente b_1, b_2 e b_3 di valore crescente, e con un flusso di gas di ricircolo a suddiviso in una porzione a_1 alimentata ad un evaporatore E di metanolo liquido ed in una porzione a_2 di by-pass dell'evaporatore E .

Il flusso gassoso d uscente dall'evaporatore E è suddiviso in tre porzioni rispettivamente d_1, d_2 e d_3 . La porzione di flusso d_1 è miscelata con il flusso a_2 di by-pass dell'evaporatore E ed è alimentata, assieme al flusso d'aria b_1 , al primo reattore R_1 . Le porzioni di flusso d_2 e d_3 sono alimentate in corrispondenza di condotti di raccordo tra i reattori R_1, R_2 e R_3 .

Con S è indicato nel disegno uno scambiatore di calore (aftercooler) disposto a monte di una colonna di assorbimento C ed utilizzato per riscaldare i gas di ricircolo provenienti da detta colonna, mentre con P_1 e P_2 sono indicati i compressori rispettivamente per l'aria b e per il gas di ricircolo a . I rimanenti riferimenti presenti nel disegno allegato si riferiscono ai vari flussi gassosi circolanti nell'impianto, i cui valori di portata, temperatura e concentrazione sono riportati nell'esempio seguente.

I dati seguenti si riferiscono ad un impianto di produzione di soluzione acquosa di formaldeide al 50% in peso. All'evaporatore E si alimentano 4428 kg/h di metanolo, mentre le portate di ricircolo a e di aria b corrispondono rispettivamente a 9400 Nm³/h e 11000 Nm³/h. Nei tre reattori si utilizzano tubi con diametro interno di 20,57 mm ed in quantità tale da avere una velocità lineare in ciascuno dei tre reattori pari a 1,45 m/sec (condizioni standard). Si opera con portate tali da mantenere concentrazioni di metanolo e di ossigeno all'ingresso dei reattori al di fuori dei limiti di esplosività e

corrispondenti rispettivamente a 7,5 % (metanolo) e 9% (ossigeno) in volume.

I valori relativi alle rese in formaldeide ed in prodotti secondari (by products) del metanolo, espresse come % molare di ciascun composto rispetto al metanolo alimentato, per ciascuno dei tre reattori sono riportati nella seguente tabella 1 (dove con DME è indicato il dimetiletere).

TABELLA 1

	R ₁	R ₂	R ₃	TOTALE
N° tubi	3255	6751	13995	24001
Resa a CH ₂ O (%)	93,0	92,8	92,5	93,53
Resa a CO	4,0	4,0	4,0	
Resa a CO ₂	0,4	0,3	0,2	
Resa a DME	1,09	0,89	0,79	
Resa a HCOOH	0,01	0,01	0,01	
Resa a Inconver.	1,5	2,0	2,5	

Nella seguente tabella 2 sono riportate le concentrazioni (% volume) dei flussi gassosi nei diversi punti dell'impianto con indicazioni delle portate e delle temperature più significative.

Nella tabella 2 valgono i riferimenti seguenti:

- P: punto dell'impianto (con riferimento al disegno)
- A: portata (Nm³/h)
- T: temperatura (°C)
- M: metanolo
- F: formaldeide

TABELLA 2

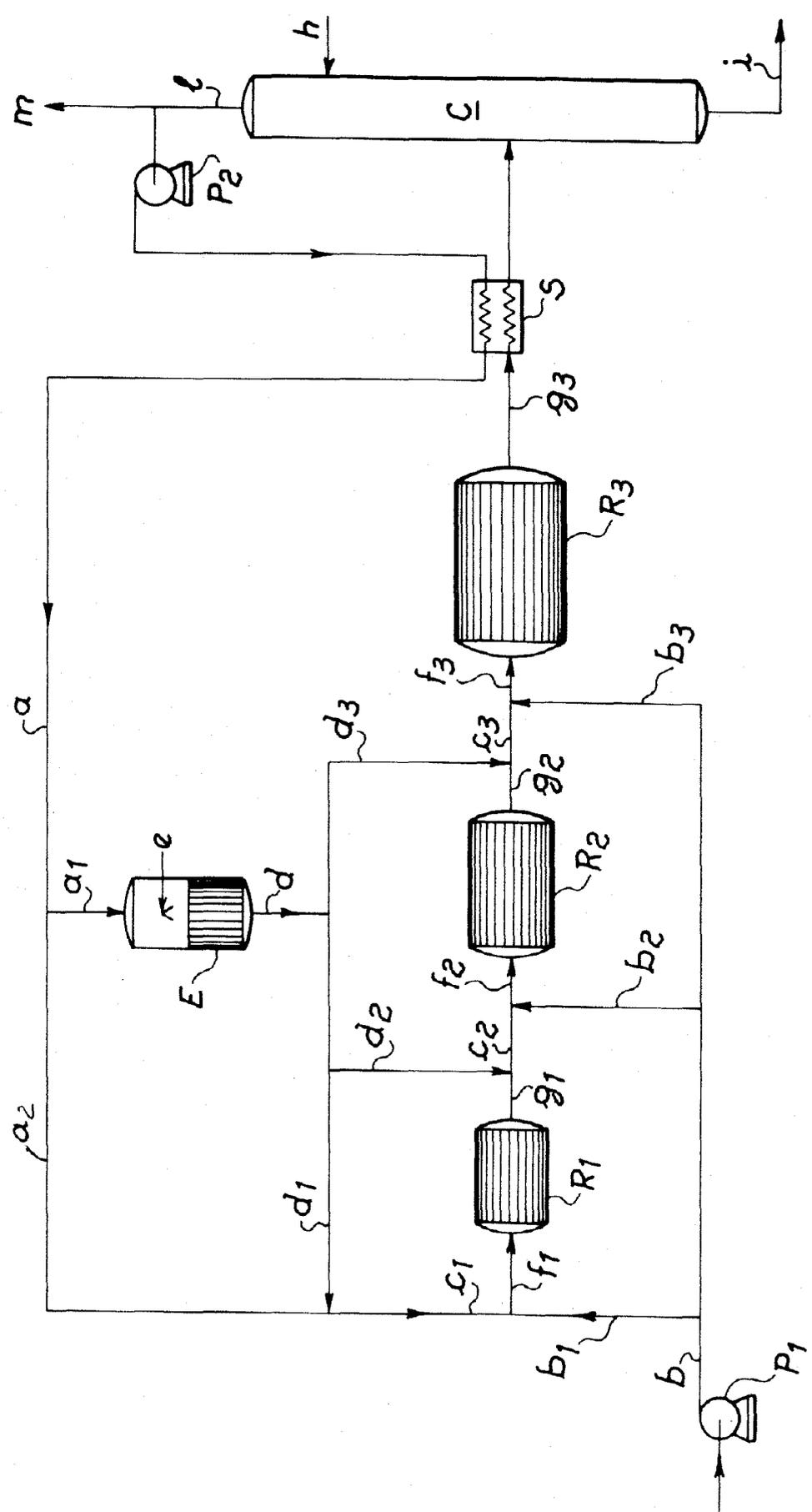
18-

P	T	A	O ₂	M	F	CO	DME	H ₂ O
a		9403	6,62	0,06	0,03	1,44	0,13	4,1
a ₁		6236	"	"	"	"	"	"
e		3161		98,0	0,5		0,3	1,0
d	107	9397	4,39	33,0	0,18	0,11	0,19	3,06
d ₁		1278	"	"	"	"	"	"
a ₂ =a		3166						
c ₁		4445	5,98	9,53	0,07	1,3	0,15	3,8
b ₁	37	1203	20,17					3,5
f ₁		5649	9,0	7,5	0,06	1,02	0,12	3,74
g ₁	327	5863	4,96	0,11	6,77	1,26	0,16	11,0
d ₂ =d		2643						
b ₂ =b ₁		3210						
f ₂	198	11716	9,0	7,5	3,43	0,84	0,12	7,15
g ₂		12170	4,97	0,15	9,97	1,19	0,15	14,3
d ₃ =d		5466						
b ₃ =b ₁		6651						
f ₃	198	24287	9,0	7,5	5,04	0,81	0,12	8,8
g ₃		25207	5,0	0,18	11,5	1,08	0,14	15,8
l=a		19049						
m=a		9645						

Dalle prove effettuate risulta che la presenza di notevoli quantità di formaldeide e di vapor acqueo nei gas di reazione non comporta problemi di scambio termico e di conversione nel reattore catalitico, e che la formaldeide e l'idrogeno che attraversano il letto catalitico si comportano praticamente da gas inerti sotto il profilo cinetico.

La drastica riduzione della portata dei gas di ricircolo rispetto agli impianti di tipo tradizionale comporta una riduzione dell'energia di compressione dei gas almeno pari al 50%.





Handwritten mark or signature on the bottom left.

Handwritten signature on the bottom right.