

AÑO 1958

Expediente núm.



245026

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

245026

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **20** años, en España

a favor de **MONTECATINI, Società Generale**

por l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad
italiana domiciliado en Milán (Italia).

calle de **Via P. Turati** núm. **18**

por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FORMALDEHIDO POR OXIDA-
CION DE METANOL».

Nº 10233

Agente Sr. **JAIMÉ ISERN MIRALLES.**



245026

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE FORMALDEHIDO POR OXIDACIÓN DE METANOL", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica y domiciliada en MILÁN (Italia), via Filippo Turati 18.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la producción de formaldehido.

Son conocidos varios procedimientos para la producción de formaldehido por oxidación de metanol.

5. Estos procedimientos, basados en la deshidrogenación y oxidación del metanol, operando en ausencia de aire, sobre plata metálica a altas temperaturas, o sobre óxidos metálicos bajo condiciones adecuadas, presentan las siguientes ventajas principales: mayores rendimientos en formaldehido (más de 90% del rendimiento teórico), conversión prácticamente completa del
- 10.

245026



- metanol eliminando así las operaciones para recuperar metanol y producir soluciones de formaldehído substancialmente libres de metanol, larga vida de los catalizadores, los cuales pueden mantener su actividad inicial aún después de varios meses y la producción de soluciones acuosas de formaldehído con un contenido extremadamente bajo de ácido fórmico que, para soluciones al 37% (en peso) puede ser reducida a valores de 0.001% a 0.01% en peso. En lo que a las condiciones de trabajo de estos procedimientos conocidos se refiere, se puede efectuar las siguientes observaciones:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1) A fin de evitar el peligro de explosión es necesario operar fuera de la gama explosiva de las mezclas de nitrógeno-oxígeno-metanol. Esto puede ser realizado pasando sobre el catalizador:
mezclas de aire-metanol con concentraciones de metanol inferiores al límite explosivo inferior que es de 6.7% de CH_3OH en volumen, o
mezclas de nitrógeno-oxígeno-metanol con un contenido en oxígeno inferior al 10.9% en volumen.
 - 2) Las mezclas de nitrógeno-oxígeno-metanol con un contenido en oxígeno más bajo del 10.9% en volumen pueden ser obtenidas reciclando los gases de escape. Este reciclado tiene la ventaja adicional de reducir la pérdida de formaldehído en los gases de escape.
 - 3) Para diversos usos, se necesita formaldehído libre de metanol. A fin de obtenerlo es necesario evitar el empleo de bajas proporciones $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ que resultan en la oxidación incompleta del metanol y es conveniente operar a temperaturas de catálisis que son relativamente altas aunque no excesivamente, para evitar reacciones secundarias.



- 4) Las soluciones de formaldehído han de ser tan libres como sea posible de ácido fórmico. Es sabido que el formaldehído es oxidado espontáneamente a ácido fórmico por la acción de oxígeno. En todas las instalaciones se ha realizado intentos para reducir a un mínimo el tiempo durante el cual el formaldehído tibio se encuentra en contacto con gases que contienen oxígeno.
- 5) La recuperación del calor de reacción puede reducir los costes de funcionamiento. Esto puede ser llevado a cabo convenientemente extrayendo el calor del reactor operando solamente con un alto contenido en metanol, o si los gases alimentados al reactor son calentados previamente. Por ejemplo, operando con una conversión del 95% de metanol al formaldehído y suponiendo que el restante 5% de metanol es transformado en monóxido de carbono, la catálisis es teóricamente auto-mantenida desde el punto de vista térmico, alimentando los reactivos a temperatura ambiente sólo si la concentración en metanol de estos reactivos no es más baja que el 5 al 6.9% en volumen, a temperaturas de reacción de 300-400°C respectivamente. En la práctica, a causa de la dispersión térmica cuando se opera con o sin reciclado de los gases de escape incluso en instalaciones de gran capacidad, es necesario precalentar la mezcla gaseosa alimentada al reactor a fin de que la catálisis pueda ser llevada a cabo a una temperatura adecuada.
- Ahora se ha encontrado que, cuando se opera con reciclado de los gases de escape, es necesario que exista una gran excoeso de oxígeno sobre el metanol durante la catálisis ya que una falta aún momentánea de oxígeno conduce a la reducción de los catalizadores que nunca más pueden volver a obtener su actividad inicial. Con el empleo de catalizadores consistentes en óxidos



245026

5. de hierro y de molibdeno, por ejemplo, es necesario operar con una razón de O_2 a CH_3OH (en volumen) de por lo menos 1.3. Para operar con esta relación bajo condiciones de seguridad, esto es, con una concentración máxima en O_2 de 10.9% en volumen, la concentración de metanol más alta es de aproximadamente 8.4% en volumen.

10. De lo que antecede resulta que los procedimientos conocidos para producir formaldehído por la oxidación de metanol no pueden ser llevados a cabo satisfactoriamente manteniendo al mismo tiempo un alto grado de seguridad sin el peligro de explosión, larga vida del catalizador, la producción de soluciones de formaldehído libres de metanol y ácido fórmico y considerable recuperación de calor suficiente para producir vapor.

15. La necesidad de operar con un bajo contenido en metanol, tanto por razones de seguridad como a fin de obtener soluciones de formaldehído libres de metanol, hace necesario precalentar los reactivos. Por otra parte, la recuperación del calor de reacción no es considerada práctica ya que un contacto prolongado del formaldehído con el oxígeno conduce a la formación de mayores cantidades de ácido fórmico. En las instalaciones utilizadas usualmente los gases que abandonan el reactor son sometidos incluso a enfriamiento por medio de soluciones de formaldehído enfriadas; el enfriamiento implica el consumo de agua de refrigeración y la imposibilidad de recuperar el calor de los gases.

25. Ahora se ha encontrado que la formación conocida de ácido fórmico tiene lugar particularmente cuando el formaldehído se encuentra en solución o es puesto en contacto con oxígeno en presencia de metales tales como cobre o hierro cuyos óxidos tienen propiedades oxidantes. También se ha encontrado que

30.



245026

- si el formaldehído es mantenido en la fase gaseosa, sin ninguna condensación de la fase líquida sobre las paredes, y si las paredes son hechas de metales que son vueltos pasivos por oxígeno (por ejemplo acero con un alto contenido de cromo), la oxidación del formaldehído a ácido fórmico tiene lugar únicamente de modo muy lento aún a altas temperaturas. Por tanto, es posible evitar el enfriamiento de los productos de reacción gaseosos y adoptar técnicas de refrigeración que permitan recuperar el calor de los gases de reacción.
- 5.
10. La invención proporciona un método para la producción de formaldehído por oxidación de metanol en presencia de un catalizador de óxido metálico, caracterizado porque la oxidación es efectuada por una mezcla precalentada de nitrógeno-oxígeno, siendo dicha mezcla precalentada utilizando los gases que contienen exceso de oxígeno, procedentes de la reacción.
15. La presente invención no está limitada a ningún esquema particular para la recuperación del calor.
- No obstante, principalmente en interés de la economía, se prefiere uno de los siguientes esquemas:
16. 1) Precalentamiento de la mezcla de nitrógeno-oxígeno alimentada al reactor (aire o bien aire más gas reciclado) recurriendo al calor de los productos de reacción gaseosos, por medio de intercambiadores térmicos a contra-corriente. De esta manera, el metanol puede ser evaporado utilizando el calor de la mezcla de nitrógeno-oxígeno; el calor excedente puede ser eliminado del reactor y utilizado para producir vapor incluso bajo alta presión.
25. 2) Precalentamiento parcial de la mezcla de nitrógeno-oxígeno, tal como se ha descrito anteriormente, seguida
- 30.



245026

por la evaporación del metanol mediante el calor de la misma mezcla y por un precalentamiento ulterior de la mezcla de nitrógeno-oxígeno-metanol efectuada con ayuda de los productos de reacción en intercambiadores térmicos. Asimismo en este caso, el calor en exceso es extraído del reactor.

5.

El segundo esquema requiere una superficie de intercambio más pequeña, a causa de la mayor diferencia de temperaturas que se produce debido a la caída de temperatura producida por la evaporación del metanol.

10.

El método de recuperación térmica de acuerdo con la presente invención permite el funcionamiento continuo del reactor, una gran recuperación de calor del reactor (con la producción de vapor incluso a alta presión) y hace posible operar bajo condiciones completamente seguras con bajos contenidos en metanol, para obtener directamente soluciones de formaldehído prácticamente libres de metanol y ácido fórmico y obtener altos rendimientos y una larga vida del catalizador.

15.

Estos resultados no podían ser obtenidos previamente.

20.

La dificultad principal que se ha presentado en el trabajo con un reducido exceso de oxígeno es el obtener la oxidación completa del metanol. De hecho, la velocidad de reacción resulta ser más pequeña que cuando se opera con un gran exceso de oxígeno. Ahora se ha encontrado que es posible obtener la oxidación completa del metanol y altos rendimientos de formaldehído incluso cuando se utiliza un exceso moderado de oxígeno, si la reacción es llevada a cabo bajo condiciones de temperatura controladas. Manteniendo las variaciones de temperatura de los gases reaccionales dentro de estrechos límites es posible evitar el peligro de bruscos cambios de temperatura que produ-

25.

30.



245026

cen una zona excesivamente fría cerca de las paredes, lo que sería perjudicial para el término de la reacción y, dentro del reactor, temperaturas excesivamente altas que favorecerían reacciones secundarias.

5. Operando con un exceso de oxígeno de tan sólo 30% o un poco más, es posible obtener prácticamente la oxidación completa del metanol y rendimientos de formaldehído superiores al 90% de la cantidad teórica, cuando el reactor es mantenido a una temperatura constante por medio de un fluido mantenido a una temperatura de aproximadamente 290 a 310°C, con la proporción del área de la superficie interna del reactor al volumen de catalizador mayor que 200 m²/m³ y preferiblemente superior a 250 m²/m³.
- 10.
15. También hemos encontrado que la oxidación completa del metanol es favorecida y al mismo tiempo se obtiene altos rendimientos en formaldehído (superiores a 92-93% del rendimiento teórico) si el reactor es mantenido a una temperatura constante por medio de un fluido que circula simultáneamente con los gases de reacción.
20. Con respecto al uso de un fluido termostático hirviente o de un fluido que circula junto con los gases de reacción, la circulación simultánea del fluido hace posible obtener un mejor control de la temperatura en la zona de catálisis. En la primera zona de catálisis alcanzada por la mezcla de nitrógeno-oxígeno-metanol la velocidad de reacción es más alta a causa de la influencia directa de las altas concentraciones de los reactivos y de la influencia indirecta del alto incremento de temperatura. En la zona de catálisis subsiguiente la velocidad de reacción disminuye progresivamente a causa de la reducción de la
- 25.
30. concentración de los reactivos o del enfriamiento producido por



245026

el fluido termostático. Temperaturas excesivamente altas en la primera zona de catálisis favorecen las reacciones secundarias mientras que las temperaturas demasiado bajas favorecen la oxidación incompleta del metanol.

5.

El flujo simultáneo hace posible tener el fluido termostático a temperaturas más bajas en la zona donde la velocidad de reacción es más alta, y a temperaturas mayores en la zona subsiguiente donde disminuye la velocidad de reacción.

10.

De esta manera se favorece el intercambio térmico en la primera zona de catálisis reduciendo, así, las mayores puntas de temperatura de los productos que reaccionan y aumentando, por tanto, los rendimientos en formaldehído, mientras que las temperaturas son disminuídas en los productos que reaccionan en la siguiente zona de catálisis favoreciendo con ello la oxidación completa del metanol.

15.

Por consiguiente, el flujo simultáneo es importante para eliminar todos los inconvenientes producidos por el bajo contenido en oxígeno cuando se opera con reciclado de los gases de escape, bajo condiciones absolutamente seguras y con una larga vida del catalizador.

20.

El flujo simultáneo de los gases de reacción con el fluido termostático mejora la distribución de la temperatura en un reactor, no sólo en el caso particular de la oxidación catalítica de metanol a formaldehído, sino también, más generalmente, en todas las reacciones exotérmicas en fase gaseosa, haciendo así posible obtener conversiones considerablemente más altas de los reactivos y rendimientos superiores.

25.

Los ejemplos siguientes son facilitados para ilustrar la invención.



245026

cuales tienen un diámetro interior de 15 mm y por tanto una relación de superficie de enfriamiento a volumen de catalizador de $267 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

5. En la instalación se recupera el calor tal como se ha indicado en el Ejemplo 1. En la camisa del haz se hace circular Dowtherm A hirviendo a 300°C bajo presión.

10. La instalación produce formaldehído con rendimientos de, y mayores que, 91% de la producción teórica, prácticamente libre de metanol y que contiene como máximo 0,005% en peso de ácido fórmico.

La producción de vapor promedio anual de la instalación es de unos 0,35 kg por kg de solución de formaldehído al 37% (en peso).

E J E M P L O 3.

15. En la instalación del Ejemplo 2, substituyendo el Dowtherm A que hierve a 300°C por un aceite mineral enflujo simultáneo con los gases reaccionales, entrando a 290°C y saliendo a 310°C , siendo iguales todas las demas condiciones, se obtiene rendimientos en formaldehído superiores al 93% del rendimiento teórico.

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo

25. ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



E J E M P L O 1.

245026

5. En una instalación para producir formaldehído por oxidación de metanol se introduce una mezcla de 6000 Nm³/h de aire y 580 kg/h de vapores de metanol (aproximadamente 6,3% de CH₃OH en volumen) en los reactores a una velocidad de 10 Nm³/h por litro de catalizador. El aire alimentado a la instalación es precalentado antes de la evaporación del metanol, enfriando así los productos de reacción de 340 a 130°C.

10. El intercambio de calor tiene lugar en un haz de tubos de acero inoxidable de 18/8, presentando un área superficial de unos 150 m². Los productos de reacción circulan en los tubos y el aire por la camisa. La duración promedio de los productos de reacción en el intercambiador térmico es de más de 1 segundo. La instalación, erigida en un campo abierto, con temperaturas de invierno mínimas de -17°C, no consume vapor para evaporar el metanol; por el contrario, produce unos 400 kg/h de vapor bajo una presión de 20 kg/cm² a causa del enfriamiento del fluido termostático de los reactores. La instalación da 1350 kg/h de una solución de formaldehído al 37% (en peso), que contiene menos de 0,5% de metanol (en peso) y aproximadamente 0,006% de ácido fórmico (en peso).

E J E M P L O 2.

25. En una instalación para producir formaldehído por oxidación de metanol, operando con reciclado de los gases de escape, se introduce en los reactores 12,000 Nm³/h de una mezcla gaseosa que tiene la siguiente composición:

N ₂	82,5% en volumen
O ₂	10,0% en volumen
CH ₃ OH	7,5% en volumen

30. El catalizador es colocado dentro de los tubos de un haz, los



245026

NOTA

245026

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 15.351 del 25 de Octubre de 1.957:

5. 1. Procedimiento para la producción de formaldehído por oxidación de metanol en presencia de un catalizador de óxido metálico, caracterizado porque la oxidación es llevada a cabo mediante una mezcla de nitrógeno-aire precalentada, siendo dicha mezcla precalentada utilizando los gases que contienen exceso de oxígeno, procedentes de la reacción.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de nitrógeno-oxígeno es precalentada a una temperatura suficiente para evaporar el metanol haciéndola pasar a través de un intercambiador térmico en contracorriente con dichos gases que contienen exceso de oxígeno.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de nitrógeno-oxígeno es precalentada a una temperatura inferior a la suficiente para evaporar el metanol y la mezcla de nitrógeno-oxígeno-metanol es calentada ulteriormente luego hasta una temperatura suficiente para evaporar el metanol, utilizando los gases que contienen exceso de oxígeno procedentes de la reacción.
20. 4. Procedimiento según se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade gases de escape de la reacción a la mezcla de nitrógeno-oxígeno.
25. 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

245026



ciones anteriores en el que el catalizador es óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de molibdeno, o una mezcla de dos o más de ellos.

5. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que la oxidación es efectuada en aparatos cuyas paredes están construídas de metales que no catalizan la oxidación bajo las condiciones de la reacción.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que se emplea acero con alto contenido en cromo.
10. 8. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que el reactor es mantenido a temperatura constante por medio de flúido circulado simultáneamente con los gases de reacción.
15. 9. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que la reacción es efectuada a una temperatura de 290 a 310°C.
20. 10. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que la relación del área de la superficie interior del reactor al volumen de catalizador es por lo menos de 200 m²/m³.
25. 11. Procedimiento para la producción de formaldehído por oxidación de metanol.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona, para Madrid, a 24 Octubre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

P. a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

tr:mo
mr/m.m.