

78

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA  
ROMA

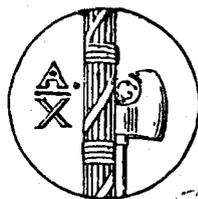
---

I PROGRESSI  
DELL'INDUSTRIA CHIMICA ITALIANA  
NEL 1° DECENNIO DI REGIME FASCISTA

---

RACCOLTA DI MONOGRAFIE  
CURATA DA DOMENICO MAROTTA

---



ROMA  
TIPOGRAFIA EDITRICE "ITALIA",  
Corso Umberto I, 20  
1932-X

---

Prof. GIULIO NATTA

DEL R. POLITECNICO - MILANO

## L'industria dell'Alcool metilico e della Formaldeide

Solo recentemente, dopo l'applicazione dei processi sintetici, l'industria dell'alcool metilico ha potuto largamente svilupparsi in Italia.

Prima l'alcool metilico era ottenuto esclusivamente dalla distillazione del legno. Tale industria, che si era sviluppata prevalentemente nelle nazioni, ricche di foreste, quali gli Stati Uniti d'America ed il Canada, non aveva avuto in Italia che sporadiche e poco importanti applicazioni.

I processi sintetici di produzione dell'alcool metilico e dell'acido acetico, riducendo notevolmente il prezzo di questi prodotti, hanno ora gravemente colpito l'industria della distillazione del legno anche nelle nazioni ove essa aveva trovato le condizioni più favorevoli di sviluppo.

La produzione italiana di alcool metilico dal legno, che nell'immediato dopo guerra raggiunse i 1000-1500 q. all'anno, si è ridotta in seguito notevolmente e si è aggirata nell'ultimo decennio sui 200-500 quintali annui. Non poteva quindi coprire che una molto piccola parte del fabbisogno italiano. Citerò l'impianto della Soc. Acetati e Derivati presso S. Maria del Taro. Più recente è l'impianto della Soc. Formenti a Carate-Brianza, che distilla la segatura ed altri residui di piccole dimensioni degli stabilimenti locali di lavorazione del legno. Quest'ultimo impianto, pur rappresentando un lodevole tentativo di utilizzazione di sottoprodotti di scarso valore, non ha che un'importanza molto modesta per quanto riguarda la produzione di alcool metilico.

Malgrado la diminuita produzione (prima dell'inizio della produzione sintetica) il con-

sumo di alcool metilico in Italia è andato continuamente aumentando negli ultimi anni, come si rileva dal seguente diagramma (nel quale il consumo è calcolato sommando alla produzione l'importazione meno l'esportazione) conseguentemente agli sviluppi presi dalla industria della formaldeide e da quella derivata delle resine sintetiche.

### Impieghi dell'alcool metilico.

L'industria della formaldeide, i cui campi di applicazione sono svariatisimi ed in continuo sviluppo, ha assorbito sino all'anno scorso la quasi totalità del consumo italiano di alcool metilico.

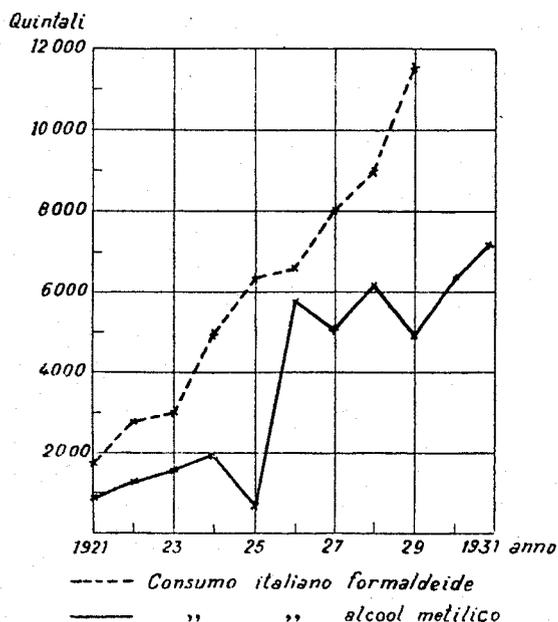


FIG. 1. - Consumo italiano di alcool metilico e formaldeide.

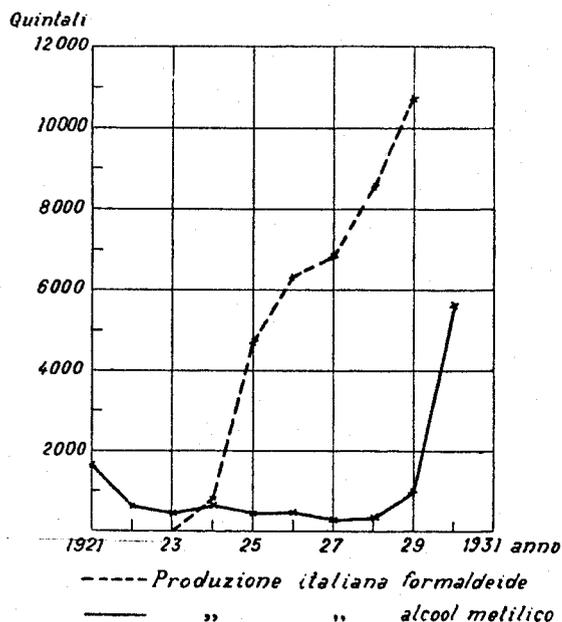


FIG. 2. - Produzione italiana di alcool metilico e formaldeide.

cool metilico. Quest'ultimo infatti si deve ancor ora ritenere come la materia prima indispensabile per la produzione della formaldeide, che da esso si ottiene per ossidazione e deidrogenazione catalitica. Infatti tutti i tentativi per ottenere formaldeide per diverse vie, di cui è ricca la letteratura dei brevetti, come ad esempio per ossidazione catalitica del metano, non hanno finora portato a processi industrialmente economici.

La formaldeide, prezioso strumento di sintesi organiche, ha applicazioni industriali che superano di gran lunga le primitive applicazioni farmaceutiche. Prima fra tutte in ordine di importanza è l'industria delle resine sintetiche. Svariatisimi sono i processi per la produzione di resine, condensando fenoli, cresoli, caseina, urea, ecc. ma questi processi hanno tutti, quasi senza eccezione, in comune l'uso della formaldeide come agente di condensazione.

La formaldeide, e quindi l'alcool metilico, hanno trovato recentemente anche altre interessanti e imprevedute applicazioni. Per nitratura della pentaeritrite e della esametilentrammina (urotropina), prodotti entrambi di condensazione della formaldeide rispettivamente con l'acetaldeide e con l'ammoniaca, si ottengono esplosivi di altissimo valore, soprattutto dal punto di vista militare. Il loro impiego industriale, a parte le applicazioni militari, è per ora limitato dal costo relativamente elevato alla fabbricazione di detonanti. Tenendo conto che

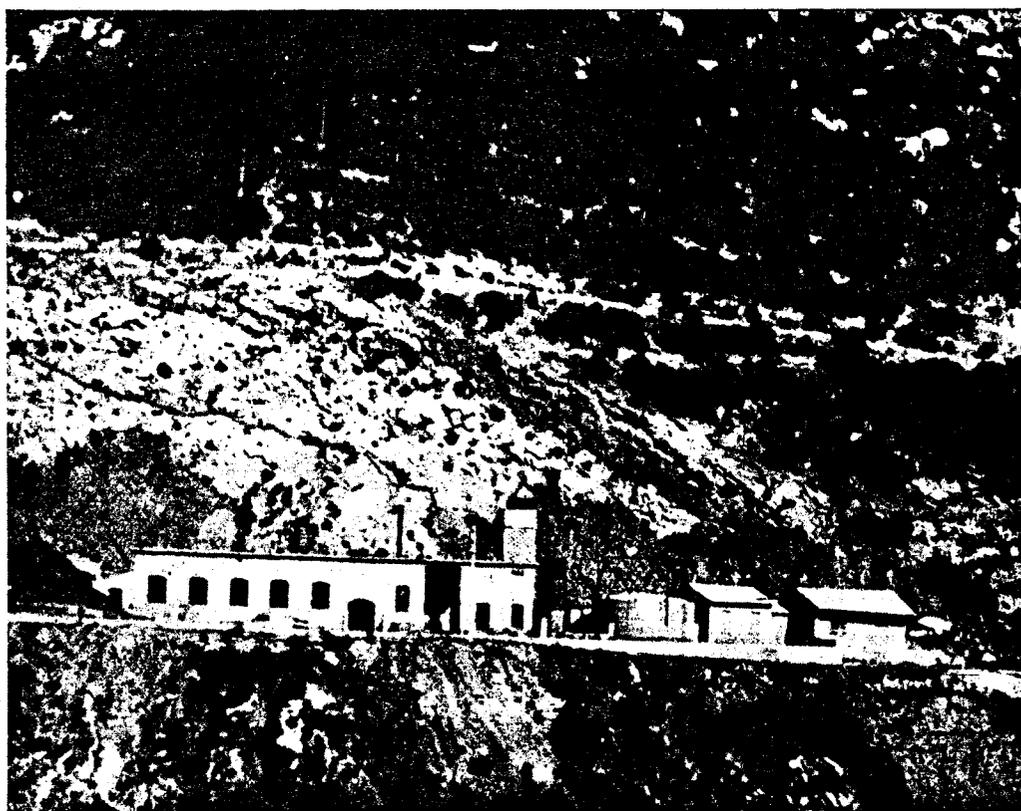


FIG. 3. - SOC. METANOLO E DERIVATI. - Veduta generale dello stabilimento del Coghinas.

tanto l'acetaldeide dal carburo di calcio, che l'ammoniaca dagli elementi, la formaldeide dall'alcool metilico, e questo ultimo dal gas d'acqua, sono tutti ottenibili sinteticamente, ne deriva una catena di processi sintetici, il cui primo anello è costituito dall'industria del metanolo, che presenta notevole importanza anche dal punto di vista della difesa nazionale.

Altre importanti applicazioni può avere l'alcool metilico al di fuori della produzione della formaldeide. Gran parte di queste applicazioni erano, prima dell'inizio della produzione sintetica, limitate dal prezzo dell'alcool metilico importato, e molte lo sono ancora ora dagli impedimenti di carattere fiscale tuttora esistenti, che impediscono il libero impiego del

metanolo, non denaturato, anche in usi prettamente industriali, in cui l'alcool metilico viene trasformato in prodotti non a loro volta sottoposti a controllo fiscale. Va segnalato l'impiego come solvente e nella produzione di vernici.

Notevole sviluppo ha assunto negli ultimi anni la produzione di eteri metilici e soprattutto dell'acetato di metile, che viene fabbricato anche in Italia largamente ed impiegato come solvente in sostituzione dell'acetone, più costoso. Il basso punto di ebollizione del-

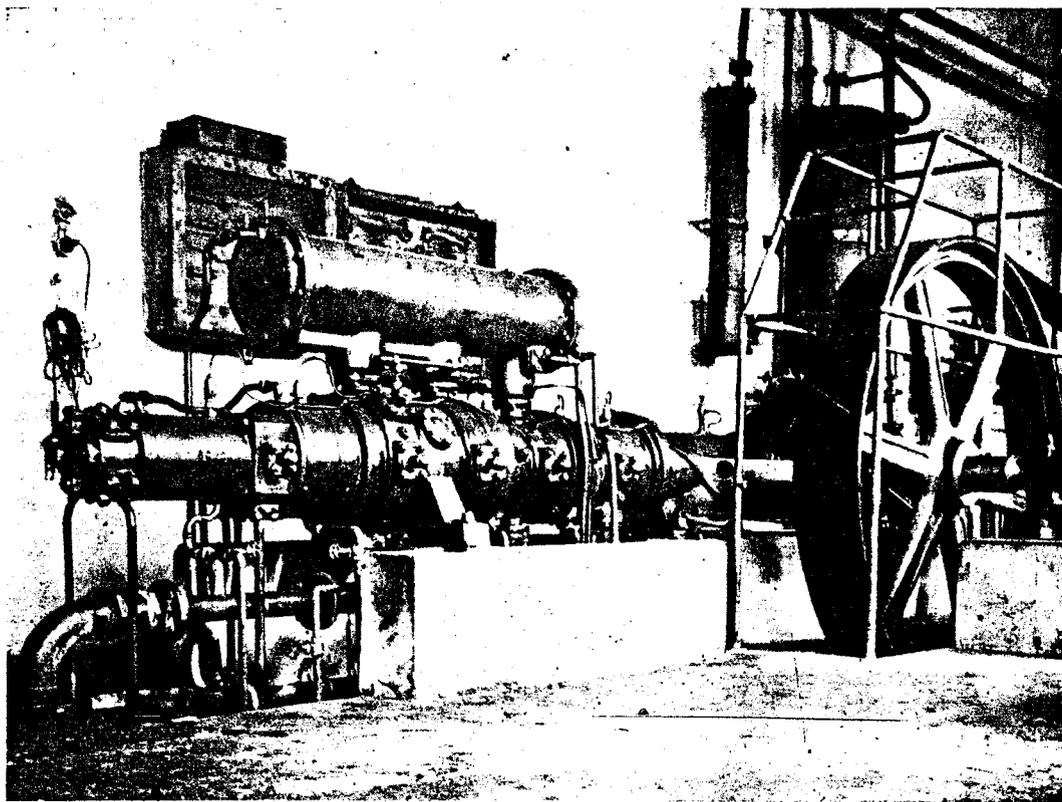


FIG. 4. - Un compressore per 500 atm. per ossido di carbonio ed idrogeno nell'impianto sardo di metanolo.

l'acetato di metile facilita la sua preparazione, che è possibile anche senza l'impiego di acido acetico ad alta concentrazione.

Una applicazione di interesse nazionale, e precisamente l'uso come carburante, è stata prospettata recentemente, tenuto conto dei bassi costi che possono aversi nella produzione del metanolo sintetico, quando si utilizzino come materie prime dei sottoprodotti non meglio utilizzati di altre industrie e quando si disponga di energia elettrica a bassissimo costo e si esercitino unità di potenzialità notevole.

Non intendiamo qui discutere il problema dell'uso del metanolo come carburante, problema puramente economico. In Germania è stato recentemente proposto l'uso di un

carburante unico costituito da 70% di benzina, 10% benzolo, 10% alcool etilico, 10% metanolo. Quest'ultimo verrebbe prodotto dalla I. G. Farbenindustrie sinteticamente. Naturalmente dal punto di vista dell'interesse nazionale può interessare solo la produzione basata sull'utilizzazione di materie prime nazionali. Volendo produrre in Italia metanolo sinteticamente da carbone importato il problema del suo uso come carburante si sposta in un campo puramente doganale, in quanto la convenienza, in questo caso discutibile, può risultare solo dall'esistenza di più elevate tariffe doganali sulla benzina che sul carbone.

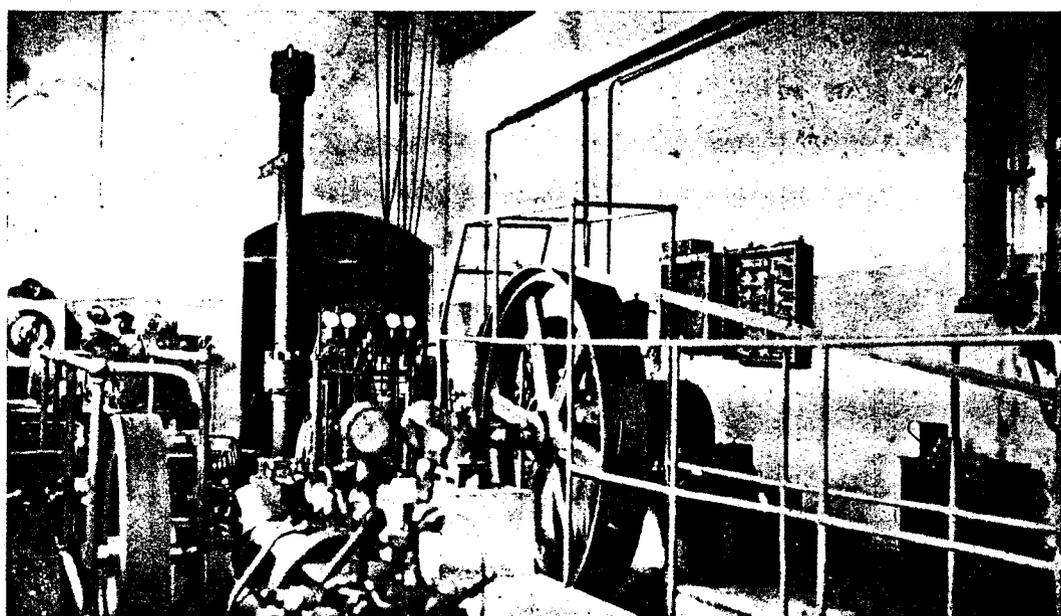


FIG. 5. - Macchinario per la sintesi ad alta pressione dell'alcool metilico nell'impianto del Coghinas: pompa di circolazione.

Ben diversamente debesi considerare la produzione di metanolo basata sull'utilizzazione, come attualmente è fatta in Italia, di gas sottoprodotti di altre industrie. Naturalmente ogni programma di produzione dal punto di vista dell'uso come carburante deve in questo caso considerarsi limitato alla potenzialità delle industrie alle quali la sintesi del metanolo trovasi legata. Possiamo però affermare che, nel caso che in Italia si dovesse adottare un carburante nazionale di analoga composizione di quello proposto in Germania, l'industria Italiana potrebbe facilmente mettersi in grado di produrre il fabbisogno di metanolo, se venissero utilizzati integralmente i gas sottoprodotti attualmente dalle cokerie, i gas di Kracking o venisse impiegato l'ossigeno sottoprodotta di altre industrie in processi di gasificazione di combustibili poveri nazionali.

### Gli impianti per la produzione sintetica di metanolo.

Le reazioni impiegate nella sintesi del metanolo sono, come è noto, le seguenti:



La prima di queste reazioni è quella prevalentemente usata negli impianti europei, risultando la seconda soltanto come reazione accessoria. Quest'ultima era invece sfruttata negli impianti americani di Peoria della Solvents Co., che utilizzavano i gas, miscele di idrogeno e anidride carbonica, sottoprodotti della fermentazione acetone-butilica.

Malgrado la semplicità teorica della sintesi del metanolo dal gas d'acqua notevoli difficoltà, ora anche da noi completamente superate, si opponevano alla sua attuazione industriale. Era stato detto che la sintesi del metanolo si presenta sotto molti punti di vista simile a quella della ammoniaca. In realtà, pur operandosi a pressioni ed a temperature che poco differiscono da quelle impiegate nella sintesi del metanolo, in quella dell'ammoniaca non si hanno da temere reazioni secondarie ed i surriscaldamenti dei catalizzatori non sono così temibili. Mentre da azoto ed idrogeno non vi è possibilità di ottenere altro che ammoniaca, da ossido di carbonio ed idrogeno possono invece ottenersi per sintesi sotto pressione non solo alcool metilico, ma alcoli superiori, chetoni, aldeidi, acidi grassi, idrocarburi, ecc. Per determinate condizioni la reazione può andare quasi quantitativamente a metano. Si presentano quindi diversi problemi non semplici: quello del catalizzatore che non promuova reazioni secondarie e che sia resistente all'invecchiamento ed ai veleni. Quello dei materiali, che ad una alta resistenza meccanica devono unire quella alla azione aggressiva dell'ossido di carbonio, che agisce da corrosivo sui metalli del gruppo del ferro, formando dei carbonili volatili, veleni per i catalizzatori.

Il problema della materia prima per la produzione della miscela gasosa di ossido di carbonio ed idrogeno, praticamente puri di altri gas, si presentava per l'Italia sotto un aspetto interamente diverso da quello degli altri paesi ricchi di combustibili fossili, quali la Germania e la Francia, nei quali questa industria si è pure sviluppata.

Non si poteva pensare in Italia alla produzione di un gas d'acqua ordinario ed alla sua successiva conversione catalitica, che avrebbe richiesto praticamente un consumo di quasi 2 Kg. di carbone coke per Kg. di metanolo. Bisognava ricorrere in Italia a processi che riducessero al minimo il consumo di carbone.

Tutte queste difficoltà sono state indipendentemente risolte negli impianti italiani: quello della Soc. «Siri» a Terni e quello in Sardegna della Soc. Metanolo e Derivati. Il primo che ha prodotto 5000 q. nel 1930, è rimasto lungo tempo inattivo nel 1931. Esso è ser-

vito però di esperienza per la costruzione del più importante impianto italiano: quello della Soc. Terni a Nera Montoro. L'impianto della Soc. Metanolo è entrato in funzione nel 1929.

I processi italiani sono ispirati soprattutto al concetto di ridurre al minimo il consumo della materia prima essenziale: il carbone. Questo è stato risolto nell'impianto di Oschiri secondo un processo di gasificazione, con ossigeno puro e vapore, di carboni poveri

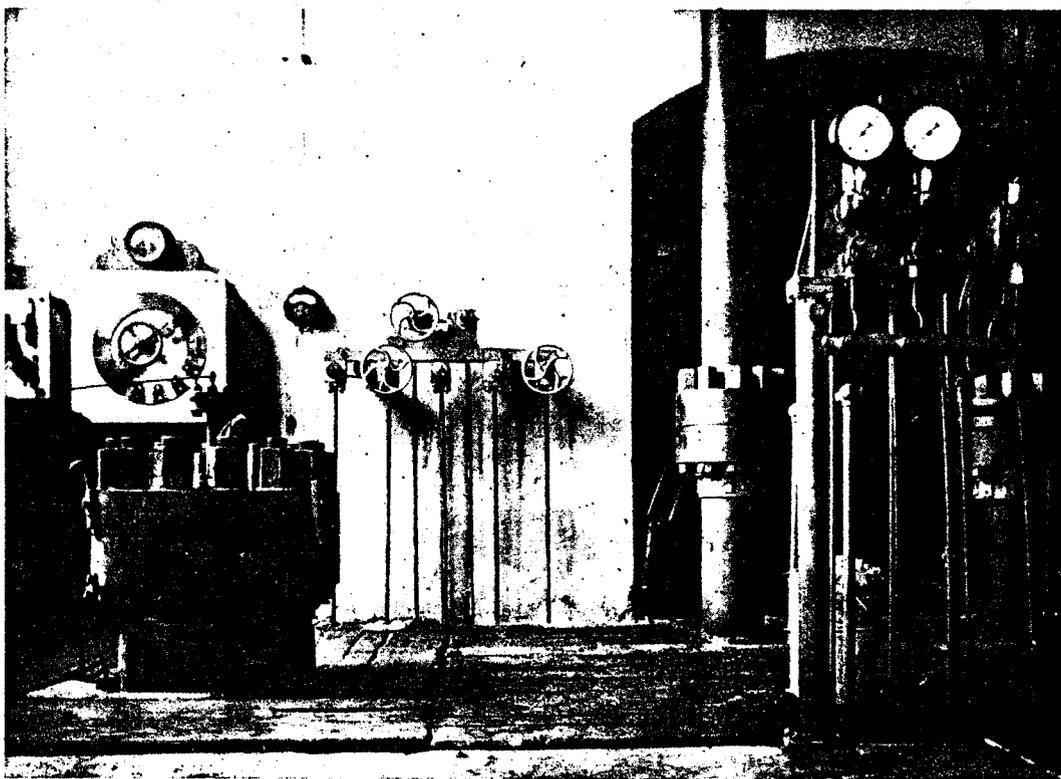


FIG. 6. - Testata superiore di una torre di catalisi nell'impianto del Coghinas.

di materie volatili, che permette di ottenere un gas d'acqua unico <sup>(1)</sup>, dal quale per semplice eliminazione dell'anidride carbonica, si ottiene un gas contenente ossido di carbonio ed idrogeno nel rapporto richiesto per la sintesi. Il consumo di carbonio per mc. di gas d'acqua non ancora liberato dalla anidride carbonica è così di soli 0,27-0,30 Kg. Esso corrisponde a meno di 0,4 Kg. per mc. di miscela pura  $1\text{CO} + 2\text{H}_2$ , mentre con un processo di gasificazione ordinario a gas distinti per ottenere un gas d'acqua che sia quasi esente di azoto occorrerebbero circa 0,6 Kg. di carbonio. Praticamente per la sintesi di un Kg. di

<sup>(1)</sup> G. NATTA, Brevetto Italiano 357459 (11-1-1928). Engl. Pat. 330918; G. NATTA e M. STRADA, Giornale di chim. Ind. Appl. 14, 76 (1932).

metanolo occorrono nell'impianto del Coghinas circa 2,5 mc. di gas, ossia un Kg. circa di carbone.

Se l'idrogeno occorrente per la sintesi del metanolo invece di venire prodotto totalmente dal gas d'acqua, come avviene attualmente, fosse prodotto in tutto o in parte per via elettrolitica il consumo di carbone potrebbe venire ridotto praticamente sino a 0,5 Kg. per

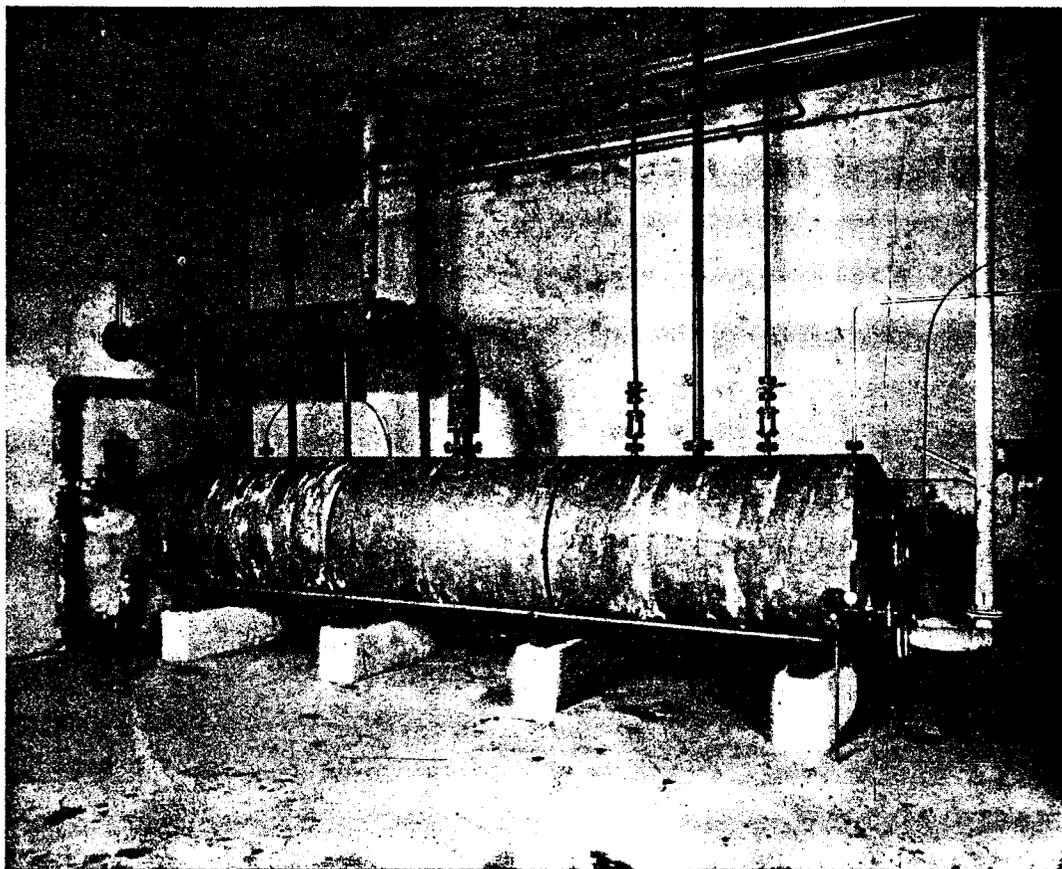


FIG. 7. - Saturatore di metanolo nella fabbrica di formaldeide di Sesto S. Giovanni.

Kg. di metanolo. Quest'ultima soluzione è oggi economicamente sfavorevole, ma potrebbe essere presa in considerazione per ragioni di economia nazionale, richiedendo il minimo fabbisogno di carbone.

Pure negli impianti di Terni ed in quello di Nera Montoro verrebbe utilizzato l'ossigeno sottoprodotto della distillazione dell'aria liquida, il cui azoto è impiegato per la fabbricazione della calciocianamide e dell'ammoniaca sintetica.

I primi brevetti Casale, a cui questi processi furono inizialmente ispirati, riguardano la produzione di miscele di CO e H<sub>2</sub> o per gasificazione di combustibili solidi ad alta tem-

peratura o per combustione catalitica del metano<sup>(2)</sup>. La felice localizzazione degli impianti di Nera Montoro permetterebbe, oltre che l'utilizzazione dell'ossigeno, quella del metano e dell'ossido di carbonio, che risultano come sottoprodotti della produzione dell'azoto e dell'idrogeno per liquefazione rispettivamente dell'aria e dei gas delle cokerie, il cui carbone coke viene in parte usato nella industria della calciocianamide.

L'impianto della Siri a Terni produceva circa 2 T. giorno di metanolo, ma una produzione di un ordine di grandezza circa dieci volte maggiore dovrebbe fornire, una volta ultimato, l'impianto di Nera Montoro, che è parzialmente entrato in produzione alla fine del 1931 e principio del 1932. La potenzialità degli impianti della Soc. Terni dovrebbe essere da sola notevolmente superiore al consumo attuale italiano e deve perciò essere stata suggerita o dalla previsione di una esportazione, o di utilizzazione del metanolo per nuovi usi più vasti, quali ad esempio, come carburante. Notevoli quantità di metanolo vengono usate per la produzione di acetato di metile.

L'impianto del Coghinas (Oschiri) in Sardegna della Soc. Metanolo, interamente costruito con un processo<sup>(3)</sup> e con macchinario italiano è entrato in funzione alla fine del 1929, opera ad una pressione di 400-500 atmosfere, ha una potenzialità di circa 1 T. giorno ed utilizza attualmente carbone locale, che viene gasificato mediante l'ossigeno, sottoprodotto della produzione elettrolitica di idrogeno, dell'impianto attiguo di ammoniaca sintetica della Soc. Sarda-Ammonia e prodotti nitrici. Viene così impiegata soltanto una piccola parte della produzione locale di ossigeno, il resto restando ancora inutilizzato ed inviato nell'atmosfera. L'utilizzazione completa dell'ossigeno elettrolitico e di quello proveniente dall'impianto

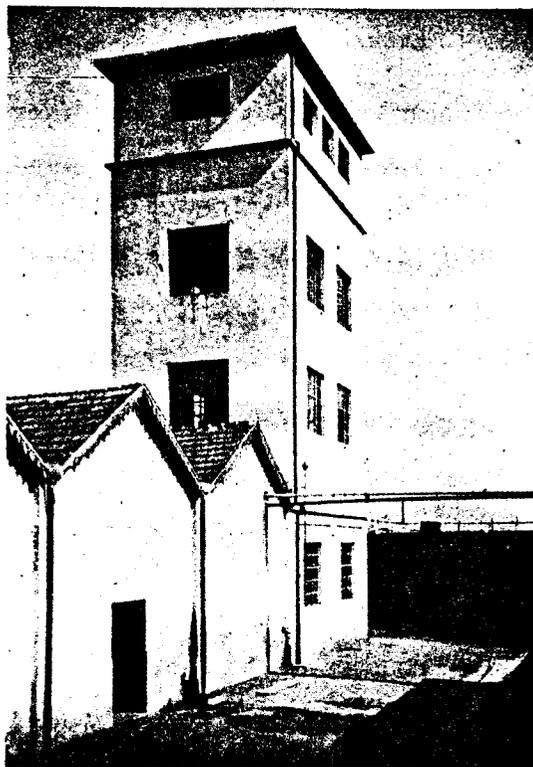


Fig. 8. - Veduta esterna dello Stabilimento di Sesto S. Giovanni della S. An. Industrie Chimiche e Forestali per la produzione della formaldeide.

<sup>(2)</sup> M. CASALE SACCHI, Brev. Francese 635948 (14-6-1927); Engl. Pat. 297.135 (13-9-1928); S. I. R. I. Brevetto Italiano 267007 (29-2-1928), 274832 (5-11-1928).

<sup>(3)</sup> G. NATTA e M. FALDINI, Brevetto Italiano 260.432 (20-7-1927); G. NATTA, Brevetto Italiano 267.698 (13-3-1928); Engl. Pat. 330.919 (11-3-1929); U. S. A. Pat. 1815677 (7-3-1929).

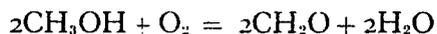
Messer, esistente, di liquefazione dell'aria, permetterebbe una produzione di metanolo 12-15 volte superiore all'attuale.

L'impianto del Coghinas produce alcool metilico molto puro che viene inviato in continente per la successiva trasformazione in formaldeide. Contrariamente a quanto era da molti ritenuto che il metanolo sintetico non fosse direttamente utilizzabile per questa lavorazione e potesse solo diventarlo dopo accurata e particolare purificazione, quello prodotto dall'impianto di Oschiri è invece particolarmente adatto per la fabbricazione della formaldeide, essendo totalmente esente da composti organici diversi dall'alcool metilico, a differenza dei prodotti sintetici greggi ottenuti con altri processi, che contengono in genere piccole quantità (talvolta corrispondenti a diverse unità per cento) di altri composti organici ossigenati e tracce di idrocarburi.

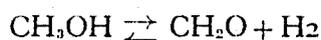
Nelle figure unite sono rappresentate alcune fotografie dell'impianto del Coghinas (Oschiri).

#### **La ossidazione catalitica del metanolo a formaldeide.**

Si è già accennato come il maggior consumo attuale dell'alcool metilico serva per la produzione della formaldeide che viene ottenuta per ossidazione catalitica dell'alcool secondo la nota reazione:



o per semplice deidrogenazione catalitica:



Queste reazioni, apparentemente semplici, che in pratica ordinariamente avvengono contemporaneamente, non possono essere effettuate in modo quantitativo.

I primi impianti di formaldeide avevano dei rendimenti assai scarsi, aggirantisi sui 150 Kg. di soluzione di formaldeide al 40% per quintale di alcool metilico, perchè parte dell'alcool metilico veniva bruciato dall'ossigeno ad anidride carbonica ed acqua. Anche usando l'aria in difetto in modo che parte dell'alcool metilico rimanga inalterato, una parte della formaldeide prodotta viene decomposta in idrogeno ed ossido di carbonio.

Attualmente anche in Italia si è studiata accuratamente questa reazione e particolarmente su basi chimico-fisiche. In uno degli impianti industriali italiani si è riusciti ad ottenere con alcool metilico sintetico italiano un rendimento di trasformazione dell'alcool metilico a formaldeide equivalente al 92% del teorico.

La purezza dell'alcool metilico ha una notevole importanza nella fabbricazione della formaldeide, perchè la presenza di composti organici aventi una catena a più atomi di carbonio porta facilmente alla deposizione di nero fumo che riduce la attività del catalizzatore, mentre certe impurezze minerali volatili, quali i composti carbonilici dei metalli del gruppo del ferro, o certi sali organici od alcoolati di metalli pesanti, anche se contenuti in



FIG. 9. - Parte superiore della colonna di rettifica delle soluzioni formaldeide-metanolo-acqua nello Stabilimento di Sesto S. Giovanni.

quantità corrispondenti a decimi di milligrammo per litro di alcool metilico, sono sufficienti ad avvelenare rapidamente il catalizzatore.

La formaldeide veniva una volta venduta in Italia ad un titolo del 30% in volume (titolo corrispondente a 30 grammi di formaldeide ogni litro di soluzione). Permettendo i moderni impianti maggiori rendimenti oggi si tende a produrre formaldeide ad un titolo del 40% od anche più alto. La soluzione messa in commercio contiene sempre una sensibile percentuale di alcool metilico (5-10%) che viene lasciato perchè rallenta il processo di spontanea condensazione della formaldeide nel suo polimero solido, aumentandone la conservabilità.

### Gli impianti italiani di formaldeide.

I principali impianti italiani di formaldeide sono tutti in Lombardia. Per ordine cronologico il primo impianto italiano fu quello di Maccagno sul Lago Maggiore, costruito nel 1923 dalla Soc. Anon. Industrie Chimiche e Forestali, che per molti anni ha coperto quasi

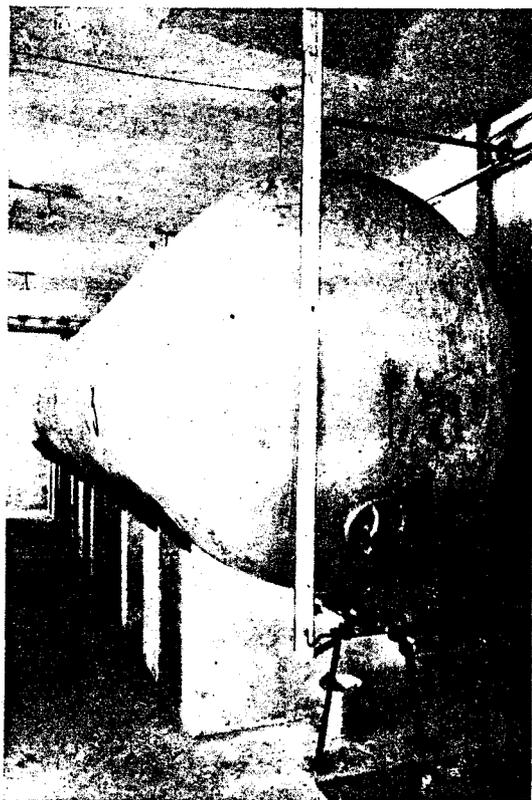


FIG. 10. - Serbatoio in alluminio della fabbrica di formaldeide di Sesto S. Giovanni.



FIG. 11. - Soc. METANOLO E DERIVATI - Coghinas. Reparto sintesi.

interamente il fabbisogno italiano di formaldeide. Oggi la produzione di Maccagno è in parte impiegata per la fabbricazione di esametilentetrammina.

In un primo tempo la capacità massima di produzione di questo stabilimento poteva raggiungere un quantitativo di Kg. 100.000 mensili di formaldeide al 40 % in volume. In seguito tale potenzialità è stata più che raddoppiata per fronteggiare le eventuali maggiori richieste del mercato e per fornire la materia prima per la produzione della esametilentetrammina. Un completo impianto per la produzione di quest'ultima, sia nel tipo tecnico che in quello puro, venne installato nel 1930 con una capacità di produzione di 10.000 Kg. men-

sili. L'impianto di Maccagno dispone inoltre di una piccola centrale elettrica propria di 20 kw. di potenza che copre circa la metà del suo fabbisogno.

Gli impianti più recenti di formaldeide sono tutti interessati ai vicini impianti di resine sintetiche. L'impianto di Carate-Brianza presso gli stabilimenti della Soc. Formenti è della potenzialità attuale di 600 Kg. giorno di formaldeide. Tale impianto è in via di ampliamento e dovrebbe presto essere portato a 20000 Kg. giorno.

Recente pure è l'impianto della Soc. A.C.S.A. di Melegnano, nella quale sono pure interessate fabbriche di resine sintetiche, che ha impiegato sinora prevalentemente alcool importato dalla Germania, approfittando dei bassi prezzi, inferiori a quelli dello stesso mercato tedesco, ai quali malgrado la tassa doganale, veniva offerto in Italia metanolo importato.

Più importante è il nuovo impianto della Soc. An. Industrie Chimiche e Forestali a Sesto S. Giovanni che è entrato in funzione al principio di quest'anno. E' caratterizzato dall'essere quasi totalmente costruito in alluminio invece che in rame. La sua potenzialità è prevista per 5000 Kg. giorno di soluzione di formaldeide, ed è sufficiente da sola a coprire l'attuale fabbisogno italiano. L'impianto di Sesto, occupante un'area di circa 4000 mq. di cui la metà coperti, è legato ad una importante fabbrica di bakelite, quella della Soc. Italiana Resine, ad esso adiacente.

Sono unite alcune fotografie di questo impianto.

La industria della formaldeide, pur essendosi sviluppata così rapidamente negli ultimi anni, può trovare nell'industria italiana dell'alcool metilico tutta la materia prima che le occorre.

Risulta da questa breve relazione come l'industria italiana, anche nel difficile campo delle sintesi organiche, si tenga all'avanguardia e si affermi con procedimenti propri, sviluppandoli secondo quei criteri che permettono meglio di utilizzare le sue risorse naturali ed i sottoprodotti delle sue lavorazioni.

Le ricerche nel campo organico sintetico, condotte spesso con concetti scientifici, non si sono limitate alla sintesi del metanolo <sup>(4)</sup>, ma anche a quelle degli alcoli più alti e di altri composti ossigenati <sup>(5)</sup>. L'industria italiana è quindi in grado di seguire i maggiori sviluppi, che, si prevede, potranno in un non lontano avvenire raggiungere i processi di sintesi organiche da ossido di carbonio ed idrogeno.

---

<sup>(4)</sup> G. NATTA, *Giorn. di Chim. Ind. e Appl.* 12, 12 (1930); G. NATTA e E. CASAZZA, 13, 205 (1931).

<sup>(5)</sup> G. NATTA, *Brevetto Italiano* 267698 (13-3-1928); *Engl. Pat.* 345656 (16-10-1929); G. NATTA e M. STRADA, *Giorn. di Chim. Ind. e Appl.* 12, 169 (1930); 13, 317 (1931); G. NATTA e R. RIGAMONTI, *Giorn. di Chim. Ind. e Applic.* 14, 217 (1932).