



A P P U N T I
DI
CHIMICA INDUSTRIALE

dalle lezioni del Chiar. Prof. ing. **G. NATTA**
svolte nell'anno accademico 1937 - 38 - XVI
raccolte dagli allievi F. BRUSA e G. HELMSDORFF

ARTI A. VIRETTO VIA
GRAFICHE MAZZINI, 40
Tel. 41078

TORINO

Prefazione

Rilevata la difficoltà di trovare raccolte in un unico libro le nozioni di Chimica Industriale svolte, con particolare sviluppo nei problemi di attualità, dal Chiar.mo Prof. Ing. Natta agli allievi del IV° corso industriale e nell'intento di agevolare i nostri colleghi nella preparazione dell'esame stesso, siamo venuti nella determinazione di pubblicare questi nostri appunti. Essi sono stati raccolti dalla viva voce del Professore; solo abbiamo avuto cura di riordinarli e di chiarire qualche punto, che ci pareva esser rimasto, nella compilazione, poco chiaro.

Senza aver la pretesa di presentare un lavoro esente da errori e da pecche, per quanto grande sia stata la nostra cura per evitare che ciò accadesse, vogliamo sperare di aver raggiunto lo scopo che ci eravamo prefissi.

Abbiamo fiducia che questa nostra fatica sarà apprezzata nella giusta misura dai nostri colleghi e che questi appunti siano ad essi di qualche utilità.

Un particolare ringraziamento vada al dott.
Ing. Rigamonti, che è stato per noi prodigo
di aiuti e consigli.

F. Brusa - G. Helmsdorff

Torino - Anno Accademico 1937-38 - XVI-E.F.

al dott.
prodigo

dorff

(VI-E.F.)

— Parte I^a —

Chimica Industriale Inorganica

Idrogeno

L'Idrogeno ha assunto oggi una grande importanza per i numerosi suoi impieghi nelle sintesi, sia di carattere inorganico, che di carattere organico. L'Idrogeno per usi industriale si produce:

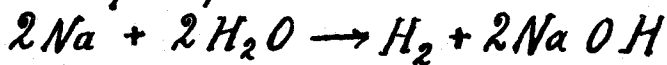
- a) per elettrolisi dell'acqua.
- b) per separazione dai gas di distillazione del carbone
- c) per gasificazione del carbone

Idrogeno elettrolitico - Il processo elettrolitico è quello che porta ad un prodotto più puro, ma va oggi perdendo terreno di fronte agli altri processi, che hanno il vantaggio di essere più economici.

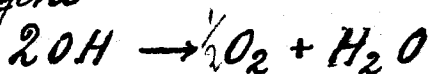
È ancora in uso nei paesi che hanno una larga disponibilità di energia elettrica, quali la Norvegia, la Svezia, il Canada, ed anche, in una certa misura, l'Italia.

L'elettrolisi dell'acqua si può fare o con elettrolita acido o con elettrolita basico: il primo porta a notevoli corrosioni agli elettrodi, i quali dovrebbero perciò essere fatti di Pt: si preferisce quindi il secondo. Come elettroliti si usano la soda o la potassa; quest'ultima dà i risultati migliori, ma è più costosa.

Si deve pensare che il NaOH si dissocia in ioni Na^+ e OH^- ; gli ioni Na^+ positivi vengono attratti dal catodo e, dopo aver ceduto al catodo stesso la carica che loro compete, possono reagire con l'acqua presente



e liberare idrogeno, mentre gli ioni negativi OH^- , pervenuti all'anodo e ceduta ad esso la carica, si combinano tra di loro per ripristinare acqua e liberare ossigeno



La differenza di potenziale che si deve stabilire tra i due elettrodi perché avvenga l'elettrolisi, è di $1,5 \div 1,6$ volta. Per separare H_2 e O_2 , che si liberano ai due elettrodi, sono stati escogitati diversi espedienti i quali caratterizzano, si può dire, i diversi processi.

Processo Garuti e Casale - È caratterizzato dalla forma degli elettrodi, a colonna di imbuto capovolti, che invitano l'idrogeno o l'ossigeno, che si liberano da essi, a risalire verso l'interno. (fig. 1).

Si ottiene così una separazione quasi completa dei due gas.

Processo Fauser - Provvede alla separazione dell' H_2 dall' O_2 racchiudendo il catodo in un sacco di amianto ed una campanella. Si ha l'in-

isoci in
sili vi vengo-
eduto al ca-
i, possono rea-

2 H

negativi OH⁻,
o la carica,
are acqua e

si deve sta-
renga l' det-
rarare H₂ e O₂,
stati escogita-
rano, si può

erizzato dalla
imbute capo-
eno, che si
l'interno. (fig. 1).
quasi com-

la separazione
do in un
a. Si ha l'in-

conveniente che la rivestitura di amianto aumenta

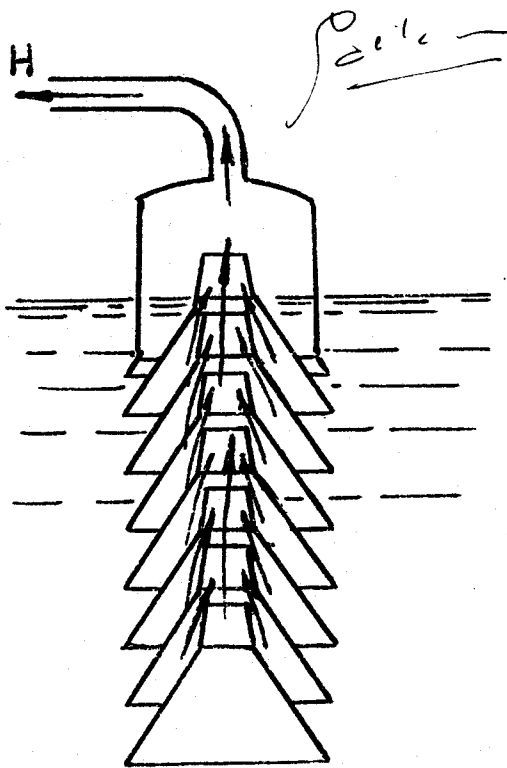


Fig. 1

la resistenza interna
della cella, per cui la
tensione di esercizio
deve essere portata a
2 ÷ 2,5 volta. Si avreb-
be anche un continuo
aumentare della con-
centrazione di elettro-
lito intorno al catodo,
con conseguente aumen-
to della resistenza al-
la corrente elettroliti-
ca (1) ma a questo si
è rimediato lascian-
do aperto il sacco sul

fondo, in modo che si viene ad avere una circolazio-
ne dell'elettrolito. (fig. 2)

Si impiegano elettrodi di ferro nichelati o pla-
tinati. Le celle elettrolitiche si usano in batterie
poste in serie o in parallelo; è anche molto usato
il collegamento misto. Per impianti di una certa
potenzialità si hanno correnti assai intense: 10000 ÷ 15000 A.

1) Si forma una forza contro elettromotrice data dalla relazione
di Nernst $E = \frac{RT}{F} \log. \frac{C_1}{C_2}$ (v. Chim. Fisica)

Vanno diffondendosi con successo le batterie Schmidt

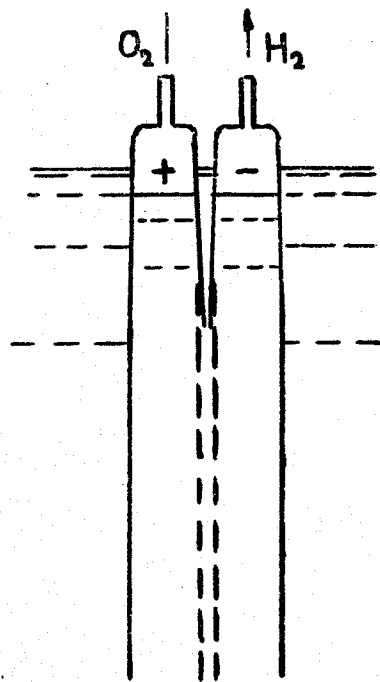


Fig. 2

Oerlikon in cui ogni elettrodo funziona come positivo da una faccia e negativo dall'altra. Esse non sono infatti altro che celle poste in serie, per le quali gli elettrodi collegati metallicamente tra loro, sono stati fusi in uno solo. Si applica tra il primo e l'ultimo elettrodo una differenza di potenziale tale che, per ogni cella, si abbia la caduta voluta. Le forti intensità di corrente che percorrono le celle provocano un rapido innalzarsi della tempera-

tura; questo fatto, mentre porta il vantaggio di diminuire la resistenza del bagno (per aumento della mobilità degli ioni) e di provocare una più intensa circolazione di elettrolito, ha d'altra parte lo svantaggio che si producono più forti corrosioni degli elettrodi e dei diaframmi di amianto e, a causa della evaporazione dell'acqua, si ottengono H_2 e O_2 saturi di umidità.

La temperatura per la quale si ha il miglior funzionamento è di 70° .

L'acqua che si impiega per l'elettrolisi deve essere

rie Schmidt
si elettrodo
itivo da una
l'altra. Esse
no che celle
quali gli
metallicamente
fusi in uno
il primo e
una differenza
che, per ogni
caduta voluta.
di corrente
elle provocano
della tempera-
taggio di dimi-
mento della mo-
nii intensa
a parte lo-
rti corrosioni
di amianto
acqua, si ot-
ta
i ha il mi-
si deve essere

distillata per evitare depositi dannosi; soprattutto
l'acqua deve essere priva di cloro, perché lo ione Cl^-

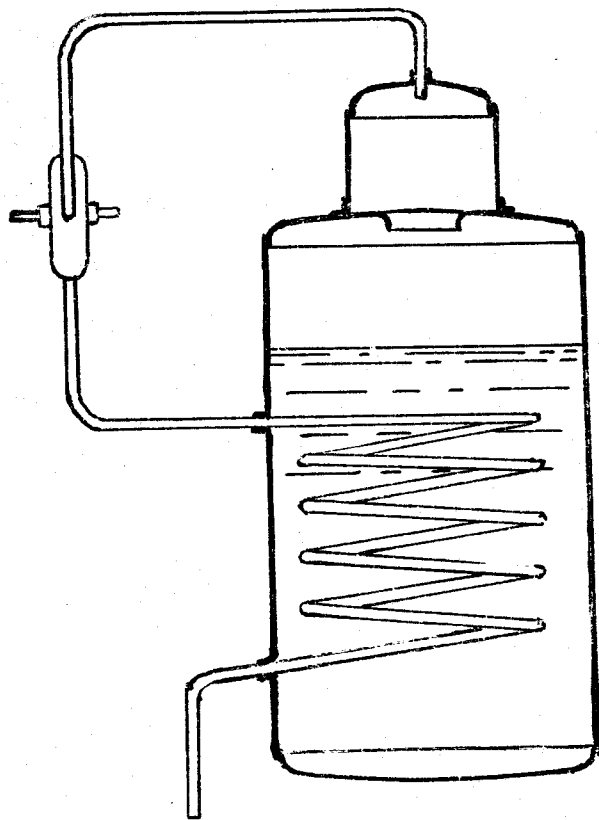


Fig. 3

intacca gli elet-
trodi. Ogni im-
pianto di produ-
zione di idrogeno,
deve quindi essere
fornito di un im-
pianto di distil-
lazione dell'acqua.
Questo problema
è stato risolto
molto economica-
mente, usando
un dispositivo co-
me in fig. 3.

L'acqua con-
tenuta in calda-
ia viene portata

all'ebollizione ed il vapore raccolto viene compresso.

Per effetto della compressione e dell'aumento di tem-
peratura, che ne deriva, il vapore viene ad avere un
contenuto di energia maggiore, ad un livello termico
superiore a quello dell'acqua da evaporare.

Esso viene allora mandato nel serpentino che
attraversa la caldaia e, cedendo il suo calore di

evaporazione è capace di fare evaporare altra acqua, senza che si debba continuare a fornire calore dall'esterno. All'uscita dal serpentino l'acqua raffreddata viene raccolta e mandata nelle celle per l'elettrolisi. Come si vede, l'impianto, dopo essere stato avviato, funziona fornendo non il calore di evaporazione come nelle comuni caldaie, ma soltanto l'energia fornita al compressore per elevare il livello termico del vapore, in modo che possa avvenire la cessione del calore di evaporazione.

Se la caldaia è bene isolata e non vi sono altre perdite, è sufficiente una compressione di 2 atmosfere.

Dato che l'idrogeno viene in genere impiegato compresso, per risparmiare l'energia di compressione che è abbastanza considerevole, si è cercato di fare avvenire l'elettrolisi in celle chiuse. L'energia che si deve spendere per fare avvenire l'elettrolisi è infatti indipendente dalla pressione; teoricamente quindi non si avrebbe alcun inconveniente. In pratica, invece, date le difficoltà tecniche di isolamento e di tenuta, ogni tentativo in tale senso ha dato risultati completamente negativi.

Il calore di formazione dell'acqua è di 68000 calorie, ma l'energia elettrica che si deve fornire per l'elettrolisi è notevolmente superiore, perché una parte di essa viene spesa per il riscaldamento

altra acqua,
e calore dall'
acqua raffredd-
celle per
o, dopo essere
il calore
aldais, ma
e per elevare
che possa
orazione.

vi sono altre
2 atmosfere.
e impiegato
i compressione
ocato di fare
nergia che
lettrolisi e'
teoricamente
niente. In
iche di isola-
le senso ha
ua e di 68000
deve fornire
iore, perchi
riscaldamento

del bagno e per le perdite termiche che ne derivano, ed una parte per vincere le forze controelettronostriici agli elettrodi. Oltre a questo, poiché in genere si dispone di corrente alternata mentre si ha bisogno di corrente continua, bisogna tener conto della resa dei raddrizzatori a vapore di mercurio, che è del 95%, e computare un consumo di energia maggiore.

Disponendo gli impianti nella vicinanza di centrali idroelettriche, come è sempre conveniente fare, si può però anche avere direttamente la corrente continua. Nel complesso si può considerare che occorrono $5,5 \div 6$ KWh per mc. di idrogeno.

Se questo idrogeno deve essere impiegato per produrre NH_3 sintetica, per poter sostenere la concorrenza dell'idrogeno di gasificazione del carbone, bisogna disporre di energia elettrica ad un prezzo inferiore ai 5 centesimi al KWh.

Gli impianti di idrogeno elettrolitico sono molto soggetti alla disponibilità di energia elettrica, che varia molto da stagione a stagione e dal giorno alla notte.

Mentre per esempio gli impianti settentrionali hanno maggior disponibilità nell'estate che nell'inverno, per quelli della Sida avviene il

contrario.

Per regolarizzare la produzione di idrogeno sono stati abbinati a questi degli impianti di gasificazione di combustibili poveri, i quali, oggi molto perfezionati, danno, come vedremo, un prodotto a prezzo molto basso.

Idrogeno dai gas di distillazione del carbone.

Una buona fonte di produzione di idrogeno si ha nei gas di distillazione del carbone per la produzione del coke metallurgico. In alcuni grandi centri metallurgici tedeschi la grande quantità di gas che si aveva dalla produzione del coke necessario a questa industria trovava grande difficoltà ad essere utilizzata; una parte, il 50-60%, veniva impiegata per riscaldare le storte, il resto ha potuto essere utilizzato soltanto quando sono state costruite condotte di centinaia di chilometri per trasportarlo nei centri abitati.

Per la Germania la quantità di gas così prodotta, dato che la produzione annua di ghisa è di circa 30 milioni di tonnellate, cui corrispondono circa 40 milioni di tonnellate di coke, si aggira sugli 8000 milioni di mc.

Ora se si considera che il gas, specialmente nella fase finale di distillazione è molto ricco

idrogeno
ianti di
i quali,
vedremo,
del carbone.
ti idrogeno
one per la
alcuni gran-
de quantità
di coke
grande dif-
fe, il 50 ÷ 60%,
rte, il resto
uando sono
a di chilo.
bitati.
di gas
ne annua
tonnellate,
i ton.
00 milioni
ecialmente
olto ricco

di H_2 e che la separazione di quest'ultimo porta ad un gas di più alto potere calorifico, si comprende come il prezzo dell'idrogeno possa essere molto basso. In Italia la produzione di coke metallurgico va intensificandosi; sono sorte cokerie a Piombino, Trieste, Savona, Porto Marghera e S. Giuseppe al Cairo, quest'ultima collegata al porto di Savona con una teleferica, e si sono affiancati a questi degli impianti per la separazione dell'idrogeno dai gas di distillazione. Il fabbisogno italiano di coke si aggira sui 3 milioni di tonnellate, la quantità di H_2 che si otterrebbe dalla distillazione, quando tutto il fabbisogno si producesse in Italia, sarebbe di 600 milioni di mc.

Per produrre coke metallurgico si devono usare carboni fossili con un basso tenore di materie volatili (12 ÷ 24%); la distillazione avviene in grandi camere contenenti dalle 15 alle 20 tonnellate di combustibile e dura una trentina di ore. Il gas che si ottiene ha una composizione del 50% di H_2 circa; 1 ÷ 2% di CO_2 ; 8 ÷ 10% di CO ; 35% di CH_4 ed il resto è una miscela di azoto, etano, etilene ed altri idrocarburi.

La separazione dell'idrogeno dagli altri gas

si ha per via fisica: e' molto usato il processo di liquefazione Linde

Il gas dopo essere stato lavato con acqua per separare il catrame, e con soda od altri reagenti per separare la CO_2 , viene mandato nei serpentine di liquefazione. Si liquefa dapprima l'etilene con tracce di metano, poi tutto il metano con tracce di H_2 e CO ed infine quasi tutto il CO con N_2 . Rimane allo stato gassoso l'idrogeno, il quale contiene però tracce di CO e di N_2 .

Poichè il CO è nocivo nelle catalisi, bisogna asportarlo completamente: si manda perciò il gas in controcorrente con una pioggia di N_2 liquido ottenuto a parte per liquefazione dell'aria, il quale scioglie l'ossido di carbonio e arricchisce l'idrogeno in N_2 , in modo da arrivare alla composizione finale necessaria per la sintesi della NH_3 .

L'operazione deve avvenire sotto la pressione di circa 12 atmosfere.

Il processo di liquefazione quando sia ben condotto e con buoni isolamenti è economico: basta infatti raffreddare i gas in arrivo con l'evaporazione dei gas liquefatti e restano così ancora da introdurre solo poche frigorifici.

In genere le frigorifici introdotte a parte con l'aroto liquido sono sufficienti, perchè tutto l'impianto

processo di
acqua per
tri reagen-
to nei ser-
dapprima
tto il meta-
vasi tutto
rosso l'idro-
li CO e di N₂.

si, bisogna
più il
ia di N₂ li-
ione dell'aria,
arricchisce
re alla com-
i della NH₃.
pressione di

do sia ben
economico:
con l'e-
tano così an-
ie.

te con l'aroto
l'impianto

me/h		CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	calorie
7000	Gas iniziale	1,2	2,1	0,9	5,4	56,1	24,6	0,8	8,6	4216
6611	Lavaggio con H ₂ O	-	1,8	0,9	5,5	57,7	24,5	0,9	8,7	4216
330	Liquor lique- fazione Frax. C ₂ H ₄	-	34,5	0,2	0,7	0,6	47	16	1	11987
1959	" C ₂ H ₄	-	0,2	2,1	9,3	4,1	73,9	10,8	10,2	6821
882	" CO	-	-	2,1	-	3,8	1,8	-	71,8	877
4932	" H ₂	-	-	-	-	75	-	-	25	1961

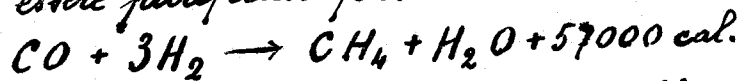
proceda senza ulteriore spesa; nel complesso si può va-
lutare un consumo di energia di solo 1 KWh per me-
di H₂. Mentre quindi un mc. d'idrogeno otte-
nuto per distillazione del carbone, compresi gl'in-
teressi e l'ammortamento dei capitali, può venire
a costare 7 ÷ 8 cent., la stessa quantità di idro-
geno elettrolitico viene a costare 30 ed anche 40 ct.

L'energia che si deve spendere per la liquefazio-
ne può essere ancora diminuita usando il processo
Claude, nel quale l'espansione si fa avvenire
in uno stantuffo, in modo da ricavare lavoro
sotto forma di energia elettrica; si ha così un
maggior raffreddamento unito ad un recupero di
energia. Si ricava però idrogeno impuro per circa
1,3 ÷ 1,5 di CO ne lo si può purificare economicamente.

Disp. 2. Chim. Industr. Inorg.

mente con un lavaggio di N_2 liquido, perché questo dovrebbe avvenire sotto pressione, mentre si dispone soltanto dopo l'espansione d'idrogeno alla pressione atmosferica.

Quando l'idrogeno ottenuto con il processo Claude debba essere impiegato per la sintesi dell'ammoniacca può essere purificato facendo avvenire la reazione:



in una colonna di precatalisi, in cui il catalizzatore è a base di Ni. La reazione, fortemente esotermica, avviene intorno ai 450° , ma sempre con difficoltà per ragioni cinetiche. Si può notare facilmente che la probabilità che una molecola di CO si incontri con 3 molecole di H_2 contemporaneamente, è molto piccola. Se la temperatura supera i 500° , la reazione ha tendenza ad avvenire in senso contrario. È perciò sempre bene preferire al processo Claude, il processo Linde.

Produzione d'Idrogeno per gasificazione del carbone.

Il gas d'acqua, molto ricco d'idrogeno, si ottiene iniettando del vapor d'acqua in una massa di carbone incandescente.

Avengono principalmente queste due reazioni:

erchi' questo
dispone sol-
pressione at-

processo Claude
nell'ammonia-
re la reazione:
700 cal.

si il cataliz-
, fortemente
va sempre con

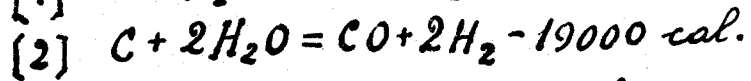
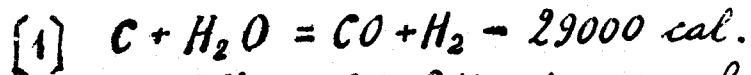
può notare
na molecola

H_2 contem-
a temperatura
entra ad av-
sempre bene
cesso Linde.

re del carbone.

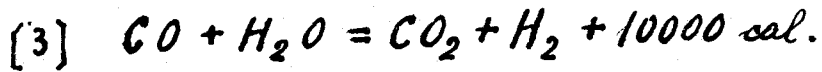
no si ottiene
na massa di

ste due reazioni:



ambidue endotermiche; sono favorite quindi da
un'alta temperatura (intorno ai $1000^\circ C$).

A temperatura molto alta avviene in prevalen-
za la reazione [1] che è più endotermica, mentre,
a temperatura più bassa, prevale la [2]. Essendo
endotermiche, le due reazioni sottraggono calore
alla massa del carbone rovente, la quale perciò si
raffredda: benchè alle basse temperature intervenga
la reazione esotermica



se non si provvedesse al riscaldamento dopo qualche
tempo le reazioni cesserebbero di avvenire. Si
suole così, per impedire che la temperatura scen-
da troppo, riattivare la combustione del carbone,
mandando ad intermittenza dell'aria: in tal
modo il funzionamento dei gasogeni, per la
produzione del gas d'acqua, risulta intermitten-
te e costituita da fasi successive: dapprima una
fase di gasificazione ad aria, nella quale si
produce solo CO e CO_2 (gas d'aria), poi una
fase di gasificazione con vapore, preceduta da
una fase di lavaggio, pure con vapore, durante
la quale dal gasogeno vengono asportate le ulti-
me parti di gas d'aria, ricche di N_2 , che in-

quinerrebbero il gas d'acqua, successivamente ottenuto.

Questo funzionamento intermittente viene ottenuto manovrando delle valvole: tale manovra può essere fatta a mano o, in certi processi più perfetti, completamente automatica.

Non è però possibile ottenere una gasificazione in base alla sola equazione [1] od in base alla sola equazione [2] perchè i gas prodotti CO, H₂ e CO₂, in presenza dell'eccesso di vapore, tendono a raggiungere l'equilibrio dell'equazione [3]. Solo con fortissimi eccessi di vapore ed elevata temperatura, si potrebbe spostare questo equilibrio nel senso della formazione del CO e ridurre il tenore di CO₂ praticamente a zero: ma l'endotermicità della reazione non permette di rimanere in tali condizioni di lavoro che per brevi istanti.

Il gas d'acqua ha una composizione di circa:

8% CO₂ 40% CO 52% H₂

c'è però sempre presente una piccola quantità di N₂ (2.7%) per il fatto che non si riesce mai a separare nettamente la fase di immissione dell'aria da quella d'immissione dell'acqua e che la fase di lavaggio non è mai perfetta.

In molte sintesi, prima quella dell'ammoniaco;

ente ottenuto.
 viene ottenu
 canovra può
 si più per-
 gasificario.
 od in base
 prodotti
 so di vapore,
 dell'equario-
 di vapore ed
 sta questo
 e del CO e
 nto a zero:
 on permette
 i lavoro che
 re di circa:
 1/2
 la quantità
 n si riesce
 se i immis-
 sione dell'oc.
 on e mai per-
 ell'ammoniac;

la presenza di N_2 non disturba; qualora distur-
 basse, si può toglierlo quasi integralmente, pro-
 lungando il lavaggio con vapore sotto pressione,
 lavaggio che viene in questi casi effettuato man-
 dando il vapore dal basso del gasogeno ed effet-
 tuando poi la gasificazione a gas d'acqua con
 vapore inviato dall'alto.

Nel gas d'acqua si trovano poi anche tracce
 di CH_4 e di S ; quest'ultimo passa nel gas dal
 carbone sotto forma di H_2S e di CO_2 in ragione
 di 2 gr. per mc.

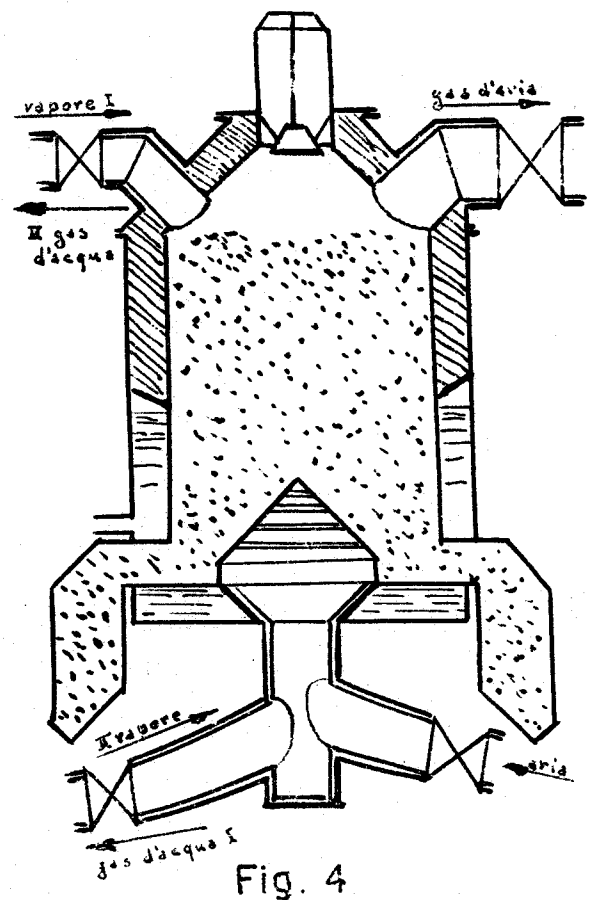


Fig. 4

I gasogeni per la
 produzione di gas
 d'acqua (fig. 4)
 sono camere cilin-
 driche in metallo
 opportunamente
 ricoperte da isolan-
 ti termici; hanno
 sulla sommità un
 dispositivo per il
 caricamento conti-
 nuo del carbone, a
 tenuta d'aria, un
 condotto per il vapo-
 re d'acqua ed uno

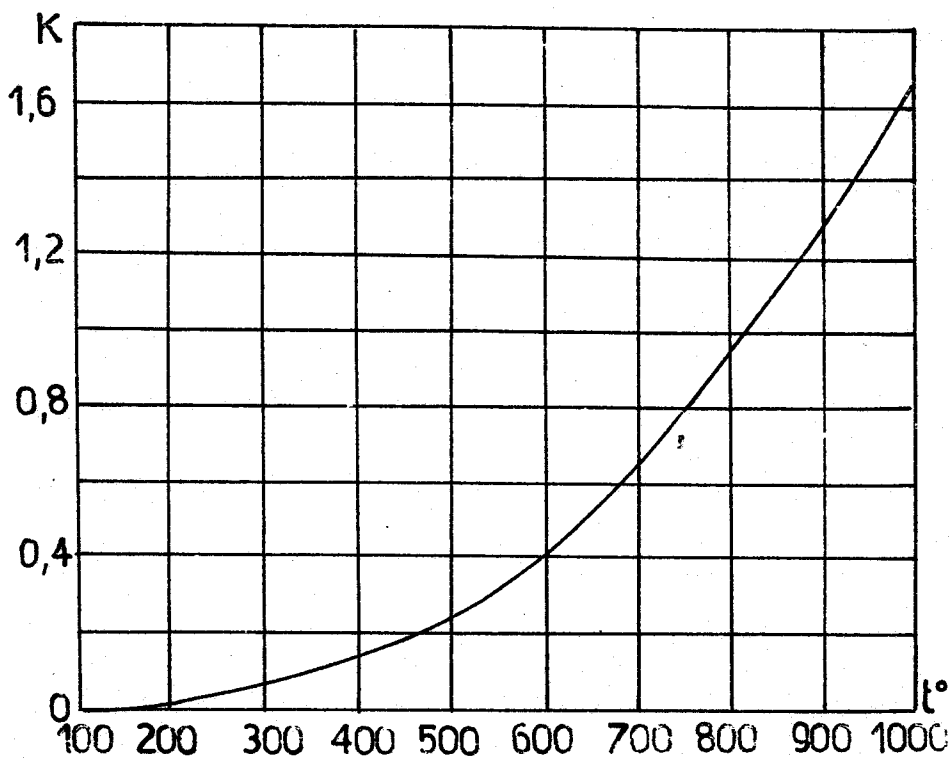
per l'estrazione del gas: si usano griglie coniche rotanti per evitare l'agglomeramento del carbone e scaricare più facilmente le ceneri. Benché le reazioni siano favorite da un'alta temperatura, non bisogna eccedere, per non aver scorie fuse, che finirebbero per ostruire la griglia. Il carbone che si deve impiegare è il coke metallurgico, perché è molto poroso, non contiene sostanze volatili, ed è scarsamente agglomerabile. Con i gasogeni Winkler si possono anche impiegare ligniti polverulente: funzionano mandando vapor d'acqua misto ad ossigeno a pressione elevata. Questo tipo di gasogeno non può però essere usato convenientemente con le ligniti italiane, specialmente quelle di Valdarno, perché esse dovrebbero, prima di essere impiegate, venire essiccate, di modo che il procedimento verrebbe ad essere troppo costoso.

Un tipo di gasogeno a funzionamento molto economico è quello in cui i gas prodotti, che sono caldi, vengono fatti passare in camere situate nella parte superiore del gasogeno stesso, a preriscaldare il carbone che scende. Il consumo medio dei gasogeni è di 0,5 Kg. di carbone per mc. di gas d'acqua e di 0,7 Kg. per mc. di idrogeno.

glie coniche
 del carbone
 . Benchè le
 temperatura,
 orie fuse, che
 Il carbone
 lurgico, per-
 tanze volatili,
 in i gasogeni
 ligniti pol-
 vapor d'acqua
 vato. Questo
 usato conve-
 e, specialmen-
 dovrebbero,
 essiccate, di
 d essere troppo
 nento molto
 prodotti, che
 camere situa-
 o stesso, a
 . Il consumo
 i carbone
 g. per mc.

Un notevole miglioramento nei gasogeni è stato portato dall'introduzione degli acciai ad alto tenore di Cr (30%) in sostituzione degli acciai al Ni, che alle alte temperature di esercizio venivano intaccati dallo zolfo,

Per aumentare il quantitativo di H₂ ottenibile, il gas d'acqua viene passato alla conversione, viene cioè fatto reagire con acqua, in modo da far avvenire la reazione :



$$K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$$

Fig. 5

Questa reazione esotermica, che abbiamo visto avvenire anche in piccola misura nei gasogeni stessi, si fa avvenire a pressione ordinaria con catalizzatori a base di ossidi di Fe e di Cr, eventualmente ossidi di Co e di Ni, oppure sotto pressione (20 atmosfere) in presenza di catalizzatori a base di ossidi di Mg e sali di metalli alcalini.

La temperatura optimum, in modo da avere una percentuale piccola di CO residuo è intorno ai 400° .

Riportiamo (fig. 5) il diagramma della costante di equilibrio della reazione di conversione in funzione della temperatura.

Il calore prodotto dalla reazione non è sufficiente per mantenere i gas sui 400° a meno che non si provveda ad un preriscaldamento, oppure non vi sia un tenore di CO almeno del 30%. Si vede qui la convenienza di fare avvenire piuttosto la reazione [1] che la [2], operando nel gasogeno a temperatura più alta.

Il quantitativo di CO residuo non può essere ridotto a zero, ma può essere notevolmente abbassato.

Un'idea generale dell'andamento della reazione si può avere dal diagramma rappresentato in fig. 6, dove si vede l'influenza del

no visto av-
sogeneri stessi,
catalizzatori
ntualmente
pressione
catori a base
i alcalini.
modo da ave-
residuo è in-

na della cos-
di conversio-

ne non è suf-
0° a meno
aldamento,
almeno del
ra di fare
che la {2},
stura più alta.

non può
essere notevol-

amento della
ramma rap-
influenza del-

la temperatura e della percentuale di H_2O ris-
petto al CO sulla percentuale del CO che si trova
nel gas convertito uscente.

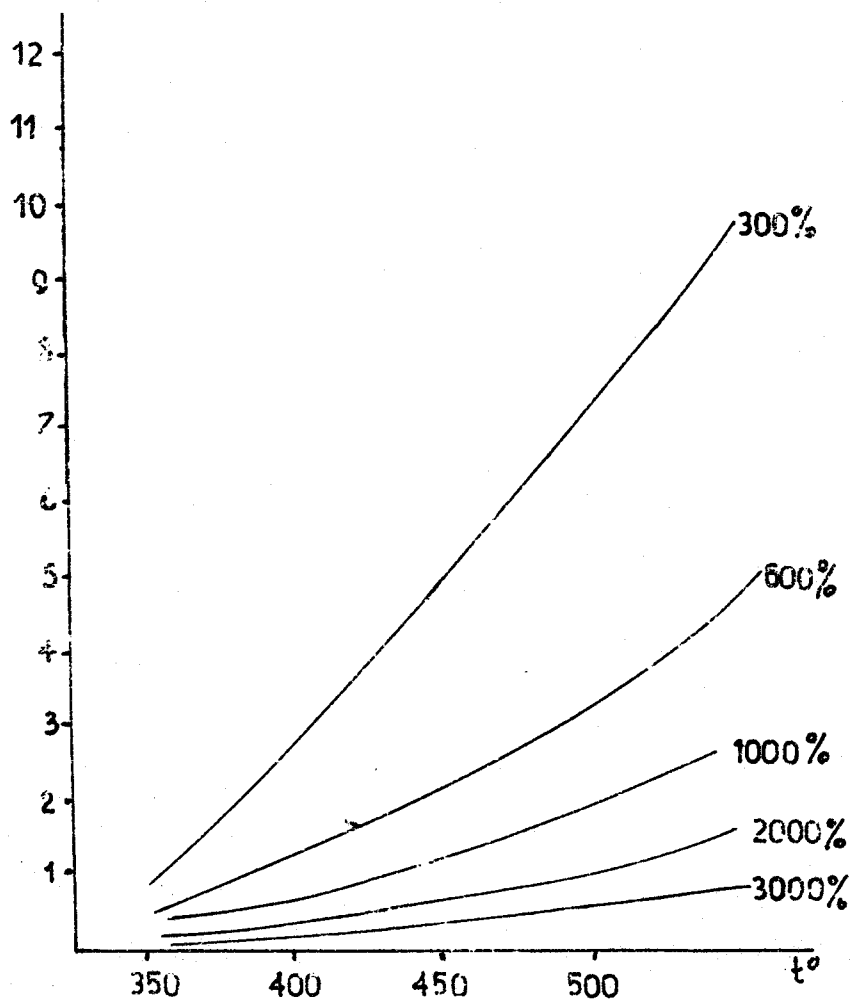
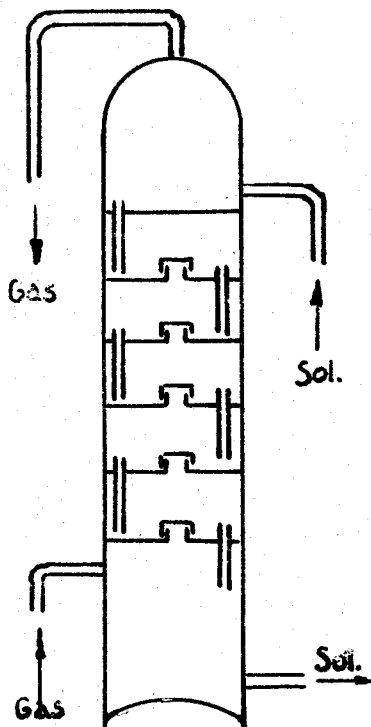


Fig. 6

Con un impianto ben condotto da 1 mc. di gas
d'acqua si può ottenere 0.9 mc. di H_2 . Rimane
sempre una piccola quantità (1.÷2%) di CO che
si dovrà poi asportare, per evitare gli inconve-
nienti nelle sintesi, cui abbiamo già accennato.

L'eliminazione del CO viene effettuata trasportandolo in metano, come si è già visto, oppure lavando il gas con soluzioni cupro-ammoniacali, che fissano il CO; infine, se l'H₂ ottenuto deve servire per la preparazione di NH₃ sintetica, si può impiegare per la depurazione il lavaggio con N₂ liquido come abbiamo già detto.



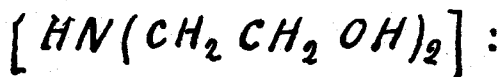
La CO₂ viene invece eliminata facendola assorbire in torri speciali, che ricordano nell'apparecchiatura le colonne rettificanti Savalle per l'alcool etilico.

(fig. 7) Il liquido assorbente è una soluzione in acqua al 50% di trietanolamina

[N(CH₂CH₂OH)₃]

Fig. 7

oppure di dietanolamina

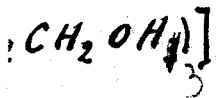


l'assorbimento teorico è di 0.5 mol. di CO₂ per 1 mol. di amina a 760 mm. di pressione e 30° di temperatura.

La CO₂ viene rimossa completamente e l'ami-

ata traspor-
vito, oppure
ammoniacali,
ottenuto da
 NH_3 sinteti-
cazione il la-
 N_2 liquido
già detto.
viene invece
facendola
in torri specia-
ordano nel-
atura le colom-
uti Savalle
etilico.

liquido as-
una solutio-
a al 50% di
mina



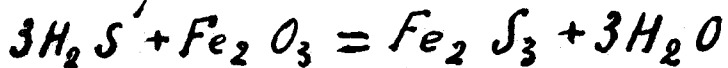
di CO_2
m. di pressio-
mente e l'ami-

na viene rigenerata più facilmente che non il carbo-
nato di sodio, che, come è noto, viene utilizzato per
questo stesso scopo.

Il metodo di produzione dell'idrogeno attraverso
il gas d'acqua è il più economico e soprattutto ri-
chiede le minori spese d'impianto.

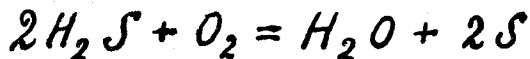
Depurazione del gas dallo zolfo - Un proble-
ma importante, specialmente quando si voglia-
no impiegare i combustibili italiani, è la
depurazione dallo S di cui sono ricchi e che
ha un'azione deprimente sui catalizzatori che
si usano per fare avvenire la conversione. La de-
purazione può essere fatta: o per via secca o
per via umida.

Per la depurazione a secco si usano dei casso-
ni con un certo numero di ripiani a griglia.
Su questi ripiani sono disposte le masse depu-
ranti, costituite principalmente da ossido ed
idrato ferrico, il quale con l'idrogeno solforato
passa a solfuro:

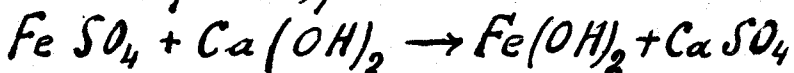


dopo un certo tempo la massa viene rigenerata
insufflando dell'aria che ossida il solfuro di
ferro ad ossido ferrico, con separazione di zolfo
elementare. Oggigiorno anzi, si aggiunge ad-
dirittura al gas da depurare una piccola percon-

tuale di aria, per cui si può ritenere che le masse depuranti non agiscano altro che nel senso di catalizzare la reazione di ossidazione:



Però una parte del solfuro di ferro si ossida a solfato, per cui occorre ogni tanto rigenerarlo con calce spenta, facendo avvenire la reazione:



Oggi si usano anche in luogo delle casse, delle torri, in cui la sostanza ossidante invece di essere in polvere è compressa in palletole.

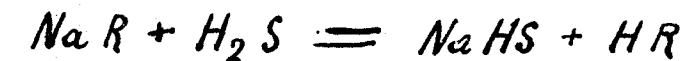
Le masse depuranti quando sono esaurite, perché ormai troppo impregnate di zolfo, (oltre il 50%), vengono impiegate tal quali nella preparazione dell'anidride solforosa, in sostituzione delle piriti, per l'industria dell'acido solforico, oppure vengono estratte con solventi, in modo da recuperare lo zolfo.

La Germania provvede con questi processi all'ottenimento del suo fabbisogno di zolfo, di cui è completamente sfornita.

La H_2S viene anche assorbita per via umida, impiegando delle sostanze basiche in genere sali alcalini di acidi deboli e poco volatili, in modo da fare avvenire le reazioni:

che le masse
 l' senso di
 rione :

ferro si ossida
 to rigenerar-
 e la reazione:
 $+CaSO_4$
 nelle casse,
 idante invece
 pallottoline.
 o esaurite,
 di zolfo,
 tal quali
 solforosa, in
 l'ustria del-
 estratte con
 lo zolfo.
 uesti processi
 di zolfo, di
 a per via umi-
 bariche in
 deboli e poco
 re le reazio-

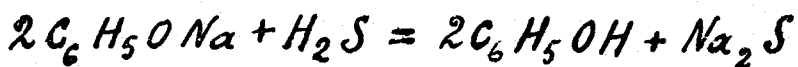


Si usa anche l'ammoniaca, ma essendo troppo volatile viene facilmente trascinata via.

I processi a liquido più in uso oggi sono: il processo Tylox ed il processo Alcazido.

Il primo impiega arseniato sodico, che si trasforma in tioarseniato, dal quale poi per ossidazione si recupera l'arseniato.

Il secondo impiega fenato sodico: l'idrogeno solforato si scioglie notevolmente nella soluzione di fenato sodico, perchè tende a spostare l'acido fenico secondo la reazione:



Però a caldo la reazione procede in senso inverso: più precisamente ad ogni temperatura corrisponde una determinata pressione di H_2S della soluzione in fenato sodico; e quindi una soluzione, satura ad una data temperatura, se si porta a temperatura superiore, libererà H_2S , sino a che abbia raggiunta la nuova condizione di equilibrio. L'assorbimento viene fatto in torri od in lavatori speciali facendo andare il gas in controcorrente al liquido assorbente.

Per l'assorbimento si può anche usare l'acqua facendo il gas in torri del diametro di m. 1,5

circa e dell'altoroma di $20 \div 30$ m. ripiene di anelli speciali (anelli Bengliud) per aumentare la superficie di contatto. Il gas sale in controcorrente e si libera dell' H_2S , che si scioglie.

Pero, poiché la solubilità è funzione della pressione del gas (legge di Henry) è conveniente operare questo lavaggio sotto pressione, per aumentare la pressione parziale dell'idrogeno solforato. Lo stesso sistema viene anche usato per il gas d'acqua convertito, durante il lavaggio per l'eliminazione della CO_2 .

Questo procedimento è vantaggioso specialmente quando la quantità di H_2S è piuttosto forte perché la quantità di acqua necessaria è all'incirca indipendente dal tenore di H_2S nel gas: dipende solo dalla pressione alla quale si opera il lavaggio.

Per tutte queste operazioni si debbono impiegare degli acciai speciali non intaccabili dalla H_2S .

Tracce di H_2S che rimangono sempre, possono, quando occorre, essere eliminate con lavaggio attraverso soda o potassa caustica, oppure con N_2 liquido secondo il processo già visto di depurazione del gas dal CO residuo: con quest'ultimo sistema si possono aspor-

ene di anelli
stare la super-
ntrocorrente

e.

unzione del-
enry) è con-

tto pressione,
le dell'idro-
viene anche

, durante
la CO_2 .

so specialmen-
riuttosto for-

necessaria
ore di H_2S
sione alla

debbono im-
r intaccabi-

ono sempre,
liminate

notassa causti-
do il processo

del CO resi-
ttono aspor-

tare anche eventuali tracce di CH_4 ancora
presenti.

Ammoniaca

La produzione industriale dell'ammoniaca, legata alla produzione dei concimi chimici e degli esplosivi, si è andata sviluppando grandemente in questi ultimi anni.

L'ammoniaca per usi industriali si produce essenzialmente per via sintetica.

Si era già osservato che la NH_3 si decomponeva alle alte temperature, almeno in piccola misura, in H_2 ed N_2 : ciò ha fatto sorgere l'idea di realizzare la reazione inversa.

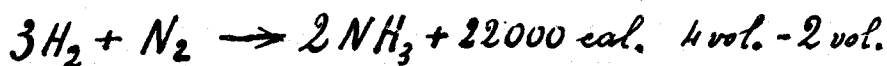
Le esperienze fatte in tale proposito, rivelarono la produzione di piccolissime tracce di NH_3 , usando come catalizzatore il Pt.

La risoluzione del problema si deve al chimico tedesco Haber, il quale vi giunse, sia attraverso considerazioni teoriche, sia con prove pratiche operando a 500° con catalizzatori diversi: Fe, Pt, Ni. La sintesi ebbe particolare sviluppo durante la guerra, essendo stata usata dalla Germania, la quale, non potendo più importare il nitrato del Cile,

causa il blocco dell'intesa, fu costretta a provvedere in altro modo al fabbisogno di NH_3 , per la fabbricazione degli esplosivi e dei concimi azotati.

In Italia ci si occupò della sintesi dell'ammoniaca subito dopo la guerra: il problema fu affrontato e risolto con esito soddisfacente dal Casale e da Fauser con l'impiego di H_2 elettrolitico.

La reazione di sintesi:



p_1 p_2 p_3

fa vedere che la pressione agisce nel senso di favorire la sintesi. Se infatti p_1 , p_2 , p_3 , sono le concentrazioni di H_2 , N_2 e NH_3 la costante di equilibrio è

$K = \frac{p_1 p_2}{p_3}$ da cui si vede che raddoppiando la pressione verrebbe quadruplicata la pressione parziale di NH_3 e con essa la quantità di NH_3 prodotta.

L'elevarsi della temperatura è invece sfavorevole alla produzione di ammoniaca. (1)

Alla pressione ordinaria la percentuale di NH_3 in

(1) Lege di Le Chatelier: In un sistema in equilibrio la perturbazione di qualche fattore (temperatura, pressione o concentrazione) sposterà l'equilibrio nella direzione che tende a distruggere l'effetto della perturbazione.

Così: un'elevazione di temperatura promuove l'azione che assorbe calore; un'elevazione di pressione promuove l'azione che avviene con diminuzione di volume.

vedere in altro
bricazione de-

tesi dell'ammo-
ema fu affon-
Casale e da
tico.

4 vol. - 2 vol.

ono di favorire
le concentrazio-
nitro e

ppiando la
essione parziale
'H₃ prodotta
e sfavorevole
v. (1)

onale di NH₃ in
in equilibrio la
tura, pressione o
la pressione che
azione.

muove l'azione
ione promuove
il volume.

equilibrio nella miscela di N₂ e 3H₂ va da 0,07% alla temperatura di 700°, a 0,003% alla temperatura di 1000°. La tabella che segue ed il diagramma di fig. 8, danno l'idea delle percentuali in

Temp. ° C	a t m o s f e r e					
	1	100	200	300	600	1000
200	15,3	80,6	85,8	89,9	95,4	98,3
300	2,2	52,1	62,8	71,-	84,21	92,55
400	0,44	25,14	36,3	47,-	65,20	79,82
500	0,13	10,4	17,6	26,44	42,15	57,47
550	0,077	6,7	12,5	19,13	31,63	41,5
600	0,049	4,5	8,25	13,8	23,1	31,4
700	0,0223	2,14	4,11	7,28	12,60	12,87
800	0,0117	1,13	2,24	-	-	-
900	0,0069	0,68	1,34	-	-	-
1000	0,0044	0,44	0,87	-	-	-

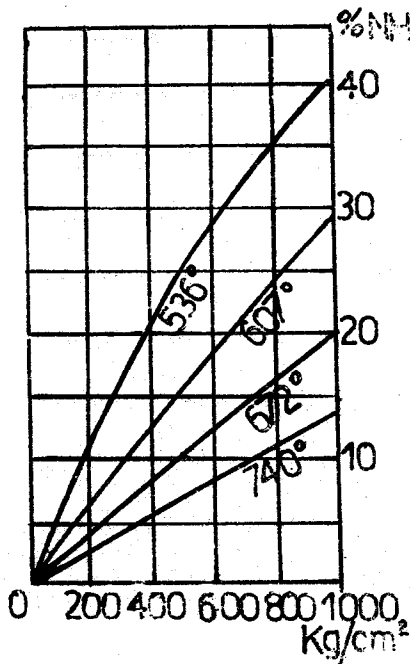


Fig. 8

%NH₃ in volume di NH₃ in equilibrio nelle miscele N₂ + H₂ alle diverse temperature e pressioni.

Considerando le cifre di questa tabella, si vede chiaramente l'influenza della temperatura e della pressione: cioè si vede come ad una pressione data, la concentrazione dell'NH₃ diminuisce aumentando la temperatura; e si vede anche come ad una temperatura data la concentrazione dell'NH₃ assun-

ta aumentando la pressione.

Nel processo Haber - Bosch si opera ad una pressione relativamente bassa (200 atm.) e si giunge a combinare il 5% della miscela di N_2 e di $H_2 O$.

La preparazione della miscela dei gas avviene mescolando gas d'aria e gas d'acqua in modo tale che dopo conversione del CO con vapore, il rapporto tra H_2 ed N_2 sia di 3 a 1.

L'ammoniaca si separa dalla miscela all'uscita dalla colonna di catalisi per assorbimento in acqua.

L'idrogeno e l'azoto uscenti dall'assorbimento, vengono rimessi in circolazione con pompa.

La I.G. (Interesse Gemeinschaft A.G.) che ha sfruttato sin dall'inizio questo processo, impiegarvi.

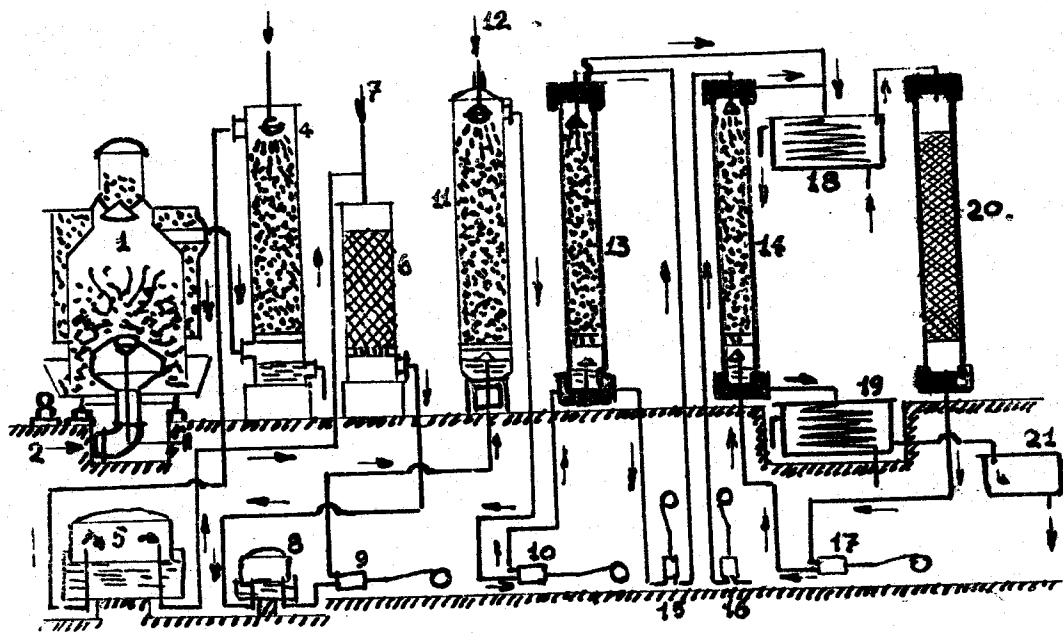


Fig. 9

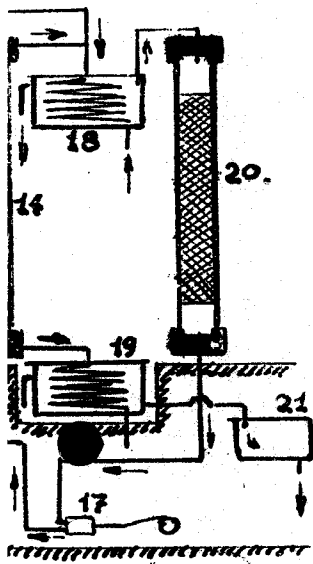
era ad una
in) e si giunge
e di H_2O .

si gas avviene
in modo tale

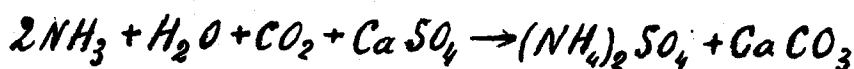
e, il rapporto

vela all'uscita
mento in acqua.
sorbimento, con-
ha.

1. C. che ha
sto, imfriggarsi.



l'ammoniaca in soluzione per preparare solfato ammo-
nico dal gesso, difettando la Germania di tutto per
l'industria dell'acido solforico. Il gesso veniva sospeso
nella soluzione acquosa di ammoniaca, attraverso la
quale si faceva gorgogliare una corrente di CO_2 : avven-
niva allora la reazione:



In figura 9 è rappresentato uno schema d'impianto
Haber - Bosch (1 gasogeno; 2 ingresso dell'aria; 3 in-
gresso del vapore; 4 scrubber; 5 gasometro per gas d'acqua,
e gas d'aria; 6 convertitore del CO con vapore; 7 ingres-
so del vapore; 8 gasometro; 9 compressore 25 atm.; 10
compressore a 200 atm.; 11 lavaggio della CO_2 con acqua
a 25 atm.; 12 ingresso dell'acqua; 13 purificatore dal
CO con soluzione cuproammoniacale a 200 atm.; 14
torre di assorbimento dell'ammoniaca; 15 pompa per
la soluzione cuproammoniacale; 16 pompa per l'acqua
a 200 atm.; 17 pompa di circolazione a 200 atm.; 18
refrigerante del gas; 19 refrigerante dell'acqua;
20 torre di catalisi; 21 serbatoio della soluzione
di ammoniaca.

Dato che il rendimento è soltanto del 5% la mas-
sa dei gas in circolazione è molto considerevole: 2
venti volte la quantità di NH_3 combinata e quindi
perchè per formare 1 vol. di NH_3 occorrono 2 vol. di
miscela gassosa, i gas di circolazione sono dieci volte

il gas fresco che arriva dal compressore. Ne viene che, per forti produzioni di NH_3 , l'impianto viene ad assumere proporzioni colossali.

Il Casale in Italia e il Claude in Francia vi. mediarono a tale inconveniente con l'aumentare la pressione, ottenendo contemporaneamente una maggiore concentrazione di NH_3 ed una più facile separazione per liquefazione.

Infatti col processo Haber la pressione parziale dell' NH_3 nei gas di sintesi è inferiore alla pressione parziale dell' H_2 , corrispondente alla temperatura dell'acqua dei refrigeranti e quindi l' NH_3 non si condensa in questi; per ottenere NH_3 liquida occorrerebbe raffreddare, con impianti frigoriferi, a qualche grado sotto 0° come si è attuato con il processo Fauser ed in alcune realizzazioni dello stesso processo Haber.

Con i processi Casale e Claude invece, la pressione parziale di NH_3 che si realizza (data la maggior trasformazione dei gas per effetto della maggior pressione di sintesi) è tale da permettere la condensazione dell' NH_3 con semplici refrigeranti ad acqua.

Si semplifica così tutta la parte relativa alla separazione dell'ammoniaca dai gas di sintesi, a scapito però dell'aumentata pressione di esercizio. Un aumento di pressione non importa d'altra parte un forte aumento di spesa perché il lavoro per una compres-

pressione. Ne viene che, sione isoterma è: $L = RT \log \frac{P_1}{P_2}$ e dipende soltanto
l'impianto viene ad dal rapporto delle pressioni. Così lo stesso lavoro oc-

corre per comprimere un gas da 1 a 3 atm. come
Claude in Francia da 200 a 600 atm. Questo fatto si può vedere chia-

amente con l'aumentare ramente dal diagramma (fig. 10) dei lavori di
aporaneamente una

l' H_2 ed una più facile
la pressione parziale
inferiore alla pressione
è alla temperatura del

di l' NH_3 non si condensa
liquida occorrerebbe
rioriferi, a qualche grado

il processo Fauser ed
tesso processo Haber.

Claude invece, la pressu-
l'ira (data la maggior
tto della maggior pres-

ermettere la condensa-
refrigeranti ad acqua
arte relativa alla sep-

gas di sintesi, a scapi-
di esercizio. Un au-
ta d'altra parte un

lavoro per una compres-

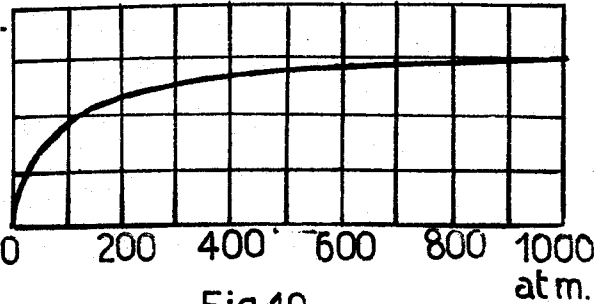


Fig. 10

compressione in
funzione delle
pressioni.

La compressione
dei gas viene ottenu-
ta in diverse fasi

come ad esempio:

I	fase	da	1	atm.	a	3	atm.
II	"	"	3	"	"	9	"
III	"	"	9	"	"	27	"
IV	"	"	27	"	"	81	"
V	"	"	81	"	"	243	"
VI	"	"	243	"	"	729	"

Per ognuna di queste fasi occorre la stessa quan-
tità di energia: bisogna però tra una fase e l'altra,
dato che effettivamente la compressione anziché isoter-
ma è adiabatica, raffreddare i gas facendoli pas-
sare in un serpentino, in modo da riportarli alla
temperatura iniziale.

Il processo Claude utilizza come sorgente d'idro-
geno i gas di cokeria. Per l'aroto si può, o bruciare

una parte dell'idrogeno nell'aria come è indicato nella fig. 11 (tale processo però è caratteristico del sistema Fauser) oppure partendo dalla liquefazione dell'aria.

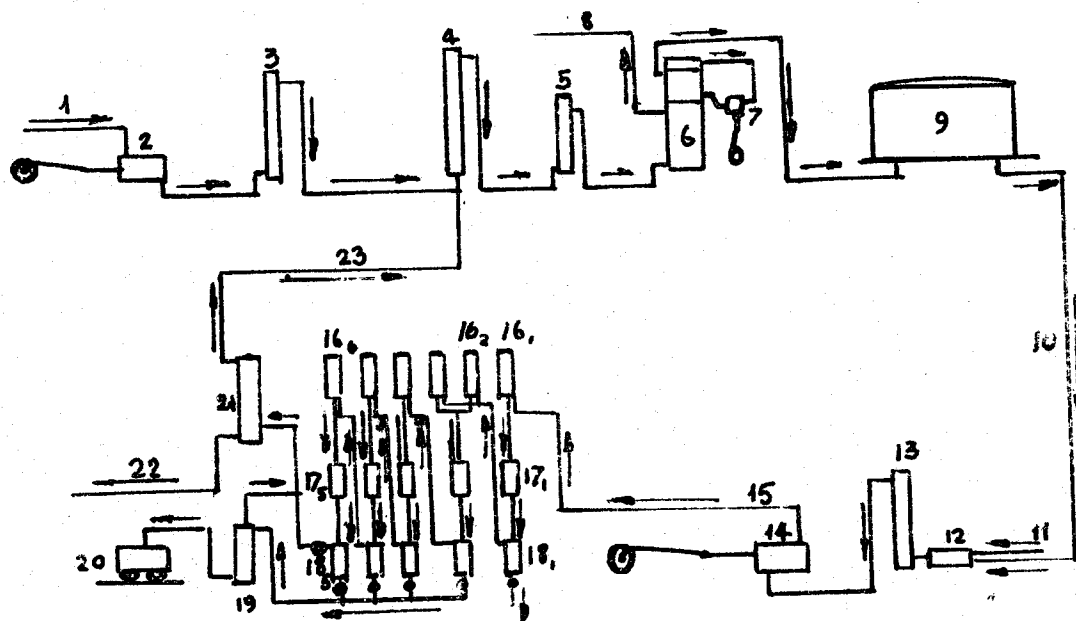
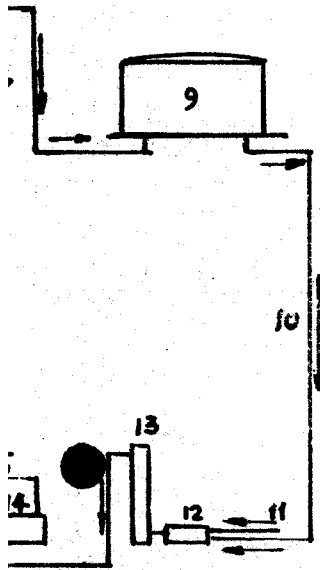


Fig. 11

Il processo Claude comprende diverse colonne di catalisi in serie e la miscela, all'uscita di una, deposita per liquefazione l'ammoniaca prodotta ed entra nella successiva. Se nella prima colonna passano 3000 mc. di miscela N_2 e H_2 nella seconda ne passano solo più 1400, nella terza 1000, nella quarta 700; dopo essere passata in 5 colonne solo il 15% del volume iniziale della miscela è rimasto da combinare. In fig. 11 è rappresentato uno schema d'impianto tipo Claude. (1 gas dei forni a coke; 2 compressore; 3 lavatura del benzolo; 4 lavatura del CO_2 ; 5 torre di essic.

è indicato nella
 tico del sistema
 larione dell'aria.



colonne di ca-
 li una, deposita
 ed entra nella
 assano 3000 mc.
 assano solo più
 00; dopo essere
 volone iniziale
 re. In fig. 11 è
 tipo Claude.
 re; 3 lavatura
 5 torre di essic.

camonto; 6 apparecchi di liquefazione frazionata
 per separare l'idrogeno; 7 apparecchi di espansione;
 8 condotta dei gas separati alla cokeria; 9 gasome-
 tro per l'idrogeno; 10 tubazione dell'idrogeno;
 11 invio dell'aria al bruciatore; 12 bruciatore
 per ottenere l'aroto dall'aria; 13 refrigerante; 14
 compressore; 15 tubazione del gas compresso; 16
 torri di catalisi; 17 refrigerante; 18 separatore
 di ammoniaca liquida; 19 serbatoio di raccolta
 dell'ammoniaca liquida; 20 serbatoio trasporto
 dell'ammoniaca liquida; 21 lavatore di ammo-
 niaca; 22 tubazione per l'ammoniaca in solu-
 zione; 23 tubazione per il ritorno in cielo dei
 gas residui di catalisi.)

Date le alte pressioni e le alte temperature
 di esercizio le colonne di catalisi, benché calcola-
 te con molta larghezza, dopo 5 o 6 anni si spae-
 cano. Per evitare disgrazie, quantunque non si
 abbia una vera e propria esplosione perché le col-
 onne si aprono longitudinalmente lasciando sfuggire
 con l'entità relativa i gas (il maggior pericolo
 sta nel fatto che i gas nell'uscire s'infiammano),
 le colonne si tengono racchiuse in camere di semen-
 to armato (Bläckhaus).

In fig. 12 è rappresentata una colonna di cata-
 lisi tipo Claude. La miscela entra fredda per E,

percorre lo spazio anulare A, filtrando attraverso il catalizzatore C, dopo giunta alla temperatura di circa 500° a spese del calore stesso di reazione. Da U esce la miscela gassosa, contenente l' NH_3 .

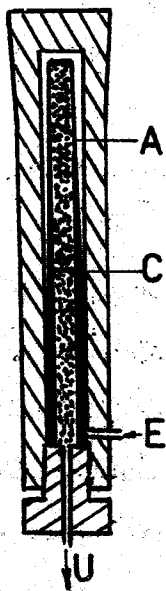


Fig. 12

Il processo Claude richiede una spesa d'impianto piccola in confronto a quella richiesta dal processo Haber, ma d'altra parte si ha una notevole spesa di manutenzione per il rinnovo delle colonne ogni 5 ÷ 6 anni.

Un vantaggio del processo Claude è di poter impiegare del gas molto meno puro perché le impurità, le quali hanno sul catalizzatore un effetto di avvelenamento, possono al più rovinare il catalizzatore della prima colonna (colonna di precatalisi) mentre nel sistema tedesco essendovi una sola colonna tutto l'impianto è in pericolo. Bastano infatti pochi grammi di zolfo per avvelenare tonnellate di catalizzatore.

Oggi si premette in ogni tipo d'impianto una colonna di precatalisi, che ha il solo scopo di depurare il gas.

Un altro vantaggio dei processi ad alta pressione è dato dal fatto che, essendo maggiore la quantità di gas che entra in reazione, il calore svilup-

attraverso il
ta alla tem-
spese del

Da U esce
ente l' NH_3 .

iede una spe-
in confronto

esso Haber,

una notero-

e per il rin-

5 ÷ 6 anni.

esso Claude

gas molto me-

hanno sul

to, possono

rima colonna

istema tedes-

l'impianto è

granomi di

liratore.

mpianto una

scopo di de-

●

d alta pressio-

giore la quan-

calore svilup-

patò è sufficiente a mantenere la temperatura di 450° a 500° , mentre negli impianti a bassa pressione è necessario un dispositivo di riscaldamento elettrico molto costoso. Si riesce però anche negli impianti a bassa pressione a pareggiare il bilancio termico riscaldando i gas che entrano in colonna a spese di quelli che ne escono. (colonna Fauser.)

I processi italiani del Casale e del Fauser presentano notevoli vantaggi a confronto degli altri ed hanno avuto successo in ogni parte del mondo compresa la Francia e la Germania.

Il processo Fauser è del tipo a bassa pressione e si può considerare come un perfezionamento del sistema tedesco. Usa idrogeno elettrolitico che è molto più puro ed è economico anche per impianti di piccole dimensioni, quando l'energia si può avere a basso prezzo. L'aroto veniva preparato bruciando l'idrogeno nell'aria: oggi si preferisce anche in quest'impianto usare l'aroto ottenuto da liquefazione dell'aria.

Dapprima si usava la separazione dell'ammoniaca per soluzione in acqua, inviando il gas fresco compresso e l'acqua in un separatore dove arrivava anche il gas passato attraverso le torri di catalisi. L'acqua assorbiva l'ammoniaca, ed i gas liberati, venivano poi rimandati alle torri

di catalisi, per mezzo di pompe di circolazione.

In seguito si è preferita anche in questo processo, la separazione per liquefazione, con la quale si risparmia una compressione (per rendere più solubile l'ammoniaca) e poi una spesa per la distillazione della soluzione. Per la liquefazione si fa un primo raffreddamento dei gas in un serpentino circondato da acqua e poi mediante una mac-

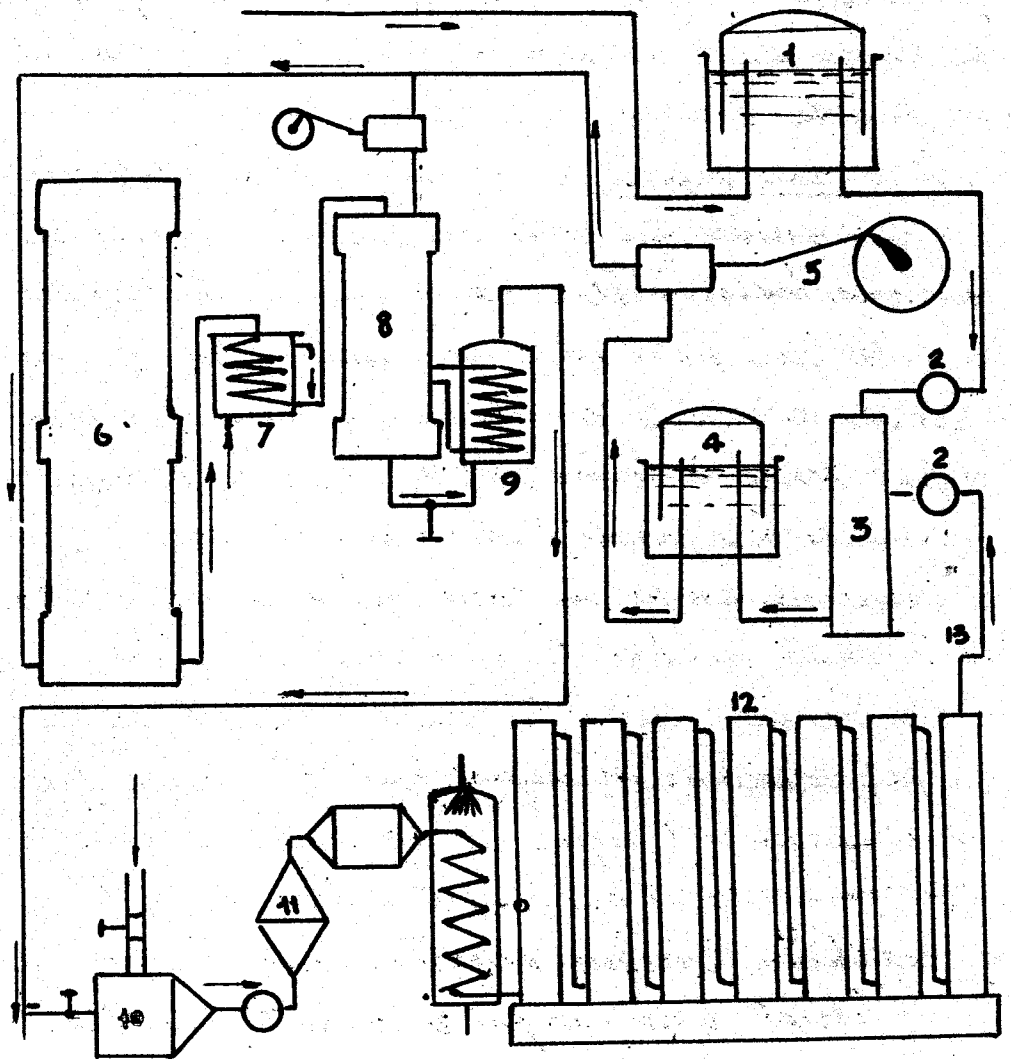
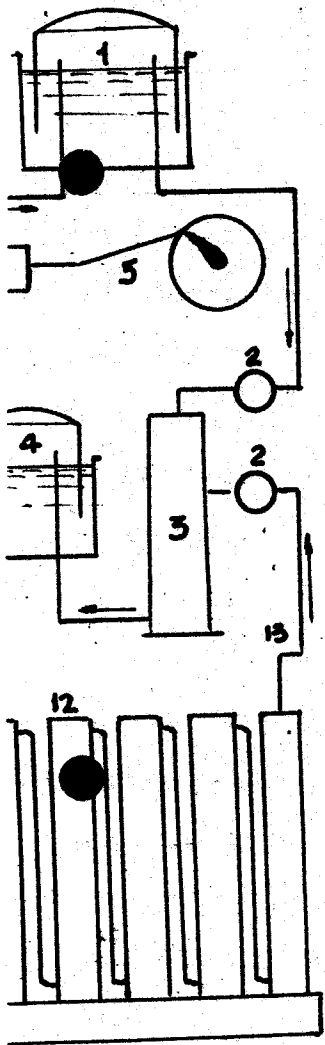


Fig. 13

lazione.

questo processo, a la quale si tendere più so-
ssa per la di-
nefarione si
in un serpenti-
ante una mac-



china frigorifera, la quale non richiede altro con-
sumo di energia che quella necessaria per prepa-
rare nell'avviamento una certa quantità di
ammoniaca liquida, la quale produce poi
per evaporazione il numero di frigorie necessarie
per la liquefazione del rimanente quantitativo
di gas. In figura 13 è rappresentato uno sche-
ma d'impianto Fauser, al quale è unito, co-
me normalmente avviene nell'industria, l'impiam-
to di produzione dell'acido nitrico per ossidazione
dell' NH_3 di cui parleremo in seguito.

(1 gasometro per l'idrogeno; 2 dosatori
dell' H_2 ed N_2 ; 3 camera di miscela dell' H_2
con l' N_2 ; 4 gasometro per la miscela; 5
compressore; 6 colonna di catalisi; 7 refri-
gerante ad acqua; 8 colonna di separa-
zione dell'ammoniaca liquida; 9 refrige-
rante ad espansione di ammoniaca; 10 ca-
mera di miscela di ammoniaca ed aria;
11 bruciatore dell'ammoniaca; 12 torri
di assorbimento degli ossidi di azoto; 13 con-
dotto dell'azoto recuperato.)

La colonna Fauser caratteristica per
gli scambiatori di calore è rappresentata
in fig. 14. (C catalizzatore; R riscaldatore
elettrico; S S' scambiatori termici).

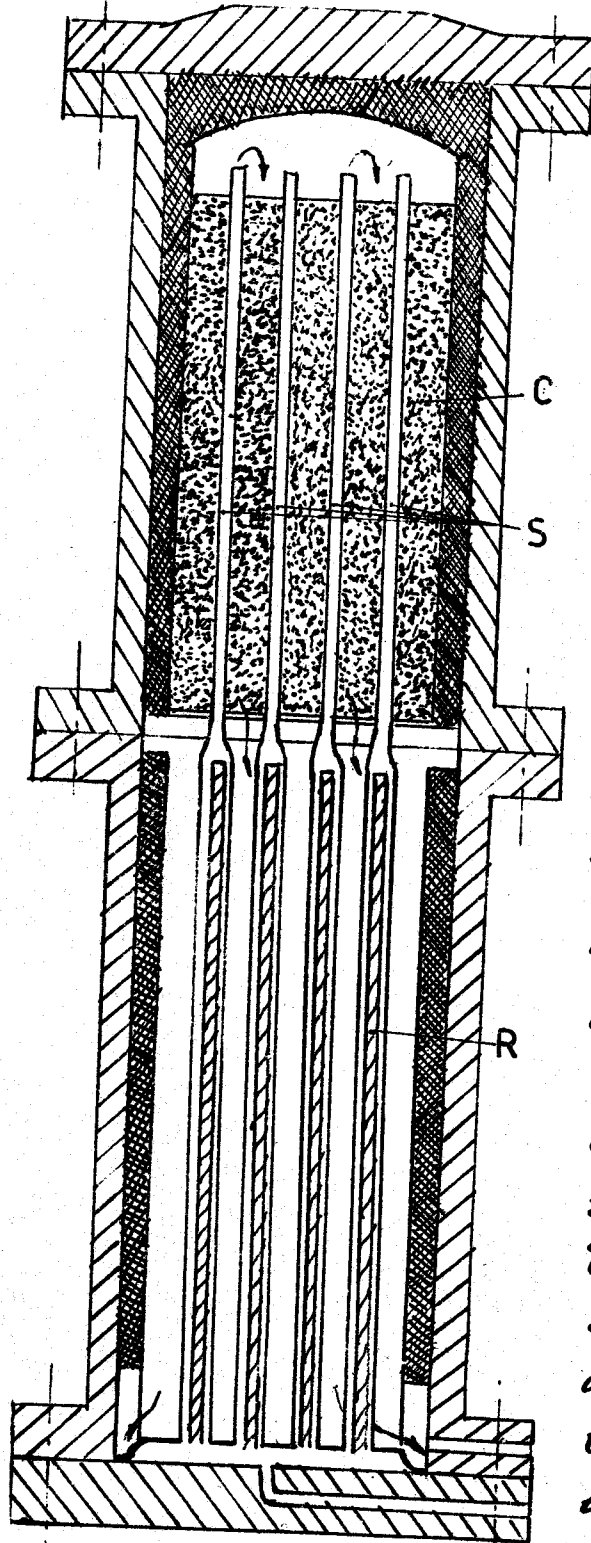


Fig. 14

Oggi gl'impianti
Fausser i quali lavorano con una sola colonna o con più colonne in parallelo, sono giunti ad un tal punto di perfezionamento da poter competere con gli impianti ad alta pressione.

Nel processo Casale si opera a pressione elevata, $750 \div 800$ atm. sebbene inferiore a quella che si adotta negli impianti Claude, ma con una circolazione minore che negli impianti francesi: infatti si ha una sola colonna di catalisi. Caratteristica principale del sistema Casale è il ben studiato equilibrio termico nella colonna di catalisi. Una parte della miscela di gas

impianti
quali lavore
na sola co
n più colon
nelle, sono
un tal pun
zionamento
competere con
ti ad alta

so Casale si
sua elevata,
n. sebbene in
cella che si
l'impianti
na con una
minore
impianti fran
tti si ha una
a di catalisi.
ca principale
Casale è
riato equilibrio
lla colonna
. Una parte
la di gas

freddi prima di entrare in reazione passa a raffreddare il catalizzatore. Regolando la quantità di gas che passa a raffreddare il catalizzatore si può mantenere una temperatura optimum, mandando inoltre il gas in quantità diverse alle diverse alterre. Nell'avviamento a differenza del processo Claude in cui si riscalda il catalizzatore con resistenze elettriche dall'esterno, con il processo Casale si riscalda il gas.

Non è semplice scaldare il gas a $300^{\circ} \div 400^{\circ} \text{C}$. quando la pressione è alta, perché essendo molto alto il salto termico, se venisse a mancare la corrente di gas si avrebbero rapidissimi riscaldamenti dei tubi i quali esploderebbero con grande pericolo. La moderna tecnica degli acciai ad alto tenore di cromo permette di ottenere un'alta resistenza anche ad alte temperature: certi acciai austenitici ad esempio presentano il massimo di resistenza a 400°C .

Nel processo Casale si è poi avuta una grande innovazione consistente nell'abolizione delle pompe di circolazione che hanno sempre dato degli inconvenienti per i cedimenti alle guarnizioni. Per le pompe di circolazione si è in condizioni peggiori che nei compressori perché in questi si ha da far tenuta soltanto rispetto

alla fase antecedente, mentre nelle pompe di circolazione le guarnizioni devono sostenere il salto tra l'alta pressione all'interno e quella atmosferica all'esterno. Il Casale ha usato invece delle pompe di circolazione degli iniettori i quali funzionano a spese del gas compresso che viene dal compressore. Per questa ragione a parità di pressione nella colonna di catalisi si deve avere una pressione maggiore all'uscita dal compressore.

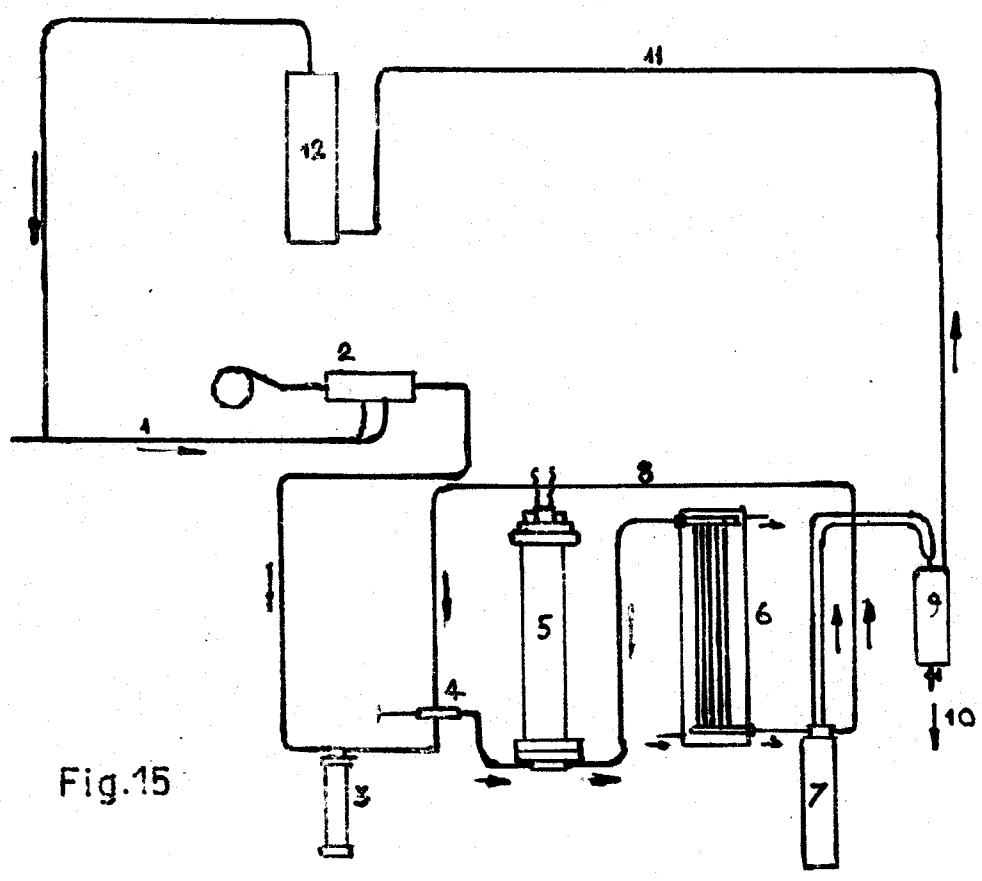


Fig.15

ompe di circo-
 mero il salto
 nella atmofe-
 usato invece
 iniettori i
 gas compresso
 esta ragione
 ma di di ca-
 maggiore al-

L'uso di questo artificio non è possibile con gli altri processi perchè la quantità dei gas in circolazione è troppo forte.

Come per gli altri impianti, riportiamo in fig. 15 lo schema del processo Casale (1 arrivo della miscela $N_2 + 3H_2$; 2 compressore; 3 depuratore; 4 iniettore; 5 colonna di catalisi; 6 refrigerante ad acqua; 7 ammoniacca liquida ad alta pressione; 8 ritorno della miscela residua; 9 ammoniacca liquida a bassa pressione; 10 scarico dell'ammoniacca; 11 ritorno dei gas di ricupero; 12 scrubber).

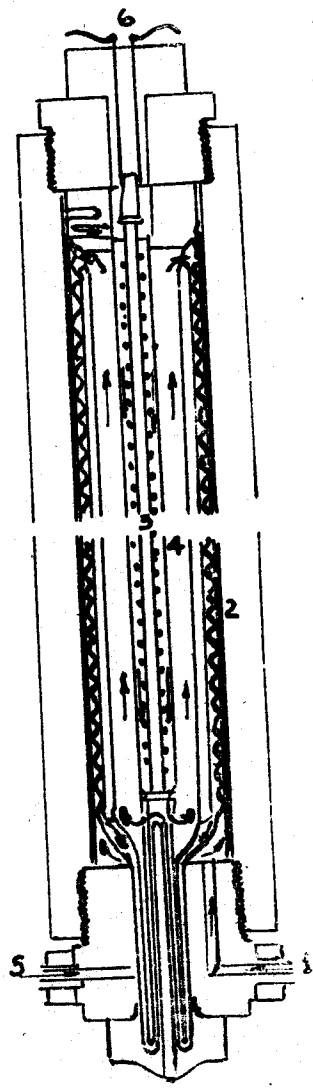
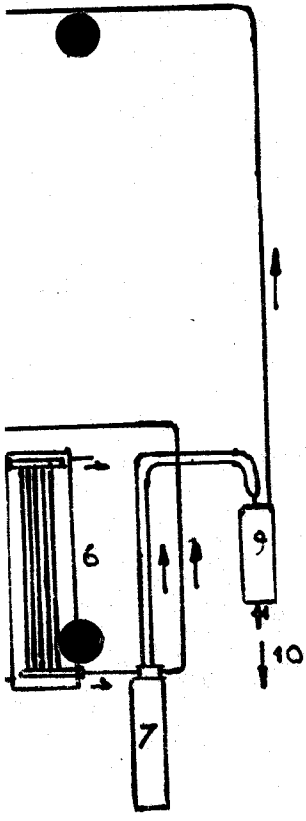


Fig. 15



La colonna di sintesi Casale è riportata in fig. 16 (1 ingresso della miscela di N_2 ed H_2 ; 2 scambiatore di calore; 3 resistenza elettrica; 4 camera del catalizzatore; 5 uscita dell'ammoniacca).

Confrontando tra di loro dal punto di vista del costo i diversi processi di fabbricazione.

di NH_3 sintetica che siamo venuti esaminando, si vede che essi sono praticamente equivalenti.

Infatti la maggior spesa d'impianto che si richiede per gli impianti a bassa pressione è compensata dalla minor spesa di esercizio nei confronti degli impianti ad alta pressione.

La causa della tendenza che si ha oggi verso gli impianti a bassa pressione, va quindi cercata soltanto nella maggior regolarità e sicurezza di funzionamento di tali impianti.

Usi dell'ammoniaca - L'ammoniaca si usa allo stato liquido e anidra per impianti frigoriferi perché oltre ad essere facilmente liquefacibile tanto che a 15° la si ha liquida alla pressione di 6 atm., da temperature basse (punto di ebollizione alla pressione atmosferica - $34^\circ C$) ed ha un elevato potere frigorifero, permettendo perciò di lavorare a basse pressioni e quindi con basso consumo di energia a parità di frigorifici fornite.

Viene usata per impianti frigoriferi di media potenza; quando si vogliono però temperature molto basse, si preferisce usare la CO_2 solida e per impianti frigoriferi di una certa potenza CO_2 gassosa.

Il consumo di ammoniaca per impianti.

ti esaminando
 equivalenti.
 pianto che
 essa pressione
 di esercizio
 alta pressione.
 che si ha oggi
 ione, va quin-
 gior regolarità
 i tali impianti.
 mmoniacca si
 tra per impiam-
 esse facilmente
 la si ha liqui-
 i temperature
 pressione at-
 levato potere
 di lavorare a
 basso consumo
 fornite.
 frigoriferi di
 hanno però tem-
 ce dare la CO_2
 ri di una cer-
 per impianti.

frigoriferi è però molto piccolo, anche perché gli impianti hanno piccole perdite.

L'ammoniaca viene anche usata in soluzione nell'acqua data la sua grande solubilità a temperatura normale. La soluzione si ha con aumento di volume e sviluppo di calore; in condizioni normali ($15^\circ C$ 760 mm.) si ottiene un contenuto di ammoniaca di circa il 35%.

Per l'aumento di volume si ha una variazione sensibile nella densità: anzi dalla densità della soluzione si valuta in modo abbastanza preciso il titolo dell'ammoniaca disciolta. Si usa a tale scopo una bilancia oppure un densimetro.

Una parte assai notevole di ammoniaca prodotta viene impiegata nell'industria dei fertilizzanti di cui parleremo in seguito.

Produzione dell'Azoto necessario per la sintesi

Azoto

Usando per la sintesi l' H_2 ricavato dal gas d'acqua si ha già una certa quantità di N_2 : basta perciò introdurne tanto quanto basta per raggiungere la proporzione volumetrica voluta.

Il CO eventualmente presente che sarebbe velenoso

Disp. 4^o - Chim. Industr. Inorg.

per i catalizzatori si assorbe con un lavaggio in una soluzione cupro-ammoniacale ad alta pressione, perché la pressione parziale del CO sia sufficiente per avere un notevole assorbimento. Siccome però si avevano delle forti corrosioni per scambio del ferro dei recipienti, con il rame, si sono usate delle soluzioni di formiato rameoso che contengono meno ioni Cu^{++} in soluzione. Dopo l'assorbimento si ha la rigenerazione della soluzione per semplice riscaldamento, e contemporaneamente si recupera del CO che si può utilizzare come combustibile. Negli impianti Fausser che, come si è detto, utilizzano H_2 elettrolitico, l'azoto necessario per la reazione veniva ricavato dall'aria, bruciando l'ossigeno con idrogeno. L'azoto così ottenuto era purissimo. Il procedimento era però costoso, perché su 5 volumi di aria si dovevano usare 2 volumi di N_2 per bruciare l' O_2 e 12 volumi per la produzione dell'ammoniaca, di modo che per produrre 4 volumi di ammoniaca si dovevano consumare 14 volumi di idrogeno anziché 12 e se si pensa che l'idrogeno elettrolitico è molto costoso si deve riconoscere che l'impianto non era molto economico.

Oggi si preferisce quindi separare l'azoto dall'aria per liquefazione e distillazione frazionata.

raggio in una
 -pressione,
 sia sufficien-
 to. Siccome
 si per scambio
 , si sono usate
 che contengo.
 Dopo l'assor-
 sione
 rporaneamente
 are come com-
 he, come si è
 'aroto neces-
 ato dall'aria,
 L'aroto così
 to era però
 si dovevano
 e l'O₂ e l'
 moniaca, di
 ammoniaca
 di idrogeno
 ge elettrolit-
 re che l'im-
 e l'aroto dal-
 ne frazionati.

Però accanto agli impianti di liquefazione dell'aria si mantengono ancora, come sussidiari, dei bruciatori d'aria con idrogeno: essi entrano in azione quando gli apparecchi per la liquefazione dell'aria debbono essere fermati per revisioni. Tali apparecchi infatti non possono avere prolungati esercizi continuativi e ogni uno o due mesi debbono essere fermati e ripuliti.

D'altra parte non è possibile fermare tutto l'impianto di produzione dell'ammoniaca perché si avrebbero larghi inconvenienti e danni economici molto forti dovuti al lungo tempo necessario per la messa a punto della lavorazione.

In alcuni impianti invece di un bruciatore ad idrogeno si tengono riserve di aria liquida o di aroto compresso.

Recentemente gli impianti di produzione di aroto dall'aria sono stati molto perfezionati tanto che il consumo di energia è circa 50 volte minore di quello che si avrebbe per produrre quella maggiore quantità di idrogeno necessaria per bruciare l'ossigeno dell'aria: oggi infatti per 1 m³ di N₂ si ha un consumo di poco più di 1/10 di KWh.

La separazione dell'aroto dall'ossigeno nell'aria liquida si ha per distillazione frazionata.

L'ossigeno bolle a $-182,5$ e l'azoto a -194°C .
 Malgrado la differenza tra i due punti di ebullizione sia piccola i due gas si riescono a separare ma non completamente: dal diagramma di fig. 17, in

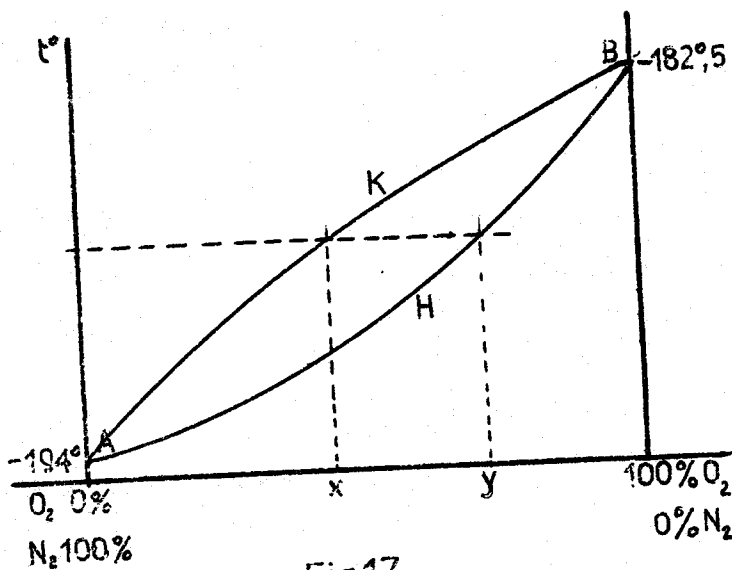


Fig.17

cui sono riportate: la curva AHB dei punti di ebullizione delle miscele liquide di O_2 e di N_2 e la curva AKB delle composizioni dei vapori che si

sviluppano dalle varie miscele, si vede chiaramente che, per una data temperatura, si ha una fase gassosa con una percentuale x di O_2 ed una fase liquida con una percentuale y di O_2 . Le due frazioni, l'una più ricca di ossigeno e l'altra di azoto vengono mandate in due colonne separate di distillazione da cui escono i gas puri, a più del 99%.

Nei vecchi impianti l'aria veniva compressa a 200 atm. raffreddata con acqua, poi lasciata espandere adiabaticamente ed il raffreddamento

$t = 194^{\circ}\text{C}$.

enti di ebullizio-
a separare ma-
di fig. 17, in

cui sono repor-
tate: la curva
AHB dei punti
di ebullizione

delle miscele
liquide di O_2
e di N_2 e la

curva AKB
delle composi-

zioni dei va-
pori che si

de chiaramente
a una fase gas-

una fase li-
quida. Le due fra-

zioni si separano
e l'altra di

colonne separate
gas liquidi, a

temperatura compressa
e poi lasciata

raffreddamento

era funzione del salto di pressione; si è allora cir-
cato di utilizzare il lavoro esterno, perché in
tal caso essendo il raffreddamento proporzionale
al rapporto tra la pressione iniziale e quella
finale, si ottiene lo stesso risultato lasciando
espandere da 200 a 100 atm. come da 2 a 1 atm.

La pressione necessaria resta così notevolmente
ridotta con conseguente riduzione di perdite.

È stato anche molto perfezionato il recupero
di calore, raffreddando l'aria entrante a spese
dei gas uscenti: i recuperatori oggi usati sono
del tipo Siemens a camere rivestite di mate-
riale ad alta capacità termica.

Oggi con compressioni da 4 ÷ 5 atm. si
fanno impianti di grande potenzialità fino
a 16000 m^3 di N_2 per ora, corrispondenti ad
una produzione di 20 tonn. di NH_3 .

Questi grandi impianti restano ancor più
economici se si utilizza l'ossigeno che si può
avere a prezzo molto basso dalla distillazione
dell'aria liquida.

Acido Nitrico

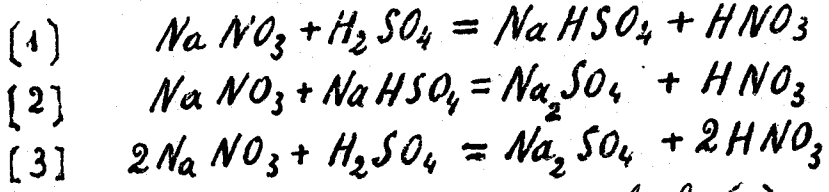
I metodi di preparazione industriale dell'acido
nitrico sono:

- 1° : trattamento dei nitrati con acido solforico
- 2° : ossidazione dell'aroto atmosferico
- 3° : ossidazione catalitica dell'ammoniaca

Produzione di acido nitrico dai nitrati - Il

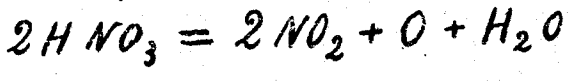
nitrato più usato è quello sodico del Chile che si può avere in grandi quantità a modico prezzo.

La reazione può avvenire secondo i seguenti schemi :



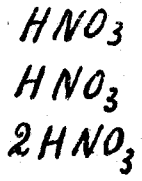
ma si preferiva fare avvenire solo la [1] sia perché il bisolfato sodico, più fusibile, si scarica più facilmente dai recipienti in cui avviene la reazione, sia perché la [2] si ha ad una temperatura più alta alla quale l'acido formato si decompone in buona misura in ossidi di aroto ed acqua.

La dissociazione dell'acido nitrico cresce infatti con il crescere della temperatura : alla temperatura poi di 260° l'acido nitrico si decompone completamente secondo la reazione :



L'influenza della temperatura sulla decomposizione dell' HNO₃ è rappresentata dal diagramma

solforico
 rico
 ammoniac
 trati - Il
 Cile che si
 nodico prerro.
 i seguenti



[1] sia per-
 si carica
 cui avviene
 ha ad una
 l'acido for-
 ura in os-
 trico cresce
 eratura:
 do nitrico si
 la reazione:
 20
 sulla decom-
 dal diagram-

ma di Volney in fig. 18. Anche nella reazione [1]
 si ha lo sviluppo di ossidi nitro-
 si, ma e' possibile raccogliarli
 e farli incontrare in controcor-
 rente con acido nitrico diluito
 di modo che l'utilizzazione
 resta quasi completa e le per-
 dite ridottissime.

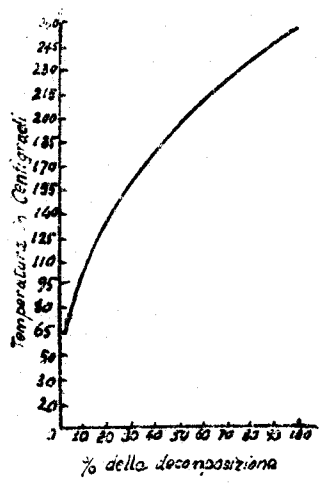


Fig. 18

La concentrazione dell'aci-
 do nitrico che si ottiene dipen-
 de dalla concentrazione dell'a-

cido solforico che s'impiega.

Per distillazione invece il prodotto può arriva-
 re alla concentrazione massima del 68%. La
 soluzione infatti bolle a temperatura man mano
 più alta, eliminando acqua ed acido nitri-
 co secondo che la concentrazione e' inferiore o
 superiore al 68%. Raggiunta la temperatura
 massima di 121,9° passa una miscela con-
 tenente il 68,4% di acido nitrico che bolle
 a temperatura costante (miscela eotropica)

Portando in diagramma le concentra-
 zioni di HNO_3 e le temperature si ottengo-
 no le due curve di fig. 19 che rappresentano
 le composizioni dei liquidi bollenti e dei
 vapori emessi: al punto massimo di ebollizio-

ne le due curve sono tangenti: a destra di questo punto i vapori emessi sono più ricchi in acido del liquido, a sinistra sono più poveri.

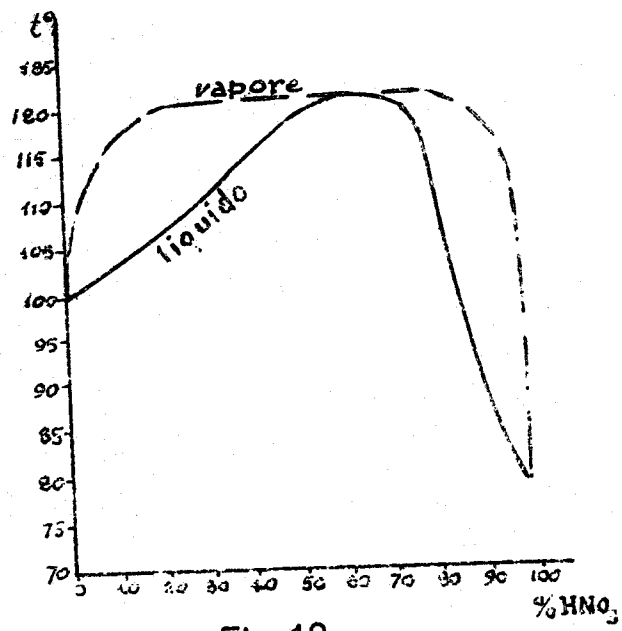


Fig. 19

vapori emessi sono più ricchi in acido del liquido, a sinistra sono più poveri.

Un problema di non facile risoluzione è quello dei materiali da impiegare per i recipienti di reazione e per le condutture. Tutti

i metalli, tranne il platino e l'oro, restano infatti intaccati dall'acido nitrico. Il ferro e l'alluminio presentano la caratteristica di resistere bene all'acido nitrico concentrato mentre non resistono all'acido diluito. Questo carattere è dovuto al fatto che al contatto con l'acido concentrato si forma una pellicola di ossido che preserva il metallo da ulteriore corrosione. L'alluminio resiste ancora bene a concentrazioni medie quando già il ferro rimane intaccato.

Si impiegano con esito soddisfacente ghise speciali e leghe al ferro-silicio. Sono anche stati fatti impianti in cui è stato impiegato il grafite,

questo punto i
emessi sono
chi in acido
nitrico, a si-
sono più po-

problema di
sile rivoluzio-
nelle dei ma-
a impiega-
i recipienti
zione e per le
tore. Tutti
stano infatti
e l'alluminio
e bene all'aci-
tore all'acido
fatto che al
ma una pel-
da ulteriore
ra bene a con-
ero rimane
te ghise spe-
anche stati
gato il què's,

ma, a parte le difficoltà di costruzione, gli apparec-
chi in què's sono troppo fragili, troppo pesanti e
troppo costosi.

È anche stato tentato l'impiego dei recipienti e
serpentini in quarzo; ma il costo troppo elevato
ne ha fatto sconsigliare l'applicazione.

Oggi si costruiscono impianti in materiale ce-
ramico in forma di mattoni i quali vengono
cementati con mastici speciali. Punti criti-
ci di tutti gli impianti sono i giunti; si ot-
tiene l'unione delle parti usando mastici a
base di silicato sodico mescolato ad amianto con
piccole aggiunte di fluoruri. Al contatto con l'a-
cido nitrico si libera silice la quale si cementa
con l'amianto presente per formare un comples-
so assai resistente.

Per la reazione si caricano le storte o "marmitte"
di solito di ghisa; della capacità di 500-1000 ed
in qualche caso fino a 3000 Kg, e si riscalda con-
tamente. Fino a 100° si ha sviluppo di acido ni-
trico concentrato, ma, oltre questa temperatura,
ha inizio la decomposizione dell'acido e si rac-
oglie un prodotto sempre più diluito accompa-
gnato da vapori nitrosi. L'acido nitrico che
si sviluppa viene fatto passare in una serie di
giarre di què's e di serpentini ove si condensa,

mentre gli ossidi d'aroto vengono fissati facendoli incontrare, come già abbiamo detto, con una pioggia di acido diluito. Finita la reazione è necessario aspettare che la massa si raffreddi per scaricare la storta ed effettuare la nuova carica.

La perdita di tempo e gli inconvenienti provocati da queste operazioni hanno indotto a cercare di ottenere un ciclo continuo di produzione.

Il problema ha avuto diverse soluzioni soddisfacenti.

La B.A.S.F. (Badische Anilin und Soda Fabrik) ha impiegato 5 storte poste in cascata e scaldate a temperatura crescente facendo passare la massa reagente dall'una all'altra di esse; mentre nella prima si introduceva sempre nuova sostanza, dall'ultima si scaricavano con continuità i prodotti della reazione. Ad ogni storta era unita una colonna di condensazione dalla quale si ricavarva l'acido alla concentrazione corrispondente alla fase in cui la reazione si trovava nella storta stessa.

Un altro semplice processo continuo è quello Uebel (fig 20). Si impiegano 3 storte, due poste superiormente e la terza sotto di queste.

Le prime due entrano in azione alternativamente, in quanto che si provvede al caricamento dell'una mentre l'altra è in funzione, ed

i facendoli
 con una piog-
 gazione e ne-
 affreddi per
 nuova carica.
 niente provoca
 to a cercare
 odurione.
 ni soddisfacenti.
 (oda Fabrik) ha
 scaldate a
 re la massa
 mentre nella
 sostanza,
 continuità i pro-
 z era unita
 alla quale si
 re corrispondon-
 trovava nella
 uno è quello
 storte, due
 tto di queste.
 ione alterna-
 de al carica-
 funzione, ed

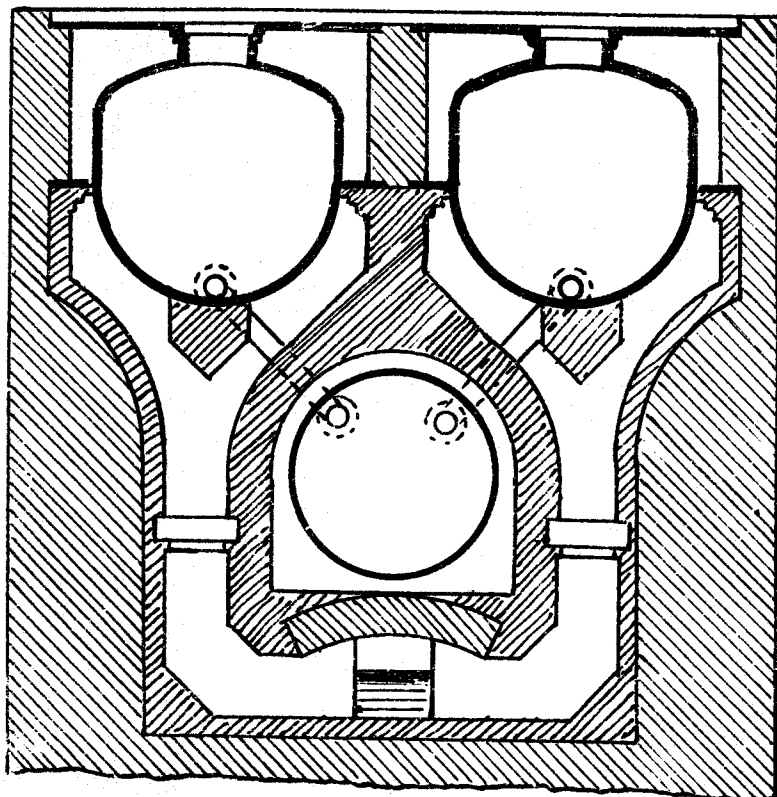


Fig. 20

operano
 a tempera-
 tura più
 bassa (in-
 torno a 150°)
 dando un
 prodotto
 concentrato.
 Nella terza,
 raccogliendo
 lo scarico
 delle prime
 due, si con-
 duce a ter-
 mine la

reazione mantenendo alta la temperatura (400°) e
 si ricava un acido diluito.

Il bisolfato sodico si scarica automaticamente
 dalla terza storta per versamento quando viene
 ad essere oltrepassato un certo livello.

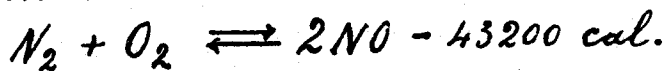
Un processo molto diffuso è il processo Valentiner
 che opera a pressione ridotta cosicché la reazione
 si ha a temperatura più bassa e con minor de-
 composizione dell'acido nitrico. Gli impianti devo-
 no però avere dimensioni maggiori perché maggiore
 è il volume dei vapori; si ha inoltre il pericolo di

infiltrazioni di aria se i giunti non sono perfetti.

Condensazione dell'acido nitrico - La condensazione dei vapori d'acido nitrico provenienti dalle storte di distillazione, di qualsiasi tipo esse siano, avviene attraverso serpentini di grès raffreddati ad aria o ad acqua: anzi i due sistemi di raffreddamento sono in generale abbinati; infatti all'uscita dalla storta si ha un serpentino raffreddato ad aria in cui si condensa quasi tutto il rimanente acido nitrico: in ultimo si effettua l'assorbimento dei vapori nitrosi facendo passare i gas in due o più torri, in controcorrente ad una pioggia d'acqua. Si ottiene così un acido più diluito (al 50 ÷ 60%). Per vincere le varie resistenze che il gas incontra, tra le due torri è disposto un ventilatore. Tutta l'apparecchiatura, compreso serpentini e ventilatore, è in grès.

Produzione di acido nitrico per ossidazione dello azoto atmosferico - Un processo che ha avuto grande importanza all'inizio del secolo e che anche oggi è convenientemente usato in paesi di grande disponibilità di energia elettrica, quali la Norvegia, ed il Canada, è quello basato sulla ossidazione diretta dell'aria.

La combinazione:



so perfetti.

La condensa-
ioni dalle
tipo esse sia
re's raffredd-
due sistemi
abbinati;
un serpenti-
condensa qua-
in ultimo
nitrosi facin-
in. controcor-
rente e così
). Per vince-
ntra, tra le
tutta l'appar-
tatore, e in gies-
azione dello
ha avuto
e che anche
i di grande
ali la Norvegia,
idazione di-

o cal.

e' endotermica ed e' pertanto favorita da una elevata temperatura. Alla temperatura ordinaria la velo-
cità di reazione e' praticamente nulla però il feno-
meno di ossidazione dello azoto dell'aria si ha
anche in natura ad opera delle scariche atmosferiche.

L'equilibrio della reazione e' indipendente dal-
la pressione come si può vedere dalla $K_p = \frac{P_1 P_2}{P_3}$
dove P_1 , P_2 , P_3 sono rispettivamente le pressioni
parziali di N , O , NO .

L'equilibrio e' invece funzione logaritmica del-
la temperatura. Nell'aria si ha a 2000° una con-
centrazione di $1 \div 2\%$ di NO ed a 3000° si arri-
va al 5% .

Industrialmente si fa avvenire l'ossidazione fa-
cendo passare la corrente d'aria attraverso un arco
voltaico; i gas devono immediatamente venir
raffreddati affinché non avvenga nuovamente
una totale decomposizione del NO prodotto.

L'arco viene fatto scoccare tra due elettrodi di rame

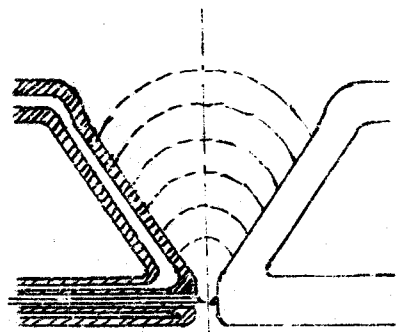


Fig. 21

cavi (fig. 21) nel cui inter-
no scorre dell'acqua che de-
ve mantenerli freddi; l'arco
viene allargato per la forma
stessa degli elettrodi, sof-
frando un forte getto di
aria. L'innescò dell'arco

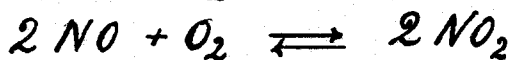
si ottiene con due piccoli elettrodi mobili ausiliari che vengono ritirati appena sono entrati in azione quelli principali.

Un altro sistema consiste nell'allargare l'arco con un campo magnetico normale agli elettrodi (Birkeland - Eyde). Si ottengono così archi che hanno perfino due metri di diametro.

Come già abbiamo visto la concentrazione di NO, anche ad altissima temperatura, è sempre molto bassa; la concentrazione pratica all'uscita dall'arco si aggira intorno al 2%. Si è cercato di migliorare il rendimento arricchendo l'aria di O, ma gli impianti vengono ad essere troppo costosi.

Si ottengono circa 70 gr. di acido nitrico per kWh; per questo basso rendimento gli impianti di ossidazione diretta dell'azoto atmosferico non hanno avuto quello sviluppo che si era agli inizi sperato.

Per arrivare all'acido nitrico lo NO deve prima essere ossidato ad NO₂ secondo lo schema



Questa reazione avviene a bassa temperatura; sopra a 154° prevale la reazione inversa e la NO₂ si decompone in NO ed O₂; l'ossigeno necessario per l'ossidazione dell'NO è fornito da quell'ec-

ausiliari
in azione

largare l'arco
elettrodi
i archi che
entro.

strazione
ra, e' sempre
a all'uscita
si e' cercato
endo l'aria
d essere trop-

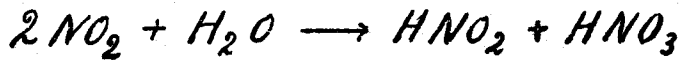
lo nitrico per
gli impianti
nosferico non
agli inizi

O deve prima
schema

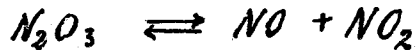
temperatura;
versa e la NO_2
necessario
da quell'ec-

cesso di O_2 che non ha reagito con N_2 nell'arco elettrico.

L'ipossolite così prodotta si fa reagire con acqua ed in tal modo si forma una miscela di acido nitrico e di acido nitroso:



L'acido nitroso però, che si dovrebbe formare in quantità uguale a quella dell'acido nitrico, se il liquido è ad una temperatura un po' elevata si dissocia assai facilmente in H_2O e N_2O_3 ; quest'ultimo da NO e NO_2 in base agli schemi:



L' NO a sua volta si ri ossida ad NO_2 ed il ciclo di assorbimento continua ripetendosi. Per il ripetersi continuato di questo ciclo le reazioni che portano all'acido nitrico sono piuttosto lente; perciò, oltre che di molto tempo, bisogna disporre dispositivi di assorbimento di grande volume; si usano infatti camere di $15 \div 20$ m. di altezza e di diversi metri di diametro. Le colonne di reazione vanno raffreddate perché le reazioni sono esotermiche.

Una volta si usavano grandi giarre in grès nelle quali si faceva piovere acqua, oggi invece si hanno grandi impianti con colonne di assorbimento in materiali antiacidi ceramici oppu-

re in acciai speciali ad alto tenore di Cr (18%), di Ni (8%). Quando si usano colonne metalliche il raffreddamento si ottiene facendovi piovere sopra dell'acqua. Quando si hanno giarre in grès o camere in materiale ceramico si manda all'interno una pioggia di acido nitrico freddo, che viene poi raccolto, raffreddato in serpentine di ghisa al Si immersi nell'acqua, ed infine riportato nelle camere. Anche le pompe devono naturalmente essere fatte in ghisa siliciosa o in acciai inossidabile. L'acido nitrico che così si ottiene è molto diluito e raggiunge al massimo una concentrazione del 40%; serve soltanto per produrre nitrati.

Quando si volesse acido nitrico più concentrato si deve, come si vedrà in seguito, concentrarlo in presenza di acido solforico.

Per ottenere una più alta concentrazione è pure tentato di operare sotto pressione dato che molte delle reazioni avvengono con diminuzione di volume.

L'attuazione pratica di questo concetto non è né tanto possibile per il fatto che, non potendo utilizzare materiali ceramici che non avrebbero resistenza alla pressione, si devono adoperare gli acciai speciali, che già abbiamo citato, con spessori maggiori.

61
 Cr (18%), di
 e metalliche
 vi piovere so-
 giarre in grès
 manda all'in-
 casso, che vie-
 ctini di ghisa
 line riportate
 uno naturalmente
 e acciai inos-
 si ottiene e'
 sia una con-
 per produrre
 vii concentrato,
 ncentrarlo in
 ceutralione si
 sione dato che
 on diminuzio-
 ce non e' sta-
 otendo utilizza-
 rebbero resistenza
 gli acciai spe-
 enori maggiori

del normale e l'impianto viene di conseguenza ad ave-
 re un costo proibitivo. E' inoltre da tener presen-
 te il pericolo di esplosioni causate da eventuali
 corrosioni.

Produzione dell'acido nitrico per ossidazione della NH₃

Il procedimento oggi più usato specialmente in
 Italia per la produzione dell'acido nitrico e' quello
 di ossidare l'ammoniaca. Il processo e' economi-
 camente molto vantaggioso, rispetto agli altri pro-
 cessi di sfruttamento dell'azoto atmosferico, per-
 ché a differenza dei processi già visti, la quasi
 totalità dell'ammoniaca viene trasformata in os-
 sidi di azoto ed inoltre i fabbisogni di energia
 sono notevolmente inferiori. In genere gli impianti
 di ossidazione dell'NH₃ sono prossimi o contigui
 a quelli di produzione dell'ammoniaca e questo
 perché l'ammoniaca non è un prodotto di traspor-
 to molto comodo. Se infatti si volesse trasportare
 l'ammoniaca in soluzione si sarebbe obbligati a
 portare un peso d'acqua quattro volte più grande;
 se invece la si volesse trasportare allo stato liqui-
 do, la si dovrebbe contenere in appositi recepion-
 ti di notevole spessore per evitare pericoli di scoppio.

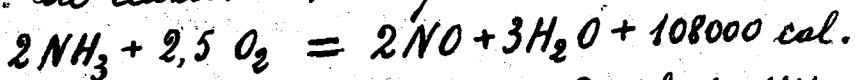
L'ossidazione dell'NH₃ può avvenire con aria
 o con ossigeno: negli impianti affiancati a quelli
 di produzione di ammoniaca sintetica, si ha a di-

sposizione l'ossigeno come sottoprodotto dell'estrazione dell'azoto dall'aria.

In condizioni normali l'ossidazione dell'ammoniaca è completa e si arriva ad azoto e vapore d'acqua.

La reazione è fortemente Esotermica. Per fare avvenire la reazione in modo da non produrre la scissione degli ossidi di azoto si deve operare in presenza di speciali catalizzatori e sottrarre rapidamente i gas per raffreddarli.

La reazione che si fa avvenire è:



occorrono 12,5 vol. di aria per 2 vol. di NH_3 .

Dato che l'ammoniaca con aria può dare una miscela esplosiva si tiene il tenore di ammoniaca più basso di quello che sarebbe richiesto limitandosi al 7 ÷ 10%.

Numerosi sono i catalizzatori che sono stati proposti per la reazione, ma oggi il più usato è il platino in forma di rete finissima. Questa rete presenta da sola una troppo piccola resistenza meccanica: se si dà perciò come supporto un'altra rete a maglie più grosse, la quale a sua volta si appoggia su di un'altra di maggior resistenza. Questa disposizione è quella che è risultata più economica, essendo di piccolo peso pur presentando una sufficiente

dell'estraissio-

e dell'ammo-
e vapor d'acqua.

Per fare av-
vedere la vis-
sare in presen-
rapidamente

e :

28000 cal.

di NH_3 .

può dare
ore di am-
sarebbe richie-

he sono stati

il più usato e'

intra. Questa
piccola resisten-

ome supporto

se, da quale

n'altra di

visione e' quel-

essendo di

e sufficiente

resistenza, ha inoltre il vantaggio che un eventuale avvelenamento resta limitato alla rete.

La rete di platino viene inizialmente riscaldata elettricamente o con fiamma di H_2 (fig. 22) a

circa 700° ; poi, appena s'inizia la reazione il calore prodotto e' sufficiente a mantenere alta la temperatura. Ci si deve sempre tenere sopra ai 500° perché al di sotto di questa temperatura una parte di ammoniacca rimane inalterata e si ha la reazione con NO per dare nitriti o nitrati di ammonio che poi si decompongono con grande facilità con pericolo di esplosio-

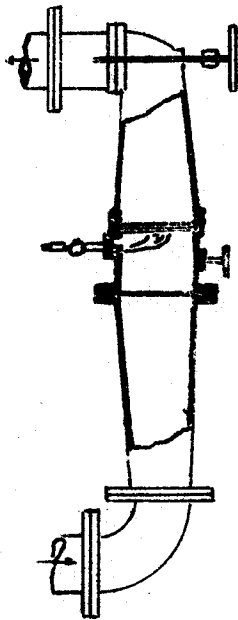
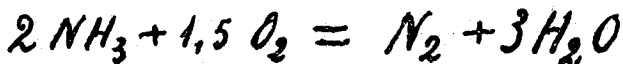


Fig. 22

ni.

Alla temperatura d'impiego l'equilibrio darebbe soltanto una pressione parziale di NO dell'ordine di centesimi, perché tende a dissociarsi; la reazione di ossidazione dell' NH_3 infatti dovrebbe avvenire in modo completo secondo lo schema :



Per evitare questa ulteriore decomposizione dell' NO ed arrestare la reazione di ossidazione allo stadio voluto, bisogna far avvenire la reazione con estrema rapidità: il tempo di contatto della miscela gassosa con il catalizzatore non supera mai in alcun caso i due millesimi di secondo. Usando due reti catalitrici si ha una ossidazione quasi completa dell'ammoniaca ($92 \div 94\%$). Molto importante, per risparmiare i catalizzatori, è la purificazione dei gas, sia ammoniacca che aria, che debbono essere impiegati nella reazione.

Come già abbiamo visto la purificazione non è necessaria per l'ammoniaca sintetica mentre quella ottenuta dalle acque ammoniacali della distillazione del carbone contiene acido cianidrico e solforico. Però anche usando gas molto puri dopo mesi o anni di esercizio si osserva una disgregazione meccanica della rete di platino, il cui inizio si rivela con un aumento del diametro dei fili, con contemporanea diminuzione della densità per effetto di porosità. Per aumentare la resistenza della rete si usano leghe di platino-rodio, platino.

Dato che si deve, come si è detto, tenere un basso tenore di ammoniacca, conviene tenere l'ossigeno

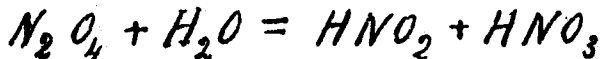
60

zione dell'NO
allo stadio
ne con estre-
della miscela
a mai in
do. Usando
idazione qua-
(%). Molto im-
tori, e' la pu-
a che aria,
reazione.
re non e'
tica mentre
oniacali del-
ne acido
che usando
i di esercizio
meccanica del-
si rivela con
li, con contem-
ta per effetto
re tenra del-
- rodio, pla-
tenere un basso
ere l'ossigeno

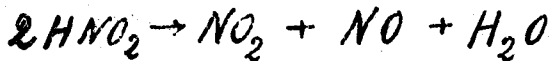
in eccesso in modo da ossidare senz'altro l'NO se-
condo la reazione :



Facendo assorbire dell'acqua la N_2O_4 che sus-
sequentemente si forma, si ottiene :



L'acido nitroso si dissocia secondo lo schema :



e l' NO_2 e l' NO ritornano in ciclo secondo gli
schemi precedenti.

Usando una miscela povera di ammoniacca,
il calore svolto dalla reazione non e' piu' sufficien-
te per mantenere la temperatura della rete :
per evitare questo il bruciatore viene costruito
con un fascio tubiero per il riscaldamento dei
gas a spese dei gas caldi che sono gia' passati
sul catalizzatore. E' bene che il preriscaldam-
to non sia troppo forte ; per ottenere questo si
fanno fluire i gas freddi nello stesso senso
della corrente dei gas caldi (fig. 23).

Si potrebbe anche limitare il preriscalda-
mento ad una parte dei gas, ma in tal
modo si avrebbe troppa sensibilita' alle variatio-
ni di carico.

I gas all'uscita dalle camere di catalisi sono
molto caldi e vengono utilizzati per produrre

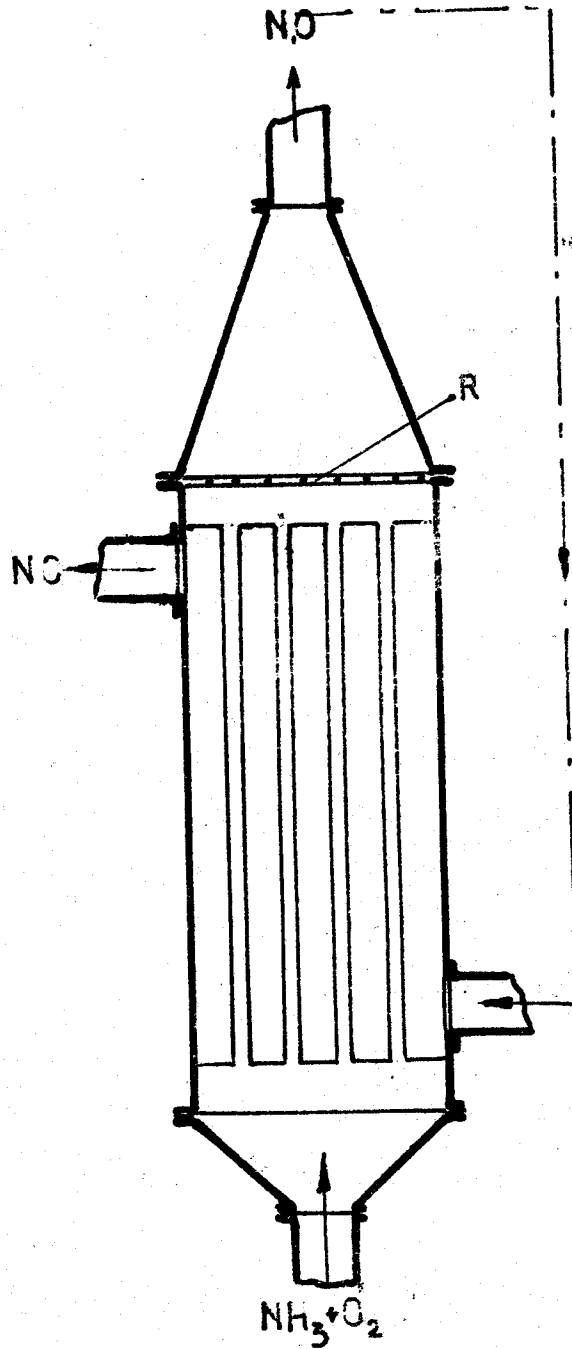


Fig. 23

energia per via termica secondo zone per riscaldamento delle caldaie. All'inizio del funzionamento prima di mandarvi i gas della reazione la caldaia deve essere riscaldata per evitare una decomposizione di acido nitrico che provocherebbe corrosioni nelle pareti.

Comunque per ridurre i danni di uno scoppio causato da eventuali corrosioni, si usano caldaie del tipo a tubi d'acqua.

I gas vengono poi fortemente raffreddati per con-

ia per via
 mica seronda.
 per riscalda-
 delle caldaie.
 inizio del
 rionamento
 na di man-
 vi i gas del-
 reazione la
 taia deve es-
 riscaldata
 evitare una
 mposizione
 acido nitrico
 provocherebbe
 rosioni nelle
 reti.
 nunque per ri-
 re i danni
 uno scoppio
 usato da eventua
 corrosioni, si
 mo caldaie del
 ho a tubi d'ac-
 ca.
 eddati per con-

densare l'acqua di reazione che viene così facilmente
 asportata; quest'acqua contiene acido nitrico e
 nitroso, ma in quantità assolutamente trascurabile.
 Successivamente i gas vengono mandati in camere
 di grande volume in modo da rallentare la loro
 velocità e permettere che restino lungo tempo a
 contatto con l'ossigeno residuo e che si raffreddino
 ulteriormente essendo la reazione di ossidazione
 dell' NO ed NO_2 lenta. Una volta non si era
 vista l'importanza del raffreddamento anzi si era
 mantenuta la temperatura alta per aumentare la ve-
 locità di reazione senza pensare che così aumentava
 la velocità della reazione inversa. La temperatura
 può ancora essere alta nella prima camera ma
 deve essere necessariamente bassa nelle altre.

I gas passano successivamente in una serie di colon-
 ne di assorbimento andando dall'una all'altra in
 controcorrente con dell'acido nitrico diluito il qua-
 le si viene così via via arricchendo uscendo con
 una concentrazione del $40 \div 50\%$. Prima di
 passare da una colonna alla successiva dato che
 la reazione tra ossidi di azoto ed acqua è eso-
 termica, sia i gas che l'acido nitrico vengono
 fortemente raffreddati come si è già accennato.

Nei processi moderni il raffreddamento si ot-
 tiene anche nelle stesse colonne di assorbimento me-

diante salamoie e con impianti frigoriferi. Le colonne di assorbimento possono essere in acciaio inossidabile o in grès od anche come oggi spesso si usano, in blocchi di granito o di certe lave vulcaniche. Queste colonne hanno un'altezza notevole e sono di solito eccitate o rinforzate con tiranti metallici per evitare possibili scoppolature. L'impianto dell'Azogeno a Vado Ligure ha una torre ottagonale rinforzata da tiranti all'esterno. L'interno è diviso in nove scomparti: uno centrale ed altri otto laterali. Con questa sistemazione si riduce notevolmente l'area occupata nei confronti degli altri impianti, che hanno invece serie di batterie, ciascuna di 8-10 colonne di assorbimento.

Per aumentare la superficie di contatto le colonne sono riempite di materiale inattaccabile dall'acido.

Negl'impianti Fauser di Novara e di Merano è stato adottato il sistema di lavorare sotto pressione; le batterie di camere sono perciò state fatte in lamiera di acciaio inossidabile ad alto tenore di Cr (come già abbiamo fatto rilevare gl'impianti in muratura ed in grès non resistono alla pressione).

In fig. 24 è rappresentato un impianto Fauser. (A immissione dell'ammoniaca; B - aria e ossigeno - C miscelatore - D bruciatore - E caldaia - F recuperatore di calore -

feri. Le

in acciaio

se oggi spesso

certe lave

in'altra

ate con tiranti

l'impianto

agonale rinfor-

o in nove scom-

Con questa si-

cupata nei con-

e si è di batte-

nto.

le colonne so-

dall'acido.

e di Merano

are sotto pres-

ncio state fat-

le ad alto te-

to rilevare

grès non re-

impianto

moniacca;

ore - D brucia-

re di calore -

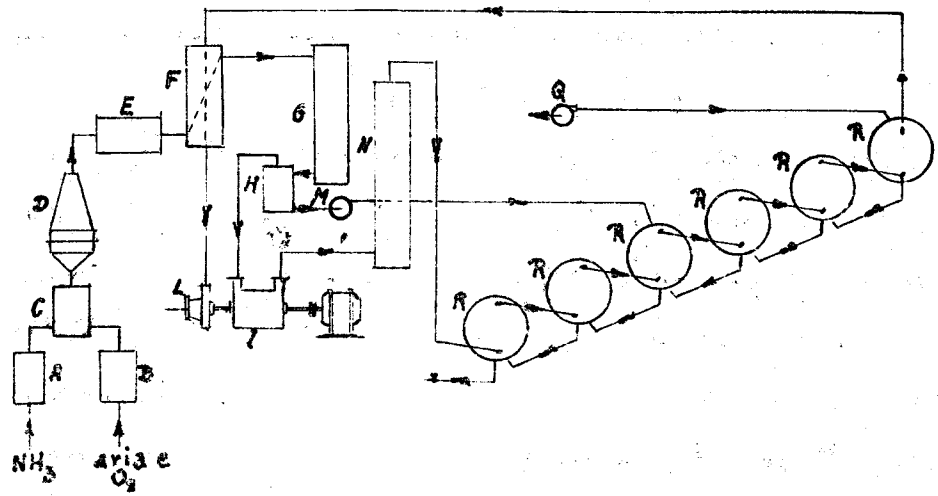


Fig. 24

G condensatore - H serbatoio - I compressore -
 R sistema di assorbimento - Q pompa dell'acqua -
 L turbina funzionante con i gas residui) Le camere
 re sono orizzontali e poste in cascata e l'acido vie-
 ne fatto scendere dall'una all'altra; per rendere
 più intimo il contatto la massa dei gas e dell'acido
 viene rimessolata nell'interno delle camere con delle
 ruote a palette o come in fig. 25 facendo gorgogliare

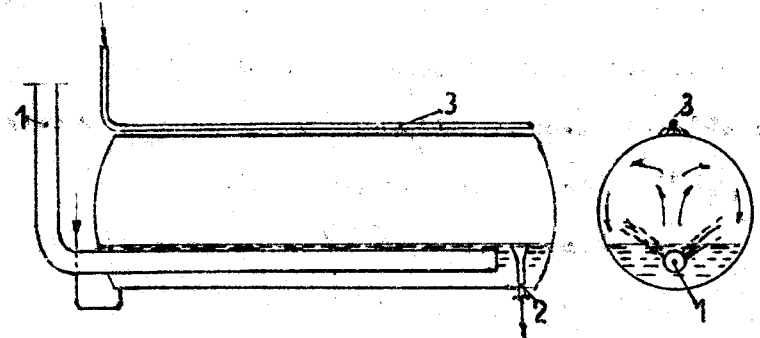
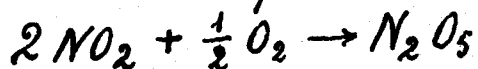


Fig. 25

diretta-
 mente i
 gas nel-
 l'acido.
 Il raf-
 freddamento

viene qui ottenuto con pioggia d'acqua all'esterno.
(1 Condotta del gas - 2 scarico dell'acido - 3 condotto per la pioggia d'acqua).

Concentrazione dell' HNO_3 - Come si è visto tutti i sistemi industriali di produzione di acido nitrico danno un prodotto diluito; solo dal nitrato sodico si ha una prima frazione di acido nitrico al 90-97% partendo da nitrato secco ed acido solforico concentrato. Dato che, come già abbiamo fatto rilevare, notevoli quantità di acido nitrico concentrato sono richieste dall'industria degli esplosivi e delle sostanze coloranti, sono stati perciò studiati diversi procedimenti per ottenere acido nitrico concentrato anche con i metodi sintetici. Uno di questi consiste nel raffreddare fino a liquefazione la NO_2 (a -30°) mescolarla con O_2 compresso ad alcune decine di atmosfere in modo da avere



La N_2O_5 reagendo con acqua dà due molecole di acido nitrico; la concentrazione che si ottiene con questo processo è superiore al 90%. In pratica non si aggiunge acqua ma acido nitrico al 40-50% che si concentra ottenendo una maggior produzione di HNO_3 concentrato.

Questo sistema è suscettibile di notevoli miglioramenti e pare destinato ad un grande sviluppo.

all'esterno.
acido - 3 con-

è visto tutta
l'acido nitrico
nitrate sodico
nitrico al 94-97%
forico concen-
trato rilevare,
concentrato
esplosivi e
cresio studiati
do nitrico con-
i. Uno di
a liquefazione
sompreso ad
da avere

due molecole
re che si ottie-
90%. In pra-
acido nitrico
enendo una
centrato.
notevoli miglior-
ande sviluppo:

per ora si incontrano ancora notevoli inconvenienti e si sono anche avute delle esplosioni. Gli inconvenienti sono dovuti alla scarsa resistenza degli acciai inossidabili, all'acido nitrico molto concentrato ed alla fragilità della ghisa siliociosa che non la rende adatta a resistere alle sollecitazioni meccaniche delle alte pressioni. Si è risolto questo inconveniente facendo l'apparecchio di reazione a doppia parete: quella esterna in acciaio inossidabile, quella interna in alluminio purissimo.

L' NO_2 viene introdotto nel recipiente interno dall'alto, l'acido nitrico diluito nell'intercapedine tra i recipienti dal basso, cosicché il recipiente in acciaio inossidabile che resiste alla pressione viene a contatto soltanto con acido nitrico diluito. Questo processo è stato applicato con un certo successo in Italia ed in Cecoslovacchia.

Per ottenere acido nitrico concentrato si è studiata anche la possibilità di concentrare quello diluito che si ottiene normalmente da tutti i processi di fabbricazione, partendo dal principio di far assorbire l'acqua contenuta nell'acido nitrico da acido solforico concentrato. A tale scopo viene utilizzata una torre dall'alto della quale si introduce dell'acido solforico all'80%, dal basso vapore diretto per

ricaldare a temperatura superiore a quella di distillazione dell'acido nitrico: l'acido nitrico diluito viene introdotto a metà colonna e dalla testa della colonna esce concentrato al $96 \div 97\%$ mentre in basso si scarica acido solforico al 70% .

Il processo di produzione dell'acido nitrico dall'ammoniaca per la quale, come abbiamo visto, si deve produrre l' H_2 e l' N_2 per poi bruciarli sembrerebbe poco razionale, ma è tuttavia quello più economico perché la combinazione diretta di N_2 ed O_2 dell'aria si ha solo in piccola concentrazione e con notevole dispendio di energia. D'altra parte, quando si è arrivati ad ottenere l'ammoniaca, le reazioni successive avvengono senza altro consumo. In questo campo sono però ancora possibili molti progressi.

Il prezzo dell'acido nitrico aumenta notevolmente con l'aumentare della concentrazione in ragione delle maggiori difficoltà che si incontrano per produrlo. L'acido concentrato presenta poi il vantaggio di poter essere comodamente trasportato in recipienti di ferro o di alluminio senza che, come si è detto, si abbiano da temere delle corrosioni.

Solo si deve usare l'avvertenza di chiudere bene i recipienti dopo che essi sono stati vuotati per evitare che il vapor d'acqua dell'aria diluisca que-

ella di di-
nitrico dilui-
dalla testa
97% mentre
70%.

lo nitrico dal-
liamo visto,
bruciarli

ttavia quel-
inazione di-
solo in pie-

ispendio di
aivati ad
successive ar-
sto campo
gressi.

notevolmente
in ragione del-
mo per pro-

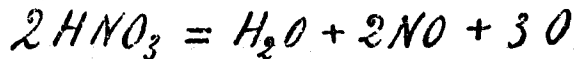
è poi il van-
trasportato in
sona che, co-

dei corrosioni.
indere bene
quotati per
diluiscia quel

poco di acido nitrico che può esser rimasto.

L'acido nitrico, quando contiene disciolta della NO_2 , assume una colorazione rossastra ed emette dei vapori bruni e prende il nome di acido nitrico fumante, meno pregiato. Si può togliere la NO_2 dall'acido facendo gorgogliare dell'aria.

L'acido nitrico agisce, come è noto, da forte ossidante secondo lo schema:



ed attacca molti metalli ossidandoli con l'ossigeno così sviluppato. Nella reazione, anziché svilupparsi idrogeno, come succede per gli altri acidi, si sviluppano ossidi di azoto.

Questo potere ossidante dell'acido nitrico ha fatto perfino abbandonare il suo trasporto con damigiane in vetro con custodia di paglia perché la rottura della damigiana ha provocato più volte degli incendi.

Fertilizzanti

Per la vita delle piante sono necessari molti elementi, alcuni dei quali vengono presi dall'aria (C, O) e gli altri dal terreno (H, Ca, Mg, Si, Fe, N, K, P ecc.). Molti di questi ultimi si trovano in così notevoli quantità che non c'è da preoccuparsi che le piante abbiano a soffrire per penuria (per es: Ca, Mg, Fe), altri invece si trovano in quantità piccola, relativamente al bisogno, e d'altra parte se ne asporta annualmente con la coltivazione una notevole quantità.

In relazione alla "legge del minimo", enunciata dal Liebig, secondo la quale la produzione vegetale sarebbe regolata dall'elemento presente in quantità proporzionalmente minore, ci si propone, con la concimazione, di fornire al terreno quelle sostanze la cui scarsità limiterebbe lo sviluppo delle piante che si intendono coltivare. Bisogna inoltre tenere presente che non basta che un certo elemento si trovi presente in quantità proporzionalmente abbondante, ma bisogna anche che esso vi si trovi in forma facilmente assimilabile.

Gli elementi fertilizzanti che più frequentemente

similati.

Oltre al letame sono stati impiegati altri fertilizzanti naturali tra i quali il guano è quello che ha avuto la maggior fortuna e può anche essere considerato come il precursore dei concimi chimici.

Il guano è costituito da escrementi di uccelli marini, dai loro cadaveri e dai residui di pesce accumulati attraverso i secoli in alcune zone, dove la eccezionale scarsità di piogge ne ha permesso l'accumulo senza dilavamenti.

I più importanti giacimenti di guano sono quelli della costa del Perù e delle isole Chincha dalle quali fu introdotto in Europa verso il 1840 altri depositi sono stati trovati nel Cile ed in alcune località dell'Africa sud-orientale.

I guani più ricchi contengono in media 16% di N_2 , il 9% di P_2O_5 ed il 2-3% di potassa. L'azoto si trova in buona parte allo stato di acido urico; il fosforo allo stato di fosfato di calcio.

La produzione attuale di guano si aggira ancora sulle 170.000 tonn. annue.

La moderna coltivazione intensiva ha fatto imporre l'integrazione della concimazione naturale con l'impiego dei fertilizzanti chimici di

più rapido ed energico effetto.

I fertilizzanti chimici hanno caratteri particolari che è bene tenere presente per avere un impiego razionale: alcuni sono di rapido effetto e debbono essere dati in primavera, altri hanno effetto più lento ed allora è bene impartirli nell'autunno. Debbono poi essere convenientemente integrati a vicenda soprattutto regolati in base al tipo di coltivazione al quale si applicano perché mentre per esempio i fertilizzanti nitrici in genere portano ad un rapido e notevole sviluppo della parte erbacea se interessa, come per i cereali, essenzialmente lo sviluppo dei semi, è necessario impartire anche una conveniente concimazione fosfatica.

Le coltivazioni di patate e barbabietole richiedono invece una maggiore quantità di potassio e la concimazione dovrà naturalmente essere orientata in tale senso.

Vorremo ora ad esaminare la produzione dei fertilizzanti a base di azoto, di potassio e di fosforo.

Fertilizzanti a base di azoto.

Sali Nitrici

Nitrato di sodio - È uno dei fertilizzanti che ha avuto in passato grande successo ed in parte ne con-

Disp. G. Chim. Industri. insig.

ati altri fer-
quano e'
tuna e' può
recursore dei

enti di uccelli
residui di
in alcune
di piogge
lavamenti.

si quando sono
Phinckas,
a verso il 1840;
l Cile ed in
orientale.

o in media il
2-3% di potas-
nte allo stato
di fosfato

o si aggira

e. ●
usiva ha però
nazione natu-
chimici di

serve ancor oggi. La causa principale del successo di questo fertilizzante sta nel fatto che esso si trova in giacimenti di enorme estensione nel Cile settentrionale, tanto che è conosciuto sotto il nome di Nitro del Cile. Si tratta di ammassi immensi della lunghezza di circa 800 chilometri, di profondità variabile da pochi centimetri a 5 metri. La regione è desertica e rarissime sono le piogge il che ha consentito a questo sale solubilissimo di potersi conservare.

C'è chi ritiene che i giacimenti del Cile siano derivati dall'aeroto atmosferico il quale infatti per le scariche elettriche dell'aria si ossida: gli ossidi con il vapor d'acqua danno acido nitrico il quale si fissa sotto forma di sale spostando gli altri acidi nei sali del terreno. Questo fenomeno, che avviene continuamente in natura e che contribuisce a portare aeroto al terreno, coll'andar del tempo, non essendovi stati dilavamenti, avrebbe permesso l'accumulo di quelle enormi quantità di nitrato.

Il fatto però che nei giacimenti del Cile si trovino anche notevoli quantità di iodio, di clorati e perclorati fa dubitare di questa prima ipotesi e fa invece supporre che essi siano di origine marina.

Il minerale è ordinariamente ricoperto di uno

del successo
 so si trova
 el Cile set-
 il nome
 nassi im-
 chilometri,
 stimetri a
 arissime so-
 esto sale so-
 le siano de-
 tti on le sa-
 ssidi con il
 sale si fissa
 acidi nei sa-
 vviene conti-
 a portare
 , non essendo
 o l'accumulo
 el Cile si
 iodio, di
 questa pri-
 essi siano
 erto di uno

strato di cemento argilloso e contiene nitrato di sodio in quantità variabile dal 10 allo 80 %.

I giacimenti sono stati scoperti verso il 1825, ma l'impiego del minerale come fertilizzante si è avuto soltanto verso il 1860.

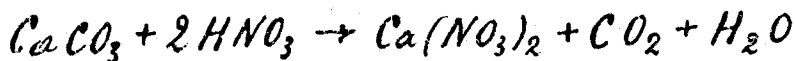
I giacimenti del Cile, che prima della guerra costituivano pressochè l'unica fonte di azoto sia per l'agricoltura che per l'industria, hanno raggiunto un massimo di produzione durante la guerra con 3 milioni di tonnellate annue. La politica commerciale dei grandi produttori di nitrato del Cile, che per fare aumentare i prezzi avevano dato l'allarme spargendo la voce di un prossimo esaurirsi dei giacimenti, ha aiutato la nascente industria di produzione dell'acido nitrico dall'azoto atmosferico di modo che questa ha potuto rapidamente svilupparsi tanto da stroncare quasi nettamente l'antica produzione.

L'estrazione e la purificazione del nitrato del Cile si fa per semplice lavaggio con acqua calda sul posto; si ha però la difficoltà di dover portare l'acqua essendone la regione priva. Dalla soluzione satura di nitrato lo si fa cristallizzare per raffreddamento.

Nei primi tempi si usava esclusivamente il minerale molto ricco di nitrato, ora viene anche im-

piegato il minerale più povero. Si calcola che dai giacimenti si possono ancora ricavare 200 milioni di tonnellate di nitrato. Dalle acque madri provenienti dalla separazione del nitrato sodico si estrae il solfato di sodio, che trova impiego in molte industrie e lo iodio di cui il nitro del Cile rappresenta una delle principali sorgenti. Il nitrato di sodio puro ha teoricamente un titolo in azoto del 16,47%; quello messo in commercio ha invece un titolo di circa 15,5%.

Nitrato di Calcio - Si ha per reazione dell'acido nitrico con calcare



Il nitrato di calcio, che ha stechiometricamente un tenore in azoto un po' superiore al nitrato sodico, siccome contiene in genere una notevole quantità di acqua assorbita per igroscopicità, in pratica contiene circa la stessa quantità di N₂.

Per i terreni acidi è indifferente usare nitrato di sodio o nitrato di calcio; per i terreni alcalini invece è meglio impiegare il nitrato di calcio perché il nitrato sodico tenderebbe, depositando ioni Na ad aumentare ancora il pH cioè la basicità del terreno. Poiché le piante vivono bene soltanto entro un certo campo di variazione del pH, l'elevarlo troppo porterebbe ad

inconvenienti.

Per terreni fortemente basici e' senz'altro meglio però usare il solfato ammonico perchè gli ioni acidi che rimangono tendono a ridurre la basicità.

Come abbiamo detto, il nitrato di calcio e' molto igroscopico; conviene aggiungere una piccola quantità di ammoniaca perchè così si forma il nitrato ammonico-calcico che non e' affatto deliquescente. Si ha però l'inconveniente che il maggior titolo di azoto, non convince l'agricoltore a pagare di più il prodotto che stenta così ad essere venduto. Da noi si preferisce vendere il nitrato di calcio puro conservandolo in sacchetti di carta impermeabilizzata.

Il nitrato di calcio si può anche ottenere facendo passare i vapori nitrici ottenuti dall'ossidazione dell'ammoniaca o dell'azoto atmosferico sul calcare preventivamente imaffiato con acido nitrico molto diluito. Si produce però insieme al nitrato una certa quantità di nitrito così come abbiamo visto che con l'acqua i vapori nitrosi danno acido nitrico e nitroso; per avere tutto nitrato si deve mandare ancora a contatto con i vapori nitrosi che si producono a contatto dell'acqua, dell'acido nitrico, il quale sposta l'acido nitroso dal

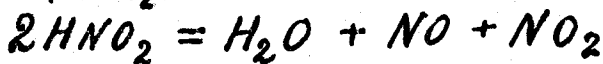
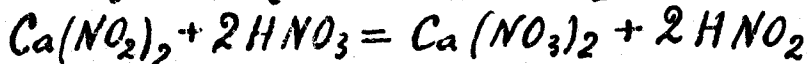
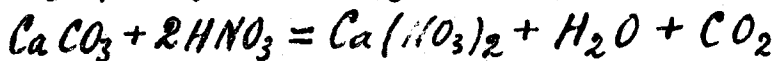
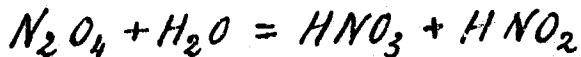
da che dai
100 milioni
nabri pro-
sodico si
iegs in molte
Cile rap-
Il nitrato
to in azoto
cio ha inve-

carazione del-

+ H₂O

etricamente
nitrato so-
notevole quan-
tà, in pra-
tà di N₂.
usare nitrato
varci alca-
nitrato di
bb, deposi-
ra il pH
le piante
campo di
porterebbe ad

nitrito. L'acido nitroso poi si decompone con sviluppo di ossido di azoto, come si è già visto al capitolo dell'acido nitrico.



In tutti i procedimenti usati il nitrato di calcio si ottiene in soluzione, ma si può fare evaporare l'acqua per semplice riscaldamento senza inconvenienti. In pratica la concentrazione si può ottenere in modo economico mediante la turbocompressione già vista a proposito della preparazione di acqua distillata per le celle elettrolitiche.

All'uscita dalle camere di evaporazione si manda il nitrato di calcio su dei cilindri rotanti sui quali cristallizza e dai quali viene staccato con delle lame. Oggi è pure molto usato il sistema di spruzzarlo in grandi camere dove cade cristallizzato in elementi minutissimi. Il nitrato di calcio cristallizza con 2, 3 o 4 molecole di acqua e verso i $40 \div 50^\circ$ fonde nella sua stessa acqua di cristallizzazione. La concentrazione viene spinta in modo

apone con
già visto al

- CO₂
- CO₂
- HNO₂

trato di cal-
lino fare eva-
mento senza
azione
mediante la
osito della
per le celle

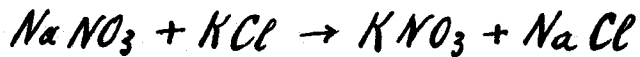
zione si man-
dri rotan-
quali viene
re molto
nandi ca-
lenti mi-
cristallizza
i 40 ÷ 50°
cristallizza-
in modo

che la soluzione abbia un tenore in acqua cor-
rispondente a 2 ÷ 3 molecole di modo che per raf-
freddamento, nei modi sopradetti, tutta la massa
si rapprende cristallina.

Questo fertilizzante è uno dei più richiesti;
in Italia viene prodotto in grande a Cotrone,
Merano, Bussi e Vado Ligure.

Nitrato di Potassio - È importante per
essere allo stesso tempo un fertilizzante nitri-
co e potassico; è però di costo elevato e non si
è affermato molto perché gli agricoltori prefe-
riscono impartire separatamente al terreno
l'azoto ed il potassio. Un certo quantitativo di
KNO₃ viene usato per la fabbricazione della polvere
pirica. (1)

Il nitrato potassico si aveva una volta per lisci-
viatura di ceneri di sostanze vegetali ed ani-
mali; oggi lo si ottiene dal nitrato sodico per
doppio scambio con KCl



Si separa il KNO₃ dal NaCl portando la soluzi-

(1) È stato anche usato il nitrato sodico il quale
è però igroscopico; questo inconveniente è stato supe-
rato usando sostanze che formano come una vernice
isolante per i granellini di nitrato sodico.

ne ad alta temperatura essendo in tale condizione il nitrato potassico molto più solubile, del cloruro sodico, che in tal modo cristallizza.

L'andamento delle solubilità con la temperatura, su cui è basata questa separazione, è rappresentato nel diagramma di fig. 26; le ordi-

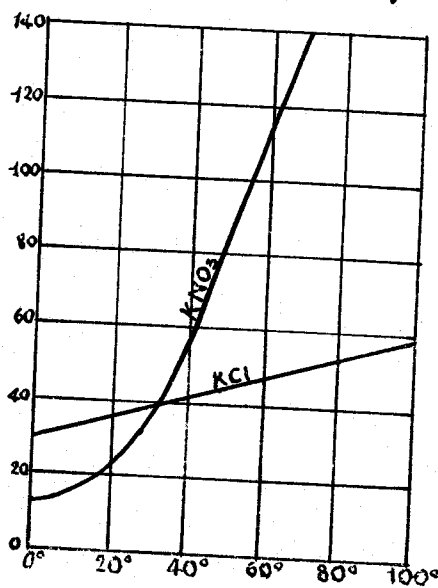


Fig. 25

nate danno il numero di grammi di composto anidro contenuto in 100 gr. di acqua.

Il cloruro di potassio che si impiega per la reazione si ricava dalle saline di Stassfurt. Il titolo di azoto del sale chimicamente puro è del 13,84%.

Sali ammoniacali

Anche l'azoto ammoniacale agisce da buon fertilizzante però differisce nel carattere dall'azoto dei nitrati per essere ad effetto molto più lento. Ciò è dovuto al fatto che l'ammoniaca non agisce direttamente da fertilizzante, ma, in virtù del fenomeno di nitrifi-

le condizio-
bile, del
tallirra.

la tempera-
zione, e
; le ordi-
numero
i composto
nuto in
acqua.

di potassio
per la
cava dal-
Stassfurt.
roto del
mente
3,84%.

da buon
ter dal-
to molto
he l'am-
ta fertiliz-
i nitrifi-

cazione operato da microrganismi (*bacte-
rium nitrificans*) finisce per trasformar-
si in nitrato che è utilizzato dalle piante.

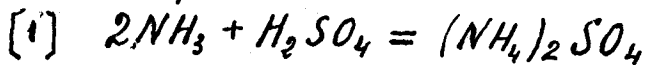
La somministrazione di sali ammoni-
ci viene a corrispondere così ad una len-
ta e graduale somministrazione di ni-
trato.

Per impiegare l'aceto ammoniacale si
deve fare una concimazione anticipata, cioè
una concimazione invernale, anziché
primaverile. I sali ammoniacali pre-
sentano il vantaggio di non essere facil-
mente dilavati dalle precipitazioni
atmosferiche, dato che essi sono poco
solubili, cosa che invece accadrebbe per
i fertilizzanti nitrici.

Solfato ammonico - Può essere impie-
gato nei terreni ad alto pH, cioè di
carattere basico, perché l'acido solforico
che si libera può subito essere assor-
bito dal terreno senza arrecare danno.

Nei terreni italiani il solfato am-
monico può essere impiegato con buon
esito, ed è anche conveniente per il
suo basso prezzo.

Il solfato ammonico si produce dall'ammoniaca per reazione con l'acido solforico



Riportiamo in fig. 27 lo schema di un impianto Fauser per la

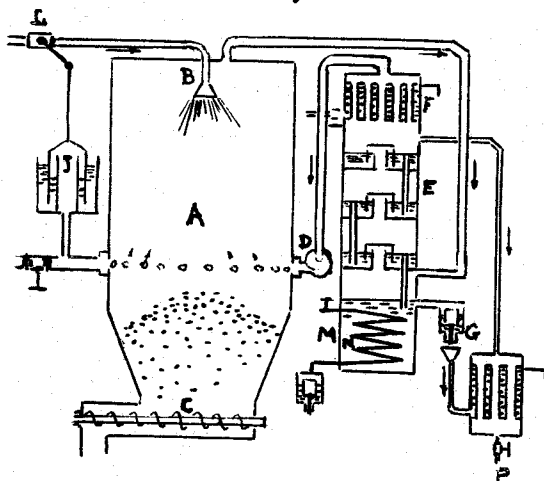


Fig. 27

produzione del solfato di ammonio. Nella camera di reazione A viene mandata l'ammoniaca la quale reagisce con l'acido solforico a 50° Be' che viene preriscaldato attraverso l'iniettore B. La regolazione dell'ingresso dell'acido solforico avviene automaticamente per mezzo della campana J

e del rubinetto L. A causa del calore di reazione, la temperatura aumenta sino a 100°, l'acqua viene trasformata in vapore ed il solfato secco viene trasportato all'esterno per mezzo della coclea C. L'eccesso di NH_3 ed il vapor d'acqua vengono ri-pompate nella camera di reazione attraverso la colonna E per mezzo della pompa D. Passando attraverso il refrigerante F il vapore si condensa e scende in basso dove si raccoglie ed esce da G; l' NH_3 invece rientra in ciclo. Se si utilizza ammoniaca in soluzione, questa viene fatta entrare attraverso P e preriscaldata; attraversa poi la colonna e riscaldata in M per mezzo del serpentino a vapore N libera tutta l' NH_3 che contiene in soluzione.

Prima della guerra l'ammoniaca usata per pro-

a per reazione

Jauser per la
del solfato di am-
a camera di rea-
e mandata l'am-
male reagisce con
co a 50° Be' che
rato attraverso

La regolazione
ell'acido solforico
maticamente
lla campana J
e, la tempera-
formata in va-
terno per mer-
ma vengono ri-
nna E per mezzo
il vapore si con-
z: l' NH_3 invece
irio questa ne-
sa poi la coler-
o a vapore
ione.
usata per pro-

durare questo sale si aveva tutta dalla distillazione del carbone ed auri venivano distillate dalle torbe ed altri combustibili poveri al solo scopo di ottenere ammoniacca. Il costo del solfato ammoniacco con l'uso dell'ammoniacca sintetica è sceso notevolmente: da 200 lire al quintale nell'anteguerra si paga oggi 65 ÷ 75 lire.

Dato che si desidera un prodotto anidro è bene impiegare acido solforico concentrato al 55 ÷ 60% essendo d'altra parte la reazione esotermica, il calore prodotto nella reazione evapora una parte dell'acqua. Usando ammoniacca ottenuta per via sintetica che è praticamente anidra, si può usare

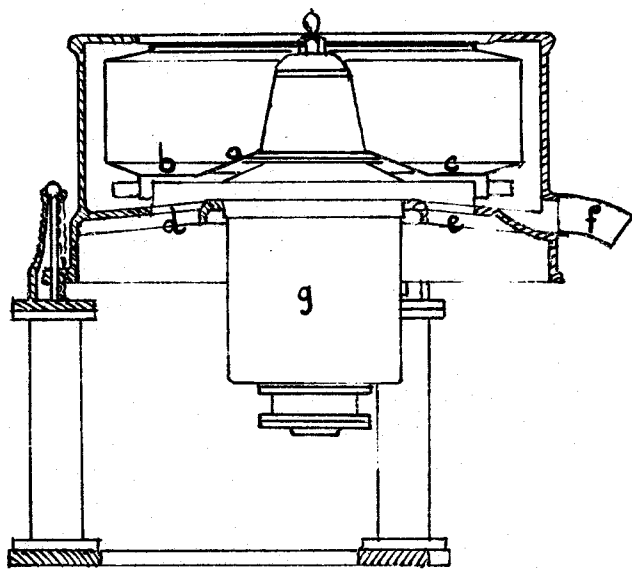
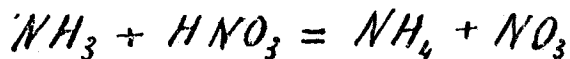


Fig. 28

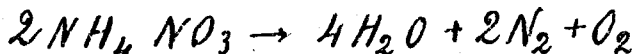
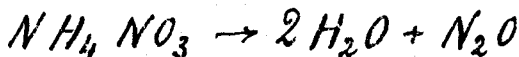
acido solforico mol-
to meno concentrato.
Il solfato ammoniacco
così ottenuto è cri-
stallino e si separa
per centrifugazione
dalle acque madri
acide. In fig. 28
è rappresentata
una di queste cen-
trifughe elettriche
a sospensione per
eliminare le vibra-

zioni. (a cesto di rame; bc fondo apribile per scaricare il sale attraverso d.e; f scarico delle acque madri; g motore elettrico) Le centrifughe, che sono anche di notevole diametro (2 m.) hanno un rapido logoramento per l'azione corrosiva dell'acido solforico combinata con l'azione meccanica, si usano leghe di rame-nichel o acciai inossidabili. Con tutto ciò la vita di queste centrifughe è breve; ogni due anni circa debbono essere sostituite.

Nitrato d'ammonio - Si ha per reazione dell'ammoniaca con l'acido nitrico:



Non occorre che l'acido nitrico sia concentrato, anzi è bene che non lo sia perché la reazione è esotermica e si supererebbe presto la temperatura alla quale il nitrato ottenuto si decompone



In una eventuale decomposizione dato che i gas che si sviluppano hanno a quella temperatura un grande volume, si possono anche avere esplosioni.

Il nitrato ammonico viene infatti anche usato come esplosivo e come tale è abbastanza sicuro perché non esplose che con un forte innescò.

Il nitrato ammonico comincia a decomporsi a 180°;

bile per
ico delle
centrifughe,
m.) hanno
rosiva del-
meccanica,
cini inos-
este cen-
a debbono
ione del-

centrato,
zione è es-
ioratura
one

che i gas
ratura un
esplosioni.
unto co-
sicuro per-
nsi a 180°;

la sua fabbricazione è perciò delicata per il pericolo che presenta. Negli impianti di produzione si sono avute esplosioni con gravi danni. Una decina di anni fa a Hoppan in Germania, lo si estraeva da un giacimento naturale nel quale era mescolato a solfato ammonico: ritenendo che la miscela di nitrato e solfato non fosse esplosiva venivano impiegate delle mine per gli scavi; si è avuta invece una esplosione gigantesca nella quale sono periti centinaia di uomini.

Cinche in Italia si è avuta una esplosione per cause imprecise degli apparecchi di reazione.

Per evitare quindi di superare i 180° si invia acido nitrico alquanto diluito; d'altra parte il calore di reazione è sufficiente per fare evaporare quasi integralmente l'acqua. Qualche fabbrica preferisce non superare i 100° ed operare a pressione ridotta; l'acqua residua viene poi eliminata, a reazione finita, con il riscaldamento o per evaporazione con turbocompressore.

In Italia si è esteso l'impianto di produzione tipo Fauser. (fig. 29). (A ingresso NH_3 ; B ingresso HNO_3 ; C saturatore sotto pressione; D valvola di scarico; E camera di concentrazione; F uscita della soluzione concentrata di NH_4NO_3 ; G uscita del

vapore). La reazione tra ammoniaca e acido

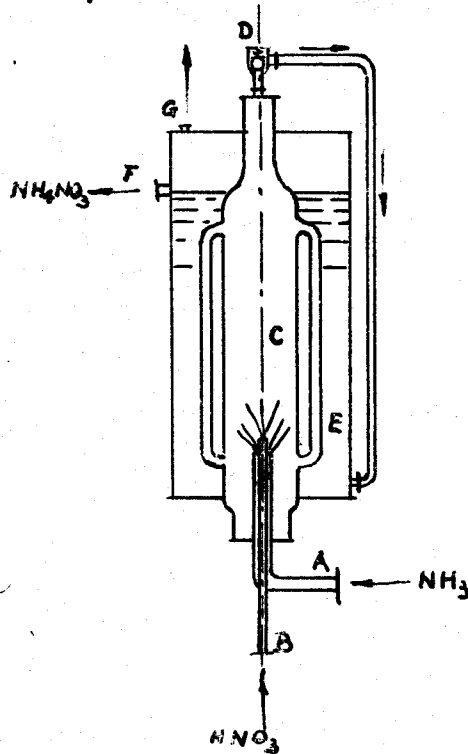


Fig. 29

nitrico avviene in un apparecchio sotto pressione (C); la pressione deve essere tale da permettere alla soluzione di nitrato, contenente tutta l'acqua portata dall'acido nitrico, di raggiungere una determinata temperatura senza che l'ebollizione venga iniziata: questa temperatura inoltre deve essere di qualche grado superiore alla temperatura di ebollizione a pressione atmosferica della solu-

zione di nitrato ammonico alla concentrazione alla quale lo si vuole direttamente ottenere.

La pressione viene regolata dalla valvola D attraverso cui scarica nella parte esterna concentrica al saturatore, la soluzione che, lambendo le pareti della camera sotto pressione, ne asporta le calorie di reazione, evapora ed esce ad una concentrazione che dipende a sua volta dalla concentrazione dell'acido che si invia alla reazione.

Concentratore e saturatore sono quindi uniti in uno stesso apparecchio e non si ha alcun consumo

e acciaio
in apparenza.
(c); la
re tale da
luzione di
te tutta l'ac-
cido nitri-
una deter-
ira senza
venga ini-
peratura
qualche
la tempera-
re a pres-
della solu-
ntazione
tenere.
ola D at-
a concentri-
bando le
: asporta
ce d una
dalla con-
la reazione.
uniti in
i consumo

di vapore, perché la concentrazione avviene comple-
tamente a spese del calore di reazione.

La concentrazione a cui viene solitamente pre-
parata la soluzione di nitrato con questo proces-
so è del $87 \div 88\%$. Si può giungere però anche a
concentrazioni del 94%

Per la cristallizzazione la massa fusa viene man-
data in ambienti di solidificazione dove il calore
di solidificazione fa evaporare quasi tutta l'acqua che
rimane. Un altro procedimento consiste nello
iniettare il nitrato fuso in grandi camere nelle
quali le goccioline cadendo solidificano in cristal-
lini microscopici mentre l'acqua evapora con faci-
lità. In qualche impianto i cristallini si fanno
cadere in una impastatrice nella quale si ha una
cristallizzazione in forma stabile a temperatura
alta e, dato che si hanno grossi cristalli, diminui-
sce la igroscopicità tanto che possono essere lasciati
per settimane esposti all'aria senza inconvenienti.

La minore igroscopicità è dote assai importan-
te per il nitrato ammonico quando deve essere
usato per gli esplosivi.

La decomposizione del nitrato può anche avvenire a temperatura inferiore ai 180° quando vi
sia la presenza di sostanze funzionanti da cata-
lizzatore; tali sostanze sono in genere ossido di ossigeno.

Se si usa acido nitrico fumante che contiene vapori di NO_2 questi reagiscono con acqua:



dando anche acido nitroso il quale a sua volta, reagendo con l'ammoniaca dà del nitrito di ammonio che è ancora più facilmente decomponibile del nitrato. Poiché inoltre la decomposizione del nitrito è ancor più fortemente esotermica se ve ne fosse una quantità un po' più forte l'aumento anormale di temperatura sarebbe assai pericolosa.

In genere i vapori nitrosi vengono completamente eliminati dall'acido nitrico facendovi gorgogliare dell'aria.

Il consumo di nitrato d'ammonio è abbastanza forte; in Italia l'industria chimica ha recentemente raggiunto una produzione sufficiente a soddisfare il fabbisogno. Il nitrato di ammonio ha un'alta percentuale di azoto: il titolo del sale chimicamente puro è del 35%, oltre il doppio del titolo degli altri nitrati in genere.

Dato che è difficile convincere l'agricoltore del maggior valore di questo sale, esso viene miscelato con sostanze inerti quali il gesso ed il calcare in modo da portare la miscela ad un contenuto di azoto pari a quello degli altri

te spesa di consumo di energia elettrica.

La produzione del CaC_2 non è in Italia molto forte: si aggira sulle 10 ÷ 20 mila tonnellate annue, ma in Germania si hanno impianti di grandi dimensioni che arrivano a produrre ciascuno anche 100 mila tonnellate annue.

La reazione:



è fortemente endotermica; occorrono infatti circa 92000 calorie ed anzi se ci si riferisce, come avviene effettivamente in pratica, al carburato liquido, occorrono più di 100 mila calorie.

Sull'equilibrio influisce la pressione di CO , che si deve ridurre se si vuole favorire la reazione da sinistra verso destra, influenza molto sensibile soprattutto ad alta temperatura.

Si deve operare ad una temperatura molto alta, 2300° circa, per non avere una velocità di reazione troppo piccola e per avere il carburato liquido. In pratica si può operare a temperatura un poco più bassa perché il carburato forma con l'ossido di calcio una miscela il cui punto di fusione è inferiore a quello del carburato puro. Una temperatura tanto alta si ottiene solo con processi elettrotermici; l'energia elettrica che si deve consumare non ha quindi nulla a che fare con la reazione, inquantochè questa non è

ia molto for-
te annue,
i grandi
resumo an-

tti circa
ne avviene
uido, occor-
●●
i CO, che
cazione da
sibile so-

sto alta,
reazione
do. In pra-
tico più bas-
si calcio
impure e
a tanto al-
ci; l'energia
indici nulla
esta non è

una reazione elettrochimica, ma ha solo la funzione di riscaldare a conveniente temperatura.

La calce che si impiega deve essere molto pura (97 ÷ 98%): sono nocivi il magnesio, che rende il carburo vischioso, la silice ed il ferro, che inquinano la massa e che danno inconvenienti specialmente quando il carburo deve venir macinato per la produzione della cibernamida. Il fosforo porta a dei fosfuri di calcio: l'odore caratteristico dell'acetilene prodotta con carburo di calcio è dovuto appunto al fosforo mentre l'acetilene pura è inodora. Anche il solfato di calcio (gesso) è nocivo perché il solfuro di calcio che si produce dà con l'acqua acido solfidrico.

Anche il carbone che si impiega deve essere molto puro; si usa antracite e coke, la prima presenta l'inconveniente di contenere troppe sostanze volatili che vanno perdute, e che, nello stesso tempo disturbano la reazione, il coke invece ha troppe ceneri.

Bisogna che il carbone impiegato non abbia un tenore di ceneri superiore al 10% il che è difficile trovare anche nei coke migliori. Le ceneri sono nocive in quanto contengono silice ed allumina che vengono ridotte a silicio e carburo di alluminio.

Nella pratica si impiega una miscela di antracite e

este.

La produzione del carburo di calcio si è grandemente sviluppata in questo ultimo decennio e si sono avuti impianti della potenza di 30000 KW; malgrado ciò non si è ancora giunti ad un processo razionale perchè tutto il CO della reazione, che rappresenta un terzo circa del potere calorifico del carbone, va perduto.

Recentemente è stato provato a Porto Marghera un forno chiuso con il quale si intendeva raccogliere il CO, ma non si sono avuti buoni risultati e si è dovuto rinunciare a farlo funzionare come tale.

Se fosse possibile il ricupero di CO lo si potrebbe impiegare in molti modi; servirebbe per esempio come combustibile nella produzione della calcicianaamide, con notevole risparmio.

Il carburo che si ottiene è generalmente abbastanza puro; contiene soltanto tracce di CaO che però, come già abbiamo detto, portano il vantaggio di abbassare notevolmente il punto di fusione. Infatti dal diagramma di stato $\text{CaO} + \text{CaC}_2$ (fig. 30) si vede che la temperatura di fusione si abbassa aumentando la percentuale di CaO giungendo ad un minimo di 1630° per il 30% di CaO per poi di nuovo innalzarsi. La temperatura

è grande-
 mio e si
 30000 KW;
 ed un pro-
 la reazione,
 re calorifi-

Marghera
 wa racco-
 lioni ri-
 lo curio-
 strebbe im-
 npio come
 cianamide,

te abbastan-
 7 che però,
 taglio di
 e. Infatti
 (fig. 30)
 si abbas-
 0 quin-
 30% di
 temperatura

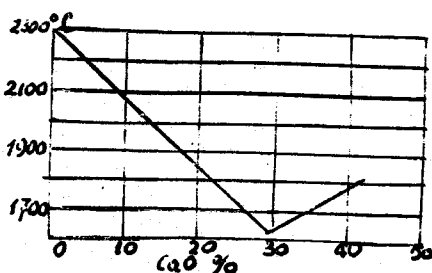
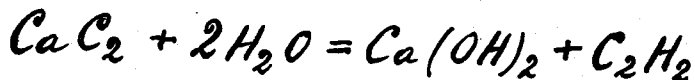


Fig. 30

di fusione del CaC_2
 puro ottenuta per extra-
 polazione è di 2300° .
 Il CaC_2 che si produce
 serve essenzialmente
 per la produzione di
 acetilene e di calcio-

cianamide.

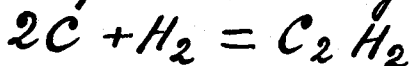
L'acetilene si ha per reazione del carburo con
 acqua:



Da un chilogrammo di carburo si otterrebbero
 teoricamente 363 litri di acetilene; ma in pra-
 tica, dato che il carburo contiene sempre CO, C
 e Si in ragione del 8 ÷ 15% si ha solo una
 resa di circa 300 litri per Kg. di carburo.

Se si considera che per 1 Kg. di carburo si
 ha un consumo di 4 KWh di energia, per
 un metro cubo di acetilene occorrono 13 ÷ 14
 KWh.

L'acetilene è un composto endotermico, in-
 fatti nella sua formazione dagli elementi



vengono assorbite 61000 calorie; e anzi uno dei
 composti più fortemente endotermici, per que-
 sto tende a decomporsi anche a bassa temperatu-

ra. A 160° l'acetilene si decompone negli elementi e questa sua proprietà viene utilizzata per la produzione di nero fumo, richiesto in grande quantità dalla industria della gomma. (1)

Un largo impiego di CaC_2 si ha per produrre acetilene da bruciare nei cannelli ossiacetilenici.

L'alta temperatura che si raggiunge con la fiamma ossiacetilenica è dovuta all'alto calore di combustione dei componenti C e H (252'000 cal.) cui si devono aggiungere 61 mila calorie che si hanno della decomposizione dell'acetilene negli elementi.

Complessivamente per un chilogrammo molecola di acetilene che brucia si hanno 313'000 calorie cui corrisponde un potere calorifico di 14'100 calorie per metro cubo. L'acetilene può esplodere perché è un composto endotermico e quindi instabile e tende a decomporre nei suoi

(1) Nella gomma dei copertoni dei pneumatici il nero fumo si trova in ragione del 40% in peso e serve a conferire maggior resistenza alla abrasione. In America si producono grandissime quantità di nero fumo per combustione parziale di gas naturali, procedimento irrazionale che porta ad un grande scempio, ma che è permesso dalla ricchezza e dall'abbondanza delle fonti. Il nero fumo ottenuto dall'acetilene è meno buono di quello americano.

gli elemen-
ta per la
grande
ma. (1)
e produ-
li ossiac-

on la fiam-
calore di
52'000 cal.)
rie che si
ilene ne-

mo mole-
313'000
fico di
tilene può
micio e
si nei suoi

fumo si trova
stesso alla
di d'nero fumo
invariazionale
alla ricchezza
all'acetilene

elementi; l'esplosione può essere notevole dato il grande volume che i prodotti della decomposizione raggiungono per l'alta temperatura che si raggiunge (3000°); l'aumento di volume è di circa 11 volte. La miscela con aria è anche più esplosiva dell'acetilene puro. Alla pressione ordinaria l'acetilene non è esplosivo però bastano pressioni di poco superiori (2 atmosfere assolute o anche meno) perchè lo diventi. L'esplosività dipende da molte cose; in recipienti di grande diametro, per esempio, già c'è pericolo a $0,7 \div 0,8$ atmosfere sopra alla pressione ordinaria mentre per recipienti o tubi di piccolo diametro si arriva con sicurezza a 2,4 atmosfere assolute.

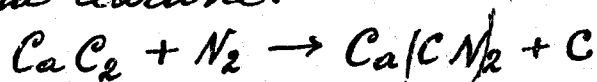
Per contenere l'acetilene bisogna evitare i recipienti o le rubinetterie di rame o di bronzo perchè si possono produrre acetiluri di rame che sono molto esplosivi.

Per il pericolo che l'acetilene viene a costituire, quando è possibile, si evita di tenerlo già preparata in recipienti; così quando lo si usa per la fiamma ossiacetilena mentre si tiene l' C_2 in bombole, l'acetilene lo si produce di volta in volta versando carburo in acqua.

Quando è necessario conservarne una certa

quantità si sfrutta la proprietà che ha di essere fortemente solubile sotto pressione in acetone e senza pericolo che esploda né per urto né per riscaldamento. Un volume di acetone è capace di sciogliere da 20 a 40 volumi di acetilene. Si usano anche materiali porosi e impregnati di acetone.

Il consumo principale del carburo di calcio è però per la fabbricazione della calcioocianamide secondo la reazione:



La calcioocianamide chimicamente pura ha un titolo in azoto del 35% ; quella in commercio contiene però soltanto la metà circa di prodotto puro, il resto è costituito da C e CaO che non hanno reagito ed altre sostanze introdotte artificialmente come fondenti allo scopo di accelerare la reazione (cloruro e fluoruro di calcio). Si trovano anche piccole quantità di fosfuri, solfuri, ossiduri contenuti nel carburo e di solfati e fosfati provenienti dalla calce.

La calcioocianamide è un fertilizzante a lento effetto perché l'azoto deve venir prima trasformata in azoto ammoniacale e poi in nitrico.

essere for-
me e sen-
za per ri-
capace
acetilene.
meti di

di calcio
cianamide

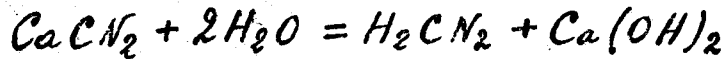
e pura ha
a in com-
a' circa
to da
ed altre

come fon-
zione

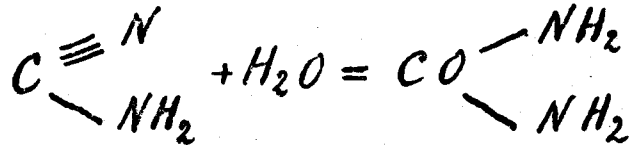
ovano au-
luri, arsturi
e fosfati

ra te a
prima
e poi in

La calcio cianamide si trasforma infatti nel terreno in cianamide e idrato di calcio

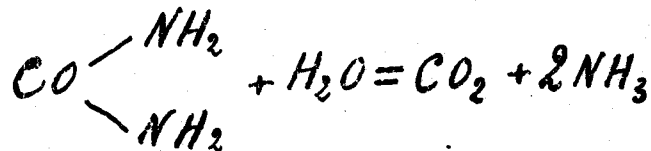


in un secondo tempo la cianamide si trasforma in urea



per azioni di superficie delle materie colloida-
li del terreno.

L'urea infine, per azione di un enzima
secretato da micro-organismi si scompone in an-
dride carbonica ed ammoniacca



l'ammoniaca a sua volta si ossida ad acido
nitrico.

La produzione italiana di calcio cianamide
si aggira sulle 60'000 tonnellate annue; fi-
no a qualche tempo fa si aveva una certa
importazione, ma il fabbisogno totale è stato
ormai raggiunto dalla nostra industria.

La reazione di formazione della calcio ciana-
mide dal carburo è esotermica; la si fa avven-
ire in forni di grandi dimensioni nei quali

si mette il carburo e si fa arrivare l'aroto ottenuto dalla liquefazione dell'aria. La reazione comincia verso i 1000° , va perciò innescata, o con una resistenza elettrica o con un ferro arroventato o con una miccia al magnesio, e poi prosegue diffondendosi lentamente in tutta la massa; bisogna però avere l'avvertenza di non superare i 1200° perchè la reazione retrocederebbe. Nei primi forni usati si aveva una camera con un foro centrale dal quale si introduceva il ferro rovente che serviva ad innescare la reazione; l'aroto veniva inviato dal basso.

Di questi forni, di piccole dimensioni, se ne avevano nei vecchi impianti un numero grandissimo: fino a $500 \div 600$. Uno di questi forni tra

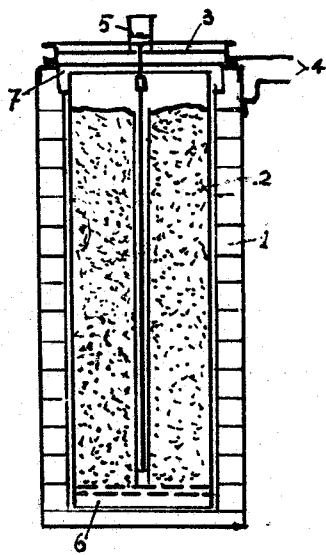


Fig. 31

i più perfezionati è rappresentato in fig. 31 usato in Germania con il nome di "Arrotatore", (1 rivestimento refrattario; 2 cesto per l'arotazione del carburo; 3 coperchio; 4 morsetti per la coverte; 5 elettrodo per innescare la reazione; 6 canale per l'entrata dell'aroto; 7 canale per l'uscita dell'aroto.

In figura 32 è rappresentato un pezzo della parete del cesto

roto ottenne
reazione
escata, o
ferro arroven-
? poi pro-
tutta la
sa di non
retrocedere-
una carne-
introduce-
nere la
basso.

ri, se ne ave-
ro grandis-
ti fomi tra
appresentato
manica con
2" (1 rivesti-
cesto per l'a-
; 3 coperschio;
rente; 5 elet-
? reazione;
i dell'aroto;
ia dell'aroto.
rappresentato
te del cesto

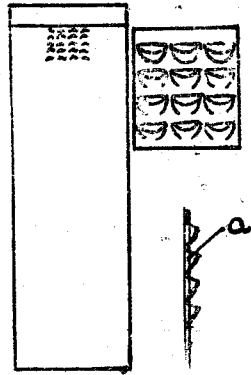


Fig. 32

dove si può vedere la disposizione
a adottata per permettere l'uscita
dei gas di scarico senza che ven-
ga esportata la massa polveru-
lenta della calcio cianamide.
A tali impianti discontinui
vanno ora sostituendosi altri
continui a camere in serie fun-
zionanti a rotazione o con fomi

a tunnel con vagoncini del tipo di quelli che
vengono impiegati per la cottura dei laterizi.
Il forno di fig. 33 è di questo tipo. Esso si

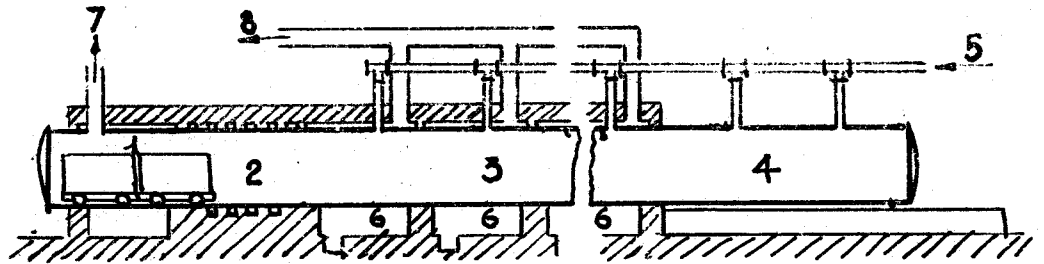


Fig. 33

può dividere, dal lato impiego, in quattro parti:
1 camera di preriscaldamento; 2 camera di riscal-
damento diretto; 3 camera di reazione; 4 ca-
mera di raffreddamento. Dalla leggenda che
segue si può capire facilmente il funzionamen-
to (5 entrata dell'aroto; 6 entrata dell'aria di
raffreddamento; 7 uscita dei gas di scarico; 8 usci-
ta dell'aria di raffreddamento)

La reazione può anche dare $\text{Ca}(\text{CN})_2$, sostanza tossica e nociva alle piante perché viene a liberare acido cianidrico; se ne hanno però in genere quantità tanto piccole che il suo effetto è assolutamente trascurabile.

Il colore grigio scuro della calciscianamide è dovuto al carbone grafiteo che si deposita nella reazione.

La calciscianamide per essere impiegata come fertilizzante, deve essere finemente macinata, sotto tale forma presenta però l'inconveniente di perdere facilmente dell'azoto.

Considerazioni economiche sull'azoto

Dopo aver esaminato i diversi processi di fissazione dell'azoto vogliamo confrontarli dal punto di vista economico.

Abbiamo già visto come il metodo di ossidazione diretta dell'azoto atmosferico richieda un grande consumo di energia ed abbia inoltre un basso rendimento tanto da renderlo attuabile soltanto in particolari condizioni di abbondanza di energia elettrica non utilizzabile in altro modo.

Anche l'azoto fissato in forma di calciscianamide richiede un notevole consumo di energia elettrica (14 ÷ 15 kWh per Kg di N_2). Si può quindi sovral-

staura tos-
 liberare aci-
 quantità
 mente tra-
 de e' dou-
 ella reazio-

ta come
 acinata,
 veniente
 o
 le fissazio-
 punto di

l'i ossidario
 da un gran-
 te un bos-
 abile sol-
 bondaura
 in altro mo-

ocianamide
 ia elettrica
 indi son'al-

tro concludere che l'azoto si ha nel modo più eco-
 nomico sotto forma ammoniacale.

Dalla tabella che segue, che fa vedere i consumi
 di energia e materie prime per Kg. di azoto am-
 moniacale in relazione ai diversi processi di
 produzione dell'idrogeno, si vede chiaramente

Metodo di produzione di H ₂	Consumi di energia e materie prime		
	gas calorie	carbone Kg.	energia elettrica KWH
Elettrolitico	—	—	19 ÷ 20
Gasificazione del coke o conversione del gas d'acqua	—	2	2 ÷ 2,5
Gas di cokeria	9000	—	3 ÷ 4,5

che i processi più economici sono gli ultimi
 due ed in special modo l'ultimo perché il gas di
 cokeria si ha in genere a basso prezzo. Le cokerie
 hanno d'altra parte convenienza a cedere l'idrogeno,
 perché il gas restituito viene ad avere un potere ca-
 lorifico notevolmente maggiore. Alcune di esse poi,
 trovandosi in località lontane dai centri di consumo
 del gas, hanno convenienza a vendere il gas agli
 impianti di produzione di ammoniaca, perché
 non avrebbero altrimenti modo di utilizzarlo.

In Italia i costi di produzione dell'ammoniaca
 con i diversi processi sono circa uguali perché

quelli che utilizzano i gas delle cokerie, essendo queste, per comodità di rifornimenti situate vicine al mare, devono pagare cara (fino a 13 cont. al kWh) l'energia elettrica che necessariamente devono impiegare per la compressione del gas.

Un tempo si era anche pensato di utilizzare torbe e ligniti gasificandole o distillandole in modo da ottenere sotto forma ammoniacale l'aroto che contengono, con processo analogo a quello delle fabbriche di gas illuminante; ma questo sistema (sistema Mond) nonostante che dal gas ottenuto si pensasse di ottenere come sottoprodotto dell'energia elettrica, è completamente fallito. Oggi si presenta più razionale la gasificazione delle ligniti con contemporanea distillazione e craking delle idrocarburi condensabili, in modo da ottenere catrame cioè un sottoprodotto di un certo valore.

Il problema della utilizzazione delle ligniti per via chimica ha per l'Italia una grande importanza e la sua attuazione è in corso di studio. Tale utilizzazione, per essere redditizia, deve essere affrontata integralmente e con grandi mezzi finanziari in modo da comprendere nel ciclo di lavorazione tutti i sottoprodotti.

Alcuni esempi di utilizzazione in larga scala

sendo que-
 te vicine
 13 cont. al
 armente
 el gas.
 lizzare
 andole in
 acale l'aro-
 a quello
 questo
 che dal
 me sotto-
 letamente
 la ganfi-
 ca distil-
 turi con-
 me cioè
 i ligniti
 e grande
 in corso di
 e r diti-
 e con gran
 comprende-
 toprodotti.
 larga scala

della lignite si sono avuti in Germania ove si
 hanno colossali impianti che arrivano a pro-
 durre 500 tonn. al giorno di ammoniaca. Se
 si considera che le ligniti italiane sono note-
 volmente migliori di quelle tedesche e che con-
 tengono molto meno acqua c'è da sperare di
 ottenere dei buoni risultati. Ci sarebbe da ob-
 biettare che le nostre ligniti contengono una
 quantità superiore di zolfo; questo è invece
 un vantaggio perché quando la quantità di S
 è notevole, come nel nostro caso, la sua utilizzazio-
 ne trasformandolo in acido solforico paga le
 spese di estrazione. Una notevole produzione
 di acido solforico dalle ligniti non verrebbe a
 nuocere alla nostra produzione di S della Gri-
 cia perché questo non viene usato per la fabri-
 cazione dell'acido; verrebbe invece a danneggiare
 gli impianti che estraggono l'acido solforico
 dalle pirite.

Dalla distillazione delle ligniti si ottiene
 inoltre il catrame, il quale può essere idrogenato
 per diventare ottimo combustibile liquido, e
 semicoke che è un combustibile abbastanza
 buono senza molto fumo e che brucia più rego-
 larmente delle ligniti.

Fertilizzanti a base di Fosforo

Il fosforo è diffuso in natura sotto forma di fosfato tricalcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Per la fertilizzazione fosfatica del terreno si può far uso, in particolari condizioni, dei fosfati naturali, ma di molto migliore efficacia sono i prodotti del trattamento industriale dei fosfati naturali fra i quali primeggiano i perfosfati. Anche le scorie Thomas, residui dell'industria siderurgica sono convenientemente impiegate nell'agricoltura. Il titolo dei fertilizzanti fosfatici si esprime in percentuale di anidride fosforica.

Le più importanti sorgenti di fosforo sono costituite dai giacimenti di apatite e di fosforite; ambedue questi minerali sono essenzialmente costituiti da un sale misto di fosfato tricalcico e fluoruro di calcio, però l'apatite è in forma cristallina mentre la fosforite è in forma amorfa.

Il fosfato tricalcico è contenuto in media in ragione del 70%, corrispondente al 32% di P_2O_5 .

Nell'industria trovano specialmente largo impiego le fosforiti perché di più semplice trattamento. Giacimenti assai importanti di fosforiti si trovano in Africa (Algeria, Tunisia, Egitto;

ma di
 fertili-
 far uso,
 naturali,
 i prodotti
 naturali
 . Anche
 l'ustria
 impiegate
 an fosfa-
 ridride

o sono co-
 di fosfori-
 ngialmente
 tricalcico e
 in forma
 una amorf-
 edia in
 % \bullet P_2O_5
 te largo
 ce tratta-
 li fosforiti.
 e, Egitto;

questi ultimi sfruttati dalla "Società Fertilizzanti Italia,,) in America (Florida, Carolina del Sud) e nell'Asia (Giappone, Indocina). Questi giacimenti sono ritenuti di origine animale e questa ipotesi è avvalorata dal fatto che vi si trovano residui fossili marini. Malgrado l'intenso sfruttamento, che si aggira sui 10 milioni di tonnellate annue si calcola che la riserva possa durare ancora per molti secoli.

In Italia si ha una importazione di fosforiti, dalle vicine coste apicane, di circa un milione di tonnellate annue; dato però il costo molto basso di questa sostanza, l'importazione influisce molto poco sulla nostra bilancia commerciale.

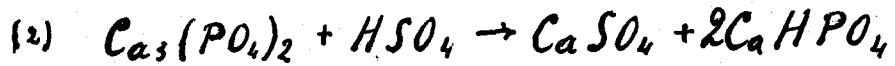
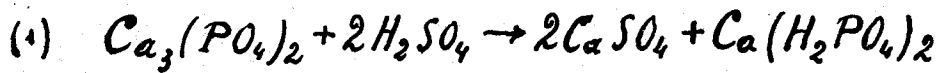
Una certa quantità di fosfato tricalcico viene ricavata dal trattamento delle ossa degli animali. Le ossa, dopo essere state sgrassate facendole bollire a lungo e ricavandone della colla, contengono infatti il 75% circa di fosfati.

Come già abbiamo detto, il $Ca_3(PO_4)_2$ non viene impiegato direttamente come fertilizzante e questo per la sua scarsissima solubilità. Agisce come fertilizzante a lento effetto se macinato molto finemente con mulini colloidali; ma tale macinazione è però tanto costosa da fare decisamente preferire il trattamento con acido

Disp. 8^a - Chim. Industr. Inorg.

solforico per la conversione in perfosfato più solubile in acqua.

Perfosfati - Trattando il fosfato tricalcico con acido solforico avvengono le seguenti reazioni



Si preferisce la (1) alla (2) perché porta a fosfato monocalcico, più solubile in acqua; bisogna però impiegare una quantità maggiore di acido: il fosfato bicalcico, prodotto dalla (2), si idrolizza facilmente con acqua dando fosfato tricalcico insolubile e acido fosforico.

In qualche paese si computa il valore del fertilizzante dalla quantità di acido solforico impiegata; in genere però il prezzo è stabilito per unità di fosforo solubile.

La trasformazione totale in fosfato monocalcico ottenuto dalla (1) presenta però notevoli inconvenienti, d'altra parte non è giusto considerare di nessun valore il fosfato bicalcico perché questo, benché poco solubile in acqua, è solubile in certe sostanze che le piante secernono e per questa via viene ad essere assimilato.

In Italia il fosfato bicalcico è tenuto in conto

to più so-

icialeico
enti rea-



ta a fosfato

isogna

giore di

dalla (2),

undo fosfa-

rio.

ore del fer-

solforico

o è stabi-

to monocal-

si notevoli

giusto con-

trialeico

acqua, e

ste scernono

nilato.

to in conto

nella determinazione del titolo in fosforo del fertilizzante; esso viene asportato con citrato di ammonio nel quale è molto solubile.

I concimi fosfatici non corrono il rischio di essere dilavati perché in buona parte, come si è detto, non sono molto solubili e d'altra parte il terreno ha in genere un potere assorbente per la P_2O_5 e la trattiene. Soltanto in terreni molto acidi l'acido fosforico può venire facilmente asportato dalle acque.

Come già abbiamo accennato le fosforiti che si impiegano per la produzione dei perfosfati contengono inevitabilmente del fluoruro, il che presenta l'inconveniente che nel trattamento con acido solforico si libera acido fluoridrico, sostanza fortemente tossica.

Numerosi casi di avvelenamento si sono verificati tanto che oggi sono prescritte delle norme rigorosissime in modo da evitare assolutamente che gli operai possano venire a contatto della miscela reagente fino a reazione completamente ultimata. L'acido solforico che si deve impiegare non occorre che sia molto concentrato: serve ottimamente quello che si ha all'uscita dalle camere di piombo a 50-60 Be. È anzi bene che vi siano circa 36 molecole di

acqua ogni una di H_2SO_4 per avere una miscela umida; non di più però per non arrivare ad un impasto. Se la reazione non è completa rimane dell'acido fosforico libero che a distanza di qualche giorno reagisce con l'allumina e l'ossido di ferro contenuti nelle fosforiti per dare fosfati di alluminio e di ferro. Questi fosfati fanno perdere valore al fertilizzante.

Si cerca sempre di acquistare delle fosforiti con poco Al e Fe; quelle dell'Algeria sono ottime sotto questo aspetto perchè contengono solo il 2% di Al_2O_3 e l'1% di Fe_2O_3 , mentre quelle della Florida ne sono molto più ricche.

Il pregio delle fosforiti dipende anche dalla quantità di calcare contenuto per evitare uno spreco di acido solforico che reagirebbe con esso.

Le fosforiti vengono macinate con frantumatoia a mascelle e, poi finemente suddivise con mulini a palle o con macchine a rulli (Mulino Kent); quest'ultimo è costituito da un cilindro cavo nel cui interno si trovano altri tre cilindri pesanti. Il cilindro superiore è quello motore e trascinando nel suo moto gli altri due e quello cavo mentre la sostanza da macinare è obbligata a passare

ma mi-
n arrivare
n è comple-
che a
con l'allu-
nelle fosfo-
di ferro.
el ferti-

sporiti con
sono otti-
ouo solo
nentre quel-
i ricche.
nche dalla
evitare uno
le con esso.

frantumata
riddivise
re a rulli
tuito da
o si trova
? cilindro
na nel
avo mentre
a passare

tra rullo e rullo (fig. 34). I rulli sono montati

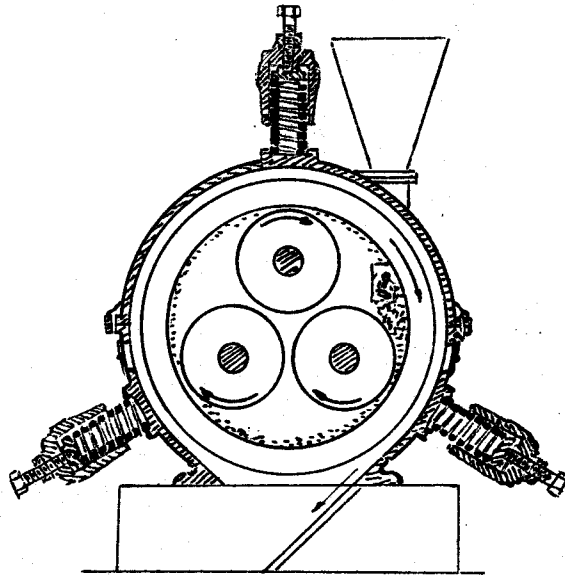


Fig. 34

su supporti
elastici allo
scopo di ridurre
il consumo
per abrasione
delle superfici
macinanti.

La fosforite
macinata vie-
ne dosata e
mescolata con

una quantità opportuna di acido solforico e quindi viene mandata in camere, chiamate cantine, nelle quali si svolge la reazione. La massa reagente si riscalda a $130^{\circ} \div 150^{\circ}$; la reazione si svolge rapidamente ed il fluoruro si libera sotto forma di acido fluoridrico e di fluoruro di silicio. Il fluoruro di silicio reagisce poi con l'acido fluoridrico presente per dare acido fluosilicico (H_2SiF_6). I gas così emessi, che, come già abbiamo detto, sono molto tossici, vengono mandati in torri dove si incontrano con una pioggia di acqua in cui si sciolgono e dove si trova anche della silice colla quale reagisce l'acido fluoridrico eventualmente ri-

masto per dare tutto fluoruro di silicio e poi acido fluorosilicico. Quest'ultimo viene fatto reagire con soda e magnesia per ottenere fluorosilicati di sodio e di magnesia; sostanze stabili che possono venire impiegate per impermeabilizzazione delle malte cementizie e per indurire le malte di vecchie costruzioni che hanno subito disgregazioni.

Benché dopo tre ore la reazione dell'acido fluoridrico e dei fluoruri si possa considerare esaurita, i regolamenti non permettono l'apertura delle cantine se non dopo 12 ore. Oggi, per evitare ogni pericolo si cerca di operare, per quanto possibile, automaticamente.

Le cantine, o camere sono in genere di $2 \div 3$ metri di diametro e $6 \div 7$ metri di altezza. Sono in genere a gruppi di tre in modo che mentre in una avviene la reazione si carica la seconda e si scarica la terza.

Dato che nel trattamento delle fosforiti con acido solforico si viene ad avere un prodotto di maggior peso specifico si preferisce erigere le fabbriche in vicinanza dei luoghi di consumo. Per questo il numero di questi impianti, di piccole dimensioni, è grandissimo; in Italia un centinaio.

Gli impianti di produzione dei perfosfati hanno ormai raggiunto un grado di perfezionamento

hoi acido
ire con
di sodio
sono venire
elle malte
vecchie co-
.

ido fluorio-
re esaurita,
a delle can-
tare ogni
to possibile,

di 2 ÷ 3 me-
ra. Sono
che mentre
la seconda

ti con acido
i maggior
bbliche in

. Questo
esole dimen-
i centinaio.
fosfati han-
terionamento

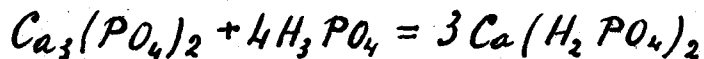
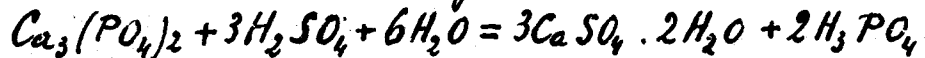
notevole e non hanno più subito da anni alcuna trasformazione.

Il tenore di anidride fosforica nei perfosfati mes-
si in commercio è solo del 16% circa e questo perché
è sempre mescolata a notevoli quantità di gesso che
si forma nella reazione dell'acido solforico con
la fosforite.

In questi ultimi tempi è stato studiato il proble-
ma di produrre concimi fosfatici più ricchi e si
è arrivati alla formazione dei perfosfati doppi.

La loro produzione avviene in due fasi: in un
primo tempo la fosforite viene attaccata con acido
solforico in modo che venga trasformata tutta
in solfato di calcio, liberando così tutto l'acido
fosforico. Si scioglie poi tutto in acido solforico di-
luito (20%), si filtra il gesso e si fa reagire la
soluzione di acido fosforico con altra fosforite.

Le reazioni sono le seguenti:

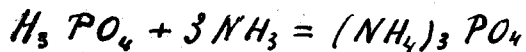


I perfosfati doppi contengono il 40% circa di ani-
dride fosforica solubile.

Fosfato di ammonio

Facendo reagire l'acido fosforico, ottenuto nel

modo sopra descritto, con ammoniacca:

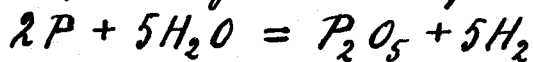


si ottiene il fosfato ammonico, sale molto solubile che ha azione fertilizzante doppia per la presenza, in alto tenore, di P e di N.

Si è anche pensato di far agire l'ammoniaca sul perfosfato con formazione di un perfosfato ammoniacale contenente il 15,3% di P_2O_5 (quasi tutto solubile in citrato di ammonio e in piccola parte solubile anche in acqua) ed il 6% di arato.

In Germania si è cercato di produrre fosfato ammonico da minerali molto poveri di P e dalle apatiti, di cui è ricca, che sono molto difficilmente intaccabili dall'acido solforico.

Un processo molto interessante di produzione del fosfato ammonico dalle apatiti è stato trovato dallo svedese Liljenroth. Il processo consiste nel far reagire l'apatite con Si e C: si ha sviluppo di P che si fa reagire con acqua



con produzione di P_2O_5 e H_2 . L'idrogeno viene impiegato per preparare l'ammoniaca sintetica che viene poi fatta reagire col P_2O_5 .

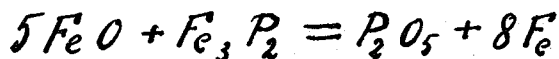
Un tentativo su scala industriale è stato fatto in Germania cercando di applicare questo processo, ma senza fortuna perché si incontrarono mol-

to solubile
 la presenza,
 niaca sul
 to ammo-
 niasi tutto
 riccola per-
 li caroto.
 e fosfato
 di P e
 molto
 solforico.
 durione del
 trovato
 nite nel
 sviluppo
 mo viene
 sintetica
 stato fatto
 erto proces-
 arono mol-

te difficoltà e molti inconvenienti tra i quali
 l'avvelenamento dei catalizzatori nella sintesi
 dell'ammoniaca dovuto a tracce di fosfina,
 formatasi per reazione tra il fosforo e l'idrogeno
 $(2P + 3H_2 = 2PH_3)$. Il tentativo è stato ormai ab-
 bandonato.

Scorie Thomas

Un altro concime fosfatico che ha grande in-
 teresse è rappresentato dalle scorie Thomas, dette
 anche scorie di defosforazione, che si hanno
 come residuo dell'industria siderurgica.
 Nei convertitori Bessemer si fa infatti avvenire
 la reazione



L'anidride fosforica, in presenza del refrattario
 basico (dolomite) viene fissata in forma di
 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca$ che galleggia come scoria sul
 metallo fuso e viene facilmente asportato.

Da una tonnellata di ghisa si possono ottenere
 200 ÷ 300 Kg di scorie. Le scorie Thomas si
 solidificano in masse dure che poi vengono
 polverizzate e così messe in commercio.

Esse sono poco solubili in acqua, ma nel terreno
 la CO_2 reagisce con la CaO e rimane il fosfato
 tricalcico che, estremamente suddiviso, può venir

assimilato dalle piante.

Le scorie Thomas, essendo molto basiche, sono adatte per i terreni acidi; se ne fa larghissimo consumo in Germania, Belgio e Francia, paesi che hanno grandi impianti siderurgici. La nostra produzione non arriva invece a soddisfare la richiesta. Si è creato anche in Germania di fabbricare un prodotto simile alle scorie Thomas partendo da fosforiti molto povere di P e ricche invece di Fe (fosforiti della Renania).

Si usano forni rotativi, come quelli impiegati nella fabbricazione dei cementi, in cui si introducono le fosforiti macinate e mescolate ad ossido di Ca.

Il tenore di P_2O_5 nelle scorie Thomas è del 14 ÷ 18% circa: uguale perciò a quello dei perfosfati: il titolo dipende dalla composizione della ghisa e dalle modalità con cui sono state ottenute.

La produzione mondiale delle scorie Thomas è stata di circa 5 milioni di tonnellate annue nel periodo 1925-30; ma è scesa in questi ultimi anni intorno ai 3 milioni di tonnellate.

che, sono
 ghissimo
 ia, paesi
 gici. La
 a soddisfa-
 in Germania
 scorie
 to povere
 delle Roma.

●
 i impiega-
 n. cui si
 nexolate ad

mas e
 e quello
 alla compo-
 sita' con cui

● Thomas
 llate annue
 in questi
 ori di

Fertilizzanti a base di potassio.

Il potassio è un elemento importante per la vita delle piante, ma generalmente i terreni ne contengono in quantità sufficiente per la maggior parte delle coltivazioni. Toltanto quindi per coltivazioni intensive, o per coltivazioni particolari come quelle del tabacco, delle patate, delle barbabietole e della vite, o per terreni che ne sono particolarmente poveri, è necessario impartire il fertilizzante potassico.

In Italia il fabbisogno di questa specie di fertilizzanti è relativamente piccolo perché i nostri terreni sono sufficientemente ricchi di potassio. Non così per la Germania, dove i terreni, abbondantemente dilavati nell'epoca glaciale, sono piuttosto siliciosi e poveri in potassio.

Il potassio è diffuso in natura, nelle acque del mare abbonda però di più il sodio per il fatto che i terreni argillosi trattengono il potassio mentre i sali sodici possono essere portati via dalle acque.

In molte rocce il potassio è pure contenuto in quantità notevole in ragione del 2 ÷ 2.5% (feldspati, graniti) ma non è utilizzabile.

Prima della scoperta dei grandiosi giacimenti in Alcaria e Turingia il potassio veniva estratto dalle ceneri di certi vegetali sotto forma di carbonato; ancora oggi in Russia si bruciano foreste per ottenere il potassio.

I giacimenti potassici tedeschi e degli Urali, scoperti al principio del secolo scorso, non sono stati sfruttati per lungo tempo perchè si curava soltanto di giungere ai sottostanti giacimenti di salgemma; soltanto nel 1861 fu iniziato lo sfruttamento dei sali potassici. Relativamente recente è la scoperta dei giacimenti spagnoli e polacchi.

I giacimenti tedeschi si ritengono generati dal prosciugamento di mari, ma, data la forte potenzialità di essi, che in media si aggira sui 500 m., il mare prosciugato, dal quale avrebbero dovuto essere generati, avrebbe dovuto avere una profondità grandissima aggirantesi intorno ai 10 mila metri. È perciò opinione di molti studiosi che questi giacimenti abbiano avuto origine da un mare chiuso collegato a rifuga con l'oceano per mezzo di un canale. Con una tale conformazione si avrebbe infatti una continua deposizione di sali nell'evaporazione delle acque del mare chiuso ed un continuo richiamo

giacimenti
a estrat-
oma di
bruciano

egli Urali,
non sono
si cura-
giacimen-
a iniziato
elativamen-
ti magno-

enerati dal
forte po-
ggira sui
verebbero do-
vere una
intorno
e di molti
iano avuto
to tifone
Con una
una conti-
ne delle
o richiamo

di altra acqua dall'oceano.

Un fenomeno analogo avviene tuttora per un lago collegato con il mar Caspio ed una analoga origine si attribuisce ai giacimenti salini della Danubia.

Nei giacimenti tedeschi si hanno stratificazioni regolari e si trovano alle massime profondità il gesso e l'anidrite, che sono i sali meno solubili e che quindi si sono depositati per primi; sopra a questi si hanno strati di salgemma, poi degli strati di solfati doppi di Mg e Ca o di Mg e K e sopra ancora la carnallite che è un cloruro doppio di K e Mg che è il sale da cui si ricava il potassio. In qualche zona il cloruro di Mg, più solubile è stato dilavato ed è rimasto il cloruro di K (silvina).

In fig. 35 è riportato il diagramma di stato $KCl-MgCl_2$.

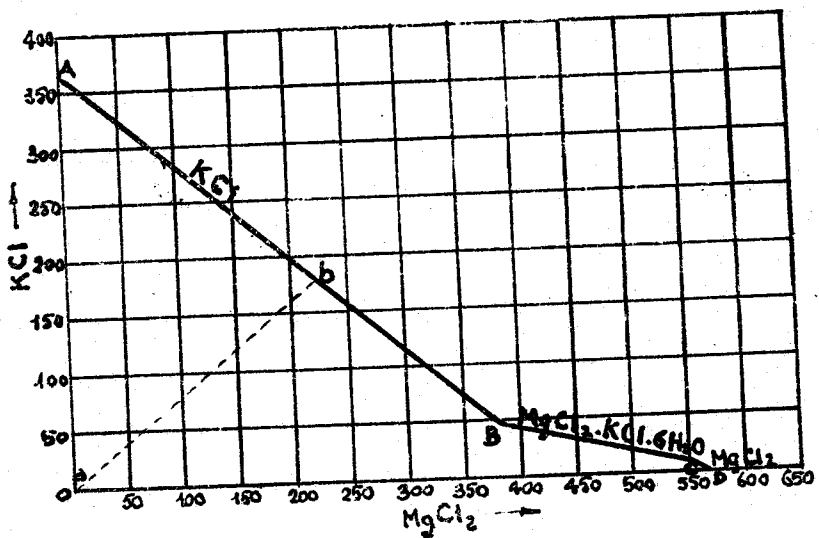


Fig. 35

Lungo la linea AB si ha separazione di KCl puro; da B in C si ha invece la separazione di carnallite, cioè $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$; da C a D si ha separazione di $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Così concentrando una soluzione di carnallite, per esempio lungo la linea $a \underline{b}$ si separa KCl puro sino a \underline{b} poi da \underline{b} a B; dopo B si separa carnallite sino a C. La carnallite ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ha solo il $6 \div 7\%$ di K, non può essere usata direttamente come fertilizzante perchè il cloruro di magnesio che rimane, eleverebbe troppo il pH del terreno.

Per l'agricoltura si separa quindi il KCl dalla carnallite; il minerale viene a tal fine trattato con poca acqua a caldo: il cloruro di magnesio, solubilissimo passa tutto in soluzione mentre del cloruro potassico solo una parte entra in soluzione mentre il resto rimane indisciolto. In un successivo raffreddamento cristallizza dal liquido quasi tutto il KCl contenuto mentre il $MgCl_2$ rimane ancora disciolto.

Il cloruro potassico così ottenuto contiene ancora parecchio NaCl, che può essere separato sfruttando le diverse solubilità a caldo ed a freddo.

Del diagramma di stato di fig. 36 che rappresenta i grammi di NaCl e KCl in 1000 gr. di acqua si può vedere come avvenga questa se-

KCl puro;
 di carnal-
 D so ha
 centrando
 pio lungo
 a b poi
 te sino a C.
 lo il 6 ÷ 7 %
 ente come
 gresis che
 terono.

KCl dalla
 e trattato
 magnesio,
 mentre del
 in soluzione
 in un suc-
 al liquido
 il MgCl₂

ut^o e anco-
 arato spunt-
 d a freddo.
 36 che rap-
 in 1000 gr.
 a questa u.

parazione.

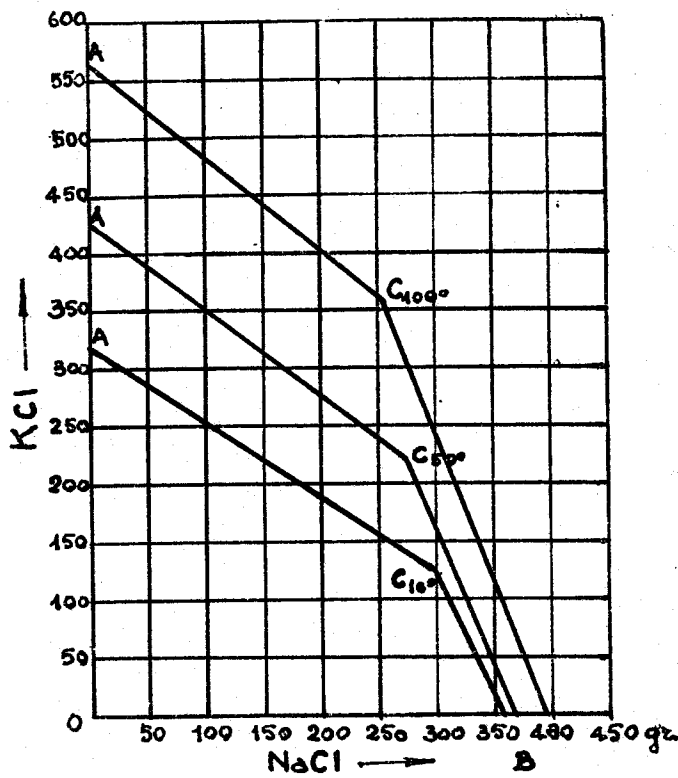


Fig. 36

I punti C
 rappresentano
 le quantità
 dei due sali
 contenuti nel-
 le soluzioni
 sature rispet-
 tivamente a
 10° 50° 100°.
 Le linee AC
 rappresentano
 i limiti di
 saturazione
 del KCl, CB
 quelle del NaCl.

Data una soluzione dei due sali, costruito nel
 diagramma il punto che la rappresenta unia-
 molo con lo O e prolunghiamo questa retta
 sino ad incontrare una delle isoterme traccià-
 te, secondo la temperatura a cui operiamo:
 se tale retta taglia l'isoterma sotto al punto
 C si separerà NaCl; se sopra si separerà
 KCl sino a raggiungere in qualsiasi caso
 il punto C.

Il cloruro potassico messo in commercio per scopi

agricoli è puro al 90% circa con un titolo di potassa del 50 ÷ 60%. Le impurezze sono rappresentate prevalentemente da cloruro sodico presente in origine nella carnallite.

Si usa anche nell'agricoltura il solfato di potassio, K_2SO_4 , che si prepara dalla kainite ($KCl \cdot MgSO_4$) trattandola con una soluzione calda di KCl



Per raffreddamento della soluzione si separa il solfato di potassio mentre il cloruro di magnesio rimane disciolto.

La Germania, che è la principale produttrice di sali potassici, ha anche un consumo fortissimo pari a metà del consumo mondiale; un consumo anche esteso si ha nel Belgio e nella Francia.

Un certo quantitativo di sali potassici è richiesto dalla industria dei saponi di qualità molle, il nitrato di potassio si impiega poi anche per la polvere nera al posto del nitrato di sodio, che non può invece essere impiegato perchè troppo deliquescente.

In Italia, per quanto il fabbisogno sia piccolo e si possono avere i sali potassici a basso prezzo dalla Germania, si è cercato e si cerca

titolo di
sono rap-
sodico
te.

to di po-
cainite
e soluzione

Cl_2
si separa
uro di ma-

produttrice
mo fortis-
ondiale;
Belgio e

ici e ricche-
qualità
spiega poi
il nitrato
inriegato

so sia pic-
i a basso
to e si cerca

di provvedere con materie nazionali o dell'impero. A parte i giacimenti della Danecalia che già erano in sfruttamento da parte di una società italiana prima della conquista dell'Impero e che ora hanno maggiore possibilità di essere intensamente sfruttati dopo la costruzione dell'autostrada che li collega con il porto di Oosab, notevoli quantità di sali potassici si potranno pure ricavare dalle grandiose saline che sono sorte sulle coste somale, favorite da un clima torrido e secco (1).

Per estrarre il cloruro di sodio che, presentando quasi la stessa solubilità sia a freddo che a caldo, rimane nelle acque madri delle saline, bisogna concentrare queste per evaporazione spinta ed a caldo in modo da mantenere in soluzione il KCl lasciando depositare il NaCl . In Somalia il problema è stato risolto abbastanza economicamente lavorando a pressione ridotta in caldaie verniciate in nero, larghe e pialte, esposte ai raggi solari.

(1) Le nostre saline somale forniscono di sale tutte le coste bagnate dall'Oceano Indiano, dato che in queste, per l'umidità che vi regna è praticamente impossibile fare evaporare le acque marine.

Disp. 9 - Chim. Industr. Inorg.

In Italia enormi quantità di potassio sono contenute nelle leuciti delle quali vi sono giacimenti che si estendono per quasi tutto il Lazio e la Campania.

Questa estrazione può essere effettuata secondo due processi: il processo Jourdan ed il processo Blanc.

Secondo il processo Jourdan la leucite viene trattata con calce e vapore alla pressione di 20-25 atmosfere in un autoclave; si forma però una massa cementata che rende difficile lo scario.

Si è rimediato introducendo nell'autoclave un impasto di leucite e calce e mandando poi vapore sotto pressione; il vapore condensa e liscivia il potassio in forma di idrossido di potassio.

Nella soluzione che si raccoglie vi è però anche sodio silice e alluminio, quest'ultimo si precipita con un po' di calce; rimane una soluzione che contiene 8-10% di K₂ e 1% di Na₂.

Il procedimento è abbastanza interessante, ma è costoso e non permette l'estrazione dell'alluminio. Relativamente al costo si deve però tener presente che il potassio si ottiene sotto forma di idrossido ed ha un valore commerciale più alto dei sali.

sono im-
giacimun-
rio e la

enido
il proces-

zione
ne di
forma
difficile

daot un
udo poi
sa e lini-
di potassio.
ero anche

o 10 preci-
na soluzio-
di Na_2

essante,
me dell'al.

de e però
ne sotto

commercia-

Un problema importante da risolvere per lo sfruttamento delle leuciti è di separare l'alluminio, il sodio ed il potassio.

In questo senso è il processo Blane che ha dato buoni risultati in laboratorio ma che non ha invece avuto felice esito in pratica.

La leucite viene dapprima macinata fortemente e poi sottoposta ad un arricchimento a mezzo di separatori magnetici, i quali permettono di separare le masse ferrose. I concentrati di leucite vengono poi trattati con acido cloridrico in soluzione; l'alluminio ed il potassio vengono esportati sotto forma di cloruri e rimane uno scheletro di silice; una piccola quantità di silice che viene trascinata allo stato colloidale viene asportata filtrando la soluzione attraverso ad un letto di silice. Per concentrazione e raffreddamento della soluzione si ha la separazione del HCl ; poi introducendo una maggior quantità di ioni cloro con acido cloridrico e mantenendo a 70° precipita il cloruro di alluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) puro ed esente dal ferro che rimane in soluzione. Per raffreddamento precipita ancora del HCl e la soluzione viene poi rimessa in ciclo per la lavorazione di altre leucite.

Si può anche precipitare dalla soluzione primitiva tutto il HCl a freddo per addizione di HCl e rimane così in soluzione quasi puro il cloruro di alluminio, al quale è però frammista una piccola quantità di cloruro di ferro. Il ferro si separa dall'alluminio per cristallizzazione frazionata o per elettrolisi.

Riscaldando il cloruro di alluminio si ottiene idrato di Al, acqua ed acido cloridrico; quest'ultimo può essere rimesso in circolazione.

Le difficoltà che si oppongono all'attuazione di questo processo sono l'impossibilità di avere recipienti metallici in cui far avvenire le reazioni senza che siano intaccati dall'acido cloridrico e la quantità enorme di acido che si deve tenere in circolazione. Si è pensato di usare acido nitrico concentrato, ma questo è più costoso e il nitrato di potassio che si ottiene, che è un fertilizzante doppio, non è apprezzato dagli agricoltori al punto di pagarne il doppio degli altri fertilizzanti.

D'altra parte il nitrato di potassio come fertilizzante presenta l'inconveniente che K_2 e N_2 non sono nelle proporzioni che occorrerebbero e per di più obbliga a dare simultaneamente i due elementi che dovrebbero invece essere impartiti in epoche

primitiva
HCl e
l'cloruro
ista una
Il ferro
razione

io si ot-
cloridrico;
estazione.
tarine di
avere
ire le
all'acido
ido che
ato di
erto e
he si ot-
, non e'
di pagar-
fertilissim-
on sono
per di più
e elemente
in epoche

diverse.

Non è inoltre possibile, come invece si faceva con l'acido cloridrico, il recupero dell'acido nitrico con il riscaldamento, perchè si hanno vapori nitrosi che poi con l'acqua danno sì acido nitrico, ma diluito, mentre per la reazione occorre che sia concentrato.

Quando sarà risolto in modo completo ed economico il problema delle leuciti l'Italia avrà non solo il potassio necessario ai suoi fabbisogni, ma sarà anche quasi l'esclusiva produttrice di alluminio dato che i giacimenti di leucite sono già in avanzato stato di sfruttamento e non esistono nel mondo giacimenti leucitici d'importanza pari a quelli italiani.

Una fabbrica americana che doveva sfruttare il processo Blane, era sorta presso Civitavecchia; attualmente però è ferma.

Soda

La soda comune o carbonato sodico, Na_2CO_3 , rappresenta uno dei prodotti chimici di maggior consumo. Si calcola che si vengono prodotte 5 milioni di tonnellate così suddivise: 1,5 milioni di tonnellate dagli Stati Uniti d'America, 1 milione di tonn. dall'Inghilterra, 700 mila tonn. dalla Germania, 500 mila da...

Summa e più di 200 mila dell'Italia.

In Italia le due fabbriche più importanti si trovano a Reignano ed a Montaleone; la prima utilizza le acque madri delle miniere di salgemma di Volterra, la seconda invece utilizza le acque madri delle saline marine.

Esistono anche importanti giacimenti naturali di carbonato sodico della evaporazione di certi laghi salati. Notevoli sono i laghi salati dell'Egitto tra il Nilo ed il confine tibico, alcuni anzi si trovano anche sul nostro territorio. Si pensa che essi siano generati dalle acque del Nilo filtrate, dato anche che questi laghi si trovano ad un livello inferiore.

Altri giacimenti importanti si trovano in California, nel Tibet e nel Sud Africa.

Bonché le acque abbiano un contenuto relativamente piccolo di carbonato sodico, 3 ÷ 4 cgr. per litro, nei laghi salati la concentrazione giunge fino ad essere del 6 ÷ 8%. Il carbonato sodico cristallizza con il carbonato acido sotto forma di sale doppio



È interessante il comportamento del Na_2CO_3 nei

lie.
 costante
 valore;
 delle mi-
 seconda
 le saline
 menti na-
 aporazio-
 sono i
 o al il
 vano an-
 che essi
 ilo fittur.
 trovano
 trovano in
 Africa.
 nuto rela-
 , 3 ÷ 4 cgr.
 trazione
 . Il carbo-
 nato aci-
 stron.
 CO_2 nei

riguarda della sua solubilità in acqua; esso è in-
 fatti capace di cristallizzare con diversi numeri
 di molecole di acqua di cristallizzazione oppure
 arrivare a seconda della temperatura.

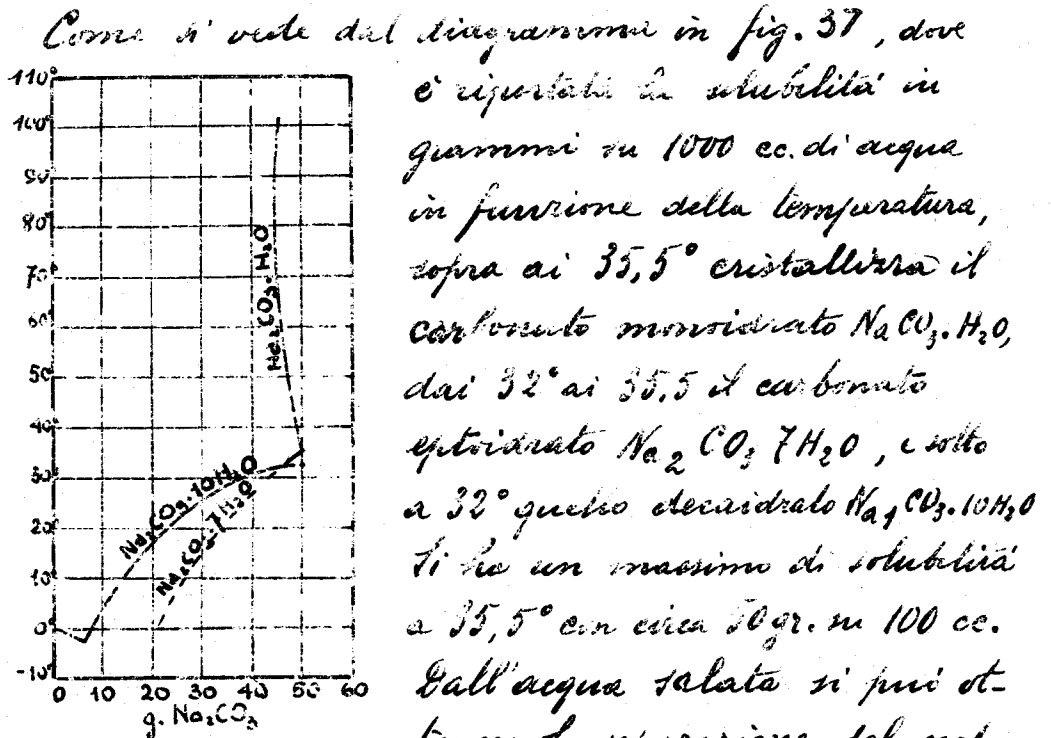


Fig. 37

diversa solubilità dei sali.

Riscaldando infatti a $70 \div 80^\circ$ si separa il NaCl
 meno solubile e raffreddando successivamente
 si separa il Na_2CO_3 ; con cicli alternativi si
 riesce ad ottenere la separazione completa.

I giacimenti naturali, intensamente sfruttati,
 producono $10 \div 20$ mila tonnellate annue, ma
 oggi sono pressoché esauriti e si sta pensando

di produrre il carbonato sodico per evaporazione artificiale delle acque dei laghi salati.

Malgrado l'importanza dei giacimenti naturali la maggior parte del carbonato sodico è ed è stata prodotta artificialmente per il fatto che i giacimenti si trovano lontani dai luoghi di consumo e la spesa di trasporto incide notevolmente sul costo del prodotto. D'altra parte i processi di produzione sono giunti ad un notevole perfezionamento sia come qualità che come costo.

Il carbonato sodico veniva estratto fin dal 18° secolo per lisciviazione delle ceneri di alcuni vegetali. Il notevole fabbisogno, per l'industria del vetro e dei saponi, notevolmente superiore alla produzione, aveva reso assai importante la risoluzione del problema in scala maggiore. Verso il 1750 l'Accademia Francese aveva messo in palio 12 mila franchi per chi avesse trovato un processo di produzione. Il premio non venne assegnato, ma pochi anni dopo il chimico Leblanc trovò un processo che ebbe grande sviluppo non tanto in Francia, tormentata dalla rivoluzione, quanto in Germania.

Il processo Leblanc rappresenta il primo processo chimico applicato su scala industriale.

razione

ti natura-

io e' ed e'

tto che i

oghi di

notevol-

nte i pro-

notevole

come essto.

dal 18°

alcune

industria del

re alle pro-

risoluzione

il 1750 l'An-

12 mila

sto di pro-

nato, ma

rovi un

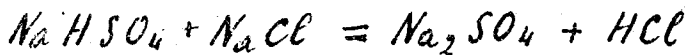
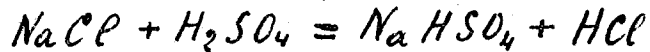
tanto in

quanto in

no processo

?

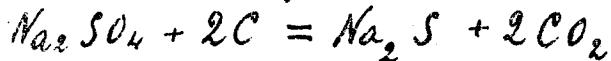
Processo Leblanc - Consiste nel trattare il cloruro sodico con acido solforico



Il solfato sodico così ottenuto viene trattato con carbone

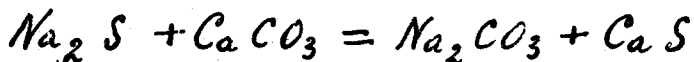


avviene però anche, in grado minore, la reazione



specialmente quando la temperatura e' un poco bassa. Quanto più alta e' la temperatura tanto maggiore e' la tendenza ad avvenire la prima reazione in luogo della seconda essendo quest'ultima più esotermica: in pratica si opera attorno ai 1000°.

Il solfuro sodico si fa reagire con del calcare nel forno stesso in cui avviene la reazione di riduzione



si ottiene così il carbonato sodico che viene separato per lisciviazione dal solfuro di calcio, essendo quest'ultimo assai poco solubile.

Dalla soluzione si ottiene per cristallizzazione il carbonato di sodio idrato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Gli inconvenienti di questo processo sono presentati dallo smaltimento dei sottoprodotti:

l'acido cloridrico ed il solfuro di calcio. L'acido cloridrico, fintanto che il numero delle fabbriche di soda è stato piccolo, è stato convenientemente assorbito dal mercato, ma in seguito, dato l'enorme sviluppo di questa industria, lo HCl prodotto doveva in buona parte essere gettato via, cosa non molto facile da fare senza provocare danni⁽¹⁾.

Cinche il solfuro di calcio è di difficile smaltimento per il fatto che reagendo con la CO_2 e la H_2O dell'aria



si ha sviluppo di H_2S che ammonirba l'aria nelle vicinanze dell'impianto. Per questo si è avuta la necessità di far sorgere le fabbriche di soda in località desertiche o almeno lontane dai luoghi abitati.

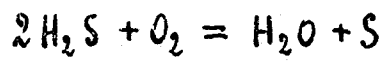
Per il processo Leblanc si ha notevole consumo di acido solforico che va completamente perduto

(1) è interessante rilevare le oscillazioni del prezzo di HCl nell'ultimo secolo: dapprima in scarsità e perciò a caro prezzo è caduto precipitosamente di valore ed diffondersi del processo Leblanc; si è nuovamente avuta scarsità rispetto al fabbisogno con il sostituirsi del processo Solvay a quello Leblanc mentre oggi la richiesta è abbondantemente soddisfatta dal processo di produzione della soda caustica per via elettrolitica.

sotto forma di solfuro di calcio. Una possibilità di recupero è stata trovata in seguito a questo proposito⁽¹⁾, ma troppo tardi perché ormai il processo Leblanc aveva dovuto quasi integralmente cedere il passo al processo Solvay che non ha sottoprodotti e che è di una semplicità notevole operando unicamente per via umida. Prenderemo in esame il processo Leblanc, per quanto non venga oggi più usato, perché, essendo questo il primo processo sviluppato in scala industriale molte risoluzioni tecniche di svariati problemi, che sono state risolte per questo, sono poi state applicate in altri processi. I forni, ed in particolare i forni rotativi, sono stati applicati all'industria dei cementi; i sistemi di lisciviazione, di concentrazione e cristallizzazione hanno poi avuta larga applicazione nell'industria chimica in genere.

Per fare avvenire le due prime reazioni, nelle quali si ha sviluppo di acido cloridrico, dato che esso corrode tutti i metalli e molte altre sostan-

(1) favorendo la formazione di H₂S ed far passare nel CaS la CO₂ dei prodotti della combustione dei forni in presenza di H₂O secondo la reazione già descritta, e bruciandola con aria



con recupero di S.

135
 acido clo-
 riche di
 nente as-
 l'enorme
 ridotto do-
 cosa non
 mi⁽¹⁾.
 smaltimen-
 = la H₂O
 e S
 varia nel-
 n'è avuta
 di soda
 da suo-
 consumo
 te perdute
 nell'ultimo
 pre-
 è mova-
 titissimi del
 chiesta è
 ione della

ze, si sono usati recipienti in grès o in quarzo.

La reazione del solfato sodico con il carbone ed il calcare si fa avvenire in forni (fig. 38) in cui la

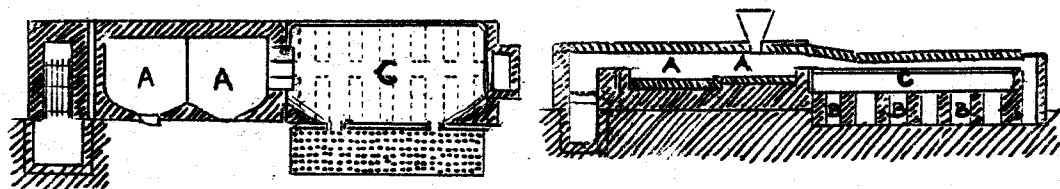
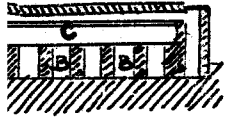


Fig. 38

miscela che si trova in larghe vasche A, viene fatta lambire dalle fiamme. Le vasche sono poste in gradinata e la miscela viene fatta scendere dall'una all'altra riscaldandosi fino a 1000° , temperatura alla quale avviene la reazione. Il carbonato sodico che si produce è allo stato fuso. Il rendimento del forno è migliorato facendo passare i prodotti della combustione ed i fumi di reazione in conicoli B sottostanti alle vasche C in cui si trova la soluzione di carbonato sodico da evaporare, prima di mandarli al camino.

Sono pure stati usati, come abbiamo detto, forni rotativi. La separazione del NaCO_3 dal CaS si fa sfruttando la grande solubilità del primo rispetto al secondo. Si usano sistemi in controcorrente mandando l'acqua pura dapprima con un prodotto già quasi completamente lisciviato e poi via, via la soluzione sempre più concentrata viene mandata

ne ed il
cui la

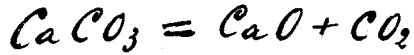


me fatta
ste in gra-
tall'una
heratura
eto sodico
limento
prodotti
in comi-
teva la
re, prima

detto, for-
al CaS si
vino ri-
ntrocorrente
n prodotti
via, via
mandata

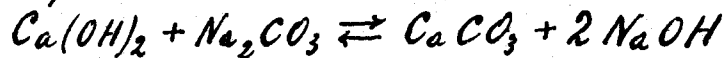
a lisciviare i prodotti che escono dai forni.

La lisciviazione avviene più facilmente se nei forni è stato messo un eccesso di calcare perché questo si distacca.



e si viene ad avere una massa fusa relativamente porosa e che contiene CaO, la calce viva, a contatto dell'acqua, si spegne aumentando di volume e provocando un disfacimento della massa vetrata che si ottiene nella fusione e cioè il passaggio della Na_2CO_3 in soluzione diventa più rapido.

Bisogna però tenere presente che la presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ porta a formazione di idrato sodico



si ha quindi in soluzione, miscelata al carbonato, una certa quantità di idrato sodico.

Con il processo Leblanc si ha formazione di carbonato sodico decaidrato il che vuol dire che per 108 gr. di carbonato si hanno 180 gr. di acqua; il titolo è quindi del 37,5%. Questa acqua di cristallizzazione presenta un inconveniente per il trasporto; la maggior parte del carbonato prodotto viene perciò calcinato per ottenerlo anidro. La soda decaidrata in cristalli viene solo impiegata per usi domestici.

del NaCl fa retrocedere la soluzione del NaHCO_3 e ne favorisce la precipitazione.

Le più importanti fabbriche di soda sono sorte vicino alle sorgenti naturali di cloruro di sodio. Nei giacimenti di salgemma si segue il metodo di iniettare l'acqua nel minerale, lasciarla saturare di cloruro sodico e ripomparla fino alle fabbriche di soda. In molti casi la soluzione non è abbastanza concentrata ed allora bisogna ricorrere ad aggiunte di sale per raggiungere la saturazione.

La solubilità del cloruro sodico è poco influenzata dalla temperatura e si abbassa notevolmente per la presenza di altri sali.

Quando si aggiunge ammoniacca la solubilità del NaCl diminuisce perchè, come noto, l'ammoniacca nello sciogliersi fa aumentare di volume la soluzione ed inoltre essa, non mai completamente anidra porta dell'acqua.

Si vede infatti nella tabella che segue come diminuisca la solubilità del NaCl coll'introduzione della NH_3 alla temperatura di 15°

θ	40	50	60	70	80	90	100	110	gr. di NH_3 per l.
318	292	286	280	274	268	261	254	248	„ „ NaCl „ „

In genere, dopo avere introdotta l'ammoniacca si

aggiunge altro NaCl fino a saturazione. Ottenuta così la soluzione ammoniacale del cloruro sodico si aggiunge l'anidride carbonica. Lo studio di questa reazione è legato tutto ad un sistema di sali. Nella tabella che segue sono segnate le concentrazioni di NaCl, NH₄Cl, NH₄HCO₃, NaHCO₃ per le quali si hanno le soluzioni sature dei sali puri.

	In 1 l. di Soluzione		In 1000 gr. di H ₂ O	
	a 15°	a 30°	a 15°	a 30°
NaCl	316 gr.	317 gr.	358 gr.	360 gr.
NH ₄ Cl	283	—	355	416
NH ₄ HCO ₃	167	—	186	270
NaHCO ₃	85	106	88	110

Le solubilità sono però notevolmente influenzate dalla presenza degli altri sali come abbiamo già visto per il NaCl rispetto all'ammoniacca.

Le reazioni che si hanno sono tutte regolate dal diagramma di stato dei quattro sali (fig. 39)

Le linee rappresentano la solubilità dei singoli sali in confronto di un secondo sale preso come fondamentale. I punti I, II, III, IV. rappresentano le miscele di soluzioni per le quali due dei sali sono in equilibrio.

Disp. 10 - Chim. Indus. Inorg.

el NaHCO₃

a sono sorte
di sodio.
e il metodo
sciarla sa-
fino al-
la soluzio-
allora bi-
per rag-

co influen-
notevolmen-

solubilità
sto, l'am-
tare di
non mai
qua.

come dimi-
zione della

gr. di NH ₃ per l.
» » NaCl » »

onidica si

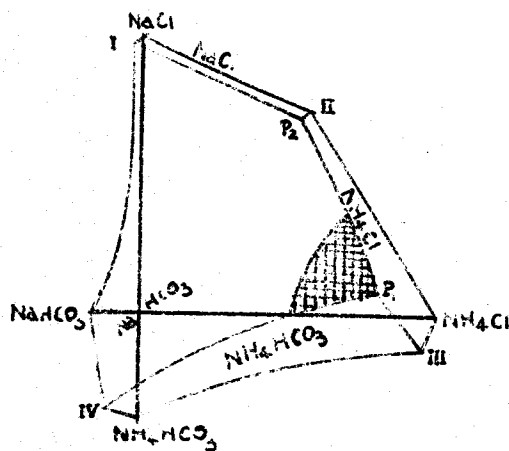


Fig. 39

Nei punti P_1 e P_2 esistono tre sali come fondamentali. Nel punto P_1 la coppia di sali stabile $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ e NH_4HCO_3 , nel punto P_2 la coppia stabile $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ e NaCl . Con l'aggiunta di NaCl alla soluzione di P_1 viene mutata la

miscela dei sali da cui segue che la soluzione P_1 rispetto a NaCl non è saturata. Effettivamente si può, continuando ad aggiungere NaCl arrivare alla soluzione P_2 . La linea $P_1 P_2$ rappresenta perciò soluzioni con diversi contenuti di NaCl in NaHCO_3 e NH_4Cl saturi e la linea $P_2 IV$, soluzioni con diversi contenuti di NH_4Cl in NH_4HCO_3 e NaHCO_3 saturi. Poiché noi abbiamo da fare con punti vicini alla separazione di NaHCO_3 in soluzioni saturi che contengono per il NaHCO_3 precipitato una quantità equivalente di NH_4Cl di fronte a NaCl e NH_4HCO_3 ancora intatti, cioè con soluzioni espresse dalle linee $P_1 P_2$ e $P_1 IV$, la parte di diagramma che interessa la nostra lavorazione è quella tratteggiata. Dalla composizione delle soluzioni si può quindi calcolare quanto del (Na) e (NH_4) introdotti è stato utilizzato.

e P₂ esi-
come

∴ Nel
coppia di
 $\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
il punto P₂
 $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
l'aggiunta
di soluzione
mutata la
via P₁
cette si
arrivare
senta per-
Cl in NaHCO_3
con diversi
O₂ saturi.
vicini alla
re che con
quantità
e NH_4HCO_3
e dalla li-
vma che
rallaggiata.
indi calcinare
nato.

Non è mai possibile condurre in modo completo la
reazione di formazione del bicarbonato perché per
diminuire la solubilità del NaHCO_3 occorre im-
piegare un eccesso di NaCl e d'altra parte non
si può utilizzare la variazione di solubilità al-
le diverse temperature dato che riscaldando si
avrebbe la dissociazione del bicarbonato; teorica-
mente per 100 Kg. di NaCl si dovrebbero avere
92,3 Kg. di carbonato mentre in pratica si hanno
soltanto 65 Kg.

Si riesce così a far reagire solo il 70% del NaCl
introdotta, il resto rimane nelle acque madri e vi-
ne gettato via, dato il bassissimo prezzo della sostan-
za: in qualche caso può essere recuperato per eva-
porazione della soluzione di NaCl e CaCl_2 che
si ottiene dopo distillazione dell' NH_3 , qualora
interessi recuperare anche il cloruro di calcio.

L'anidride carbonica che è necessaria al processo
si ottiene da forni simili a quelli impiegati
per la produzione della calce in cui, a differen-
za di questi, che disperdono la CO_2 , l'anidride
viene raccolta. Questi forni sono fatti in modo
tale da ottenere una concentrazione elevata di
 CO_2 : sono rivestiti esternamente di lamiera per
evitare l'infiltrazione dell'aria ed hanno supe-
riormente una camera di caricamento a chiusura

ermetica e lateralmente delle tubazioni per la sottrazione dell'anidride.

In genere il forno produce una quantità di anidride superiore al fabbisogno teorico perchè una piccola parte di quella che si manda alla soluzione ammoniacale di NaCl va dispersa.

Nei forni si usa il carbone coke invece dell'antracite per evitare che del carbone venga ad inquinare l'emissione di CO_2 ; è necessario tenere una temperatura superiore a 900° per evitare che prevalga la reazione inversa nella dissociazione del calcare.

Gato che il coke contiene sempre almeno tracce di composti solforati i quali si trasformano in SO_2 bisogna depurare il gas dei forni. Esso viene infatti mandato in una piccola colonna di lavaggio dove incontra una pioggia di acqua; la SO_2 molto solubile, si elimina quasi integralmente e nel contempo si elimina la polvere trascinata. Questo dispositivo unitamente al forno è riportato in fig. 40.

Il gas, che contiene con il 35% di CO_2 ed il resto di N_2 , viene allora mandato alla soluzione ammoniacale di NaCl dove la CO_2 reagisce con la NH_3



in la sot-
 di' ani-
 hi una
 la soluzio-

dell'antra-
 d' inqui-
 onere una
 tare che
 issociazione

no tracce
 rmano
 ni. Suo
 colonna
 di acqua;
 si' integral-
 solvere tra-
 al forno

O₂ ed il
 la soluzio-
 reagisce

La CO₂ si manda in eccesso per evitare la formazione del carbonato d'ammonio invece del bicarbonato, cosa che avverrebbe se invece fosse in eccesso la NH₃. Se si formasse infatti il carbonato d'ammonio la reazione

$$2NaCl + (NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + 2NH_4Cl$$

darebbe carbonato di sodio, ma si raggiungerebbe subito l'equilibrio che non verrebbe spostato perché il carbonato sodico è parecchio

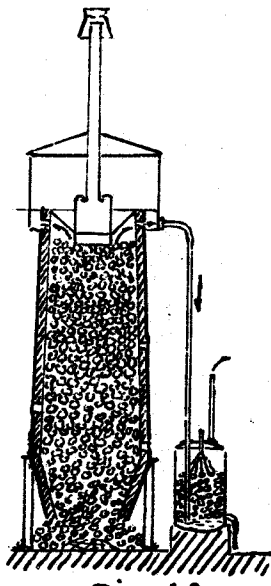


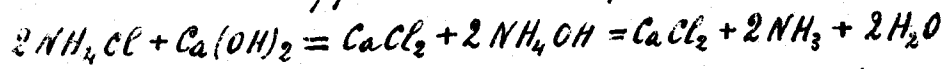
Fig. 40

solubile in acqua.

Nelle condizioni che abbiamo esposto avviene regolarmente la reazione (1); teoricamente si dovrebbe avere la stessa concentrazione molare di NaCl e NH₄HCO₃, ma in pratica si deve avere più NaCl, per poter ottenere una migliore precipitazione dell'NaHCO₃.

Il bicarbonato sodico che precipita viene separato per filtrazione. Il processo non sarebbe affatto economico se non fosse possibile il recupero dell'ammoniacca che costa relativamente cara. L'ammoniacca viene recuperata facendo reagire il cloruro d'ammonio, che rimane dopo separato il bicarbonato di sodio, con la calce, che si ottiene dai fumi

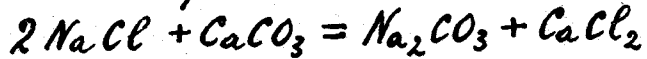
di calcinazione opportunamente spenta.



La reazione deve avvenire a temperatura relativamente alta affinché con l'evaporazione dell'ammoniaca, l'equilibrio venga a spostarsi verso destra. Usando un eccesso di calce il ricupero è totale; l'ammoniaca viene rimandata in ciclo e fatta assorbire dalla soluzione di cloruro di sodio.

Ricordiamo qui che l'ammoniaca, data la temperatura, è carica di vapor acqueo; per questo motivo l'introduzione di NH_3 diluisce la soluzione di NaCl come avevamo accennato in principio.

Unico sottoprodotto della lavorazione è il cloruro di calcio. In conclusione siamo partiti da cloruro sodico e da calcare e siamo arrivati alla soda e al cloruro di calcio; concettualmente è come se avessimo fatto avvenire la reazione



Soltanto che questa reazione non è direttamente realizzabile per il fatto che il calcare non è praticamente solubile; è invece naturalmente possibile la reazione da destra a sinistra.

Il CaCl_2 che si ottiene come sottoprodotto, nelle piccole quantità che vengono utilizzate per formare miscele frigorifere, non ha applicazioni.

$\frac{1}{3} + 2H_2O$
 relativa -
 dell'am-
 verso destra.
 totale;
 e fatta
 rdio.
 ta la tem-
 in questo
 lo solu-
 ato in

il cloruro
 ti da clo-
 rati alla
 mente e
 ione
 Cl_2
 ettarmente
 non e' pra-
 nte possibi-

dotto, tolto
 e per for-
 icazioni.

Le fabbriche di soda Solvay sorgono di regola vici-
 no al mare per poterlo buttare; non e' con-
 veniente gettare il cloruro di calcio in fiumi,
 a meno che questi siano di grandissima por-
 tata, perche' una concentrazione un poco alta
 ucciderebbe tutta la fauna fluviale.

Abbiamo descritto il ciclo di lavorazione soprastit-
 to dal lato teorico; esaminiamone ora piu
 particolarmente le diverse fasi.

Gli apparecchi che si impiegano sono abbastanza
 semplici. Si usa prima un saturatore di cloruro sodi-
 co, costituito da una serie di cassoni carichi di NaCl

per i quali si fa passare l'acqua
 in contracorrente fino a saturazione;
 quando si dispone di NaCl puro
 basta anche un solo recipiente.

Si hanno poi gli assorbitori di
 ammoniacca. L'assorbitore (fig. 41)
 e' costituito da due camere: una
 superiore ed una inferiore: dal
 tubo a entra la NH_3 mentre il
 gas non assorbito esce dal foro b
 per andare alla colonna di lavag-
 gio che segue. La soluzione, prove-
 niente dalla colonna di lavaggio
 entra attraverso il foro c e attra-

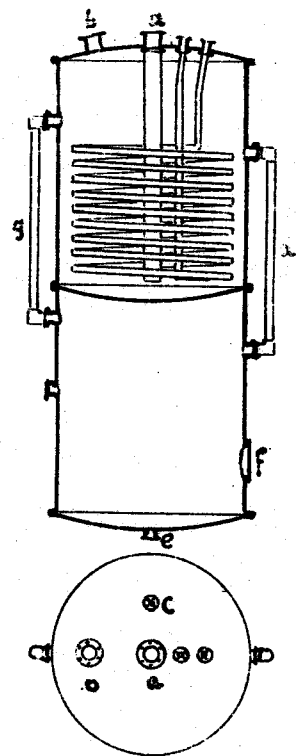


Fig. 41

erso il tubo di troppo pieno d passa nella parte inferiore. La soluzione che dal serbatoio attraverso la colonna di lavaggio giunge all'assorbitore va in controcorrente con la NH_3 gassosa che viene dal distillatore in modo che la soluzione uscente dall'assorbitore contiene 80 ± 85 gr. di NH_3 per litro.

Il raffreddamento viene effettuato per mezzo di un serpentino ad acqua posto nella parte superiore. Di qui la soluzione ammoniacale a 50°C passa nella parte inferiore dove deposita una parte dei sali di Ca e di Mg provenienti dal $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Nella parte inferiore dell'assorbitore rimane perciò del fango che ogni tanto viene scaricato attraverso il foro a o attraverso il passo d'uomo f. Il tubo di collegamento g serve ad equilibrare la pressione tra la parte inferiore e la parte superiore.

La colonna di lavaggio (fig. 42) è posta sopra l'assorbitore e collegata a questo attraverso i tubi b e c; essa consiste in una serie di anelli di ferro collegati tra loro da tubi di circolazione. Ogni anello ha un'apertura centrale o sulla quale è posta una campana k in modo che il suo bordo sia un po' rialzato sul fondo. Per mezzo della circolazione forzata della soluzione fresca che ar-

a parte
 attraverso
 tore va
 viene dal
 ente dal-
 per litro.
 nerro di
 superiore.
 C passa
 parte
 CO_2 .
 me perciò
 attraverso
 ? . Il tu
 e la pres-
 superiore.
 - posta
 o attra-
 n una
 ro da
 un'aper-
 u
 rdo sia
 della cir-
 che ar-

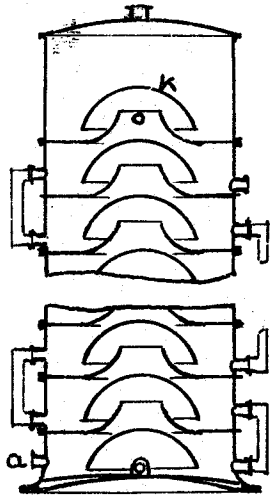


Fig. 42

riva dal foro a in controcor-
 rente con il gas residuo del-
 l'assorbitore si viene a utilizza-
 re quasi tutta l' NH_3 inviata
 nell'assorbitore. Le perdite
 di NH_3 si riducono in tal mo-
 do al $4 \div 5\%$.

Gli apparecchi di assorbimen-
 to si mettono in genere abbinati
 in modo che uno sia in fun-
 zione quando si sta scarican-
 do e ripulendo l'altro.

La soluzione ammoniacale
 viene poi mandata in torri di

carbonatazione dove si fa avvenire la precipita-
 zione del bicarbonato. Queste torri (fig. 43)
 hanno $1.50 \div 2$ m. di diametro e circa 20 m.
 di altezza. Sono costituite da una serie
 di anelli di ferro con aperture centrali.
 La soluzione entra da i al centro o a $\frac{2}{3}$
 d'altezza della colonna; da e entra l'assi-
 dride carbonica che viene suddivisa in mi-
 nute goccioline dalla campana c ed in
 seguito dalle campane d.

Da u esce la soluzione che porta in sspen-

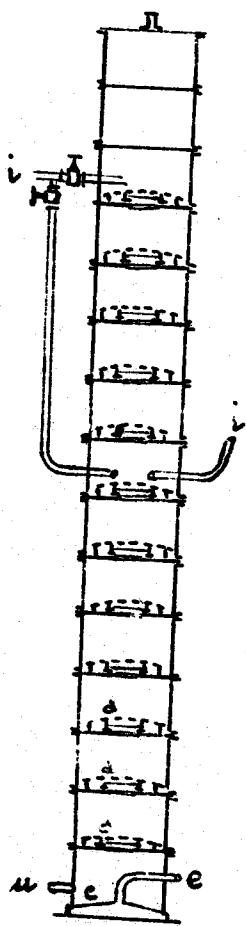


Fig. 43

sione il bicarbonato di sodio. La temperatura non deve essere troppo alta affinché il bicarbonato non si dissocia, né troppo bassa perché si avrebbe un precipitato cristallino troppo fine e sarebbe resa difficile la separazione per filtrazione.

Si opera con buoni risultati con una temperatura compresa tra 30° e 40° . C'è da notare che una temperatura inferiore a quella normalmente impiegata, si avrebbe un rendimento in bicarbonato superiore, ma questo aumento di rendimento non basta a compensare la maggiore difficoltà di filtrazione.

L'assorbimento della CO_2 da parte dell'ammoniaca per la formazione del bicarbonato ammonico si ha con sviluppo di calore e la temperatura salirebbe presto oltre il limite fissato se non si provvedesse a raffreddare. I refrigeranti vengono per lo più introdotti tra piatto e piatto e sono costituiti da una serie di tubi paralle-

i sodio.
 ere essere
 il bicar-
 , ne trop-
 rebbe un
 o troppo
 difficile
 strazione.
 inallati
 compresa
 a notare
 a inferiore
 te impie-
 edimento
 iore, ma
 edimento
 re la mag-
 razione.
 ll'ammo-
 nato am-
 e la tempe-
 rist^o se
 igeranti
 e piatto
 parable-

li collegati fra di loro, attraverso i quali si fa
 circolare acqua fredda (fig. 44)

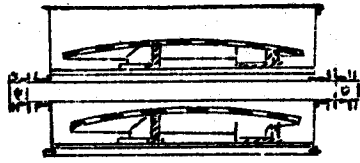
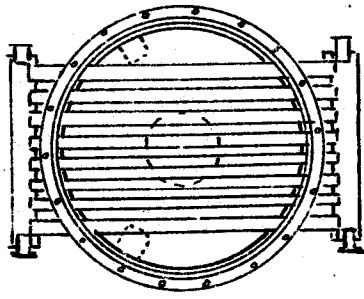


Fig. 44

Alla base della colonna si
 raccoglie il bicarbonato so-
 dico in sospensione che
 viene mandato ai filtri
 per la separazione.

In un primo tempo si
 usavano filtri a pressione
 ridotta di forma piana
 poi questi sono stati sostituiti da altri molto più

razionali. Essi sono costituiti da un'armatura
 metallica di forma cilindrica, divisa in settori,
 ricoperta di tela. Si invia da un lato la solucio-

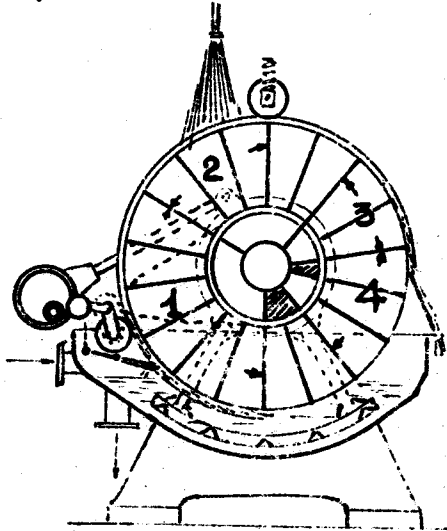


Fig. 45

ne di cloruro ammonico
 che porta in sospensione
 il bicarbonato (fig. 45). Nel-
 la posizione 1 si ha aspi-
 razione in modo che
 l'acqua passa attraverso
 la rete lasciandovi
 sopra il bicarbonato, poi
 il settore ruota ed assume
 una posizione (2) in cui si
 ha un getto d'acqua

che lava il precipitato rimasto sulla tela del filtro. Si passa poi alla posizione 3 dove vi è una lama che ha la funzione di staccare il bicarbonato che n'è raccolto. In questo settore si opera a pressione dall'interno all'esterno in modo da favorire il distacco del bicarbonato. Nel settore 4 l'acqua dall'interno esce all'esterno lavando con la rete. Il ciclo poi riprende.

Questo procedimento è applicabile se, come già abbiamo fatto notare, il precipitato non è troppo fine.

Il bicarbonato che così si ottiene deve essere trasformato in carbonato e per ottenere questo basta calcinare. Si ha ricupero di CO_2 molto pura che viene mescolata con quella proveniente dai forni di calcinazione del calcare rimessa in ciclo. Si usano pure forni rotativi a funzionamento continuo, nei quali il ricupero della CO_2 è totale.

Il modo in cui sono condotte le operazioni in questi forni ha notevole importanza sulla qualità e sull'aspetto del prodotto con riflesso sul suo valore commerciale. È conveniente infatti che il carbonato non sia troppo leggero, perché un elevato volume specifico renderebbe scomodo il trasporto, e che sia bianchissimo, e

del filtro.
una lama
carbonato
iera a
rodo da
Nel set-
esterno
ende.

come già
non è trop-

emore tra-
esto basta
to pura
nte dai
inessa
ni a fun-
upero

idui in
sulla
riflesso
iente in-
ggero,
drebbe
ssimo, e

per ottenere questo bisogna che non venga a con-
tatto con i prodotti di combustione.

I forni hanno una forma semicilindrica
e sono molto lunghi: (fig. 46) da sinistra

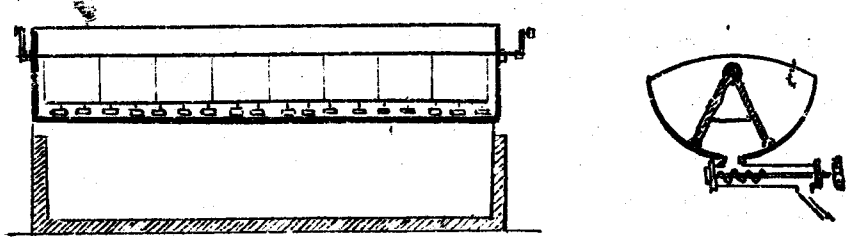


Fig. 46

entra il bicarbonato, dalla parte opposta escono da
un condotto, aspirate da una pompa, le CO_2 con
vapor acqueo e tracce di ammoniacca; il
carbonato esce da una bocca di scarico.

Il forno è attraversato in lunghezza da un
asse al quale sono fissate delle palette che han-
no lo scopo di agitare e di fare avanzare la
massa; queste palette sono collegate alla estre-
mità con una asta di irrigidimento. L'ultima
paletta è fatta in modo da sollevare il carbona-
to fino alla bocca di scarico. In mancanza di
questo per lo scarico si ha una cappa.

Il forno è abbracciato da una camera in
muratura che comprende il focolais ed i
condotti del fumo in modo che i gas caldi ven-
gano a lambire il fondo del forno per poi andare

Il cammino.

Si deve operare a temperatura non troppo alta per evitare la totale decomposizione del carbonato; a tale temperatura il prodotto che si ottiene è soffice e non troppo buono per molti impieghi. Viene in genere perciò nuovamente riscaldato fino quasi a fusione: si ha così una agglomerazione con forte riduzione di volume: il prodotto così ottenuto viene frantumato o anche polverizzato perché anche in polvere ha un volume specifico notevolmente inferiore a quello che aveva prima del trattamento.

Il carbonato sodico che si ottiene con il processo Solvay non è così puro come quello che si ottiene con il processo Leblanc; contiene infatti sempre una certa quantità di cloruro sodico per il fatto che il bicarbonato rimane sempre umido delle acque madri.

Come già abbiamo detto, il processo Solvay è economico solo se vengono condotti in modo perfetto i recuperi di CO_2 e di NH_3 .

Soprattutto importante è il ricupero di ammoniacca essendo questa sostanza costosa rispetto al bassissimo valore della soda. Nei primi impianti Solvay si aveva un

tropo alta
del carbona-
to si ottiene
tutti impieghi.
riscaldato
ra agglome-
re: il pro-
o anche
e ha un
ione a quel-
to.
on il pro-
quello che
; contiene
ta di cloru-
rato rimma-
ri.

Solvay è
in modo
 NH_3 .
no di am-
a costosa
la soda.
avere un

consumo di 4 Kg. di ammoniaca per quinta-
le di carbonato sodico prodotto, ma oggi si
è arrivati a consumarne meno di 0.8 Kg.
ogni 55 Kg. di Na_2CO_3 raggiungendo anche
solo $0,1 \div 0,2$ Kg. circa al quintale di soda
prodotta.

L'operazione di ricupero avviene in una
colonna, della altezza da 25 a 40 metri,
di forma molto caratteristica. Essa è
infatti costituita da due colonne sovrapposte
riscaldate entrambe da vapore diretto: in
quella superiore si fa avvenire la distocia-
zione dei carbonati e bicarbonati per sem-
plice riscaldamento, nel passaggio tra la
parte superiore e quella inferiore un con-
dotto porta la sospensione di idrato di
calcio che reagirà con il cloruro di am-
monio secondo la reazione che già ab-
biamo indicata. Nella colonna superiore
(fig. 47) la soluzione entra da e si
preriscalda in S e poi cadendo via via
sui piatti z viene portata all'ebollizio-
ne in modo che libera l' NH_3 e la CO_2
residue. Nella parte inferiore si ha la
reazione con il latte di calce in modo che

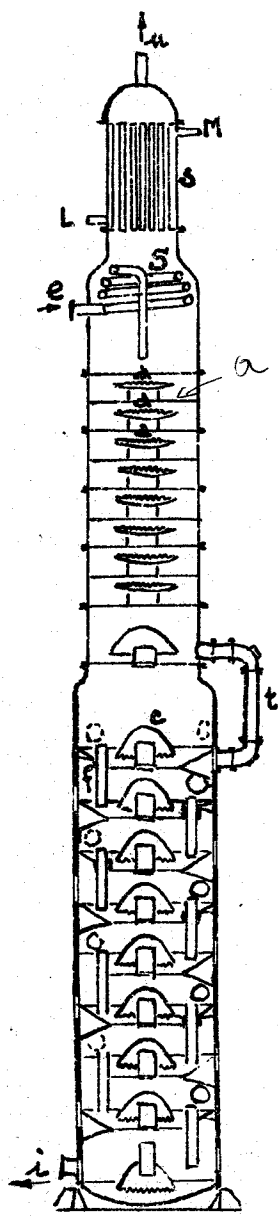


Fig. 47

l' NH_4Cl restituisce
tutta l' NH_3 , la qua-
le esce in alto da u.
La soluzione esaurita
esce da i in basso
alla colonna.

Sopra alla colonna vi
è un refrigerante il
quale ha la funzione
di far condensare una
parte del vapore acqueo
per evitare che esso,
unito all'ammoniaca,
venga a diluire troppo
la soluzione satura di
cloruro sodico. Questo
refrigerante non può
però funzionare a
temperatura troppo
bassa perchè si avreb-
be il pericolo che
 CO_2 ed NH_3 presen-
ti combinandosi
ostruissero il passag-
gio.

Allo scopo di rendere più comprensibile il processo di lavorazione per la soda Solvay riportiamo in fig. 48 uno schema d'impianto:

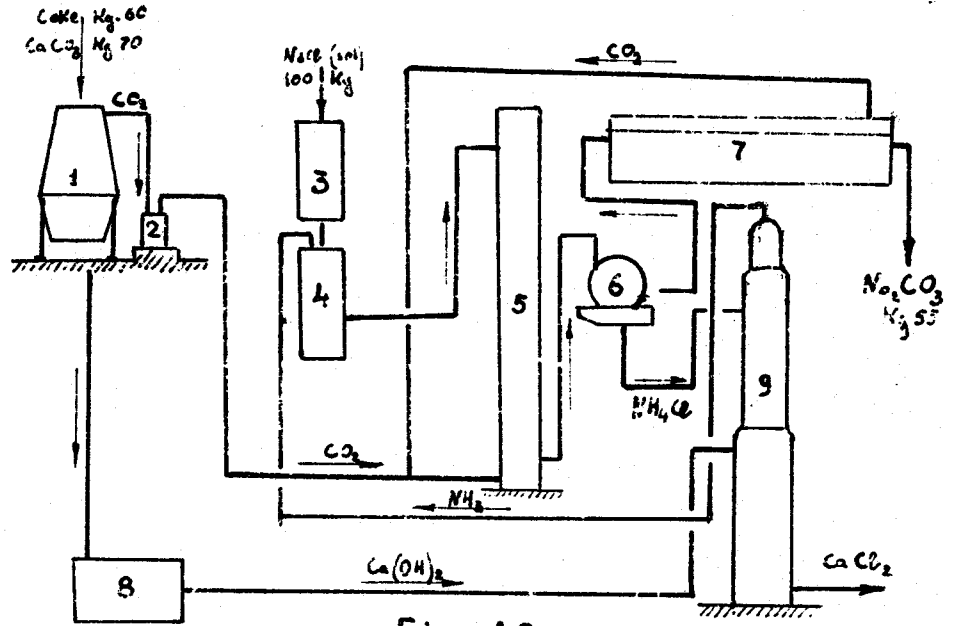


Fig. 48

(1 forno a calce ; 2 depuratore ; 3 torre di lavaggio ; 4 assorbitore ; 5 colonna di carbonatazione ; 6 filtro ; 7 forno ; 8 vasche di spegnimento della calce ; 9 recuperatore di ammoniacca.

Soda caustica

Il consumo di soda caustica, o idrato sodico è sensibilmente minore del consumo di carbonato.

Disp. 11^a - Chim. industr. inorg.

157

tuisce
la qua-
lità da u.
esaurita
basso

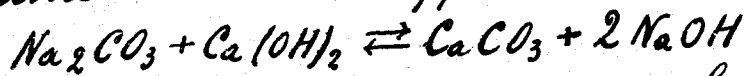
lonna vi
nte il
funzione
are una
re aqueo
e esso,
oniaca,
e troppo
stura di
Questo
on può
are a
troppo
si avreb-
che
pion-
ori
passag.

nato sodico, ma per molte lavorazioni e specialmente per la saponificazione dei grassi la si preferisce al carbonato benché sia di costo più elevato.

L'idrato sodico viene prodotto in diversi modi: per caustificazione del carbonato sodico o per reazione del carbonato con Fe_2O_3 o per via elettrolitica.

Processo di caustificazione. La trasformazione del carbonato sodico in idrato ha permesso ad alcuni impianti Leblanc di sopravvivere dopo l'introduzione del processo Solvay e questo sia perché nel carbonato sodico Leblanc già si trova una certa quantità di idrato che si ha nell'ultima operazione, sia perché il trattamento stesso resta più semplice perché si può partire già dalla soluzione di carbonato senza arrivare al carbonato solido.

La caustificazione consiste nel far reagire il carbonato sodico con idrato di calcio; si ha una reazione di doppio scambio



La reazione è reversibile e si svolge abbastanza bene nel senso desiderato se la si fa avvenire in soluzioni diluite e questo perché il carbonato di calcio è meno solubile dell'idra-

to. Però la solubilità dell'idrossido e del carbonato si influenzano a vicenda. Per la legge delle masse si avrà:

$$\frac{[Ca^{''}] [OH']^2}{[Ca(OH)_2]} = K_1 \quad \frac{[Ca^{''}] [CO_3^{''}]}{[CaCO_3]} = K_2$$

Ma poiché si ha presenza di idrossido e di carbonato solidi, rimane costante la loro concentrazione e si potrà scrivere:

$$[Ca^{''}] [OH']^2 = K_1 \quad [Ca^{''}] [CO_3^{''}] = K_2$$

ossia:

$$\frac{[Ca^{''}] [OH']^2}{[Ca^{''}] [CO_3^{''}]} = \frac{[OH']^2}{[CO_3^{''}]} = K$$

Il rendimento della caustificazione è dato da:

$$\mu = \frac{[OH']}{[CO_3^{''}]} = \frac{K}{[OH]}$$

ed è tanto più basso quanto più alta è la concentrazione degli ioni $[CO_3^{''}]$ cioè quanto maggiore è la concentrazione di Na_2CO_3 iniziale e quindi di $Na_2CO_3 + NaOH$ finale.

Conviene quindi operare in soluzione piuttosto diluita per ottenere una notevole caustificazione del carbonato con conseguente van-

speciat-
si la si
costo più

versi modi:
co o per
per via

trasformazio-

permesso
trasvivere

ray e que-

Leblanc

idrato

ia perché

police per-

ione di

ato solido.

re reagire

calcio; si

OH

lge abbastan-

si fa ar-

sto perché

bile dell'idra-

taggio nelle successive operazioni di concentrazione.

L'eccesso di idrato di calcio si tiene per accelerare la reazione ma non ha alcuna influenza sull'equilibrio chimico della reazione.

Come abbiamo visto la concentrazione del carbonato sodico ha un'influenza negativa; ciò si può ancora osservare dalla seguente tabella che mostra come la caustificazione diminuisce con l'aumentare la concentrazione di Na_2CO_3 .

gr. Na_2CO_3 in 100 gr. di soluzione	4,8	6,0	9,0	10,3	12,0	13,2	15,0	18,8
% della caustificazione	99,1	98,6	97,2	95,0	94,35	93,7	91,2	84,77

Concludendo, è possibile una notevole resa soltanto operando in soluzione molto diluita; ma viene di conseguenza una laboriosa e costosa lavorazione per concentrare la soluzione di idrato sodico ottenuta che si trova ad una concentrazione di circa l'8%. Abbiamo già visto come con il carbonato sodico Leblanc sia conveniente la caustificazione; con la soda Solvay si ha a disposizione la calce e d'altra parte si può evitare di arrivare fino al carbonato sodico limitandosi a riscaldare per lungo tempo il bicarbonato in acqua ad

oncentra-
re per ac-
cuna in-
lla reazione.
ione del
negativa;
ente tabel-
one dimi-
one di

3,2	15,0	18,8
3,7	91,2	84,77

resa sol-
ilivita; ma
e costosa
ione di
ad una
mo già
Leblanc
om di soda
e d'altra
no al car-
are per
ua ad

alta temperatura. Si ottiene infatti così una soluzione di carbonato nella quale rimane poco bicarbonato che non dà altro inconveniente che quello di far consumare un po' più di calce. Il processo di caustificazione viene largamente impiegato dalle fabbriche di aria liquida per la rigenerazione dell'idrato sodico secco sul quale si fa passare l'aria per disidratarla e per togliere la CO_2 ⁽¹⁾.

L'idrato sodico si trasforma infatti con il tempo in carbonato ed è molto importante la rigenerazione perchè l'idrato sodico consumato incide già circa per il 50% sul prezzo dell'ossigeno e dell'azoto malgrado il recupero, per il fatto che esso non è mai completo.

La reazione di caustificazione si fa avvenire (preferibilmente a caldo perchè è più completa) in grandi recipienti dove la massa reagente viene continuamente agitata con macchine mescolatrici allo scopo di rendere più intimo il contatto tra il carbonato sodico e l'idrato di calcio, il che accelera la reazione.

(1) Se H_2O e CO_2 passassero insieme all'aria nell'apparecchio di liquefazione solidificerebbero poi nelle tubazioni, ostruendole.

La reazione avvenuta la massa è introdotta in grandi bacini di decantazione dove si deposita il carbonato di calcio che si trova in sospensione in forma estremamente suddivisa. La decantazione non arriva a depositare tutto il carbonato di calcio anche perché occorrerebbe troppo tempo, ma ha essenzialmente lo scopo di ridurre la quantità di sostanza da filtrare. Dato che la decantazione richiede diversi giorni, le fabbriche di soda caustica devono disporre di un certo numero di bacini in modo da poter contenere una massa pari alla produzione giornaliera moltiplicata per il numero dei giorni di decantazione.

Dopo la decantazione la soluzione di soda caustica viene filtrata su tele di amianto: la quantità di calcare rimasta è però ancora così grande che queste tele rapidamente si ricoprono di uno strato melmoso e si ostruiscono; devono perciò venire frequentemente ripulite.

Ha avuto successo il processo Dotz continuo il quale mescola in appositi mescolatori soda, calce indisciolta e acqua di diluizione: in questo modo si ottiene che la fanghiglia di calce si depositi rapidamente e totalmente

dotta in
 si de-
 trova
 nte sud-
 a a de-
 anche
 e ha es-
 quantità
 decanta-
 labbriche
 un cer-
 poter con-
 rione gior-
 dei gior-
 soda
 rmiante:
 ro' ancora
 ste si' ri-
 ostruiscono;
 ripulite.
 cinnio
 latori soda,
 me: in
 iglia di
 lmente

nelle vasche di decantazione e si possa poi lavo-
 rare con liquidi puri. La miscela viene
 poi estratta in controcorrente con acqua per
 estrarre completamente la soda caustica.

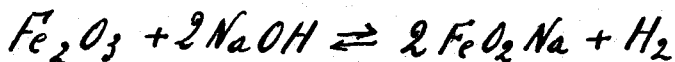
Si passa poi alla concentrazione la quale
 avviene in due fasi: la prima che porta
 al 50 ÷ 60% per via "umida", la seconda
 "a secco" che fa arrivare ad un prodotto
 quasi anidro.

Per la prima concentrazione si usano dei
 concentratori a turbocompressore (tipo di fig. 3)
 od apparecchi a multiplo effetto, nei quali
 il vapor d'acqua che si libera da un cor-
 po viene utilizzato in quello seguente nel
 quale è fatto un vuoto parziale in modo
 da permettere l'ebollizione dell'acqua a tem-
 peratura inferiore a quella del primo corpo.

Con l'aumentare della concentrazione aumen-
 ta la temperatura di ebollizione della soluzio-
 ne: arrivati alla temperatura di 150° con
 una concentrazione massima del 50 ÷ 60%
 non è più conveniente proseguire per questa
 via ma conviene operare per riscaldamento
 diretto. Si introduce la massa in gran-
 di capsule in ferro della capacità di 10 ÷ 12
 tonnellate dello spessore di 15 ÷ 20 mm. Un cor-

forte spessore è necessario perchè la soluzione concentrata ad alta temperatura di idrato sodico corrode il ferro; si usa anche la ghisa che è un poco meno intaccata, ma le ghise al silicio, che abbiamo visto resistere molto bene all'azione degli acidi, sono invece pochissimo resistenti.

Il ferro, intaccato dalla soda caustica



forma del ferrito sodico, sale di un ipotetico acido ferroso che si forma solo con basi molto forti, e che si idrolizza in soluzione.

La colorazione verdastria che assume la soda caustica messa in commercio è dovuta precisamente alla presenza del ferro.

Malgrado il forte spessore le capsule hanno una vita molto breve ed ogni 8 ÷ 10 mesi debbono essere sostituite.

Abbiamo visto come nelle capsule venga mandata la soluzione ad una concentrazione di circa 60%: portando la temperatura a 250 ÷ 300° la concentrazione si eleva al 90 ÷ 95%. Per ottenere la soda caustica anidra bisogna salire fino a circa 600°.

Durante la concentrazione si separano dall'idrato sodico gli altri sali che sono tutti

zione
 rato so-
 ghisa
 e ghisc
 e molto
 ce po-
 ra
 1/2
 ipoteti-
 e bari
 urione,
 e soda
 precisa-
 o amuo
 men deb-
 unga man-
 ione di
 a 250 ÷ 300°
 . Per ot-
 na salire
 nuo dal-
 tutti

meno solubili: il cloruro sodico si separa già nella prima fase di concentrazione filtrando o lasciando decantare la soluzione prima di passarla alle capsule. Per avere un prodotto molto puro bisogna prima raggiungere una concentrazione del 65 ÷ 70% e poi diluire nuovamente: mentre gli altri sali non si sciolgono si porta via l'idrato sodico con facilità.

Una delle impurezze inevitabili della soda caustica è il ferro che s'introduce appunto durante la concentrazione in ragione del 0.1 ÷ 0.2%. La soda caustica è venduta e conservata in barili in lamiera di ferro sigillati che ne contengono 500 kg. allo scopo di preservarla dal contatto dell'aria dalla quale assorbirebbe anidride carbonica ed acqua. Non si può usare per i barili la lamiera zincata perché quando vi si colasse dentro la soda allo stato fuso questa reagirebbe con lo zinco per dare zincati con sviluppo di idrogeno in modo così violento da provocare uno scoppio.

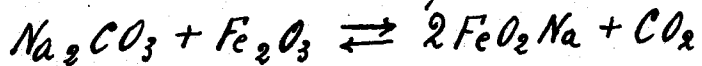
Il sistema di conservazione in barili di ferro non è molto comodo sia perché per aprirli bisogna usare lo scalpello sia perché si estrae un blocco compatto che deve essere disciolto con vapo-

re, dato che, per ottenere la semplice soluzione in acqua fredda, occorrerebbe troppo tempo malgrado la grande solubilità della soda caustica.

Si preferisce tuttavia sempre arrivare al prodotto solido malgrado esso debba quasi sempre venir usato in soluzione per il fatto che il trasporto della soluzione, per il peso dell'acqua contenuta, supera notevolmente la spesa di concentrazione e disidratazione. Solo in località vicine ai luoghi di produzione viene venduto l'idrato sodico in soluzione. D'altra parte dato che le fabbriche sono in piccolo numero, per le particolari esigenze di impianto che abbiamo rilevato, la soda deve necessariamente essere trasportata.

Processo al ferrito.

Un processo di produzione dell'idrato sodico, che non ha ancora avuto lo sviluppo che invece meriterebbe, è quello che consiste nel trattare il carbonato sodico con sesquiossido di ferro



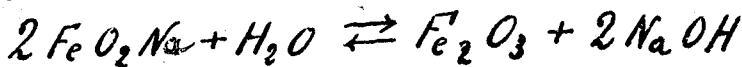
con formazione di ferrito sodico e anidride carbonica; la reazione è reversibile e si svolge da sinistra verso destra ad alta temperatura (600 ÷ 700°)

Il ferrito sodico, reagendo poi con acqua, forma

lurione
mpo mal-
caustica.
are al pro-
an' sempre
che il
ell'acqua
esa di
lo in loca-
viene vendu-
e parte da-
per
che abbia-
amente es-

sodico, che
invece
trattare
di ferro
CO₂
anidride
e si svolge
nperatura
acqua, forma

l'idrato sodico e riprestina il sesquiossido di ferro



questa seconda reazione, essa pure reversibile, si ha nel senso da sinistra a destra per soluzioni non troppo concentrate. Anche qui si ottiene idrato sodico diluito, ma meno che con il processo di caustificazione e la spesa di combustibile per la concentrazione resta così minore. Si ha però in compenso un consumo di combustibile per tenere alta la temperatura nei forni in cui si fa avvenire la prima reazione.

I forni usati sono in genere rotativi a caricamento continuo del tipo di quelli usati per il cemento: si scarica il ferrito a pezzi, lo si frantuma e lo si fa andare in contro corrente con una soluzione di idrato sodico di modo che questa via via si concentri.

Con il processo al ferrito si ottiene una soluzione al 30 ÷ 35% di NaOH.

L'inconveniente principale di questo processo è costituito dal fatto che il carbonato sodico nel forno reagisce sia col metallo nudo, sia con i refrattari rendendo costosa la manutenzione.

Altri processi chimici sono stati tentati per la preparazione dell'idrato sodico, ma non hanno avuto che scarse applicazioni.

Processo elettrolitico

Nella Svizzera, nella Norvegia ed in parte anche in Italia e negli Stati Uniti, dove si ha disponibilità di energia elettrica a basso prezzo ha potuto svilupparsi felicemente il processo di produzione dell'idrato sodico per via elettrolitica.

Lo sviluppo del processo elettrolitico è però strettamente legato alla possibilità di smaltimento del cloro che si produce.

Come in tutti i processi elettrolitici di questo tipo non è possibile la trasformazione completa del cloruro in idrato sodico e ne vedremo in seguito le cause.

Inconveniente non grande perché il cloruro sodico non ha grande valore e poi si separa facilmente nella concentrazione.

Per valutare, almeno in prima approssimazione, l'energia occorrente per l'elettrolisi del cloruro sodico si possono considerare i calori di formazione.

Il calore di formazione del cloruro di sodio è di 96000 calorie, mentre il calore di formazio-

ati per
na non
mi.

n parte
riti, dove
trica a
felicomon
sto sodico

o e però
di
duce.

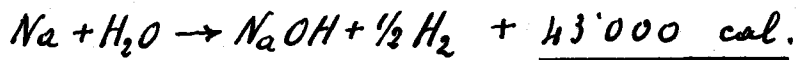
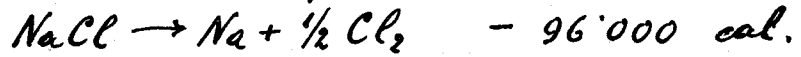
ici di
formazione
dico e ne

cloruro
si separa

pprossima-
trofici del
i calori

o di sodio
di formario-

ne del NaOH che si produce e' di 43'000 calorie



$$- 53'000 \text{ cal.}$$

Il bilancio si pareggia con 53'000 calorie; tale sarà appunto l'energia che si dovrà fornire. In pratica l'energia elettrica da fornire è molto più grande perchè il calcolo che abbiamo fatto è piuttosto grossolano, non avendo tenuto conto di molti fattori che invece hanno influenza e che esamineremo in seguito.

Ma tenendo per buono il calcolo fatto, dal momento che vogliamo solo avere una idea approssimativa dei valori in gioco, occorrono dunque 53'000 calorie per grammo - molecola (41 grammi) di idrato sodico prodotto corrispondenti a 220'300 W/sec ⁽¹⁾ (dato che 1 W = 0,24 calorie) e, ricordando che per un grammo equivalente occor-

(1) Con una stessa quantità di energia elettrica si produce un maggior peso di potassa caustica (peso molecolare 56). Il processo elettrolitico è quindi più vantaggioso per la potassa caustica, le quantità di potassa e di soda caustica prodotte per via elettrolitica stanno al quantitativo di soda elettrolitica nel rapporto di $\frac{1}{3} \div \frac{1}{4}$ mentre il rapporto tra i rispettivi consumi è di $\frac{1}{10}$.

sono 96'540 Coulomb, si ricava la tensione

$$\frac{220'800}{96'540} = 2,3 \text{ Volt.}$$

Il nostro calcolo ci porterebbe dunque ad adottare una tensione di 2,3 Volt: in pratica si hanno valori variabili da 3 a 5 Volt in dipendenza del modo in cui sono condotte le operazioni.

Bisogna infatti tener conto anche della resistenza dell'elettrolito, della resistenza dovuta a polarizzazione degli elettrodi e della resistenza dei diapammi, quando essi vengono impiegati.

Non tutta la corrente resta, come abbiamo già enunciato, utilizzata per la elettrolisi del cloruro sodico specialmente quando la concentrazione dell'idrato sodico incomincia ad essere elevata.

Infatti, quando s'inizia l'elettrolisi, la corrente è condotta esclusivamente dagli ioni Na' e Cl' presenti nella soluzione di cloruro sodico. Mentre lo ione Cl' arrivato al catodo si neutralizza e si libera (tranne una piccola parte che passa invece in soluzione) lo ione Na' arrivato al catodo, appena neutralizzato si combina con l'acqua per dare idrato sodico



e liberare H_2 .

usione

e ad adot-
tica si
olt in
condotte le

ella resisten-
ta a pola-
stenza dei
ingolegati.
bbiamo
lettrolin
ndo la
comincia

si, la cor-
li ioni
di cloruro
to al cato-
una pic-
e) lo ione
tralizzato
rdico

ma l'idrato esso pure si' dissocia



ed essendo gli ioni ossidrilici OH' mobilis-
simi, non appena la loro concentrazione
aumenta un poco essi pure partecipano
sensibilmente a trasportare corrente neu-
tralizzandosi all'anodo



e liberando ossigeno.

Tutta la corrente trasportata dagli ioni os-
sidrilici va interamente perduta perché ha
il solo scopo di idrolizzare l'acqua, cosa che
a noi invece non interessa, mentre, d'altra
parte, l'ossigeno che si libera con il cloro
disturba alquanto. Non conviene perciò
spingere troppo avanti l'elettrolisi per non
abbassare troppo la resa di corrente; si arriva
ad un compromesso con una resa intorno all'80%.

Di questi fatti possiamo anche dare una
ragione più precisa.

La tensione di decomposizione del cloro
varia in funzione della concentrazione degli
ioni cloro e della pressione parziale del
cloro P_{Cl_2} sulla superficie dell'elettrodo in
luogo della pressione del cloro possiamo
introdurre la sua concentrazione, $[\text{Cl}_2]$ lega-

ta alla pressione da un fattore di proporzionalità $P_{Cl_2} = K [Cl_2]$. In base quindi alle leggi di elettrochimica potremo scrivere per la tensione di decomposizione del cloro:

$$\xi = \frac{RT}{2F} \log K \frac{Cl_2}{Cl} = \frac{0.0577}{2} (\log K + \log \frac{[Cl_2]}{[Cl]^2})$$

La concentrazione degli ioni cloro è al quadrato perché la reazione è



con la formazione di una molecola di cloro ogni due ioni.

Il significato di K appare chiaro se si pone $[Cl_2] = 1$ (pressione 1 atm.) e $[Cl'] = 1$ (soluzione normale):

si ha allora infatti

$$\xi = \xi_0 = \frac{0.0577}{2} \log K$$

Sperimentalmente si è trovato $\xi_0 = 1.39$ V. Quanto più diluita è la soluzione tanto più grande è la tensione occorrente per separare il cloro: infatti ad una minor concentrazione corrisponde un valore $[Cl']$ minore e quindi ξ maggiore; ($[Cl_2]$ si deve ritenere costante ed uguale alla pressione atmosferica, pressione che il cloro ha al di sopra

proporzionali-
alle leg-
gere per
cloro:

$$\log \frac{[Cl_2]}{[Cl']^2}$$

e' al qua-

2 di cloro

no se si
= $[Cl'] = 1$

= 1,39 V.

me tanto
nte per
a minor
lore $[Cl']$

: ($[Cl_2]$ si
a pressione
a al di sopra

del bagno dal quale si sviluppa)

Per ridurre la tensione bisogna quindi aumen-
tare la concentrazione di NaCl, perché aumen-
ta così la concentrazione in ioni cloro.

Oltre alla tensione di separazione del cloro

$$\xi = \xi_0 + \frac{0,0577}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl']^2}$$

va considerata anche la tensione di separazione
dell'ossigeno:

$$\xi' = \frac{0,0577}{4} \left(\log K' + \log \frac{[O_2]}{[OH']^4} \right)$$

4 ossidrili per ogni molecola di O_2 :



Se infatti la tensione di separazione del cloro
fosse superiore a quella di separazione dell'os-
sigeno, si separerebbe quest'ultimo e non il primo.

In pratica all'anodo si ha ambiente acido per
 Cl_2 che si scioglie in acqua formando acido clo-
ridrico e cloroso: si ha così una tensione di
potarizzazione a causa degli ioni ossidrili circa
uguale a quella degli ioni cloro e non è possibi-
le ottenere la separazione selettiva degli ioni
cloro dagli ossidrili (si separa quello che
richiede tensione minore). Alla tensione di

separazione si sovrappone poi la mobilità degli ioni cioè la velocità con la quale essi si muovono sotto una differenza di potenziale di 1 volt per centimetro. La mobilità degli ioni ossidrilici è più forte di quella degli ioni cloro: ma la maggiore concentrazione di questi compensa questo fatto che altrimenti vorrebbe a vantaggio dell'elettrolisi.

La resa di corrente è basata sul numero di cariche portate dagli ioni cloro e dagli ossidrilici; la mobilità di questi ultimi è circa tripla di quella dei primi: se nella cella giungiamo ad una soluzione al 10% di idrato e 90% di cloruro, più del 10% di corrente dovrà essere trasportata dagli ioni ossidrilici, più mobili; per questo non si può elevare troppo la concentrazione dell'idrato.

Per avere la tensione di esercizio si debbono considerare oltre a $E + E' = E$, la tensione E_2 per sviluppare idrogeno al catodo, la E_3 sovratensione al catodo, E_4 sovratensione all'anodo, ⁽¹⁾ E_d tensione

(1) Sovratensione è quell'eccesso di tensione che si verifica in pratica, perché oltre al fenomeno di scarica, la molecola gassosa per liberarsi deve vincere diverse forze, quali la tensione superficiale del liquido, per formare le bollicine gassose, il battente liquido e soprattutto la sovratensione di adsorbimento dovuta al fatto che l'elettrodo adsorbe il gas liberatosi e modifica così la propria composizione e quindi varia la propria tensione rispetto al liquido stesso.

lità degli
si si muo-
de di
legli ioni
li ioni
one di
strumenti

numero di
dagli os-
e cir-
se nel-
usione al
, più del
tata dagli
sto non si
dell'idrato.
, debbono em-
ione E_2 per
ratensione al
) E_2 tensione
si verifica in
la molecola gas-
quali la tensione
bollicine gas-
atensione di
adsorbe il gas
ione e quindi
esso.

necessaria a vincere la resistenza del diaframma,
 E_t che dipende dalla conducibilità della solu-
zione in rapporto alla quantità di corrente.

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_d + \varepsilon_t$$

$$E = 3,5 \div 4 \text{ V.}$$

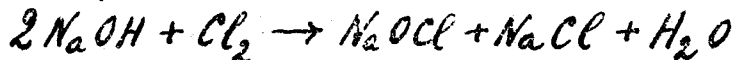
teoricamente, come si è visto, la tensione dovreb-
be essere di 2,3 V.; con anodi in magnetite
si arriva a 4,4 ÷ 4,5 V.

La resa di corrente risulta in pratica del
70 ÷ 80 %. La resa energetica totale, che è data
dal rapporto tra l'energia teorica e quella
pratica è molto bassa, circa 45 %.

$$\mu = \mu_c \cdot \mu_t = 0,75 \cdot 0,6 = 0,45$$

dove μ_c è il rendimento della corrente e μ_t è
il rendimento della tensione.

Durante l'elettrolisi se non si tiene separato
il liquido anodico del liquido catodico si
forma ipoclorito sodico:



L'ipoclorito si dissocia ancora in ioni sodio
e ioni ipoclorosi e si vengono poi a formare
perfino dei perclorati.

Le celle usate per l'elettrolisi del NaCl si distin-
guono in due gruppi a secondo se usano o no
un diaframma per la separazione del liquido
catodico dal liquido anodico.

Un tipo di cella tra i più antichi e che ha dato buoni risultati è quella eseguita dalla Grieseheim - Elektron Chemische Fabrik fin dal 1890.

Questa cella (fig. 49) è costituita da un gran-

de cassone in muratura (M) rivestito internamente in lamiera e tenuto su supporti isolanti (S). Nel cassone sono disposte regolarmente delle vasche in cemento (C); queste vasche funzionano da diaframma ed in corrispondenza degli elettrodi la parete è resa

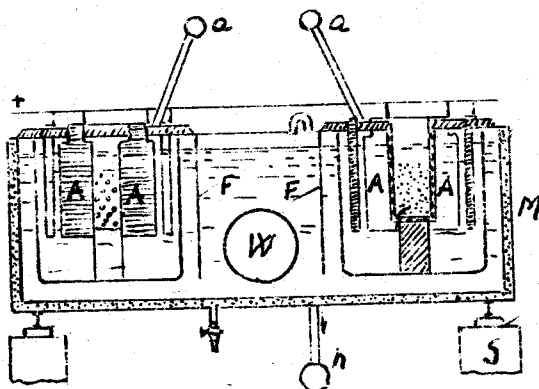
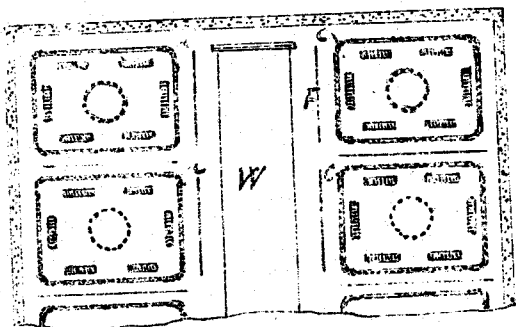


Fig. 49

porosa ⁽¹⁾ per diminuire la resistenza al passaggio degli ioni.

Gli elettrodi positivi, costituiti da lastre di carbone o grafite (A), si trovano nell'interno delle vasche; il catodo è invece costituito dalla camera del cassone

(1) la porosità si ottiene impastando, con il cemento, del cloruro di sodio il quale poi passerà in soluzione lasciando dei vari

178

che ha da-
dalla Gri-
in del 1890.
a un gran-
sione in mu-
(M) rivesti-
ternamente
niera e tenu-
supporti iso-
(S). Nel
no dispo-
egolarmente
vasche in ce-
to (C); queste
le funzionano
diaframma
in corrisponden-
degli elettrodi
rarete e resa
ra al passaggio

lastre di carbone
o delle vasche;
era del cassone
nto, del cloruro di
udo dei vari

e da altre lastre in ferro (F) poste di fronte alle finestre porose.

Nel mezzo delle vasche di cemento vi è un cilindro in lamiera forata (W) nel quale si pone del cloruro di sodio solido allo scopo di mantenere saturo la soluzione del liquido anodico. Il liquido catodico è costituito da cloruro di sodio che con il progredire dell'elettrolisi si trasforma, entro i limiti accennati, in idrato.

Sia le vasche che il cassone sono chiuse superiormente in modo da poter raccogliere rispettivamente il cloro e l'idrogeno sviluppato agli elettrodi e che vengono eliminati per mezzo delle tubazioni a e b. Il cassone è poi attraversato da una tubazione percorsa da vapore il quale ha lo scopo di tenere elevata la temperatura nella cella ($70 \div 80^\circ$). Con una tale temperatura si riduce la resistenza offerta dall'elettrolito e si riduce contemporaneamente la solubilità del cloro nel liquido anodico.

Con questo tipo di cella si arriva ad un compromesso tra la resa di corrente e la spesa di concentrazione facendo procedere l'elettrolisi fino a che un quarto circa del cloruro sodico presente è decomposto; allora si hanno circa 50 gr. di

iodato sodico per litio.

Il funzionamento della cella Griesheim è discontinuo e, a di volta in volta, si deve scaricare il liquido catodico contenente la soluzione di iodato e ricaricare con una soluzione di cloruro fresco, né si può rendere il funzionamento continuo perché si abbasserebbe la resa di corrente al punto corrispondente alla concentrazione della soluzione estratta. Altro inconveniente di questo tipo di cella è di richiedere molto spazio.

La cella Griesheim e tutti gli altri tipi di celle con diaframma ed elettroliti stagnanti, furono poi abbandonate e sostituite da apparecchi a diaframma con liquido percolante (trasudante) ed elettrodi verticali o orizzontali.

Appartiene al tipo con elettrodi verticali la cella Townsend della quale esistono numerosissime varietà, che si differenziano nei particolari, tra le quali ha un buon funzionamento la Pomilio-Giordani applicata nello stabilimento di Napoli.

Nella cella Townsend, rappresentata in fig. 50 l'anodo A di carbone sta al centro immerso nella soluzione di cloruro sodico; D è un diaframma in amianto ed aderente ad esso, e ciò allo scopo di rendere minima la resisten-

za, vi è il catodo C in lamiera di ferro buccata.

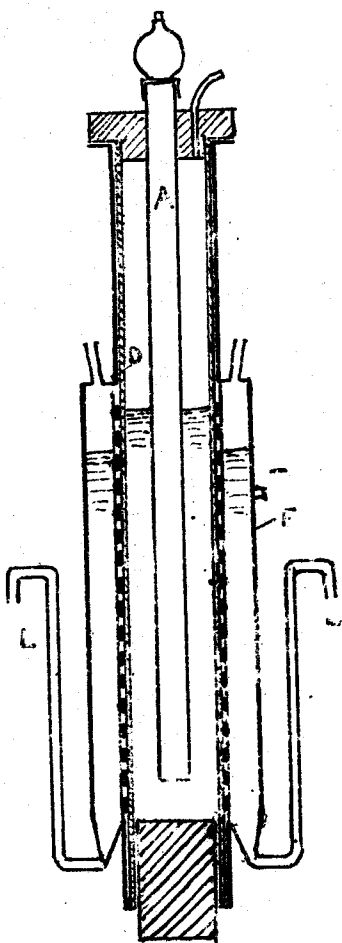


Fig. 50

Il liquido traludante attraversa il diaframma e la lamiera forata si raccoglie nella cassa F di ferro dalla quale viene scaricato all'esterno per mezzo dei tubi L. Questi tubi possono ruotare nel piano normale al piano del disegno in modo che si può variare il livello del liquido nello spazio catodico.

Il livello del liquido nello spazio anodico è regolato da un troppo pieno: si ha così una corrente traludante variabile a piacere con la quale si può ottenere la miglior resa di corrente, attenuando il più

possibile il fenomeno di Hittorf, cioè il trasporto di corrente per effetto degli ioni ossidabili, ed evitando lo spreco per reazioni secondarie.

La cella deve essere ripulita almeno una volta al mese, perché sui diaframmi si deposita il cloruro di magnesio che quasi sempre è contenuto nel NaCl; i diaframmi hanno una durata

n è disson-
ricare il
di idrato
suo fresco,
ntinuo per
l punto
a soluzione
tipo di

tubi di
stagnanti,
da apparec-
olante (oriz-
zontali.

ciali la
numeris-
nei partico-
zionamento
ello stabili-

entata in
al centro im-
dico; D è
adrente ad
una la resisten-

di circa 8 mesi ed i carboni di oltre un anno. Una cella che ha dato degli ottimi risultati è quella Billiter - Siemens del tipo a diaframmi orizzontali. (fig. 51). La cella Billiter - Siemens

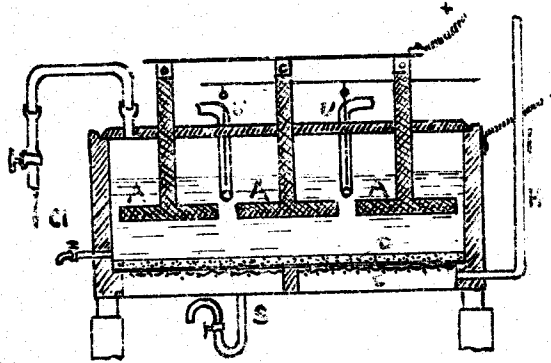


Fig. 51

è costituita da un cassone in ferro rivestito internamente di cemento. Il catodo C è formato da una rete in ferro e sostiene il dia-

framma di amianto D il quale è ricoperto da uno strato di baritina e fibre di amianto il cui spessore è in funzione della velocità di filtrazione dell'elettrolito che si intende usare.

Gli anodi A sono sommersi nella soluzione di cloruro sodico. La cella è chiusa superiormente ed ha un condotto di uscita del cloro. La soluzione filtrando attraverso il diaframma sposta la soda la quale viene raccolta con il sifone S mentre l'idrogeno ha sfogo per il tubo H.

Attraverso ai tubi U arriva una soluzione calda la quale ha lo scopo di elevare la temperatura nella zona sovrastante agli elettrodi allo scopo di agevolare lo sviluppo del cloro.

Verremo ad esaminare ora le celle che funziona-

anno.
 risultati
 separami
 - Siemens
 da un
 ferro ri-
 manente
 o. Il ca-
 formato
 te in fer-
 re il dia-
 scoperto
 amianto
 locita' di
 te usare.
 razione di
 periormente
 o. La solu-
 a sposta la
 ne S non.
 rido calda
 nperatura
 allo scopo
 le funziona-

no senza diaframma nelle quali la separazione dei liquidi anodico e catodico e' fatta con diversi principi che saranno di volta in volta esaminati.

Un tipo di cella, diffusissimo da noi nei piccoli impianti ove si ha l'uso immediato della soda e del cloro prodotti, e' quella dell'Ing. Pestalozza. Questo tipo di cella ha infatti la caratteristica di essere di semplice funzionamento e di non richiedere soluzioni di cloruro sodico molto pure.

La separazione dell'idrato sodico si ha sfruttando la sua maggiore densita': il fondo della cella e' inclinato in modo da raccoglielo nella parte inferiore da cui esce attraverso il sifone S.

Nelle figg. 52 e 53 si vedono diverse sezioni del-

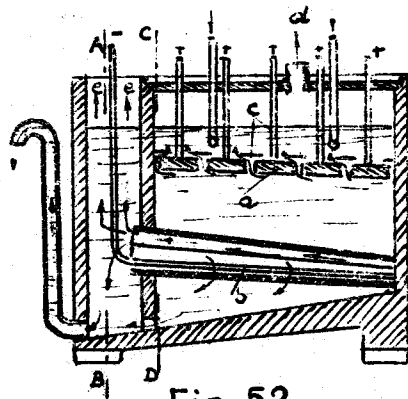


Fig. 52

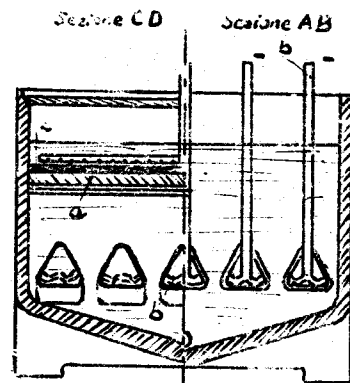


Fig. 53

la cella Pestalozza nelle quali si possono vedere gli anodi di grafite (a) ed i catodi in ferro (b) nell'involucro tubolare che serve a convogliare l'idrogeno fuori della cella. Ora se

placche anodiche vi sono degli smorzatori (c) affinché l'efflusso del cloro avvenga senza mettere in agitazione il liquido il che provocherebbe una menobrazione nel fluido. Il cloro esce dalla tubazione (d) posta nella parte superiore della camera mentre l'idrogeno si svolge da (e).

Un altro tipo di cella nella quale si tengono separati il liquido anodico e catodico per semplice gravità è quello a campana. La fig. 54

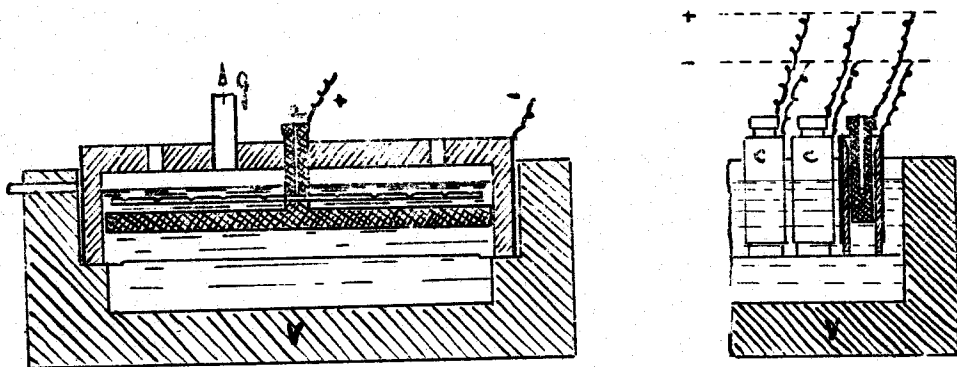
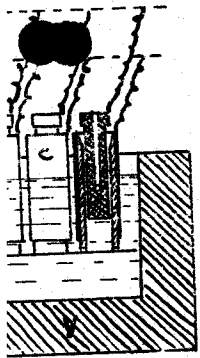


Fig. 54

mostra due sezioni della cella a campana Oussig: nella vana V sono allineate molte piccole campane aperte nel basso, nell'interno è posto l'anodo in grafite mentre il catodo in lamiera è tra una campana e l'altra. La soluzione di cloruro sodico si introduce continuamente dal tubo a in modo rigorosamente regolato affinché non si sposti troppo verso l'alto

i (c) af-
 nsa met-
 provoche-
 Il cloro
 a parte
 idrogeno si

tengono
 per som-
 La fig. 54



ma Ossig:
 piccole cam-
 e' posto
 do. lamie-
 r. La solu-
 continua-
 orosamente
 ro verso l'alto

la zona neutra che separa il liquido anodico e catodico. Il cloro esce da q.

In tutte le celle che abbiamo fino a ora esaminato si' estrae l'idrato mescolato a notevoli quantit  di cloruro e una piccola percentuale di NaCl rimane sempre anche dopo la concentrazione della soluzione. La soda si' ha invece pura usando le celle a catodo di mercurio nelle quali gli ioni Na, della soluzione di NaCl arrivati al catodo si' scaricano ed il sodio formato si' amalgama. La tensione fra gli elettrodi deve, in queste celle essere di 0.8 V superiore a quelle precedenti perch  si' liberi Na₂ che si' trova pi  in basso dell' H₂ nella scala elettrochimica: si' ha cos  un consumo maggiorato del 20%. La tensione di decompressione va poi fortemente diminuendo con l'aumentare della concentrazione del sodio nell'amalgama: infatti l'amalgama tende a decomporre con l'acqua del bagno con sviluppo di H₂ dovendosi con considerare non pi  la tensione del sodio ma quella dell' H₂ notevolmente minore. Per  evidentemente non conviene aumentare troppo la concentrazione di Na₂ nel mercurio anche perch  altrimenti si' solidifica, per la formazione del composto

intermetallico $Hg \text{ e } Na$ che contiene il 2,8% di Na_2 .
L'amalgama di sodio, all'1% circa, asportata e messa a contatto con acqua, cede facilmente il sodio il quale reagisce ad idrato con sviluppo di H_2 e di calore. Si è pensato di recuperare tale energia sotto forma elettrica facendo avvenire la reazione come in una pila, ma senza buoni risultati perché non si ha altro risultato che di elettrolizzare l'acqua; praticamente la pila viene cortocircuitata. D'altra parte il ricupero che si avrebbe per questa via sarebbe tanto più grande quanto minore fosse la concentrazione del Na_2 nella soluzione mentre noi abbiamo interesse che avvenga tutto il contrario.

Un primo tipo di cella a mercurio (processo Castner)

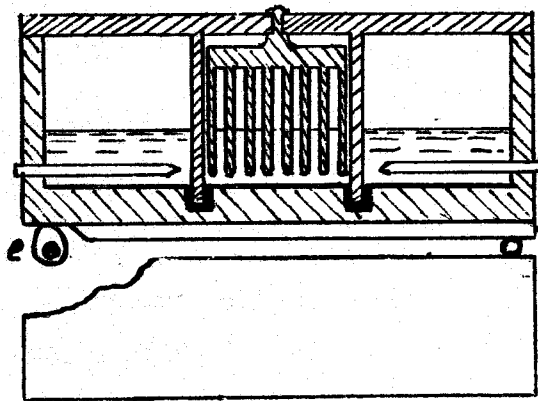


Fig. 55

è quello rappresentato schematicamente in fig. 55. Il mercurio funziona soltanto da elettrodo intermedio, riceve il sodio nello comparto centrale e poi lo cede passando alternativamente ne-

gli comparti laterali. Il passaggio è ottenuto, come

8% di Na_2
 a, asporta-
 de facil-
 idrato
 i perusto
 ma elet-
 come in
 ti perchi
 tholizzare
 cortocircui-
 e si avreb-
 de quan-
 Na_2 nella
 resse che

Castner)
 pperutato
 onente in
 Il mercurio
 soltanto da
 intermedio,
 sodi nello
 o centrale e
 cde passando
 tivamente ne-
 tenuto, come

indica chiaramente la figura, dando opportune inclinazioni periodiche alla cella per mezzo dell'eccentrico e .

Un altro tipo di cella a catodo di mercurio e' quella usata nel processo Kellner - Solvay ed adottata da molte fabbriche italiane: a Brescia (S.A. Elettrochimica del Caffaro), a Ruminiana, a Cesano Maderno (Fabbriche Coloranti Bonelli) ed a Cengio. Questa cella (fig. 56) consta di due cassoni (A, B)

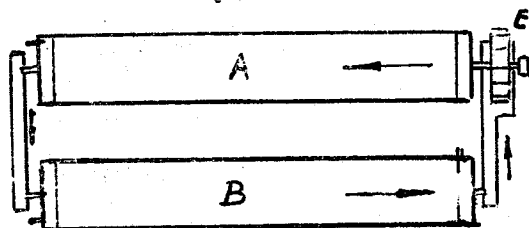


Fig. 56

assai lunghi (circa 15 m.) a pendenza contraria in modo che il mercurio dopo essere sceso nell'una, dove avviene l'elettrolisi del cloruro sodico ed essersi amalgamato con il sodio passi nell'altra, di decomposizione, nella quale cede il sodio all'acqua.

Le pendenze dei due cassoni sono rigorosamente regolate in modo da avere l'efflusso di una quantità opportuna di mercurio.

Al termine della discesa del secondo cassone il mercurio viene raccolto e riportato, con un elevatore (E), all'estremo con'iguo del primo cassone.

Nel primo cassone (Fig. 57) si hanno gli elet-

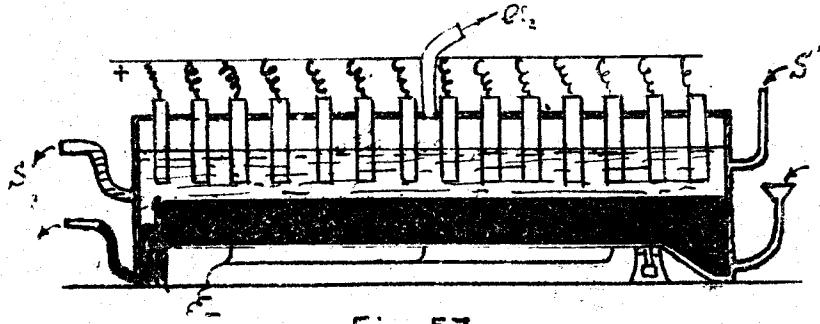


Fig. 57

trodi
di gra-
fite so-
vrestan-
ti al
mercu-

rio, le tubazioni per l'uscita del cloro e per la circolazione continua della soluzione saturata; la volta e' coperta in materiale inattaccabile dal cloro (ardesia, vetro).

Nel secondo cassone si ha soltanto la tubazione di raccolta dell'idrogeno e le griglie di ghisa che sono in corto circuito con il mercurio per la scomposizione dell'amalgama; l'acqua viene mandata in controcorrente.

Benche' si abbia ogni cura per evitarlo, si hanno sempre perdite di mercurio; e' necessario ad ogni modo che esse non superino il 4% all'anno affinche' il processo non diventi troppo costoso. Il processo a mercurio ha il vantaggio di dare direttamente una soluzione di soda abbastanza concentrata (30%), che puo' gia servire, senza ulteriore concentrazione, per molti usi, e di dare, come gia' abbiamo detto, prodotti molto puri. In compenso il capitale di im-

ro gli elet-
 S' trodi
 F di gra-
 fite so-
 vrestan-
 ti al
 mercurio
 e per la
 saturazione; la
 cabile dal

la tubazione
 di ghisa
 per
 l'acqua vie-

no, si hanno
 essario ad
 il 4% al-
 venti troppo
 e il vantag-
 gione di so-
 che può gid
 ione, per mol-
 ro detto, prodot-
 itale di im-

pianto e' notevolmente più forte che per gli al-
 tri tipi specialmente per la grande quantità di
 mercurio che si deve usare: circa 50 tonnellate
 per una produzione giornaliera di 10 t. di
 Na OH.

Per la concentrazione dell'idrato sodico ottenuto
 per via elettrolitica si usano apparecchi a vuoto
 a multiplo effetto simili a quelli usati nel-
 l'industria zaccarifera.

Uno schema di impianto di concentrazione è
 rappresentato in fig. 58; gli apparecchi sono

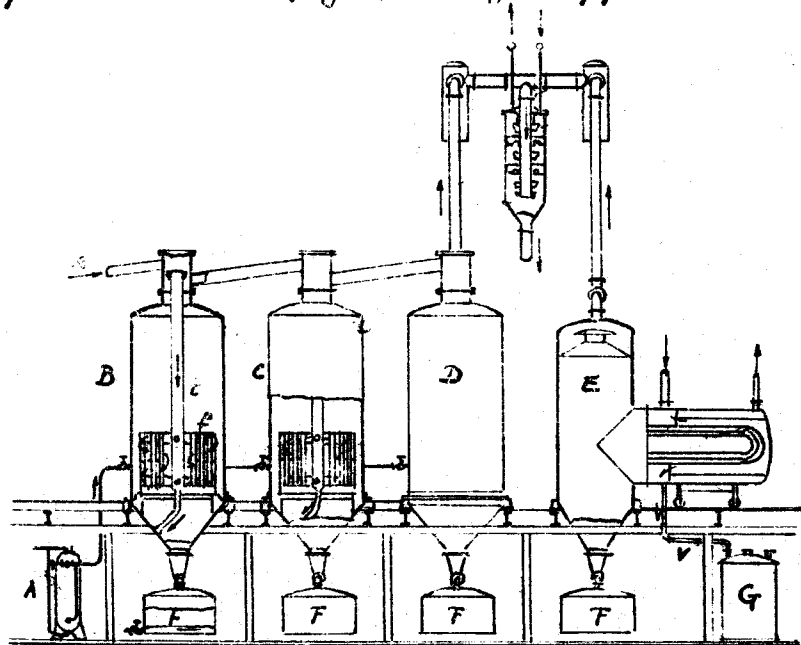


Fig. 58

costruiti in ghisa. La soluzione da concentrare
 viene mandata nel preriscaldatore A e da que-
 sto nella prima camera B dove viene portata

ad ebollizione per mezzo del vapore che entra da e e attraversa la camera nel tubo t e ne faccio tubiero f. La soluzione viene poi fatta passare nelle camere successive che funzionano analogamente alla prima, ma utilizzano per il riscaldamento il vapore formato nella evaporazione della soluzione che si trova nella camera precedente. Le camere sono mantenute ad un vuoto successivamente crescente, e quindi la soda in esse bolle ad una temperatura decrescente.

La depressione fornita nelle singole camere è favorita dal condensatore barometrico ad acqua fredda.

Da ultimo la soluzione passa nella camera E dove l'evaporazione è pure fatta a bassa pressione, essendo anche questa camera collegata con il condensatore, però funziona a sé, non è cioè riscaldata col vapore proveniente dagli altri evaporatori, ma con vapore proveniente direttamente dalla caldaia e circolante nella camera laterale attorno ai serpentine a D.

In questi il liquido fortemente riscaldato circola vivacemente e passa ad evaporarsi rapidamente nella camera verticale adiacente.

Oltre tutto la tubazione V l'idrato sodico concen-

190

che entra
tubo t e
viene poi
ive che
ima, ma
vapore for-
zione che

Le camere
nivamente
bolle ad

La camera è
ico ad acqua

La camera E
bassa pres-
e collegata
a se', non è
ente dagli

proveniente
restate nella
tini a D.

risalutato
vaporarsi re-
adiacente:

sodico concen-

trato viene raccolto nel serbatoio G; se si desidera avere la soda solida si evapora questa soluzione concentrata in capsule secondo i processi già descritti.

Il cloruro sodico che cristallizza nelle diverse camere viene raccolto nel fondo conico di questo e passa nei filtri F' dai quali di tanto in tanto viene asportato.

L'idrogeno che si sviluppa dalle celle viene variamente utilizzato.

La produzione mondiale di idrato sodico si aggira su 1,5 milioni di tonnellate annue delle quali soltanto 100.000 tonnellate vengono prodotte in Italia nelle fabbriche di Brescia (S. A. E. Caffaro), Busni, Napoli (S. A. E. Pomilio), Cesano Maderno.

Il paese che produce la maggior quantità di soda caustica è l'U. S. A. con 700'000 tonnellate annue delle quali una parte considerevole è ottenuta per via elettrolitica nei grandiosi impianti elettrochimici sorti nelle vicinanze della cascata del Niagara.

La soda caustica viene impiegata nella fabbricazione del vetro, dei saponi, della cellulosa e anche dall'industria della carta e delle materie coloranti.

Disp. 13 - Chim. Industr. Lung.

Sodio e derivati

Dalle celle a mercurio, che abbiamo trattato parlando dell'idrato sodico, si può ricavare del sodio metallico distillando l'amalgama invece di trattarla con acqua. Questo procedimento non ha però potuto avere grande sviluppo per il troppo alto consumo di energia specialmente in relazione al fatto che, per le ragioni già viste, non è possibile avere un'alta percentuale di sodio nell'amalgama. Bisogna però tenere presente che tutti i sistemi di produzione del sodio richiedono un forte consumo di energia.

Un'altra via di produzione del sodio metallico è quella di elettrolizzare il cloruro o l'idrato sodico fuso. Appunto per questa via il sodio fu ottenuto libero per la prima volta dal Davy nel 1807.

Abbiamo già visto come in soluzione acquosa si abbia la separazione di H_2 e non di Na_2 ; ciò è dovuto al fatto che il Na_2 con gli altri metalli alcalini precede di molto l' H_2 nella scala elettrochimica. Non è perciò possibile ottenere il sodio metallico dall'elettrolisi delle soluzioni acquose, né è possibile usare

no trattato
ricavare del
rama inve-
scendimento
viluppo per
specialmen-
ragioni già
lta. percon-
Bisogna pe-
mi di pro-
forte consu-

sodio metal-
cloruro o
in questa via
la prima vol-

zione acqua
non di H_2 ;
con gli altri
alto l' H_2 nel-
perciò possibi-
all'elettrolisi
ribile usare

delle soluzioni organiche perché, o non sono con-
duttori dell'elettricità, o si decompongono.

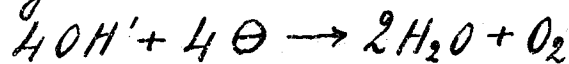
L'elettrolisi del cloruro fuso, oltre a richiedere
una elevata temperatura (circa 800°) presenta
l'inconveniente che il cloro che si sviluppa all-
l'anodo, si emulsiona facilmente con la sostan-
za fusa e si diffonde, attraverso i diaframmi,
fino al sodio metallico reagendo con esso e
ripristinando il cloruro.

Si riesce a ridurre la temperatura di fusione
del cloruro formando una miscela eutectica
ternaria con l'aggiunta di fluoruro sodico
e di calcio. Questa miscela fonde intorno
ai 500° e l'elettrolisi può essere condotta a
 600° circa.

Minori difficoltà s'incontrano nell'elettrolizzare
invece l'idrato sodico fuso soprattutto per il
basso punto di fusione della sostanza.

Benché si parli di una materia prima note-
volmente cara, quale l'idrato sodico, questo me-
todo è oggi generalmente preferito.

Nell'elettrolisi lo ione sodio migra al ca-
toda dove libera il metallo, mentre lo ione
ossidrile, arrivato all'anodo, si trasforma in
acqua e ossigeno



In questa elettrolisi si possono usare elettrodi in metallo: generalmente ferro per il catodo e nichel per l'anodo. Nella fig. 59 è rappresentata una cella per l'elettrolisi dell'idrato sodico: (A anodo; K catodo; D diaframma; H sodio fuso)

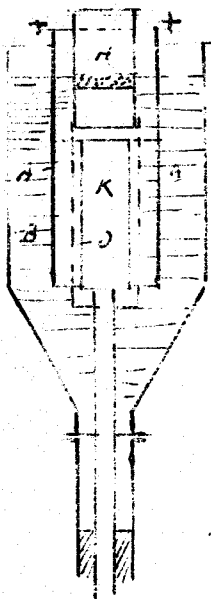


Fig. 59

la zona anodica è separata dalla zona catodica con un diaframma per evitare che l'acqua, formata nella neutralizzazione degli ossidrilici, possa venire a contatto con il sodio metallico ripristinando l'idrato. Se ciò accadesse la resa sarebbe infatti ridotta al 50% perché ogni 4 molecole di idrato, 2 verrebbero ripristinate



In pratica non si riesce ad evitare completamente questa reazione secondaria e si cerca di ridurla al minimo. Si usano come diaframmi delle reti metalliche e delle griglie. Per iniziare l'elettrolisi la cella deve essere scaldata dall'esterno fino a fusione dell'idrato; quando l'elettrolisi è avviata il calore svol-

elettrodi in
 catodo e
 59 e rap-
 dell'idrato
 K catodo;
 sodio fuso)
 separata
 con un dia-
 e che l'acqua,
 utralizzazione
 a venire a
 io metallico
 ato. Se ciò
 sarebbe infat-
 perché ogni
 ipristinate
 O₂
 H₂
 re completa-
 e si cerca
 no come dia-
 delle griglie.
 deve essere
 sione dell'idra
 il calore vol-

io è sufficiente a mantenere fusa la massa.
 Il sodio metallico, che fonde a temperatura
 molto bassa, si raccoglie sotto forma di goc-
 cioline che galleggiano sopra la soda fusa;
 ogni tanto viene estratto con un apposito cuc-
 chierino di argento. L'idrogeno che si forma
 al catodo si lascia effluire perché è in pic-
 cola quantità e non è remunerativo il ri-
 cupero.

Si lavora con una tensione abbastanza ele-
 vata, 4 ÷ 5 Volta, e, dato che la resistenza del
 bagno è bassa, si hanno elevate correnti.

Il sodio metallico ha diverse applicazioni
 nell'industria e principalmente per la pre-
 parazione del cianuro sodico, della sodio-
 amide, del perossido di sodio e di alcune ma-
 terie coloranti. Grandi quantità di sodio ve-
 nivano impiegate fino alla fine del secolo
 scorso per la separazione dell'alluminio dai
 suoi fluoruri (criolite); riscaldando infat-
 ti il fluoruro di alluminio con sodio metallico
 si forma il fluoruro di sodio e si libera l'al-
 luminio. Si preconizza ora un forte consumo
 per il ricupero dello stagno dai ritagli di
 latta formando ad alta temperatura un'amel-
 gama di sodio e stagno dalla quale quest'ulti

mo si separa per distillazione del sodio.

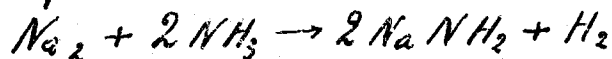
Il sodio metallico è molto costoso perché si basa su due elettrolisi: il suo prezzo si aggira oggi intorno alle 10 lire al Kg.

La produzione mondiale del sodio si aggira intorno alle 40 mila tonnellate. In Italia vi sono due fabbriche di sodio delle quali una molto recente a S. Dalmazzo di Tenda.

Cianuro sodico.

Circa metà della produzione della fabbrica di S. Dalmazzo di Tenda viene inviata a Vado Ligure dove il sodio viene impiegato per la preparazione del cianuro attraverso la sodioamide.

Facendo infatti reagire il sodio fuso con ammoniaca liquida si ha la sodioamide

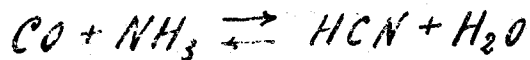


la quale, trattata con carbone

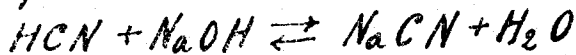


si ottiene cianuro sodico molto puro.

Il cianuro sodico si ottiene anche con un processo catalitico molto interessante e anche molto più economico attraverso la formazione di acido cianidrico



che reagisce poi con idrato sodico



si basa
oggi

si aggira
In Italia
alle quali
di Tenda.

la fabbrica
sta a Vado
per la
la sodioamide.
uso con am-
nide

H₂

4₂

che con un pro-
e anche mol-
rimozione di

H₂O

H₂O

Questo processo è frutto di studi molto recenti e non si ha ancora notizia che sia stato applicato industrialmente; se in scala industriale sarà possibile realizzarlo senza inconvenienti sarà certamente preferito agli altri processi di produzione.

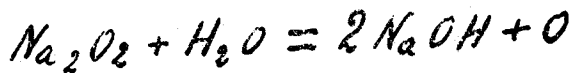
Il cianuro sodico è usato in galvanoplastica e per l'estrazione dell'oro.

Perossido di sodio.

Notevoli quantità di sodio sono consumate nella preparazione del perossido di sodio, Na₂O₂. Si riscalda il sodio in capsule di alluminio a circa 300° e poi vi si fa passare dell'aria secca e priva di CO₂.

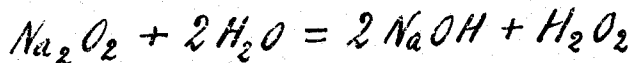
Poiché il sodio è monovalente si ritiene che vi sia un legame tra i due atomi di ossigeno: la formula strutturale sarebbe dunque $\begin{matrix} \text{Na}-\text{O} \\ \text{Na}-\text{O} \end{matrix}$ analoga a quella dell'acqua ossigenata.

Il perossido di sodio è uno dei più energici ossidanti e come tale viene usato nella sbianca delle fibre vegetali; per le fibre animali (lana, seta) può essere usato ma bisogna introdurre dell'acido in modo da neutralizzare lo NaOH che si forma.

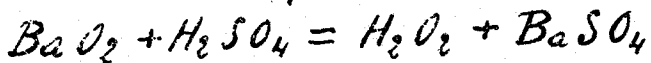


Acqua ossigenata

Con il perossido di sodio si produce dell'acqua ossigenata molto pura e notevolmente concentrata



per avere buone concentrazioni è bene operare in ambiente acido. Prima che si avesse il perossido di sodio a basso prezzo l'acqua ossigenata veniva preparata partendo dal perossido di bario ed acido solforico



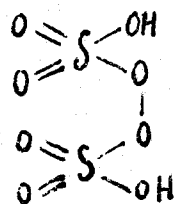
essendo il solfato di bario praticamente insolubile veniva separato facilmente dalla H_2O_2 .

Oggi si ottiene industrialmente H_2O_2 per distillazione dell'acido persolforico ottenuto per via elettrolitica.

Elettrolizzando infatti l'acido solforico molto diluito si ha la scomposizione in ioni H^+ e HSO_4^- ; lo ione HSO_4^- si neutralizza all'anodo con formazione di acido persolforico



cui si attribuisce la formula strutturale

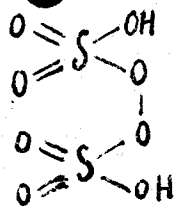


dell'acqua
concon-

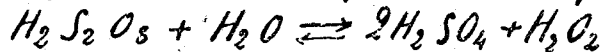
re operare
vesse il
na ossige-
perossido

te insolubi-
 H_2O_2 .
per di.
tenuto per

lorico mol-
u ioni
centralizza
solforico

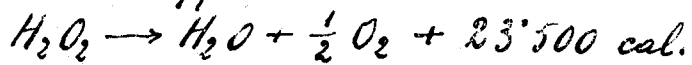


L'acido persolforico si decompone in acqua



formando H_2O_2 e acido solforico. Questa reazione corrisponde ad un equilibrio, ma questo può venir spostato spostando l'acido solforico con l'aggiunta di solfato di potassio in modo da far precipitare il solfato acido di potassio.

La decomposizione dell'acqua ossigenata si ha con notevole sviluppo di calore



e produzione di ossigeno fortemente attivato. La sua proprietà ossidante viene usata nella sbianca della paglia, del cotone e del lino. Un'azione prolungata diminuisce però la resistenza delle fibre.

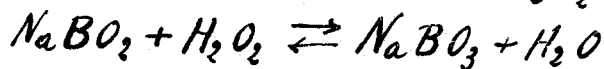
L'acqua ossigenata è messa in commercio in soluzione che ne contiene il 3÷4%; solo con processi molto accurati si arriva direttamente ad una concentrazione del 30%. Una ulteriore concentrazione si può avere distillando a bassa pressione la soluzione; le ultime porzioni del distillato contengono quasi solamente acqua ossigenata.

L'acqua ossigenata concentrata deve venir conservata in bottiglie di vetro molto spesse e paraffina-

te in modo da resistere alla pressione dell'ossigeno che si sviluppa.

Si aggiungono in genere anche delle sostanze funzionanti da catalizzatori negativi, tendenti cioè ad impedire la decomposizione. Tali sostanze possono essere degli acidi perché l'acqua ossigenata ha carattere acido e la presenza di altri acidi fa retrocedere la reazione di decomposizione. Il carattere acido dell'acqua ossigenata si rivela nel fatto che, con le basi, dà dei sali. In genere si introduce urea o solfocianuro d'ammonio in ragione del 0,1%.

Una sostanza ossidante di effetto meno energico dell'acqua ossigenata e che è molto usata è l'acido perborico HBO_3 . Questo acido ha un legame tra atomi di ossigeno analogo a quello della H_2O_2 : la sua formula strutturale è $\text{HO}-\text{B} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$. La preparazione del perborato si può avere mescolando del borato sodico con H_2O_2



Oggigiorno però la preparazione del perborato avviene anch'essa per via elettrolitica, per ossidazione anodica del borato.

Ha anch'esso impiego per la produzione di acqua ossigenata e nei processi di sbianca.

dell'ossigeno

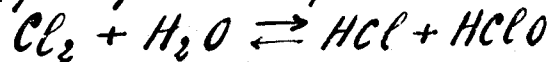
sostanze
 ivi, tenden-
 ne. Gali
 chi l'acqua
 resenza di
 ne di de-
 ll'acqua
 e le basi,
 e urea o
 del 0,1%.
 no energico
 usata e l'aci-
 ra un lega-
 a quello del-
 O-B $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$
 si avere
 O₂
 ; O
 el perborato
 tic, per ot-
 one di acqua
 ca.

Cloro e derivati

Cloro - Abbiamo visto come l'industria della soda elettrolitica sia legata alla industria del cloro veniamo ora quindi a parlare di quest'ultima facendo cenno nel contempo ad alcuni processi usati in passato.

Il cloro è un gas che si liquefa abbastanza facilmente: alla pressione atmosferica è liquido a -33° e alla temperatura di 20° basta comprimerlo alla pressione di 7 atmosfere.

Il cloro liquido ha un peso specifico di 1,44, deve essere conservato con molta cura per le sue proprietà tossiche e la cosa non è facile, perché si combina con tutti i metalli e quasi tutti i metalloidi (1). Alla temperatura ambiente il ferro, ed anche il rame, non vengono intaccati se il cloro è perfettamente secco; bastano però tracce di acqua perché si formi acido cloridrico



e si inizi la corrosione.

In commercio il cloro liquido è venduto in bombole molto spesse non solo perché debbono resistere

(1) non si combina soltanto con carbonio, azoto e ossigeno, pur dando con essi dei composti per via indiretta.

alla pressione, dato che come abbiamo detto la tensione di vapore a 20° è di circa 7 atmosfere, ma anche perché si prevede una possibile corrosione; un punto critico nelle bombole è costituito dalla valvola che, facilmente intaccata, cessa di funzionare regolarmente.

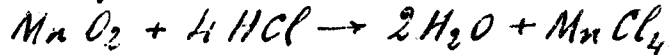
La conservazione di grandi quantità di cloro, che è spesso necessaria nelle fabbriche, si fa allo stato liquido in recipienti alla temperatura di -33° . Vicino a Brescia, dove vi è un modernissimo impianto di soda elettrolitica, si hanno recipienti per la conservazione del cloro del volume complessivo di qualche decina di metri cubi con un isolamento termico tale da garantire per diversi giorni una evaporazione trascurabile anche nel caso di guasto agli impianti di raffreddamento. Se infatti vi fosse una fuga di cloro si avrebbero conseguenze disastrose essendo la regione popolatissima.

Per le sue qualità tossiche è stato uno dei primi aggressivi chimici impiegati nella guerra ed ha carattere persistente dato l'elevato peso specifico relativo all'aria ($3,15$ a 0°). Gli altri aggressivi chimici tossici sono in genere essi pure a base di cloro (fosgene, difosgene, iprite). Il cloro è molto solubile in acqua però la sua

detto la
 tmofere,
 ile corro-
 e' estitui-
 ta, cessa
 di cloro,
 si fa allo
 atura di
 modernis-
 hanno
 ro el vo-
 metri cuti
 nantire
 nabile an-
 raffreddamen-
 ro si avreb-
 egione popo-
 ro dei pri-
 la guerra
 ato peso
). Gli al-
 genere essi
 me, iprite).
 ro' la sua

solubilità in funzione della temperatura presenta una anomalia raggiungendo un massimo a 9° per poi decrescere. A temperatura bassa il cloro si trova in acqua sotto forma di idrato, con 6 molecole di acqua; sotto a 0° dall'acqua di cloro non si separa ghiaccio, ma un idrato della probabile composizione: $\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Un antico metodo di preparazione del cloro e che viene ancora usato nei laboratori e' quello di far reagire l'acido cloridrico con il biossido di manganese (processo Weldon).

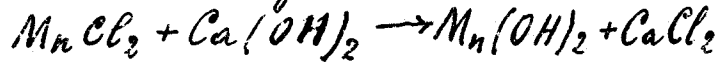


si forma del MnCl_4 che però e' instabile e si scinde

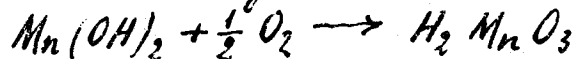


liberando cloro.

Il dicloruro di manganese trattato con calce



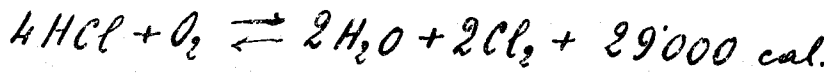
da idrato di manganese che si ossida all'aria



e si ripristina il biossido di manganese, idrato, questa volta, che serve egualmente bene.

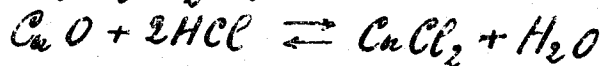
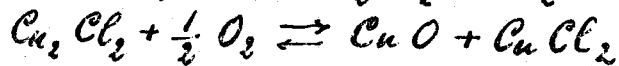
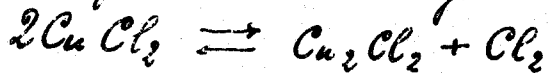
Un processo che si e' molto diffuso quando si sono avute grandi quantità di acido cloridrico come sottoprodotto della soda Leblanc e che e' ancora usato nei paesi dove la scarsa disponibilità di energia elettrica non ha permesso to

sviluppo degli impianti di idrato sodico elettrolitico e il processo Deacon. Esso si basa sulla semplice ossidazione catalitica dell'acido cloridrico



La reazione reversibile esotermica è favorita da una bassa temperatura, ma, per avere una velocità di reazione sufficiente, bisogna operare ad almeno 400° , l'equilibrio a tale temperatura si ha con il 25% circa di HCl decomposto. Come catalizzatore si usa il cloruro di rame il quale non funziona per contatto ma come intermediario.

Si può pensare che l'azione catalitica del cloruro di rame avvenga attraverso le seguenti reazioni



Questa reazione catalitica ha importanza storica per essere stata una delle prime impiegate (insieme a quella di ossidazione della SO_2 a SO_3). Si faceva una miscela di aria ed acido cloridrico, questa veniva preriscaldata e poi fatta passare sul catalizzatore; i gas uscenti venivano fatti gorgogliare in acqua dove il cloro, meno solubile, si separava dall'HCl.

l'acido elettrolitico
 sulla
 l'acido clori-

200 cal.

è favorita

per avere

è, bisogna

co a tale

di HCl de-

il cloruro

in contatto

del cloruro

è reazioni

Cl_2

0

ortanza sto-

ne impiega-

e della SO_2 a Si_2 .

acid cloridri-

si forma, rassa-

venivano fat-

o, meno solu-

Uno dei maggiori inconvenienti del processo Deacon era rappresentato dal fatto che il catalizzatore perdeva, dopo breve tempo la sua attività. L'inconveniente era dovuto al fatto che l'acido cloridrico che si impiegava, che veniva dal processo Leblanc, era impuro di H_2SO_4 il quale trasformava il cloruro di rame in solfato.

Tutti questi processi hanno perso di importanza con l'introdursi e lo svilupparsi del processo elettrolitico per la soda caustica nel quale il cloro si ha come sottoprodotto.

In Italia il cloro prodotto per via elettrolitica supera le 10 mila tonnellate annue ed in piccola parte viene anche esportato.

Abbiamo già parlato della elettrolisi del cloruro sodico trattando della soda caustica: esamineremo ora le operazioni e le avvertenze che si riferiscono alla produzione del cloro.

Nella elettrolisi si possono infatti avere, a seconda del modo in cui si opera, oltre al cloro dei clorati degli ipocloriti, dei perclorati di sodio che si formano per reazione del cloro disciolto in acqua con l'idrossido di sodio presente.

Una difficoltà nell'elettrolisi era rappresentata dalla necessità che l'anodo fosse costituito da una sostanza non intercata dal cloro. In un

primo tempo sono stati usati elettrodi di carbone di storta, in seguito si sono avuti risultati migliori usando la grafite. Risultati ottimi ha dato la grafite artificiale che si ottiene riscaldando del carbone di coke sopra a 2000° (1)
 Però, benché l'anodo di grafite offra una ottima resistenza al cloro, esso si consuma abbastanza rapidamente per la presenza dell'ossigeno che si sviluppa, come abbiamo visto, all'anodo non appena la concentrazione dell'idrato sodico comincia ad essere sensibile. (2)

La presenza della CO_2 , che si forma per azione dell'ossigeno sull'elettrodo di carbone disturba molto se il cloro deve servire per la fabbricazione del cloruro di calce perché si formerebbe del carbonato di calcio con conseguente diminuzione del titolo del cloruro di calce. Si forma inoltre dell'ipoclorito più umido che facilmente si impasta; con l'ossigeno tali inconvenienti non si avrebbero perché non viene assorbito.

(1) la grafite artificiale, oltre ad essere più pura ed omogenea delle migliori grafiti naturali, può comodamente essere lavata al tornio.

(2) la resa di corrente dell'elettrolisi può infatti essere calcolata in base alla quantità di CO_2 mescolata nel Cl ; si ricordi che la quantità di corrente spesa per una molecola di ossigeno (bivalente) che si libera è doppia di quella spesa per una molecola di cloro (monovalente)

di di car-
 e risultate
 ltate otti-
 che si ottie-
 fra a 2000°^(p)
 a ottima re-
 stanza rapi-
 che si svi-
 o non ap-
 sodico co-

azione
 disturba
 fabbricazio-
 nerebbe del
 diminuisco-
 Si forma
 che facil-
 tali incon-
 on viene at-

ogger delle mi-
 ita al torrisio.
 sere calcolata in
 che la quantità di
 che si libera è (p-
 valente)

Oggi gli elettrodi di carbone e grafite sono stati
 sostituiti da altri in magnetite naturale o
 artificiale: quest'ultima ottenuta riscaldando
 sopra a 1200° il sesquiossido di ferro (cenere di pirite)



Gli elettrodi di magnetite si fabbricano con fa-
 cilità dato il basso punto di fusione della
 sostanza. Poiché la magnetite offre una note-
 vole resistenza al passaggio della corrente si
 mette di solito una anima metallica, ciò
 malgrado si deve aumentare la tensione tra
 gli elettrodi di 0,3 ÷ 0,4 Volta per compensare la
 caduta di potenziale dovuta a questa resistenza.
 Però anche la presenza dell'ossigeno costituisce
 un inconveniente quando si voglia produrre
 del cloro liquido per il fatto che non è più
 sufficiente comprimere a 7 atmosfere come
 per il cloro puro, ma bisogna salire fino a
 che la pressione parziale del cloro non è ar-
 rivata a tanto. Se, come comunemente si ha
 in pratica, l'ossigeno è presente in ragione
 del 15% la miscela deve essere compressa a
 10 atmosfere almeno, con un aumento di spesa
 non indifferente.

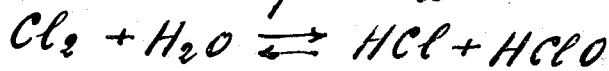
Buona parte del cloro che si ottiene per via elet-
 trolitica viene fatto bruciare in atmosfera di

idrogeno⁽¹⁾ per produrre dell'acido cloridrico contrariamente a quanto si faceva anticamente, quando si partiva dall'acido cloridrico per ottenere il cloro (processi Weldon e Deacon).

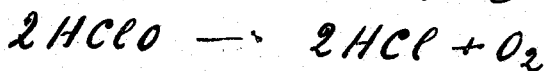
Il cloro è divenuto uno dei più importanti prodotti industriali per il suo impiego come decolorante ed antisettico. Queste sue proprietà sono dovute al fatto che sia per sé stesso, sia in forma di composti, è capace di liberare ossigeno nascente che, come è noto, è attivissimo.

Per quanto in molte industrie si usi senz'altro il cloro puro, acquistato liquido in bombole, sono di uso molto più comodo e sicuro gli ipocloriti e fra questi i più economici, e per questo più comunemente usati, sono il cloruro di calce e l'ipoclorito sodico.

L'azione ossidante del cloro non combinato è dovuta al fatto che a contatto con l'acqua si forma dell'acido ipocloroso



il quale è instabile e si scinde



liberando ossigeno.

(1) Si ricordi che l'idrogeno è esso pure un sottoprodotto della fabbricazione della soda caustica.

cloridrico
anticammon-
idrico per
Deacon).

importanti
impiego come
sue proprie-
tà stesse,
e di libe-
ri nati, e'

come un altro
bombole,
sicuro gli
micci, e
rti, sono
dico.

combinato
l'acqua si

prodotto della

Il cloro liquido è usato nel candeggiamento delle fibre vegetali (cotone, carta) per la clorurazione dei composti organici (cloroformio, cloralio, noti antisettici, cloroderivati dall'etano, impiegati come solventi e antiparassitari, cloroderivati di composti aromatici, impiegati per la preparazione dei coloranti, ecc.).

Una recente ed importante applicazione si è avuta nella preparazione della cellulosa permettendo l'utilizzazione come materia prima della paglia e dello sparto. Quest'ultima applicazione ha molta importanza per l'Italia, povera di foreste da cui ricavare la cellulosa, e sono appunto sorti recentemente impianti a Napoli e Foggia.

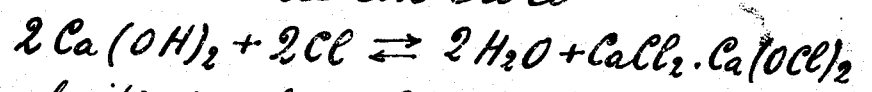
Un altro impiego del cloro è per la sterilizzazione delle acque. Diverse città dell'America ricavano l'acqua potabile dai fiumi sterilizzandola con cloro; fin dal 1912 funziona con buoni risultati l'impianto di sterilizzazione delle acque del lago Michigan per la città di Chicago.

La separazione del cloro dall'acqua sterilizzata si ottiene con una poverizzazione o facendo passare l'acqua attraverso del ma-

teriale poroso. Ma non sempre la separazione è necessaria perché spesso l'acido cloridrico che si forma si neutralizza con i sali presenti.

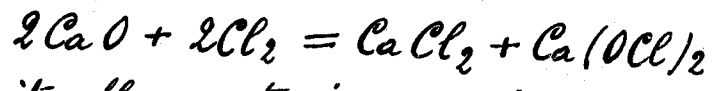
Cloruro di calce (ipoclorito di calcio).

Il cloruro di calce⁽¹⁾ si ritiene essere una miscela di $CaCl_2$ e $Ca(OCl)_2$ e si ottiene facendo reagire della calce con cloro



L'ipoclorito di calcio, $Ca(OCl)_2$, sale dell'acido ipocloroso, non è conosciuto puro ma solo mescolato col cloruro di calce di cui costituisce la parte attiva. Se si tentasse di sottrarre al cloruro di calce il $CaCl_2$ l'ipoclorito si decomporrebbe liberando del cloro.

Si noti che nella reazione si ha sviluppo di H_2O che rende umida la massa, né è possibile realizzare la reazione



che eviterebbe questo inconveniente. Ci si accontenta perciò di ridurre al minimo l'umidità spegnendo la calce con la quantità strettamente indispensabile di acqua e curando che il cloro ne trascini con sé dal bagno elet-

(1) da non confondere con il cloruro di calcio ($CaCl_2$)

separario-
acido clori-
e con i sa-

scio).

ne una mi-
one facendo

$\text{Cl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2$
le dell'acido
na solo mesco-
co. stituisce la
ottrarre al
rito si scom-

viluppo di
e, ne è pos-

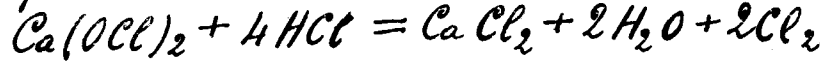
$(\text{OCl})_2$

te. Ci si ac-
nimo l'um-
rità stret-
e curando
bagno elet-

CaCl_2

trattitico il meno possibile.

La presenza di vapor acqueo nel cloro disturba la reazione in quanto si forma dell'acido cloridrico il quale reagisce con l'ipoclorito decomponendolo



e riducendo il titolo del cloruro di calce.

L'umidità del cloro si riduce raffreddando il gas all'uscita dalla cella di elettrolisi.

Il cloruro di calce si produce in grandi camere metalliche della lunghezza di 20 ÷ 30 metri, della larghezza di 10 metri ed alte 2 metri circa. Queste camere sono rivestite internamente di asfalto che resiste abbastanza bene al cloro e si costruiscono in metallo anichè in muratura per poter facilmente smaltire il calore prodotto nello spegnimento della calce.

La calce viene messa in zolle in strato uniforme di qualche decina di centimetri e viene spenta con un innaffiamento di acqua. Poi si inizia l'invio del cloro dal basso fino a che il titolo in cloro attivo del prodotto non arriva al 30%; è conveniente non superare questo valore nel titolo per non avere un prodotto instabile. La Elektron Griesheim

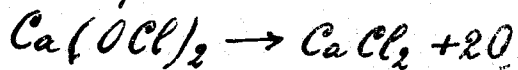
ha però anche ottenuto del cloruro di calce stabile con lo 80 ÷ 90% di cloro attivo saturando del latte di calce con cloro ed agitando e facendo poi evaporare lentamente nel vuoto.

Il cloruro di calce si decompone all'aria reagendo con la CO_2 in essa contenuta



L'odore caratteristico del cloruro di calce è dovuto appunto al cloro che si sviluppa. Anche con gli acidi, come abbiamo già visto, si ha sviluppo di cloro.

Per azione della luce e del calore, e anche, sebbene in minor misura, al buio in recipienti chiusi, si decompone



liberando ossigeno nascente. A questa sua proprietà sono dovuti, come già abbiamo accennato, tutti i suoi impieghi.

Ipcloriti di Sodio e di Potassio.

Gli ipocloriti dei metalli alcalini ($NaOCl$ e $KOCl$) si ottengono nella elettrolisi dei cloruri quando non si tengano separati i liquidi catodici ed anodici e presentano, di fronte al cloruro di calce il vantaggio di essere completamente solubili in acqua⁽¹⁾. Sono molto usati

(1) però quando occorre una forte concentrazione in acido ipocloroso bisogna usare l'ipoclorito di calce.

calce sta-
saturando
ndo e fa-
l vuoto.

ll'aria
nta

alce e' do-
a. Anche
isto, si ha

asche, sub-
recipienti

questa sua
bbiamo ac-

(NaOCl e KOCl)

cloruri
liquidi
di fronte
ere completa-
olto usati
cido ipocloroso

per la sbianca delle fibre vegetali (cotone, cana-
pa, lino ecc) e vengono prodotti sul posto in
impianti di piccola potenzialità. Abbiamo
già visto, come, per questo scopo, sia molto
comoda la cella Pestalozza. Le celle hanno
in genere l'anodo di magnetite ed il ca-
toda in ferro: in Germania sono stati pro-
vati con buon successo degli elettrodi in
platino, ma il loro costo eccessivo ne ha
impedito l'applicazione.

La resa di corrente non è in queste celle molto
forte perché ben presto l'ipoclorito si scinde
in ioni Na' (o K') e OCl' i quali alla loro
volta danno origine a clorati e perclorati



La resa di corrente è tanto più alta quanto
più elevata è la concentrazione del cloruro
sodico; è necessario inoltre operare a tem-
peratura relativamente bassa.

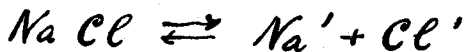
Clorati

Facendo avvenire l'elettrolisi senza diafram-
mi ed alla temperatura di $50^\circ \div 60^\circ$ si ottiene,
invece dell'ipoclorito, del clorato.

La reazione globale può essere rappresentata
dalla relazione



in realtà si ha il succedersi di diverse reazioni



I clorati alcalini sono prodotti oggi in grande quantità ed a prezzo relativamente basso dai paesi ricchi di energia elettrica. Un particolare sviluppo ha avuto la produzione del clorato potassico durante la guerra essendo usato in sostituzione del nitrato di potassio, come esplosivo. È però molto sensibile agli urti e perciò di pericoloso maneggio: sono stati anche usati i perclorati, meno sensibili. Sia i clorati che i perclorati non sono però dei buoni esplosivi perché contengono più ossigeno del necessario ed i prodotti ossidanti che si sviluppano nella esplosione logorerebbero rapidamente le bocche da fuoco. In genere essi vengono usati come esplosivi da scoppio e solo in circostanze eccezionali, come nel caso di guerra.

Il clorato potassico è impiegato normalmente nell'industria dei fiammiferi svedesi e in quella dei fuochi d'artificio. È anche usato come ossidante nella produzione del nero

re reazioni

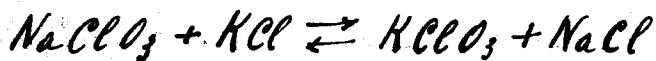
H₂O
Cl

gi in gran-
ente basso
ica. Un
produzio-
e guerra
itrato di
st. L'uso
maneggio:
meno ton-
ti non
contengono
prodotti
esplosione
e da fuoco.
esplosivi
sionali,
●
malmon-
deni e in
riche usa-
el nero

d'anilina e la sua azione in tale caso è acceli-
rata da tracce di sostanze catalitiche (sali di
rame e vanadio).

Per moltissimi usi si può però usare il clo-
rato sodico, molto più economico.

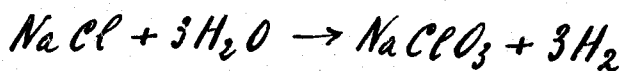
Nell'elettrolisi il clorato di potassio, che è
pochissimo solubile (7 gr. per litro) si deposi-
ta in cristalli ed è facilmente estraibile,
ma il depositarsi dei cristalli sugli elettrodi
da' diversi inconvenienti (aumento di resisten-
za elettrica, possibilità di riduzione del clo-
rato a cloruro al catodo, ecc) ed oggi si pre-
ferisce produrre per via elettrolitica il clo-
rato sodico e poi mandare la soluzione in
recipienti ricolmi di cloruro potassico in
modo da fare avvenire la reazione di doppio
scambio



la quale è molto spostata verso destra per la
scarsa solubilità di KClO₃. In modo analogo
si può ottenere il clorato potassico partendo
dal clorato di calcio, quest'ultimo ottenuto
per elettrolisi del cloruro di calce.

Il clorato di sodio, ottenuto per via elettroli-
tica, deve venir separato dal cloruro di sodio
che coesiste nella soluzione; per fare questo si

appropita, come sempre, della piccola variazione di solubilità di NaCl con l'aumentare della temperatura. Con successivi riscaldamenti e raffreddamenti della soluzione si riesce ad ottenere una separazione quasi completa; riscaldando infatti la soluzione si concentra e si separa il NaCl che ad alta temperatura è meno solubile, nel successivo raffreddamento si separa invece il NaClO_3 . Vogliamo studiare ora, dal punto di vista energetico, la reazione globale di produzione del clorato sodico



Basterà osservare che nel produrre una grammo-molecola di NaClO_3 , 107,5 gr. si sviluppano 3 grammo-molecole di idrogeno, corrispondenti a 6 equivalenti chimici. Ora è noto, e lo abbiamo anche già detto, che per sviluppare un equivalente di una sostanza occorrono 96540 Coulomb; per la reazione che stiamo esaminando occorreranno dunque

$$\frac{96540 \times 6}{3600} = 159 \text{ Ah}$$

Tenendo presente che si lavora con una tensione di 5 Volta circa, si consumano 0,79 KWh ogni 107,5 gr. di NaClO_3 , il che cor-

cola varia-
l'aumentare
vi riscalda-
soluzione si
ne quasi
è soluzione
che ad al-
nel succasi-
il NaClO_3 .
to di vista
di prodursio-

H_2

ce una gram-
si sviluppa-
no, corrispon-

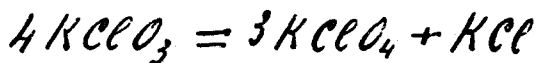
Ora è no-
to, che per
la sostanza
reazione
mo dunque

con una
sumano
, il che cor-

risponde a 7,4 KWh per chilogrammo di clorato. In pratica, poiché la resa di corrente è di 80% occorreranno circa 10 KWh per chilogrammo; come già avevamo fatto rilevare, il consumo di energia è notevole.

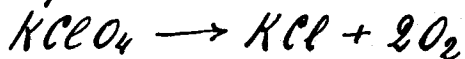
Perclorati

I perclorati si possono ottenere sia per via elettrolitica, spingendo molto avanti l'elettrolisi del cloruro sodico, sia per via chimica, riscaldando a $500^\circ \div 600^\circ$ il clorato



Nel processo elettrolitico l'ossidazione ulteriore dei clorati a perclorati viene favorita dalla presenza di bicromato da ambiente debolmente acido, dalla elevata temperatura e da una forte sovratensione.

Nel processo termico si deve operare con grande cautela perché si è pericolo di esplosioni, specialmente se vi è presenza di sostanze organiche come ad esempio filacce dei sacchi in cui è conservato il clorato, o pezzi di legno. Si deve poi avere l'avvertenza di non riscaldare troppo perché il perclorato si decomporrebbe



Si preferisce perciò in genere usare il sistema

elettrolitico.

I perclorati, specialmente quello di potassio, sono ancor meno solubili dei clorati, e perciò facile la loro separazione e la loro purificazione.

I perclorati, molto più stabili dei clorati, vengono pure usati nella fabbricazione dei fuochi di artificio e dei fiammiferi.

Oxido cloridrico

Abbiamo già visto come una volta, si partiva dall'acido cloridrico per ottenere il cloro. Oggi si fa invece l'operazione inversa allo scopo di impiegare il cloro prodotto nella fabbricazione della soda caustica elettrolitica. L'idrogeno ed il cloro si producono infatti nella cella elettrolitica in quantità equimolecolari, ed anche se al cloro è mescolato dell'ossigeno si è sviluppata contemporaneamente al catodo una quantità corrispondente di idrogeno. Si ha però in pratica un difetto di idrogeno perchè esso, per la sua grande diffusibilità, si perde un poco lungo i condotti e specialmente nei giunti.

Quando l'acido cloridrico contiene del cloro libero si può ritenere che esso è di origine sintetica perchè quando è ottenuto per altra

potassio,
ti, è per-
loro pu-

clorati,
zione
miferi.

artire dal.

Oggi si
to di im-
icazione
idrogeno
cella elet-

anche
n'è mi-
o una

Si ha
ogenu per-
ibilità, si
zialmen-

del cloro
origine
per altra

via è in genere esente da cloro.

La reazione di sintesi



è fortemente esotermica, e se consideriamo che il calore specifico dei gas presenti (biatomici) è di circa 7 calorie, il calore di reazione sarebbe sufficiente a far salire la temperatura fino a 3100°. In realtà, dato che il calore specifico non è costante, ma cresce con la temperatura e che inoltre si ha una certa dispersione, la temperatura dei gas si aggira sui 3000°.

La reazione si fa avvenire bruciando l'idrogeno in ambiente di cloro ma essa è alquanto delicata per il fatto che H_2 e Cl_2 formano una miscela esplosiva alla luce. In ambiente buio l'esplosione si ha invece solo con una pressione di 10 atmosfere circa.

Particolarmente delicato è l'immenso della reazione per il pericolo che la fiamma di idrogeno non si accenda subito. Si opera accendendo l'idrogeno in aria ed introducendo poi gradatamente il cloro. Data l'elevata temperatura della fiamma, l'interno dei bruciatori è costruito in quarzo.

L'apparecchiatura di fig. 60 usata dalla Griessheim

e' interamente in quarzo e in grès.

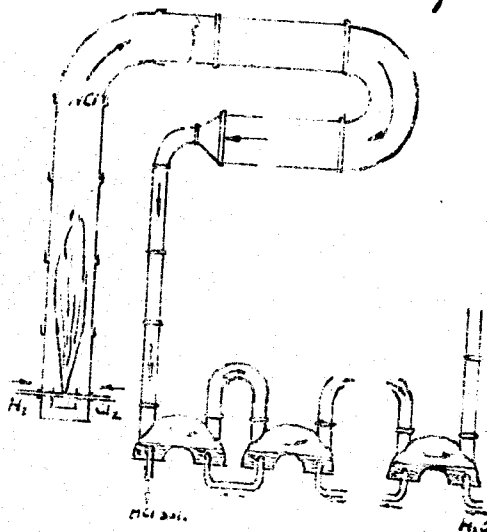


Fig. 60

Esso consiste in un bruciatore unito ad una serie di cellarius attraverso a tubi in grès. Tutti i tubi sono circondati da robuste reti per proteggere gli operai da eventuali esplosioni.

Poichè però l'idrogeno che si ottiene nell'elettrolisi è notevolmente puro, si preferisce in genere utilizzarlo per altri scopi (ammmoniaca, idrogenazione di sostanze organiche) e preparare acido cloridrico dal cloro per altra via. Per es. sfruttando il fatto che il cloro è capace di reagire con molte sostanze organiche a temperatura relativamente bassa, formando acido cloridrico e carbonizzandole. Si usano dei gasogeni in materiale refrattario riempiti di lignite: il cloro viene mandato dal basso e attraversa la massa della lignite. Si ha un caricamento continuo della lignite dall'alto mentre dal basso si scarica la lignite completamente deidrogenata. Il gas emesso da questi gasogeni

in un
 unito ad
 i cellarius
 tubi in grès.
 sono cir-
 robuste
 oleggere gli
 eventuali

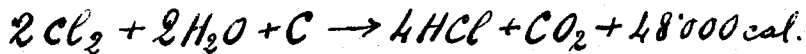
l'idroge-
 intervolmen-
 l'irruolo per
 rione di
 cido cfori.
 es. sfruttan-
 agire con
 tura rela-
 cloridrico
 gasogeni
 di lignite:
 attraverso
 e camicam-
 mentre
 pletamente
 sti gasogeni

contiene CO e composti solforati diversi.
 Negli stabilimenti di Cengio si usa un altro
 sistema: si hanno delle torri riempite di
 coke che viene arroventato inviando dell'aria;
 quando il coke è rovente si invia una mi-
 scela di cloro e vapor acqueo. Si vuole fare
 avvenire la reazione:



la quale non avviene spontaneamente da sini-
 stra verso destra, anzi si ricorderà che con
 il processo Deacon si sfruttava appunto que-
 sta reazione nel senso opposto allo scopo di ot-
 tenere del cloro. Le 48'000 calorie che si
 devono fornire per stabilire il bilancio ener-
 getico sono la differenza tra il calore di for-
 mazione di 2 molecole di acqua (136'000 cal.)
 ed il calore di formazione di 4 molecole di
 acido cloridrico (88'000 cal.)

Però sopra il coke rovente l'ossigeno si combina
 con il carbone e si ha la reazione



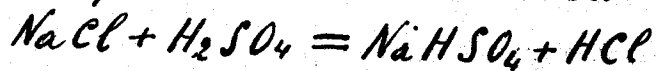
Il calore di reazione, superiore alla dispersione,
 tenderebbe a far salire la temperatura, ma
 col cretore di questa verrebbe favorita questa secun-
 da reazione



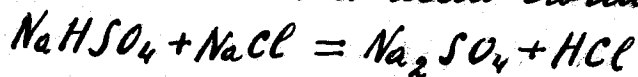
meno esotermica, per cui si stabilisce automaticamente un equilibrio intorno ai 900° .

Nel bilancio termico che abbiamo esposto si sarebbe dovuto tener presente che il vapore d'acqua deve essere mandato in eccesso, in compenso però si ha il fatto che l'ossigeno, mescolato inevitabilmente al cloro fornisce, combinandosi con il carbone, un notevole contributo di calore.

I processi sintetici sono di questi ultimi anni; prima, ed ancor oggi in molti paesi, l'acido cloridrico era ottenuto per reazione dell'acido solforico sul cloruro sodico



Il solfato acido di sodio è capace di reagire con un'altra molecola di NaCl formando il solfato neutro ed altro acido cloridrico⁽¹⁾



Questa seconda reazione avviene soltanto a temperatura elevata e con notevole lentezza per il fatto che il secondo ione H dell'acido solforico è più debole del primo.

⁽¹⁾ questo processo è analogo a quello di produzione dell'acido nitrico dal nitrato sodico solo che non si arriva a trasformare quest'ultimo completamente in solfato perché dovendo operare a temperatura elevata l'acido nitrico formato si decomporrebbe immediatamente.

ice automa-
900°.

esposto si
l vaper
cesso, in
l'ossigeno,
so fornisce,
notevole

ultimi an-
tti paesi,
reazione

4Cl

di reagire
formando
idrico (1)

Cl

stanto a
lonterra per
do solforico

l'acido nitrico
est'ultimo em-
peratura elevata
mente.

Per essendo l'acido cloridrico più forte dell'acido solforico quest'ultimo viene a spostarlo perché l'HCl, gassoso, sfugge via e la sua concentrazione nell'ambiente di reazione rimane sempre bassissima.

La reazione si fa avvenire in grandi capsule di ghisa di oltre 3 m. di diametro e 75 cm. di profondità. La ghisa può resistere abbastanza bene all'azione dell'acido cloridrico perché questo, per la presenza dell'acido solforico discretamente concentrato, è praticamente secco. In fig. 61 è rappresen-

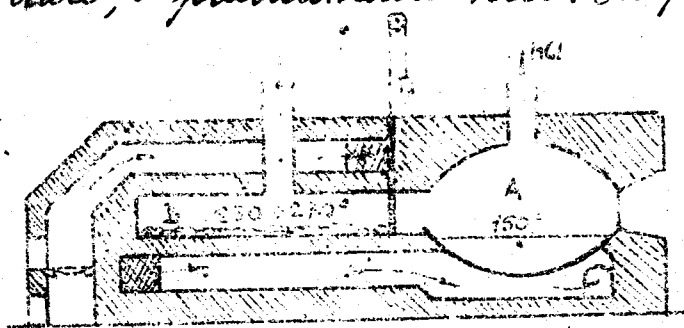


Fig. 61

tato il più an-
tico tipo di tali
forni a solfeto:
è un forno a
muffola costituito
da due ele-
menti distinti: la capsula A e la platea di
calcinarione B. I gas del focolare riscaldano dap-
prima la platea, poi passano sotto la capsula.
Quando la reazione a 15° è terminata nella
capsula, il materiale si trasporta sulla platea
e qui si riscalda al rosso in modo da termina-
re la reazione. L'acido cloridrico che si libera
in questa seconda operazione è molto meno pu-
ro di quello della capsula (è infatti mescolato a H₂S
e SO₂ proveniente dalla decomposizione dell'acido

solforico); viene quindi raccolto a parte: il 70% dell'acido cloridrico totale si libera dalla capsula; il 30% dalla platea di calcinazione. Questo tipo di forno è stato però dovunque sostituito da quello di fig. 62. Si ha qui la capsula con apertura, con i dispositivi di caricamento a tenuta dell'acido solforico e del cloruro sodico e con il tubo di effluvio dell'acido cloridrico. Finita la reazione il biosolfato sodico viene scaricato e man-

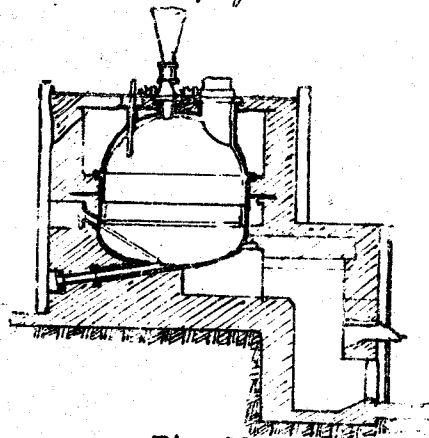


Fig. 62

dato in altre capsule (che sostituiscono la platea di calcinazione) più vivamente riscaldate essendo esposte direttamente alla fiamma del focolaio. Essendo però la reazione troppo lenta ed incompleta questi tipi di forni sono stati poi sostituiti da altri meccanismi che ovviano in buona parte a questi inconvenienti rendendo più intima la miscela dell'acido solforico con il cloruro sodico. Questi tipi di forni, di cui si riporta un esemplare nelle fig. 63 sono analoghi ai precedenti, ma contengono un agitatore a palette che viene tenuto in rotazione in modo da rimiscelare la massa reagente. Alcuni di questi for-

ere: il 70%
 della capsula:
 Questo tipo
 tutto da
 ala con espe-
 ispositivi di
 a tenuta
 orico e del
 o e con il tu-
 dell'acido
 finita la rea-
 fat sodico
 iato e man-
 la platea di
 te essendo
 del focolaio.
 ta ed inem-
 ti per sostitui-
 in buona per-
 più intima
 il cloruro so-
 si riporta un
 ghi ai prece-
 a palette
 do da rime-
 di questo for-

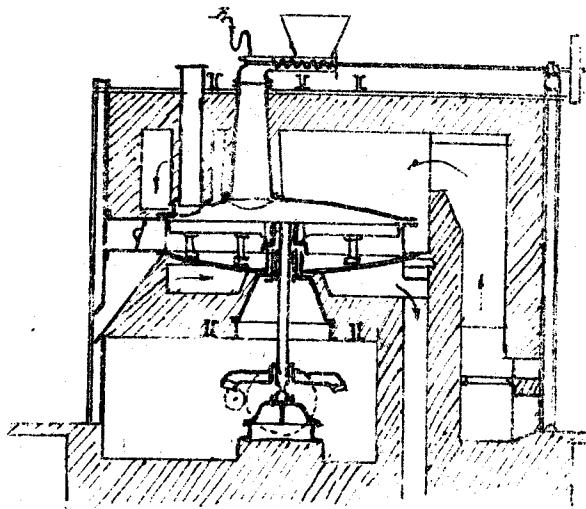


Fig. 63

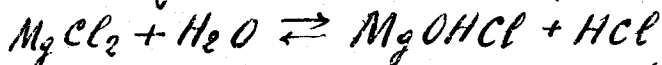
ni hanno un
 funzionamento
 continuo scarican-
 do il bisolfato per
 mezzo di un
 "troppo pieno".
 Sono pure stati
 proposti ed adot-
 tati forni a
 ripiani analo-

ghi a quelli usati per l'arrostimento delle pirite.
 Tutti questi procedimenti danno però un acido
 non molto puro perché tutto l'impianto deve es-
 sere tenuto in aspirazione per evitare fughe
 di acido; resta così molto difficile impedire in-
 filtrazioni di aria o di fumi della combustio-
 ne dei forni. Le impurezze non danno però in-
 convenienti perché quando si passa all'assorbimen-
 to dell'acido in acqua; la sua solubilità è net-
 tamente superiore a quella delle impurezze per
 cui solo l' HCl viene assorbito.

Un altro metodo di produzione dell'acido clo-
 ridrico, diffuso in certa misura in Germania
 è quello per idrolisi del cloruro di magnesio:
 MgCl_2 . Il cloruro di magnesio si ha come
 sottoprodotto dell'estrazione del potassio dalla

carnallite, che, si ricorderà, è un cloruro doppio di K_2 e Mg_2 e di cui la Germania dispone di circa un milione di tonnellate annue.

Come altri alogenuri di bari non molto forti il $MgCl_2$, se riscaldato in presenza di acqua, si idrolizza svolgendo acido cloridrico.



Questo procedimento presenta la difficoltà di concentrare in sostanza dell'acido cloridrico: si deve infatti riscaldare una sostanza che emetta acido cloridrico in ambiente umido e quindi tale da favorire l'attacco dei materiali degli apparecchi: resta difficile quindi la loro costruzione ed oltre a ciò vi è da considerare l'impegno rilevante di combustibile. Si è risolto il problema usando l'ossicloruro: si mescola con ossido di magnesio una soluzione molto concentrata di cloruro di magnesio e si ottiene con una massa di ossicloruro che si frantuma e si carica in muffola nelle quali viene riscaldato in corrente di vapore acqueo. Il prodotto di calcinazione torna in ciclo per la produzione di altro ossicloruro.

In Germania sono stati fatti impianti colossali per la produzione di HCl dal cloruro di magnesio ma essi sono solo tenuti in efficienza

doppio di
vone di cir-

molto for-
di acqua,

100
HCl

alta di em-
rico: si de-
le emette

o e quindi
ato degli

loro costru-
are l'impre-

risolto il
mescola

e molto
si ottiene.

frantumazione

si riscal-
prodotto

la, produzione

anti colos-
loro di

efficienza

per bisogni eventuali dato che il fabbisogno normale di HCl è soddisfatto dalla produzione sintetica

Vediamo ora alcune proprietà dell'acido cloridrico. Alla temperatura ordinaria è un gas: fonde alla temperatura di -115° e bolle a circa -86° . L'HCl non è mai usato liquido, ma sempre in soluzione acquosa; la sua solubilità in acqua è molto forte e ne eleva il punto di ebollizione. È interessante il diagramma della temperatura di ebollizione in funzione della percentuale di acido (fig. 64) nel quale si rileva un massimo in corrispondenza del 22% a 110° oltre al quale il punto di ebollizione si

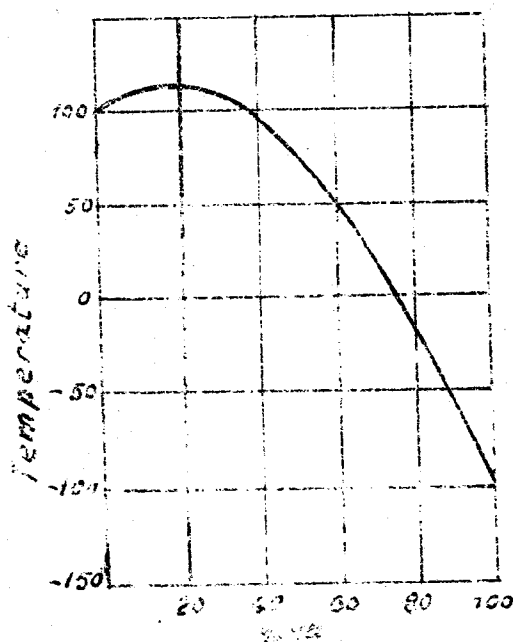


Fig. 64

abbassa rapidamente fino a raggiungere a -85° la temperatura di ebollizione dell'acido cloridrico anidro. Alla temperatura ambiente, quando si manda a far assorbire dall'acqua si dovrebbe arrivare ad una soluzione contenente il 40% circa

di HCl, ma, essendo la pressione parziale dell'acqua inferiore ad una atmosfera sia per la depressione che si fa artificialmente per richiamarlo sia per le impurezze presenti (O_2 , N_2 , CO_2), non si arriva che al 30 ÷ 35%.

Se si riscalda una soluzione contenente più del 22% di HCl distilla dell'acido fino ad arrivare alla concentrazione del 22%; se invece si riscalda una soluzione meno concentrata si evapora dell'acqua ed il titolo in HCl cresce fino ad arrivare, analogamente a prima, al 22%. La soluzione al 22% non corrisponde però ad un composto chimico perché, variando la pressione, tale punto si sposta.

Un problema comune a tutti gli impianti di produzione del HCl è quello della sua condensazione. L'acido cloridrico ha un calore di soluzione molto forte (15'000 cal.) e poiché, come si è visto, ad elevata temperatura diminuisce la sua solubilità bisogna provvedere al raffreddamento dei recipienti.

Se, come succede quando si fa reagire H_2SO_4 su NaCl, i vapori di HCl sono caldi si dovrà provvedere anche ad un raffreddamento prima di mandarli all'assorbimento.

Le maggiori difficoltà si incontrano nel trovare

iste dell'acido
per la deves-
liamarlo
(H_2CO_3), non

ute più del
ad arrivare
e si riscal-
si evapora
fino ad ar-
22%. La
ad un
la pressione,

pianti di
a condensa-
ore di solu-
hé, come si
inuisce la
al raffred-

gine H_2SO_4
si dovrà
auto prima
nel trovare

materiali resistenti soprattutto all'azione
dell'acido: sono state usate certe pietre arena-
rie impregnate di catrame e delle specie di
chamotte, relativamente acide per un elevato
tenore di silice. Questi materiali vengono tut-
tavia intaccati all'inizio della messa in opera,
specialmente se contengono del ferro. Quando
l'impianto, o alcune parti di esso, sono nuo-
ve, l'acido ha una colorazione gialla per clo-
ruri ferrici.

Questi materiali hanno però una scarsa
conduttività termica e sono essi necessarimente
grandi superfici per poter disperdere il calore.
Nei primi impianti si aveva un numero gran-
dissimo di bombonnes (fig. 65) poste in

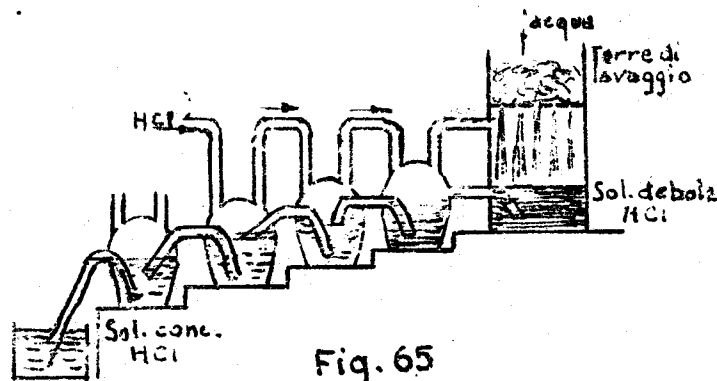


Fig. 65

serie dopo
le quali era
disposta una
colonna alta
10-12 m. in
grés riempita
di pietre

arenarie o coke o anelli di Raschig.

I vapori di HCl passavano attraverso tutte le
bombonnes in controcorrente con acqua che an-
dava via via sciogliendo l'acido: la torre finale

aveva unicamente lo scopo di far assorbire le ultime tracce di HCl dall'acqua appena entrata in circolazione in modo che non ne sfuggisse nell'atmosfera. Quest'acqua veniva inviata nelle bombomes in antiscorrante all'HCl gassoso.

Per avere un acido concentrato il numero delle bombomes doveva essere altissimo; per questo motivo più tardi le bombomes sono state sostituite dai "cellarius" (fig. 66) che hanno

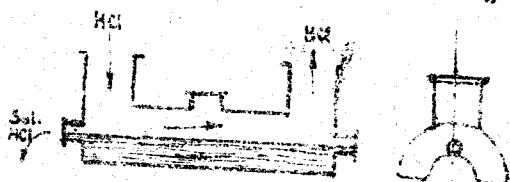


Fig. 66

il vantaggio di offrire una più grande superficie all'assorbimento pur contenendo

piccole quantità di liquido. Abbiamo già detto che i gas, prima di passare dai forni alle batterie di assorbimento devono venire raffreddati. Si ottiene questo facendo passare i gas in recipienti in cui si separa dell'acido cloridrico diluito e molto impuro perchè con esso si depositano l'acido solforico, il cloruro sodico, dell'arsenico e del ferro trascinati dal HCl.

Negli impianti moderni l'assorbimento è fatto, invece che da batterie di cellarius da un certo numero di torri (4 ÷ 5) analoghe a quelle usate nei vecchi impianti dopo i cellarius.

rpire le
 ppena en-
 ne spug-
 veniva in-
 te all'HCl

 no delle
 in questo
 state so-
 he hanno
 io di offri-
 i grande
 l'assorbi-
 contenendo
 io già detto
 ni alle
 re raffed-
 i i gas
 lo cloridri-
 con esso si
 sodico, del
 HCl
 venis e
 rius da
 aboghe a
 i cellarius.

A questa disposizione si era già pensato, ma si
 era dovuto rinunciare perché il raffreddamento
 risultava insufficiente. Oggi il problema è
 stato risolto, come già abbiamo visto parlando
 dell'acido nitrico, facendo circolare nell'inter-
 no stesso delle torri dell'acido diluito e freddo
 il quale si va via via concentrando. Fra una
 colonna e la successiva l'acido viene raccolto,
 raffreddato in serpentinii di grès immersi nel-
 nell'acqua, ed infine ripompato.

La spesa per questi impianti è notevolmente
 inferiore di quella per gli impianti a cellarius
 e soprattutto occorre uno spazio molto minore.

Il trasporto e l'immagazzinamento dell'acido
 cloridrico è un problema grave per il fatto
 che non possono essere usati recipienti metallici.

Per trasporti piccoli vengono usate comuni
 clammigiane di vetro impiagliate, per trasporti
 più grandi si usano delle bombonnes di
 grande capacità (fino ad un metro cubo) fis-
 sate in un certo numero su carri ferroviari ap-
 positi. Si vanno pure diffondendo recipienti
 in resine artificiali, lacheite, che hanno il
 vantaggio di essere di minor peso, di mag-
 giore resistenza meccanica e di notevole con-
 ducibilità termica.

Anidride solforica e acido solforico

La fabbricazione dell'acido solforico è una delle più importanti e delle più estese nell'industria chimica per il fatto che questo acido sta alla base di quasi tutti i processi di fabbricazione dei prodotti chimici. L'acido solforico viene infatti impiegato nella preparazione di tutti gli acidi più importanti (cloridrico, nitrico ecc), nella preparazione dei solfati (di rame, di ammonio ecc.) dei concimi chimici fosfatici, nella industria degli esplosivi e delle sostanze coloranti senza contare tutte le applicazioni minori.

Preparazione della SO_2

La base della fabbricazione dell'acido solforico è la preparazione dell'anidride solforica.

Materie prime per la preparazione della SO_2 sono essenzialmente lo zolfo e la pirite FeS_2 ed anzi si può dire che, tranne in particolari condizioni di produzione esuberante di S che si verifica ogni tanto negli Stati Uniti, la pirite sia l'unica sorgente economica di SO_2 . L'uso degli altri solfuri, blenda, galena, e del solfato di calcio, (gesso) non è esteso perché presenta qualche difficoltà e non sempre è econo-

ra delle
industrie
ta alla
azione
viene in-
titi gli
ico ecc),
me, di
i fosforici,
sostanze
mini minori.

lforico e
della SO_2
irite FeS_2
particolari
di S che
Un, la
di SO_2 .
galena, e
teso perché
ne è econo-

mico; faremo tuttavia qualche cenno sul loro im-
piego.

Come già abbiamo detto, è poco economico prepara-
re della SO_2 bruciando dello zolfo: anticamente
lo zolfo siciliano era unicamente usato a
questo scopo, ma dopo la scoperta dei grandiosi
giacimenti di pirite, i forni a zolfo sono stati
quasi interamente soppressi, almeno per quanto
si riferisce alla SO_2 per la fabbricazione dell'acido
solforico.

Però molti grandi impianti di fabbricazione di
acido solforico tengono, abbinati ai forni a pirite,
dei forni a zolfo i quali sono impiegati quan-
do la richiesta di acido è forte o quando il costo
dello zolfo si abbassa al punto da essere economi-
co il suo impiego in luogo della pirite. Dato che
la SO_2 è contenuta nella concentrazione del 15%
(teoricamente 20%) nei gas di combustione dello
zolfo, contro il 7% nei gas dei forni a pirite, si
comprende come un forno a zolfo possa far au-
mentare notevolmente la potenzialità di un
impianto senza una forte spesa dato che questi
tipi di forni sono abbastanza semplici.

Il vantaggio che i forni a zolfo presentano su
quelli a pirite è di fornire dei gas senza impu-
rità e per di più, se la temperatura non è troppo

alta, di produrre già senz'altro una certa quantità di SO_3 . Dato però che la temperatura di combustione dello zolfo è necessariamente elevata (1400° e per un gas al 15% SO_2)^(*) si ha un trascinamento di vapori di zolfo non ossidati tanto che, per avere la completa formazione di SO_2 , si devono fare passare i gas in opportune camere di combustione.

Il forno a zolfo, dopo essere stato innescato, non ha più alcun bisogno di energia termica dato che il calore svolto nella combustione è più che sufficiente per mantenerla attiva. Per attivare ancora di più la combustione si rimuove la massa fusa con un dispositivo del tipo di fig. 67. Il minerale più usato per la preparazione della

(*) Consideriamo che tutto il calore che si sviluppa vada a riscaldare i prodotti della combustione.

Il potere calorifico dello zolfo è di 71'000 cal. Partiamo dal presupposto che il gas che si produce contenga il 15% di SO_2 e l'85% di gas inerti ($O_2 + N_2$).

Il calore specifico della SO_2 è di 8,32 cal./gr. md.

Il calore specifico dei gas inerti a 1400° (supposta tale la temperatura di combustione) è di 7,39 cal./gr. md.

Nei gas di combustione al 15% noi abbiamo supposto di avere 1 gr. md. di SO_2 ; avremo quindi gli $\frac{12}{15}$ di gr. md. di gas inerti, i quali produrranno in tale ipotesi:

$$\frac{12}{15} \cdot 7,39 = 42,5 \text{ cal.}$$

Avremo quindi $42,5 + 8,32 = 50,82$ cal. per riscaldare di 1° la miscela dei gas che si producono nella reazione cioè $(1 + \frac{12}{15})$ gr. md., calore che possiamo prendere come calore specifico della reazione. Dividendo il potere calorifico dello zolfo per questo, chiamiamolo così, calore specifico avremo il calore di reazione $\frac{71'000}{50,82} = 1400^\circ C.$

certa quan-
tita di
ute clava-
" si ha
non ossida-
zione di
ortone ce-

essato, non
nica dato
e' più che
arrivare
ove la
di fig. 67.
zione della

va a ri-
Partiamo dal
a il 15% di SO_2

1 gr. ml.
opposto tale
1 gr. ml.
no supposto
gli $\frac{23}{16}$ di gr. ml.
notte:

incaldare
reazioni cioè
come calore
stere calorifico
specifico avve.

SO_2 e, abbiamo detto, la pirite FeS_2 . Questo mi-
nerale è abbondantissimo in Spagna,
paese che ha la più forte produzio-
ne, ma anche abbondante è in
Italia e negli Stati Uniti.

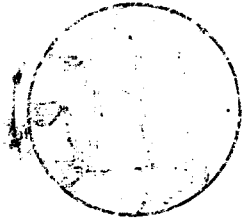


Fig. 67

La pirite ha un contenuto teorico
in zolfo del 53,4% ma le miglio-
ri piriti non ne contengono più del 48%. Si pre-
senta in pezzi oppure in forma polverulenta: que-
st'ultima ha il vantaggio di poter essere lavata del-
le impurezze. La pirite in pezzi veniva tempo
addietro, bruciata su griglia ma ora si preferisce
frantumarla e bruciarla in forni comuni.

Uno dei primi forni a pirite è il forno Male-
tra (fig. 68); esso consiste in una serie di ripia-
ni in materiale refrattario sui quali la pirite vien
ne stratificata e l'aria

viene mandata a lambire
il minerale passando
successivamente su tutti
i ripiani. La pirite vien
ne continuamente rimos-
sa a mano da degli operai
i quali usano delle pa-
lette che introducono dal-
le finestre disposte.

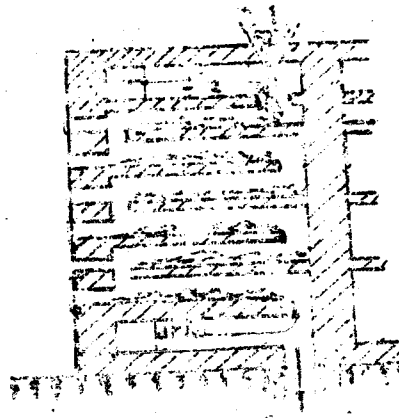


Fig. 68

sulle pareti del forno. Ogni tanto il minerale viene fatto cadere da un ripiano a quello sottostante in modo che quando è arrivato sul più basso, l'arrostimento è completo. Questo tipo di forno richiede una notevole spesa in mano d'opera e, d'altra parte, il lavoro che si richiede agli operai impiegati all'ufficio di rimessolamento che abbiamo descritto, è molto gravoso. Il forno Malعتها è stato perciò quasi interamente sostituito da forni basati sullo stesso principio, ma con

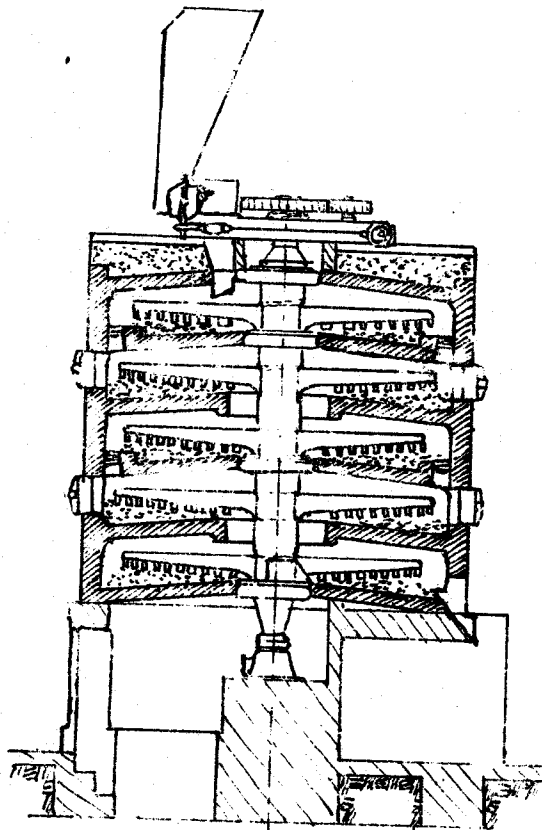


Fig. 69

rimessolamento meccanico (fig. 69). In questi forni si hanno, come in quelli Malعتها, dei ripiani, ma questi sono di forma circolare e attraversati nel centro da un albero il quale porta, per ogni ripiano dei bracci, cui sono attaccate delle palette. Nei piani stessi, di materiale refrattario, sono disposti dei fori per la discesa

rinevate
 nello sotto-
 sul più
 certo tipo
 in mano d'o.
 rinese agli
 colamento
 Il forno
 ente solitui-
 , ma con
 mento mec-
 fig. 69).
 forni si han-
 in quelli
 , dei ripiani,
 ti sono di
 ireolare e at-
 nel centro
 lbero il quale
 e ogni ripia-
 acci, cui so-
 rate delle pa-
 pui stessi,
 riale reflat-
 ro disposti
 per la discesa

della pirite da un ripiano all'altro, alternativa-
 mente verso il centro e verso la periferia. L'albero
 con i bracci è rotante e le palette hanno una
 inclinazione tale da portare in ogni ripiano
 il materiale verso il foro di caduta.

L'albero ed i bracci sono raffreddati da aria
 fredda che circola nel loro interno e che così
 si preriscalda prima di passare sul materiale.

Il forno dopo essere stato innescato a carbone,
 funziona senza ulteriore assorbimento di calore
 dall'esterno.

I forni a pirite meccanici sono diversi a secon-
 da dei tipi: dai primi (Herreschhof) di 3.50 m.
 ai grandi tipi americani (Wedge) di 7.50 m.
 ed una potenzialità da 3 a 25 tonnellate gior-
 naliere di minerale. La temperatura è di circa
 60° nel ripiano più basso e sale a 600° in
 quelli più alti; il tenore in zolfo va invece de-
 creando dai ripiani superiori a quelli infe-
 riori in modo che nelle ceneri non ne rimane
 che il 0,5% o anche meno.

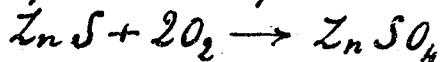
Le ceneri di pirite che si raccolgono dal basso
 dei forni possono essere utilizzate, almeno per
 le piriti cuprifere, all'estrazione del rame; recen-
 temente è stata resa possibile l'utilizzazione del-
 le ceneri come minerale di ferro, malgrado l'alta

percentuale di zolfo che esse contengono.

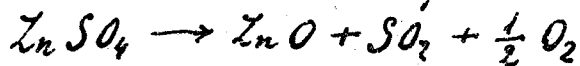
I forni meccanici producono una notevole quantità di polvere che viene trascinata dai gas caldi: questa polvere viene separata facendo passare i gas in grandi camere con molti tramezzi in modo che il percorso sia molto tortuoso e che i gas debbano perdere velocità.

Abbiamo già detto che il trattamento degli altri solfuri non è molto usato accenneremo quindi soltanto alla blenda ZnS . Questo minerale contiene il 25 ÷ 30% di zolfo e deve essere arrostito per ottenere l'ossido di zinco da cui si parte per l'estrazione di questo metallo: si tratta quindi soltanto di utilizzare il gas prodotto nell'arrostitimento.

A bassa temperatura si forma del solfato di zinco



il quale sopra ai 750° si decompone



Dato che la reazione non è esotermica al punto da mantenere viva la combustione si deve riscaldare con i prodotti di combustione di un focolaio. Se si facesse passare i gas caldi sul minerale la SO_2 che si otterrebbe sarebbe troppo diluita; sono stati perciò adottati nell'industria dei forni a muffola del

sterile quan-
 dai gas
 facendo
 molti tra-
 lto scovoso

degli'altri
 quindi
 minerale
 essere arro-
 si
 llo: si trat-
 gas prodot-
 to di zinco

O_2
 ca al punto
 si deve ri-
 di
 i gas cal-
 terrebbe sa-
 incio adot-
 uffola del

tipo Renania e altri. In fig. 70 è riportata

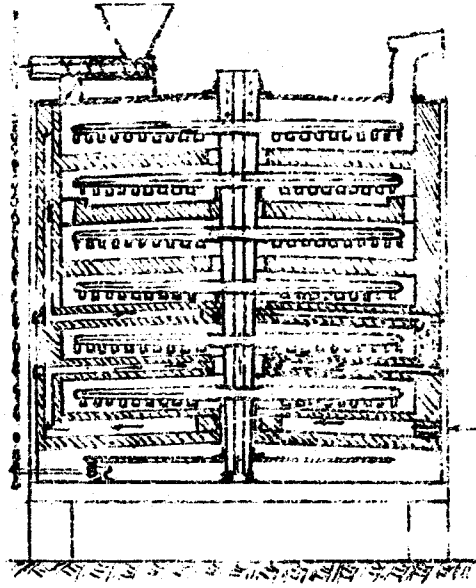


Fig. 70

Lo schema di un forno
 a muffola meccanica.
 Le muffole sono limita-
 te ai ripiani inferiori.
 I gas della combustione,
 percorrono le muffole e
 poi escono attraverso
 camini praticati nel-
 le pareti del forno.

A parte l'inconveniente
 di dover fornire energia
 termica per l'arricchimento si ha anche, data la
 elevata temperatura, una certa sublimazione di ZnO ,
 che dà noia. Solo recentemente si è riusciti a
 superare quest'ultimo inconveniente.

Il solfato di calcio (gesso) è stato usato come fonte
 di SO_2 per la preparazione dell'acido solforico, dalla
 Germania durante la guerra, essendo questo paese
 povero di pirite.

Scaldando il gesso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, con silice e allu-
 mina, in pratica con argilla, si forma del silicato
 e dell'alluminato di calcio e si libera SO_2 . Si
 usano dei forni rotativi analoghi a quelli im-
 piegati nell'industria dei cementi in cui si
 invia una miscela ben omogenea di gesso, argilla

e polvere di carbone.

La SO_2 che si ottiene è in quantità minore (5÷6%) che nei forni a pirite ed è mescolata con della CO_2 . In fig. 71 è schematizzato l'impianto

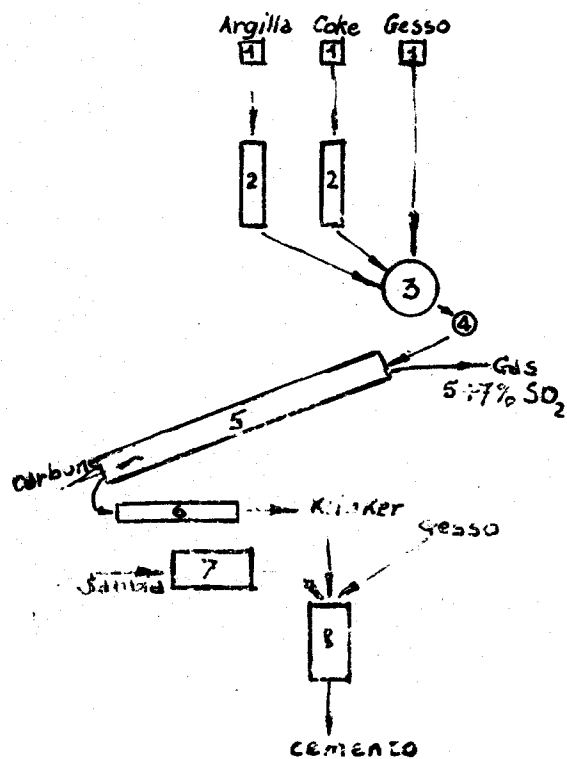
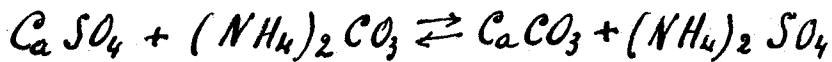


Fig. 71

Bayer (1 mulini;
2 tamburi esiccatori;
3 mulini a palla;
4 ciclone; 5 forno
rotativo; 6 tambu-
ro raffreddatore;
7 tamburo esiccatore;
8 mulino miscela-
tore)

Finita la guerra
questi impianti
hanno cessato di
funzionare; sono
però ancor oggi
usati dagli im-

pianti in cui si ottiene del solfato di ammonio partendo da gesso e senza passare attraverso l'acido solforico. In questi impianti si fa reagire il gesso con carbonato di ammonio



Praticamente si fa gorgogliare CO_2 in una sospensione di gesso in ammoniacca; la reazione avviene in

ore (5 ÷ 6 %)
 con del-
 epianto
 (1 mulini;
 uri emicato-
 ulini a palle;
 re; 5 forno
 ; 6 tambu-
 ddatore;
 ro conciatore;
 io miscela-

la guerra
 impianti
 cessato di
 nare; sono
 necor oggi
 degli im-
 mmovio
 traverso l'a.
 re gire il

$(H_2)2 SO_4$
 na 100pouio-
 avviene in

modo incompleto e dà come sottoprodotto del $CaCO_3$ di nessun valore.

L'anidride solforosa che si produce, tranne pic- coli quantitativi usati per macchine frigorifere, per sbianca o per trattamenti di vini, viene integralmente usata per preparare dell'acido solforico.

I processi di fabbricazione dell'acido solforico so- no essenzialmente due: quello delle camere di piombo e quello catalitico, che sono impiegati quasi in egual misura e ciò per il motivo che il processo delle camere di piombo dà un acido diluito mentre il processo catalitico dà acido em- centrato. Il primo è utile per scopi particolari (soprattutto preparazione di perfosfati) per i quali non serve o sarebbe sprecato, il secondo che trova invece impiego soprattutto nella preparazione dei coloranti e degli esplosivi.

Acido solforico con il processo delle camere di piombo

È il processo più antico e si basa sull'ossidazione della SO_2 per azione catalitica dei composti ossigenati dell'aroto. Poiché questa reazione non si svolge be- ne che in presenza di un eccesso di acqua questo pro- cesso permette di ottenere soltanto dell'acido diluito.

Il processo di formazione dell'acido solforico si divide in tre fasi ognuna delle quali ha un'apparecchiatura caratteristica e appropriata.

La prima fase avviene nella torre Glover la cui funzione principale è di purificare i gas contenenti la SO_2 , di raffreddarli e di miscelarli con gli ossidi di arato.

La seconda fase è quella di ossidazione catalitica della SO_2 ed SO_3 per formare H_2SO_4 , ed avviene nelle camere di piombo mentre la terza fase non ha che lo scopo di recuperare gli ossidi di arato dai gas usciti dalle camere di piombo ed ha luogo nelle torri di Gay-Lussac.

La fig. 72 dà un esempio schematico di un impiem-

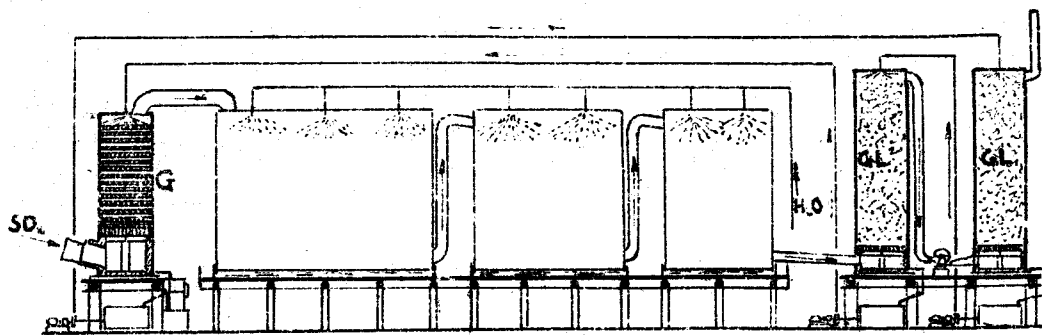


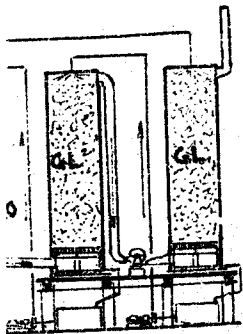
Fig. 72

to alle camere di piombo. I gas di arrestimento delle pirite entrano nella Glover (G) alla temperatura di circa 300° ed incontrano una pioggia di acido solforico proveniente dalle camere di piombo, e di nitroso, proveniente dalla torre di Gay-Lussac (G.L.).

si dividono
ipercritica-

cui fuoriescono
la SO_2 ,
di di arato.
l'altitudine della
nelle camere
a che lo
ai gas uscano
delle torri di

di un impianto.



rostimento
lla temperatura
gia di acido
onico, e di
Lussac (G L).

Mentre i gas si raffreddano e si arricchiscono di ossidi nitrosi si ha una concentrazione ed una denitrificazione dell'acido solforico innanzi dall'alto di modo che si raccoglie, alla base della Glover un acido più concentrato di quello delle camere di piombo; parte di questo acido verrà, come vedremo, rispompato alla sommità delle torri di Gay-Lussac rientrando in ciclo.

I gas, uscendo dalla Glover, hanno una temperatura di $70^\circ \div 100^\circ$ (una temperatura superiore nuocerebbe al piombo delle camere) e passano nelle camere nelle quali, come abbiamo già detto, avviene la formazione di SO_3 la quale reagisce con dell'acqua, che viene iniettata in forma polverizzata nelle camere stesse, per formare dell'acido solforico che si deposita sul fondo. L'acido delle camere di piombo ha una densità di 52 Be⁽¹⁾ cui corrisponde una concentrazione di circa il 65%, se proveniente dalla prima e solo di $42 \div 45$ Be (52%) quello dell'ultima camera.

Dopo aver attraversato due o tre camere di piombo i gas, praticamente privi di SO_2 , entrano nella torre di Gay-Lussac dove incontrano una pioggia di acido solforico proveniente dalla Glover. L'acido

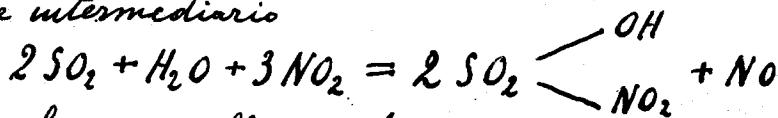
(1) La densità in gradi Baumé (Be) è una misura convenzionale fatta con un areometro che porta l'indicazione 0 per l'acqua pura e l'indicazione 10 per una soluzione di cloruro iodico al 10%. Segnati questi due punti fissi e diviso lo spazio che intercorre tra essi in 10 parti, una analoga graduazione viene estesa oltre i 10°.

solforico assorbe i vapori nitrosi e si raccoglie sul fondo della torre sotto forma di nitrosa; di qui la nitrosa viene pompata, come abbiamo visto, alla sommità della Glover.

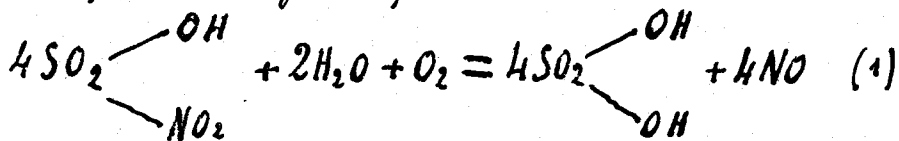
I gas, dopo aver attraversato un paio di Gay-Lussac, non contengono più che azoto e ossigeno e sono mandati nell'atmosfera.

Le teorie formulate, per spiegare la formazione dell'acido solforico e l'azione catalitica degli ossidi di azoto nelle camere di piombo, sono state diverse. Queste teorie hanno avuto origine da osservazioni fatte sull'analisi dei gas delle camere di piombo e differiscono tra di loro essenzialmente per il fatto che anche piccole variazioni di qualche parametro tendono a dar ragione all'una piuttosto che all'altra.

La prima spiegazione è stata data da Davy sulle osservazioni del Désormes che aveva trovato, nelle camere di piombo, dei cristalli di acido nitrosolforico. Secondo Davy si formerebbe questo acido come intermediario



il quale reagirebbe con l'eccesso di vapor acqueo e ossigeno presenti:



oglia sul
di qui la ni-
alla sommi-

Gay-Lussac,
e sono men-

zione dell'aci-
di di azoto

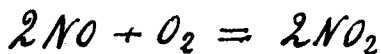
e. Queste
azioni fatte
bo e diffi-
lato che an-
metro tendo-
all'altra.

Davy sulle
isotato, nelle
ido nitrosid-
nto acido

+ NO

+ 4NO (1)

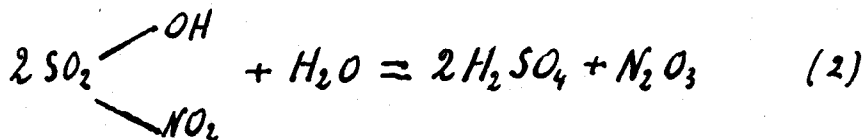
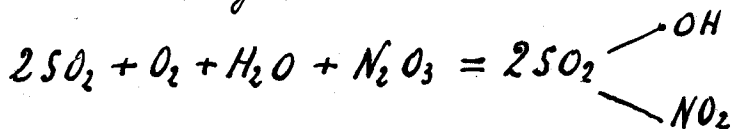
con formazione di acido solforico e ossido di azoto,
il quale poi si ossida a biossido



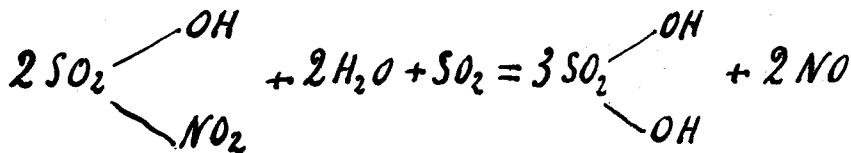
Lunge e Naef, avendo trovato, nell'analisi dei gas delle
camere, delle quantità di NO_2 ed NO corrispondenti al-
la composizione molecolare di N_2O_3



spiegarono la formazione dei cristalli di acido nitro-
solfonico con le seguenti reazioni



Siccome però nelle ultime camere si trovava sem-
pre un eccesso di NO , spiegarono questo eccesso con
una terza reazione

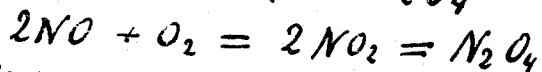
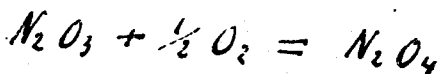


L'interpretazione teorica è però ancora in discussione.
La difficoltà cinetica di produzione di reazioni plu-
rimolecolari (le reazioni normalmente sono mono
o bimolecolari, si conoscono poche reazioni tri e qual-
cuna tetra o pentamolecolari) fa oggi ritenere più
probabile una reazione per stadi successivi, dap-

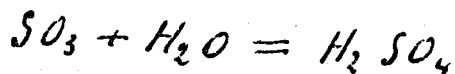
prima una ossidazione della SO_2 a spese degli ossidi di azoto, che si riducono:



Gli ossidi di azoto si riossidano a spese dell'ossigeno dell'aria



mentre l' SO_3 reagisce con l'acqua per formare acido solforico



il quale genererebbe ac. nitrosolforico secondo la (1) e la (2) che sono reazioni reversibili.

Comunque pare che la reazione proceda in modo diverso presso le pareti, dove si ha maggior raffreddamento che all'interno.

Come abbiamo visto l'acido nitrosolforico si trasforma in acido solforico in presenza di eccesso di acqua mentre, se l'acqua non è in eccesso ha tendenza a svolgersi la reazione inversa. Nella torre di Gay-Lussac noi mandiamo appunto l'acido solforico concentrato proveniente dalla Glover allo scopo di recuperare gli ossidi di azoto formando appunto dell'acido nitrosolforico, che, mescolato ad acido solforico forma la con detta nitrosa.

Se avvenissero soltanto le reazioni che abbiamo

degli ossi-

dell'ossige-

mare

se
bili.da in mo-
maggioresi trasfor-
w di acquandatura a
e di Gay-

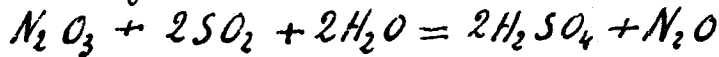
solfonico

lo
udo appun-

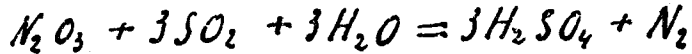
to ad acido

abbiamo

descritto, non si avrebbe alcun consumo di vapori nitrosi nel processo delle camere di piombo. Un certo consumo si ha invece perché avvengono delle reazioni secondarie in cui si ha una riduzione troppo spinta degli ossidi di azoto ad opera della SO_2



o addirittura



Queste reazioni hanno luogo specialmente se la temperatura è troppo alta e se si ha una concentrazione troppo alta di SO_2 . L'azoto e il N_2O vanno persi perché non si ossidano più spontaneamente in presenza di ossigeno né si combinano con l'acido solforico: una certa perdita di vapori nitrosi si ha anche per difetto di assorbimento delle torri di Gay-Lussac.

È necessario, in un buon impianto, ridurre al minimo queste perdite perché il costo dell'acido nitrico che si deve introdurre influisce notevolmente sul prezzo del prodotto.

In un buon impianto la perdita in acido nitrico deve essere inferiore al 1% ed oggi si arriva spesso al 0.8 ÷ 0.7% e in qualche caso anche al 0.5%.

Normalmente questa perdita viene compensata con l'aggiunta dall'alto della Glover di un po' di ac. nitrico in soluzione o con l'invio diretto nei

gas alla base della Glover di un po' di vapori nitrosi ottenuti per combustione catalitica dell'ammoniaca.

Esaminiamo ora l'apparecchiatura. La Glover è una torre alta $7 \div 10$ metri e del diametro di circa 3 metri; la sua dimensione dipende dalla quantità di gas da trattare in media si ha un volume di 15 m^3 per 1000 Kg. di SO_2 bruciati nelle 24 ore. Per impianti di grandi dimensioni si preferisce però mettere in parallelo due Glover piuttosto che accrescerne troppo le dimensioni. La torre è in lamiere di piombo in modo da essere raffreddata esternamente dall'aria dell'ambiente mentre all'interno è rivestita di lava di Volvic; essa è riempita di mattoni, in lava di Volvic o in grès o di anelli di Raschig.

La torre poggia su di un bacino contenente acido solforico in modo da far tenuta idraulica; questo bacino è esso pure in piombo e protetto internamente con lava di Volvic.

Sopra alla Glover si ha un sistema di distribuzione di acido solforico e di nitrosa mentre nella parte inferiore, dato che essa è sollevata da terra, vi sono dei serpentini per raffreddare l'acido che si deposita alla temperatura di $120 \div 160^\circ$.

vapori ni-
a dell'am-

ra.

tri e del
dimensioni-
trattare

³ per 1000 Kg.

rianti di
mettere

accrescere

in ~~una~~ di

esterna-

all'interno

impita di

4 anelli

tenente aci-

idraulica;

e protetto

a ~~di~~ distri-

e mentre

irata da terra,

l'acido che

160°.

Nella torre di Glover oltre a formarsi la miscela della SO_2 con i vapori nitrosi, a spese della nitrosi, si evapora il 40% circa del vapor d'acqua necessario nelle camere di piombo e si concentra contemporaneamente un certo quantitativo di acido solforico dai 52 Be', quale si ha dalle camere, ai $59.5^\circ \div 61^\circ$ Be'. Il grado di concentrazione che si raggiunge dipende dalla temperatura con la quale i gas entrano nella torre.

Le camere di piombo sono in numero da 2 a 6; queste hanno sempre la stessa sezione, ma la loro lunghezza va via via decrescendo (per 3 camere la proporzione va da 4 a 2 a 1) Il volume totale è di $500 \div 600 m^3$ per tonnellata di zolfo bruciata nelle 24 ore, mentre la produzione è di $4 \div 5$ Kg. di acido solforico per metro cubo di camera ogni 24 ore.

Le camere sono costruite in lamiera di piombo di circa 3 mm. di spessore, saldate autogenamente; esse hanno un'armatura in legno e ferro che le sostengono.

Nella parte inferiore ogni camera poggia su di un bacino in piombo contenente acido solforico in modo da ottenere la tenuta idraulica. Ogni bacino comunica con quello della camera vicina per mezzo di un sifone in modo da avere in

tutte le camere lo stesso livello di acido. Per lo scarico dell'acido, dato che non si possono usare le comuni rubinetterie perché verrebbero intaccate, si usa un sistema a sifone in piombo.

L'introduzione del vapor acqueo nelle camere è fatta con iniettori regolabili; si preferisce però oggi iniettare dell'acqua liquida con dei polverizzatori che permettono di rendere egualmente intima la miscela e facilitano la reazione abbassando la temperatura delle camere. Ci sono in genere da 12 a 30 iniettori per camera ciascuno dei quali introduce da 10 a 20 litri di acqua all'ora.

Alla base di ciascuna camera si hanno delle finestrelle in modo da poter vedere il colore dei gas.

La condotta delle camere di piombo non è facile ed è specialmente delicata la regolazione dell'acqua. Se infatti l'acqua è in forte eccesso si ha un intaccamento del piombo e si produce dell'acido troppo diluito, se, d'altra parte, l'acqua è in difetto si formano invece dei cristalli di acido nitrosil-solfurico. Mediante l'osservazione della colorazione dei gas è possibile ottenere la miglior regolazione. Nella prima camera i gas devono essere gialli, nella seconda giallo carico, mentre

Per lo scaricare le cocche, si

è camere
brine però
dei polver-
ualmente
carione
e. Ci sono
vera cial-
lito di

uno delle
sore dei

m è facile
ne dell'ar-
so si ha
sue del-
, l'acqua
stalli di
evazione
vere la
a i gas de-
to. mentre

nell'ultima devono essere nettamente rossi perché tutti i vapori nitrosi devono essersi liberati sotto forma di perossido di azoto.

Le Gay-Lussac infine sono delle colonne di 2.50 ÷ 3.50 m. di diametro, 10 ÷ 15 m. di altezza in modo che il loro volume sia il 2 ÷ 3.5 % di quello delle camere. La loro costruzione è analoga a quella della Glover; il riempimento è però fatto in coke. I gas, che entrano nella Gay-Lussac intesamente colorati in rosso devono uscire assolutamente decolorati altrimenti si avrebbero forti perdite.

Teoricamente da una tonnellata di S bruciata si dovrebbero ottenere 3 tonnellate di acido solforico al 100%; il rendimento medio degli impianti è del 97.6%.

Il processo delle camere di piombo richiede un grande volume, dato il basso rendimento per metro cubo, e di conseguenza un notevole costo di impianto. Si è cercato perciò di aumentare il rendimento introducendo numerose modifiche allo schema originale di impianto che abbiamo descritto.

La ragione principale del basso rendimento sta nel cattivo raffreddamento: quando una camera lavora a temperatura troppo alta, la resa in acido

solforico si abbassa: - qui lo sforzo dei vari modificatori di aumentare il raffreddamento aumentando la superficie.

Furono proposte delle camere di piombo cilindriche, invece che parallelepipedo, e ciò allo scopo di ridurre, a parità di volume, il quantitativo di piombo da impiegare. Le camere circolari permettono inoltre, con l'introduzione tangenziale dei gas, un più intimo rimescolamento della miscela e perciò un miglior rendimento.

Il Lunge, per rimescolare meglio i gas, usò una colonna a piastre di argilla forate disposte a una decina di cm. l'una dall'altra e separate con supporti in grès. Si avevano 20 ÷ 40 piastre sovrapposte. Il rendimento per metro cubo di queste colonne è nettamente superiore a quello delle camere di piombo perché si ha per ogni piastra un intenso rimescolamento.

In compenso si ha spesa di energia per aspirare i gas e manca il raffreddamento.

Una innovazione molto importante è stata introdotta da Mills e Packard dando alle camere una forma tronco conica che permette un raffreddamento dall'esterno per irrorazione di acqua. Ogni camera ha un'altezza di 12 m. circa e un

si vari
vento au-

bo citiu-
io allo no-
quantita-
mere cir-
luzione
rimonta-
lor ren-

ga uso
forate di-
l'altra e
no 20 ÷ 40
er metro
superiore
che si ha
lamento.

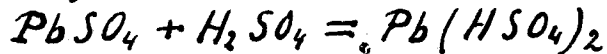
er aspirare

stata intro-
lle camere
nette un
ione di acqua.
circa e un

di diametro di 5,75 m. alla base e 3,25 m. sulla som-
mità; sono disposte generalmente 4 ÷ 5 camere
in serie.

Interessante è infine il dispositivo di Kaltombach
nel quale le camere di piombo sono sostituite da
delle torri di piombo, riempite di materia
porosa, di piccola sezione e raffreddate da
una camicia di acqua.

L'acido solforico delle camere di piombo si può
ottenere soltanto a bassa concentrazione perché, se
si volesse aumentarla, si vorrebbero ad intaccare
rapidamente le camere stesse. L'acido solfori-
co delle camere di piombo può servire senz'al-
tro, alla concentrazione cui si trova, per molti
usi, ma per certe industrie, come ad esempio
quelle esplosive e delle materie coloranti, occor-
re una concentrazione maggiore. Una certa
concentrazione dell'acido delle camere di piombo
si può ottenere riscaldandolo in vasche di piombo
indurito, ma la resistenza di queste vasche di-
minuisce rapidamente con l'aumentare della
concentrazione dell'acido per il fatto che la pa-
tina protettiva di $PbSO_4$, che si forma in superficie,
viene a reagire con H_2SO_4



formando $Pb(HSO_4)_2$ che, essendo solubile, passa in

soluzione e lascia scoperto il piombo ad essere nuovamente intaccato.

Sono anche stati provati recipienti in platino ed in quarzo ma i primi risultarono troppo costosi ed i secondi presentarono, dopo qualche tempo, delle finissime incrinature dalle quali sfuggiva l'acido.

Un sistema molto usato per la concentrazione dell'acido solforico (processo Negrier) consiste nel disporre un grande numero di capsule (da 20 a 50) in modo da farle lambire da dei fumi caldi di un forno mentre l'acido scende dall'alto al basso: si ha così una forte evaporazione superficiale che permette di arrivare ad una concentrazione del 97 ÷ 98%.

In fig. 73 si vede l'insieme di un impianto di concentrazione tipo Negrier:

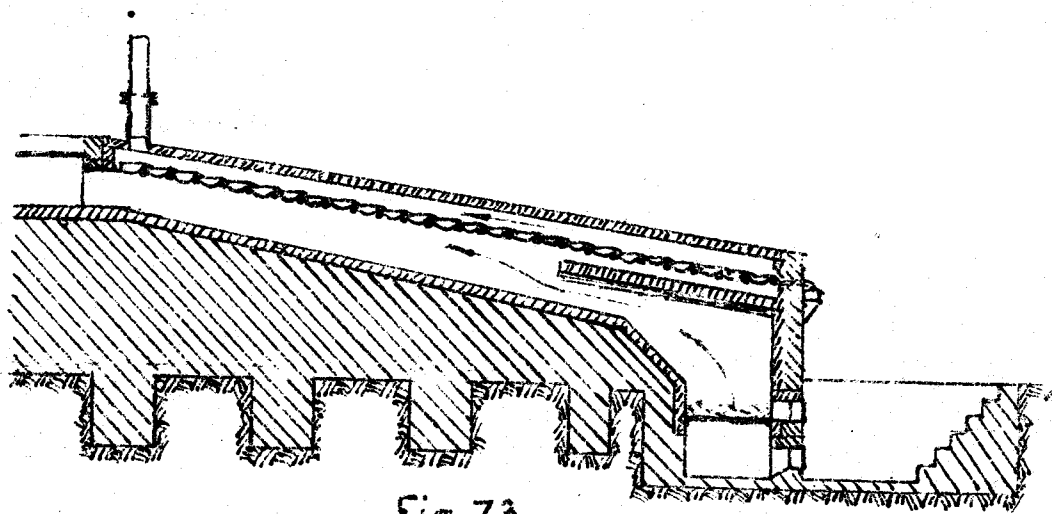
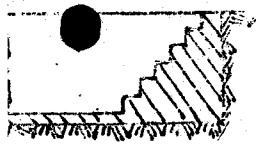


Fig. 73

nuova-

so ed in
ti ed i le-
finissime

ce dell'acido
re un gran-
da farle
mentre l'aci-
a forte eva-
re d'una
riante di



In fig. 74 un particolare delle capsule e del sistema di riscaldamento.

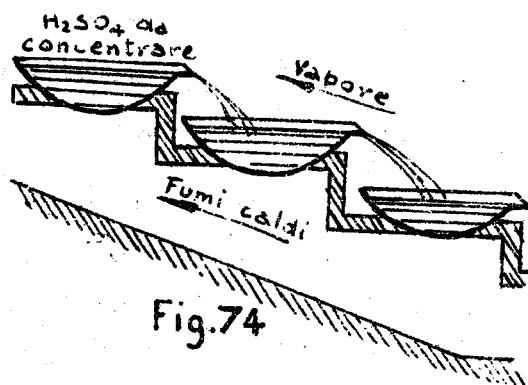


Fig. 74

Il rendimento di questa operazione è molto basso perché, data la grande area occupata dalle capsule, si hanno forti dispersioni termiche.

Un sistema di concentrazione più razionale è quello Kessler costituito da un grande cassone con numerosi setti divisorii disposti in modo che il liquido, che si trova a un livello di pochi centimetri, debba venir attraversato e lambito dai fumi caldi di un forno. Si eviterebbero delle perdite in SO_3 , dovute a dissociazione dell'acido per l'alta temperatura, se non vi fosse una camera, simile alle torri di assorbimento, formata da piastre forate sulle quali sono disposte delle campane capovolte e pescanti in un velo di acido; i fumi contenenti SO_3 , obbligati a passare in questa camera, si raffreddano e restituiscono all'acido quasi tutta la SO_3 .

L'alimentazione viene fatta dall'alto di queste camere in modo da rinnovare sempre il velo di acido sul quale sono capovolte le campane.

Anche questo processo ha però perso d'importanza

Disp. 17 - Chim. Industr. Inorg.

con il diffondersi del sistema Gaillard (usato da tutte le fabbriche di esplosivi italiane). Esso consiste in una torre nella quale si manda dall'alto dell'acido solforico finemente polverizzato mentre dal basso si fanno salire dei gas caldi a $700^{\circ} \div 800^{\circ}$ (per evitare che vi siano delle polveri mescolate ai gas caldi si brucia del gas di gasogeno). Queste torri si chiamano anche colonne denitranti perchi sono state molto usate per la concentrazione dell'acido solforico usato per concentrare l'acido nitrico.

Queste torri, per poter resistere all'azione dell'acido, erano fatte o in lava di Volvic o in materiale ceramico (che però facilmente si spacca).

Nelle costruzioni più recenti è stata anche molto usata della ghisa ad alto tenore di silicio che resiste abbastanza bene all'acido e, che benchè sia alquanto fragile, resiste anche bene staticamente dovendo sopportare soltanto il proprio peso.

L'impianto completo (fig. 75) consiste in una torre C collegata al gasogeno A, in una torre secondaria D che serve da preconcentratore e da recuperatore in una serie di recuperi dell'acido solforico trascinato (refrigerante R, cassa a coke G) infine in un

usato da
Esso con-
da dall'al-
erirato men-
caldi a
delle polveri
di gasogeno).
inve dem-
per la concen-
concentrare

zione dell'aci-
ide material-
acca).

anche molto
silicio che
he benchè sia
ne staticamen-
prio peso.

consiste in una

in una tor-
re concentratore

si recuperi
(refrigeran-

in un

ventilatore V che manda i gas al camino.

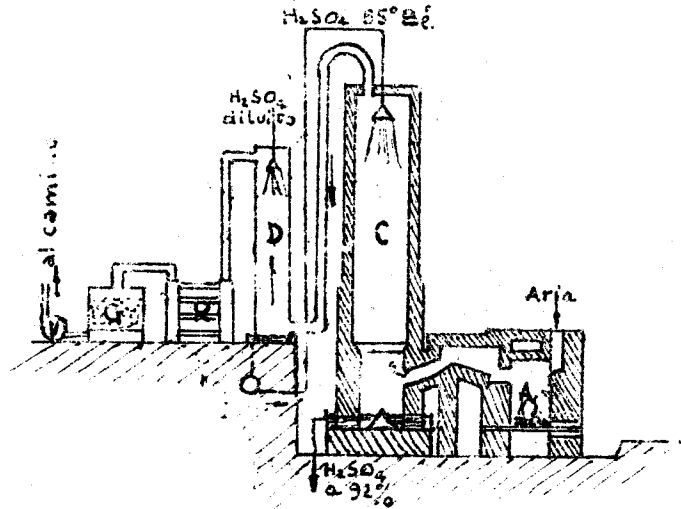
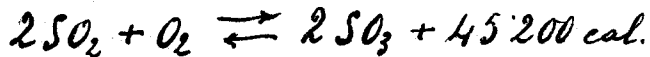


Fig. 75

Processo catalitico.

Tutti i processi di concentrazione che abbiamo descritto hanno però perso buona parte della loro importanza col diffondersi del metodo catalitico⁽¹⁾ che permette di avere dell'acido concentratissimo in modo più economico.

Il processo catalitico consiste nel fare avvenire la reazione



su catalizzatore solido. Per la notevole esothermicità, l'equilibrio della reazione si sposta, ad elevata temperatura da destra verso sinistra.

(1) Si noti però che anche il processo con le camere di piombo è catalitico perchè l'ossido d'arsenico funziona appunto da catalizzatore gassoso.

L'equilibrio di questa reazione è stato studiato molto a fondo e le sue costanti sono state stabilite con grande esattezza.

La costante di equilibrio

$$K_p = \frac{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}^2}$$

è funzione della temperatura secondo la relazione:

$$\frac{dK_p}{dT} = \frac{u}{RT^2}$$

dove u è il calore di reazione che, abbiamo visto essere di 45.000 calorie; dato che u è molto forte le variazioni di K_p con T saranno molto forti.

A 300° la trasformazione è quasi completa, ma, non appena la temperatura sale la resa si abbassa rapidamente come indica il diagramma in fig. 76

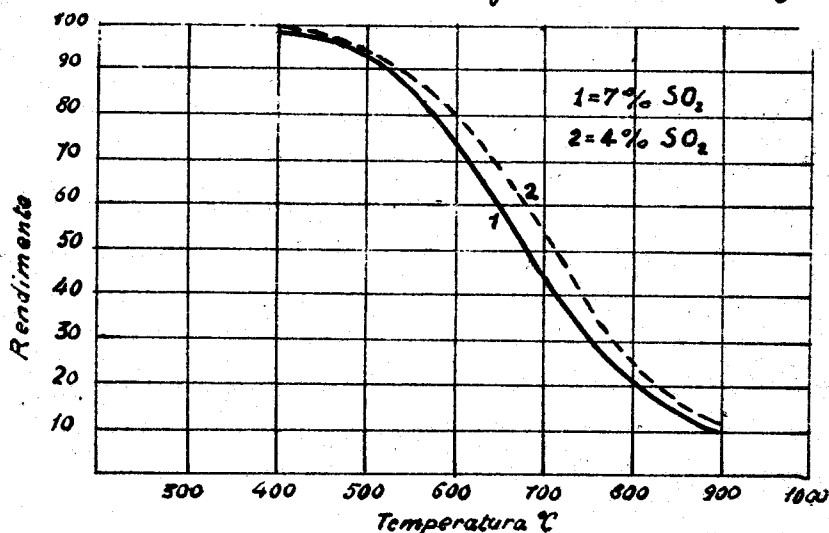


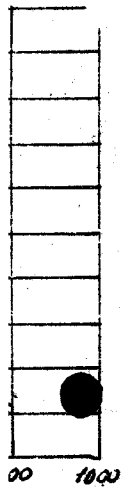
Fig. 76

indicato
ste stabili-

ione :

iamo visto
è molto for-
to forti.

, ma, non
bassa rapi-
fig. 76



dove si ha la resa percentuale ($\mu\%$) in funzione della temperatura.

Per calcolare la percentuale di trasformazione poiché in questo caso durante la reazione si ha variazione di volume, conviene nell'espressione K_p introdurre i volumi di gas reagenti. All'inizio della reazione si avranno V_{SO_2} e V_{O_2} ; dopo reazione V_{SO_2} , V_{SO_3} , V_{O_2} ; indicando con $x = V_{SO_3}$ il volume di SO_3 formatosi, si avrà:

$$V_{SO_2} = V'_{SO_2} - V_{SO_3} = V'_{SO_2} - x$$

$$V_{O_2} = V_{O_2} - \frac{1}{2} V_{SO_3} = V'_{O_2} - \frac{x}{2}$$

ed il volume totale dei gas dopo reazione, posto $V' = V'_{SO_2} + V'_{O_2}$ quello iniziale,

$$V = V_{SO_2} + V_{SO_3} + V_{O_2} = V'_{SO_2} - x + x + V'_{O_2} - \frac{x}{2} = V' - \frac{x}{2}$$

per cui le pressioni parziali, detta P la pressione totale, saranno:

$$p_{SO_2} = \frac{V'_{SO_2} - x}{V' - \frac{x}{2}} \quad p_{SO_3} = \frac{x}{V' - \frac{x}{2}} \quad p_{O_2} = \frac{V'_{O_2} - \frac{x}{2}}{V' - \frac{x}{2}}$$

sostituendo all'espressione di K_p si avrà, eseguite tutte le semplificazioni:

$$K_p = \frac{(V'_{SO_2} - x)^2 (V'_{O_2} - \frac{x}{2})}{x^2 (V' - \frac{x}{2})}$$

Se si vogliono introdurre le percentuali iniziali di SO_2 ed O_2 nel gas p'_{SO_2} e p'_{O_2} si dovrà tener conto che in tal caso $V' = 100$ e l'equazione diventa

$$K_p = \frac{(p'_{SO_2} - x)^2 (p'_{O_2} - \frac{x}{2})}{x^2 (100 - \frac{x}{2})}$$

dalla quale quando si conoscano i valori di K_p per ogni temperatura si può determinare x e con questo la resa tenendo presente che

$$\mu = \frac{x}{p_{SO_2}} 100$$

La resa è del 100% sotto i 400° mentre è del 99% a 400° e si abbassa a circa il 10% a 1000° .

Impiegando un eccesso di ossigeno la curva dei rendimenti si tiene sopra alla precedente.

In pratica, poiché si usano i fumi di arrestamento delle pirite con un eccesso di aria, si ha una composizione dei gas reagenti di circa il 7% di SO_2 , 13% di O_2 e 80% di N_2 . Per trasformare tutta la SO_2 in SO_3 basterebbe che l'ossigeno fosse presente in ragione del 3,5%; si vede quindi come in pratica ci si trovi appunto nella condizione di avere O_2 in eccesso, l'equilibrio della reazione sarà quindi spostato in senso favorevole alla formazione di SO_3 .

260

iniziali
ora tener
azione diventa

alori di K_p
rare x e

re è del 99%
e 1000°.

la curva
cedente.

di arrestimen-
ti ha una
na il 7% di
trasformare
ossigeno fos-
ved quindi
nella condi-
brio della
o favorevole

La linea punteggiata rappresenta nel diagramma la resa quando l'ossigeno è in eccesso.

La conclusione di quanto abbiamo detto si vede la convenienza di operare a bassa temperatura; la cosa però non è possibile in pratica, per il fatto che la velocità di reazione della SO_2 con O_2 è, per ragioni cinetiche, praticamente nulla. L'impiego di catalizzatori adatti ha permesso però di superare, almeno in parte, questa difficoltà⁽¹⁾: quanto più attivo è il catalizzatore tanto più bassa è la temperatura cui si può lavorare con conseguente miglioramento nella resa.

Nell'uso dei catalizzatori si deve però tenere presente oltre la temperatura anche la velocità di passaggio dei gas sul catalizzatore.

In fig. 77 si vede l'andamento della reazione su amianto platinato come catalizzatore posto in tubo di porcellana; la curva I dà il rendimento in rapporto alla temperatura con una velocità di efflusso di 300 cc. di

(1) Il processo catalitico è derivato dalle considerazioni di Winkler su di un altro processo di produzione di H_2SO_3 partendo da solfati di metalli trivalenti (Al, Fe) che a $500 \div 600^\circ$ si dissociano:

$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3SO_2$. Si era osservato che facendo passare i gas della dissociazione su platino la concentrazione di SO_2 aumentava e Winkler ha spiegato il fatto pensando appunto che il platino ricomponesse la SO_2 decomposta in SO_2 e $\frac{1}{2}O_2$ per l'alta temperatura.

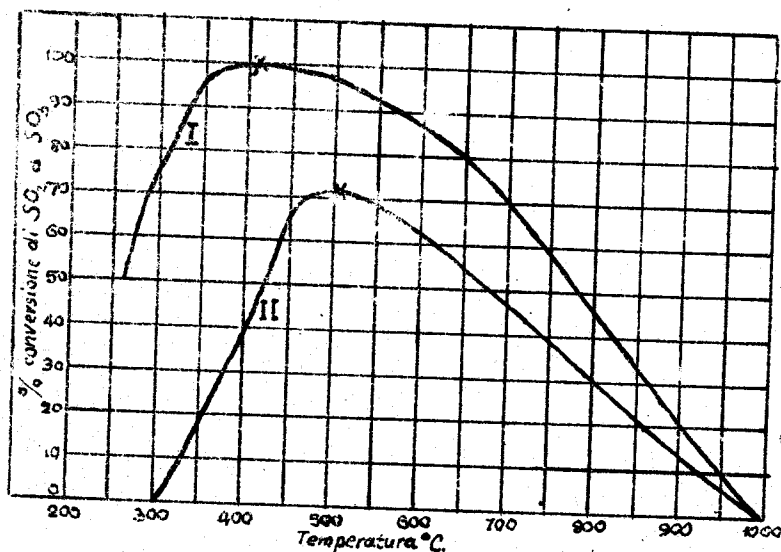
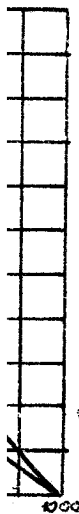


Fig. 77

gas al minuto; la II per un effluo di 20'000 cc. al minuto.

Il primo catalizzatore impiegato è stato il platino su supporto di amianto: nei primi impianti il catalizzatore aveva un contenuto del 15÷20% di platino, ma poi col crescere del prezzo di questo metallo sono stati fatti catalizzatori più razionali con un contenuto in platino notevolmente inferiore e con supporto attivo (solfato di magnesio). Con tutto ciò il costo di questi catalizzatori al platino, sempre elevatissimo (parecchi milioni), ha consigliato a ricercare altre sostanze catalizzatrici e si è arrivati, con risultati soddisfacenti, all'impiego dell'ossido di vanadio che ha un prezzo



20 000 cc.

to il platino
impianti
15-20%
no di que-
pù ra-
stevolmen-
ti magnesi).
i al pla-
tino, ha
talissanti-
lacenti, al-
un prezzo

relativamente più basso. Fino a qualche tempo fa i catalizzatori ad ossido di vanadio, su supporti di silice, venivano esclusivamente prodotti dall'America che aveva monopolizzato il vanadio; solo recentemente è stata trovata una fonte inesaurita di ossido di vanadio nei fumi di combustione delle navi⁽¹⁾ ed anche in Italia sono già stati fabbricati tali catalizzatori ad un prezzo notevolmente inferiore a quello praticato dalle ditte americane.

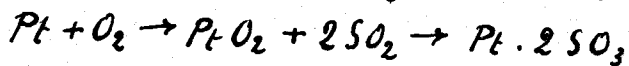
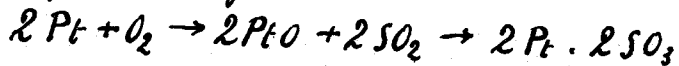
Il maggiore inconveniente presentato dal metodo catalitico è rappresentato dalla necessità di un'accurata purificazione dei gas per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori. Bisogna assolutamente evitare che si depositino sul catalizzatore delle polveri o delle sostanze che reagiscano con esso o infine che possano venir a contatto delle sostanze che siano più facilmente assorbite dalla SO_2 . Particolarmente accurata deve essere la depurazione dall'arsenico, che con il platino forma composti stabili per cui il catalizzatore resta avvelenato, e dall'umidità, perché la formazione di acido solforico sul catalizzatore ha

(1) Tutte le nostre grandi navi hanno a bordo apparecchi di ricettazione dei fumi in modo da poter raccogliere il vanadio.

azione deprimente.

Sono stati fatti degli impianti catalitici con catalizzatore ad ossido di ferro, che avevano il vantaggio di richiedere una minor depurazione dei gas e soprattutto un minor capitale immobilizzato nel catalizzatore. L'ossido di ferro è però un catalizzatore poco attivo e si deve operare alla temperatura di $500^{\circ} \div 600^{\circ}$ alla quale la trasformazione in SO_3 è solo parziale; la SO_2 doveva venir recuperata con delle camere di piombo.

Gli impianti con catalizzatore ad ossido di ferro hanno però avuto tutta breve durata. L'azione dei catalizzatori in questo processo di ossidazione può essere spiegata in vari modi e varia da catalizzatore a catalizzatore. Per il platino si avrebbe una ossidazione del metallo unita ad assorbimento di SO_2 , la quale si ossida in seno al metallo stesso per poi liberarsi: sono stati proposti i seguenti schemi di reazione



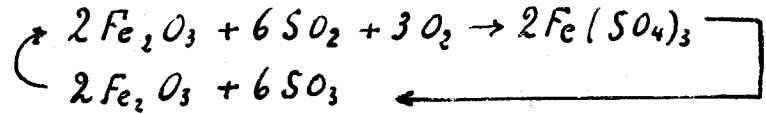
Per l'ossido di ferro invece due sono le teorie: la prima sarebbe quella della formazione e successiva decomposizione di solfato di ferro in modo che al termine dell'operazione l'ossido di ferro è apparente-

si con ca-
so il van-
zione
le immo-
leno e pe-
re opera-
quale la
la SO₂
nere di

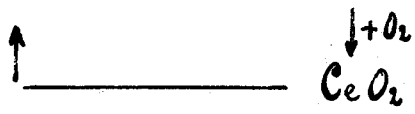
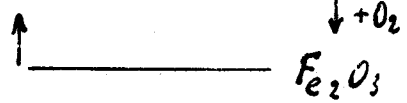
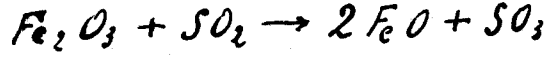
si di
nata.
cesso di
modi e
Per il
etallo uni-
sida in
si: sono
ione

orie: la
e successiva
to che al
i: apparte-

mente inalterato:



Un'altra teoria darebbe una riduzione dell'ossido il quale cedrebbe con dell'ossigeno alla SO₂, ossidandosi successivamente in modo da ripristinarsi: questa teoria e' coincidente con quella ammessa per l'ossido di Cerio



La prima depurazione che si fa sui gas provenienti dai forni a pirite e quella delle polveri: quelle più grossolane si depositano in grandi camere, dette appunto camere a polvere, fig. 78, dove i gas circolando

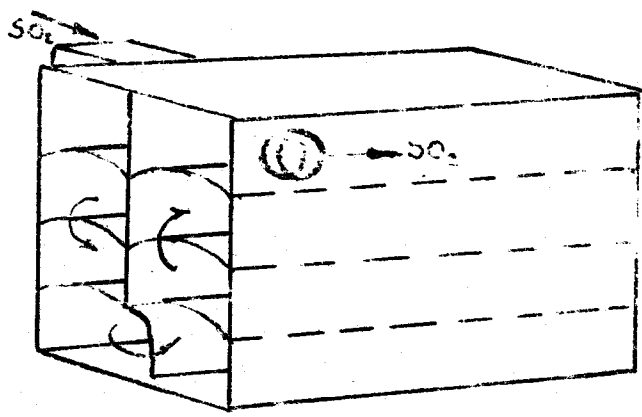


Fig. 78

dai forni a pi-
rite e quella del-
le polveri: quelle
più grossolane si
depositano in
grandi camere,
dette appunto
camere a polvere,
fig. 78, dove i
gas circolando

a zig-zag perdono velocità e depositano meccanicamente le polveri più grossolane. Un altro tipo di depuratore meccanico più razionale delle semplici camere a polvere è la camera di Howard fig. 79: essa dà infatti una buona depurazio-

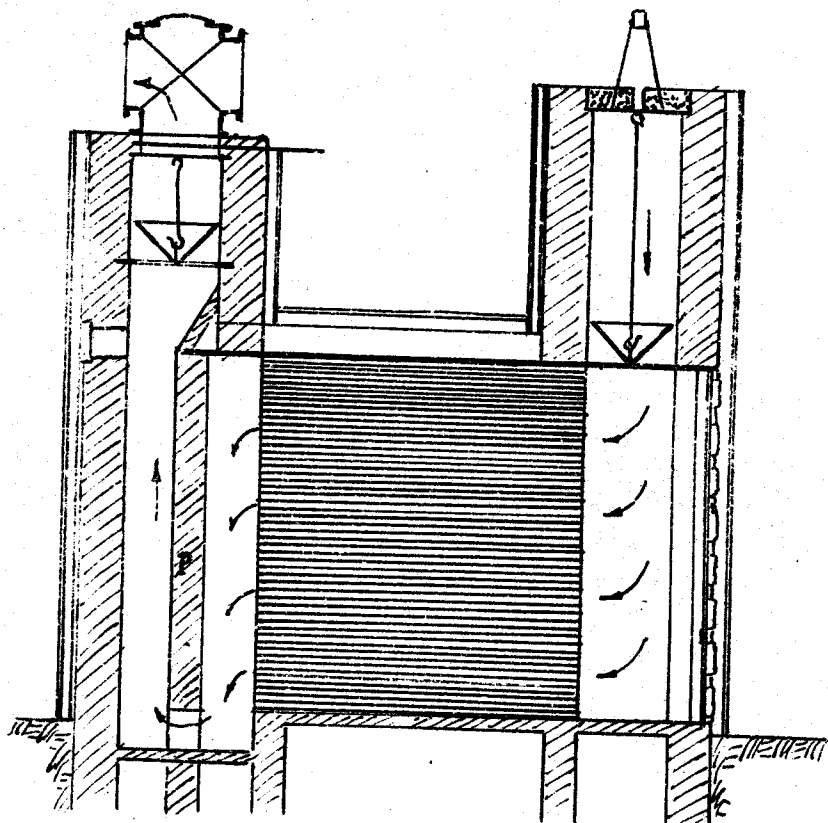


Fig. 79

ne senza inceppare il cammino dei gas ed è di facile ripulitura anche durante la marcia stessa. La parte purificante è costituita da una serie di numerose lastre parallele in ferro dello spessore di 3 mm. I gas attraversano questo sistema

neccari-
lto tipo
delle
di Howard
purazio-

e sono costretti a lambire la grande superficie formata dalle numerose lamiere di ferro, abbandonando la massima parte delle polveri; infine prima d'uscire vanno ancora a sbattere contro la parete P che li obbliga a discendere fino al piano di terra prima di guadagnare il condotto d'uscita. Le polveri più fini si separano invece facendo passare i gas in serie di depuratori elettrostatici. Per illustrare il principio di questi depuratori possiamo valerci dello schema di fig. 80. In

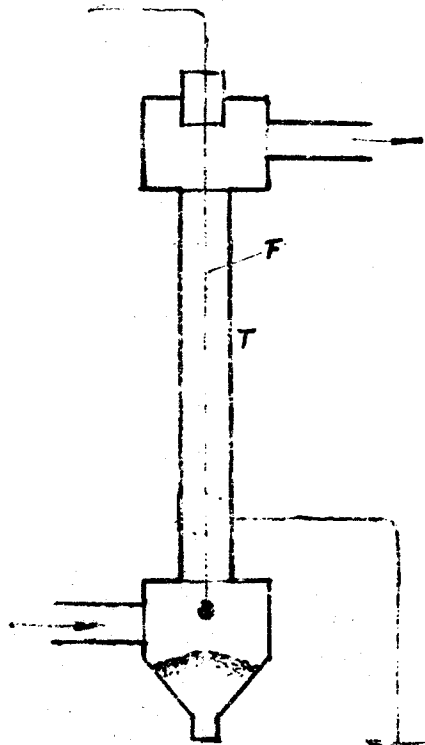


Fig. 80

questo caso i due elettrodi sono costituiti: dal tubo esterno T e dal filo interno F: e entro il cilindro si fa passare una corrente gassosa, la polvere si carica per ionizzazione di una quantità di elettricità dello stesso segno, soggiace all'azione radiale del campo esistente tra il filo ed il cilindro ed è precipitata sulla parete di quest'ultimo. Per il loro funzionamento

e c'è di
cia stessa.
a serie
allo spes-
sistema.

in questo caso il filo è detto elettrodo radiante ed il tubo elettrodo raccoglitore. Si è constatato che la precipitazione arriva a $70 \div 80\%$ quando l'elettrodo di scarica è collegato con il polo positivo, $95 \div 98\%$ quando è collegato al polo negativo.

Tale sistema di depurazione elettrostatico prende il nome di sistema Cottrell dal nome di quello che per primo l'ha introdotto nell'industria. Questo tipo classico è stato però ora abbandonato e sostituito da depuratori formati da delle piastre o meglio delle reti finissime tra le quali è applicata con un opportuno trasformatore una tensione compresa entro un minimo di $25 \div 30$ ed un massimo di $50 \div 60$ Kilovolt. Le particelle solide nell'attraversare il campo elettrico tra le reti si polarizzano in modo contrario alla piastra ad esse più vicina e vengono da essa attratte; scaricatesi, avendo nel frattempo perdute velocità, cadono sul fondo dell'apparecchio. Questi apparecchi elettrostatici sono semplici, relativamente non molto costosi ed hanno piccolo consumo di energia. La separazione delle polveri più fini è molto importante perché esse contengono appunto l'anidride

dicante
 e comita
 80%
 to con
 collega.

tatico
 dal no-
 odotto
 tato però
 ratori
 lle reti
 un of-
 mpresa
 rossimo
 de nel
 reti si
 piastra
 sa attira-
 erduto
 chio.
 mplici,
 hanno
 razione
 stanti
 idriche

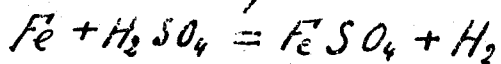
arseniosa la quale, presentando una notevole
 volatilità sublimata alla temperatura del for-
 no e poi, con il raffreddarsi dei gas si condensa
 in forma di sabbia finissima.

Dopo questo primo sistema di separazione delle
 polveri i gas attraversano una coppia di torri
 nelle quali essi vengono raffreddati dalle tempe-
 ratura di $200^{\circ} \div 300^{\circ}$, cui si trovano, alla tempera-
 tura di $50^{\circ} \div 60^{\circ}$. In queste torri i gas in-
 entrano una pioggia di acido solforico non
 molto concentrato ($80 \div 85\%$) in modo che que-
 sto venga a concentrarsi a spese del calore dei
 gas. La seconda di queste torri ha però lo
 scopo più specifico di eliminare le ultime
 tracce di anidride arseniosa rimasta sput-
 tando la sua elevata solubilità nell'acido
 solforico ($0.2 \div 0.3$ gr. secondo la concentrazione).
 Se le pirite sono molto arseniose si ha perfet-
 to, in questa torre, una deposizione di cri-
 stallini aghiformi di anidride arseniosa.
 L'acido solforico uscente da queste torri,
 molto impuro, non può essere usato che
 per la produzione di fertilizzanti solfatici.
 Usciti dalle torri di raffreddamento i gas
 vengono fatti passare in altri due depura-
 tori elettrostatici posti in serie nei quali

si depositano anche le goccioline di acido solforico trascinate. Dopo di che i gas passano in una colonna di lavaggio con acqua, dove si completa la depurazione dall'acido, poi ancora in un depuratore elettrostatico per passare in una colonna di essiccamento nella quale incontrano dell'acido solforico al 98%⁽¹⁾. All'uscita della colonna di essiccamento vi è un dispositivo che ha lo scopo di fermare gli spruzzi di H_2SO_4 , dopo di che i gas possono entrare negli apparecchi di catalisi.

Gli apparecchi di depurazione possono essere di ferro fino alla prima torre di raffreddamento poi devono essere in piombo.

Si sono avuti avvelenamenti dei catalizzatori per dimenticanze di particelle di ferro (chiodi) nell'interno degli apparecchi: il ferro infatti, reagendo con l'acido solforico



libera idrogeno il quale forma con l'arsenico dell'idrogeno arsenicale che non può essere più fermato e arriva sui catalizzatori.

Se si mandassero i gas, ormai freddi, senz'altro agli apparecchi di catalisi la velocità di reazione

(1) alla concentrazione del 98% l'acido solforico raggiunge un massimo nelle sue proprietà disidratanti.

ido solfo-
arsenico
acqua.

ll'acido,
latteo
mento

torio al
esprimen-

di fer-

che i
di catalisi.

no es-

di raf-
ionto.

riatori

(chiodi)

fatti;

arsenico

essere

tori

senza altro

di reazio-

zione un

ne sarebbe tanto piccola da non avere una tra-
sformazione sensibile; evocare quindi preriscal-
danti a spese del calore di reazione dei gas che
hanno già reagito.

Noi sappiamo che ogni due kilogrammolecole
cioè ogni 4,8 m³ di SO₂ che si ossidano ad
SO₃ si ha sviluppo di 45 mila Calorie; poi-
ché la SO₂ si trova in ragione del 7% si ha
lo stesso sviluppo di calore ogni 640 m³ circa
di gas. Tenendo presente che il calore spe-
cifico medio della miscela è di 0,32 calorie
per metro cubo, si avrà, nel passaggio nel
catalizzatore, un innalzamento della tempera-
tura di $\frac{45000}{640 \times 0,32} \approx 225^\circ$. In pratica la trasfor-
mazione di SO₂ in SO₃ non è completa e
l'innalzamento di temperatura si aggira sui 150°.

Si ottiene il miglior rendimento di trasforma-
zione usando due preriscaldatori e due colonne
di catalisi. Il primo preriscaldatore funziona
a spese del calore sensibile dei gas provenienti
dalla seconda colonna di catalisi e innalza
la temperatura da 20° a 250° ÷ 300°; il secondo
preriscaldatore funziona invece a spese del ca-
lore di reazione dei gas usciti dalla prima
colonna di catalisi e la temperatura dei gas
che hanno ancora da reagire sale a 400° e

Dis. p. 18 - Chim. Industri. Inorg.

con questa entrano nella prima colonna di catalisi. Uscendo da questa prima colonna di catalisi alla temperatura di circa 550° i gas passano, come abbiamo detto sopra, nel secondo preriscaldatore, raffreddandosi questa volta a 400° , per andare nella seconda colonna di catalisi dove la trasformazione si completa senza un sensibile aumento di temperatura. Attraversato infine il primo preriscaldatore la miscela contenente SO_3 esce alla temperatura di circa 100° . Il ciclo dei gas si vede in fig. 81.

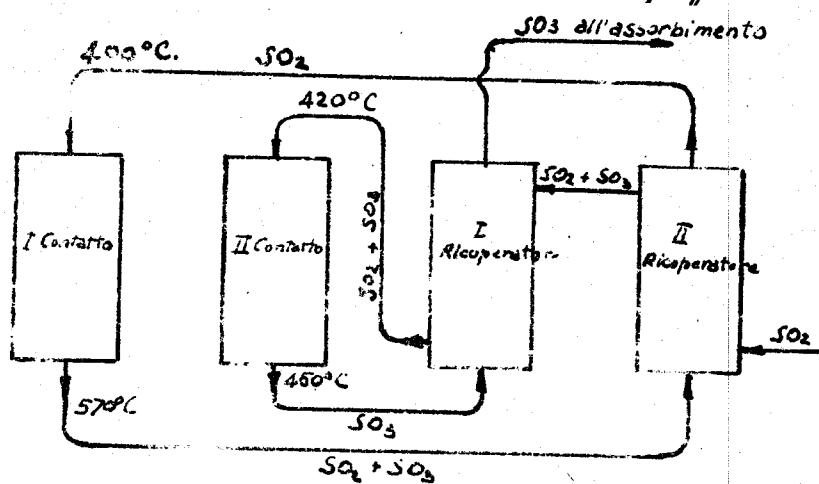
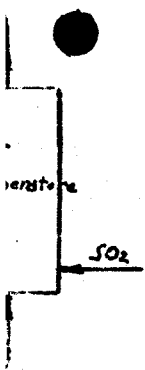


Fig. 81

Negli impianti più moderni la prima colonna di catalisi contiene internamente il secondo preriscaldatore in modo che i gas che devono reagire raffreddano il catalizzatore, preriscaldandosi, e poi passano senz'altro su di esso. Una regolazione molto sensibile della temperatura si ottiene entrando ad una parte dei

di catalisi.
 elisi alla
 come abbia-
 raffreddan-
 e seconda
 ne si con-
 operatura,
 latore la
 stura di
 g. 81.
 mento



colonna
 secondo pre-
 sono reagi-
 bilondoti,
 tempera-
 re dei

gas il passaggio nel primo preriscaldatore.
 Esaminiamo ora alcune tra le più usate colonne
 di catalisi:

Fig. 82 - Colonna Grillo - Schroeder -

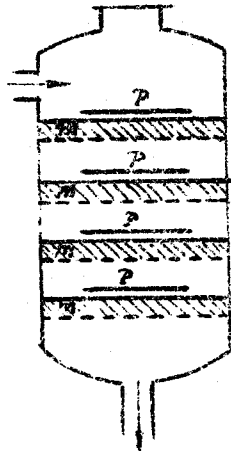


Fig. 82

Utilizza come catalizzatore il platino su supporto di solfato di magnesio. L'apparecchio consiste in quattro piani forellati su cui è disposta la massa catalitica (M). Al di sopra di ciascuna massa è disposto un piatto P che ha l'unico scopo di ottenere una corrente più forte alla periferia e d'evitare con un riscaldamento eccessivo al centro. Quest'apparecchio trasforma il 95 ÷ 97% della SO₂ trattata con un contatto non superiore ai 4 ÷ 5 secondi.

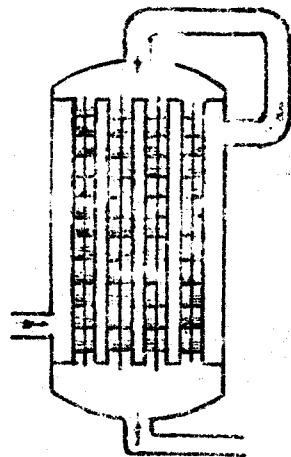


Fig. 83

Fig. 83 - Colonna della Badische -
 è del tipo a tubi. Il catalizzatore (amianto platinato) è posto dentro a dei tubi attorno ai quali passa una parte della miscela gassosa da trattare. Il catalizzatore è disposto su dei piatti perforati. L'apparecchio interno è composto di 150 tubi. Passiamo ora da questo schema alla vista della col-

na pratica interessante per il complesso di avvertenze che si sono avute per mantenere regolare la temperatura. (fig. 84)

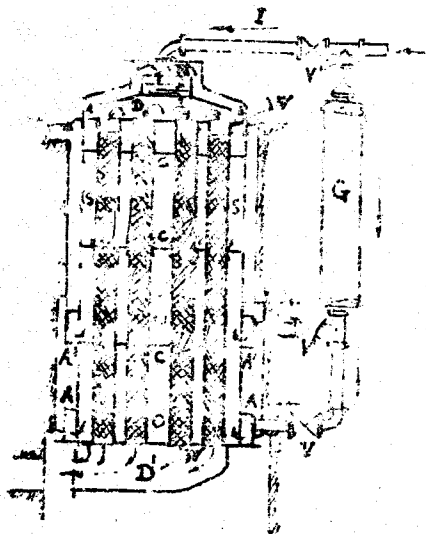


Fig. 84

L'apparecchio è diviso in tre parti da due diaframmi W e W e cioè: una camera superiore D, una inferiore D' e lo spazio anulare SS. I gas solforosi arrivano nella camera intratubolare dalle due valvole V e V' a volontà e si muovono verso l'alto costretti a seguire un cammino obbligato dai diaframmi C posti lungo i tubi. Giungono infine nella camera superiore D donde, dopo essere mescolati attraversando il labirinto N, entrano nei tubi di catalisi, qui si ossidano ed escono dalla camera inferiore D'; da qui sono inviati sia direttamente all'assorbitore, sia al recuperatore di calore o termoregolatore G. Con questo dispositivo è possibile moderare la temperatura dell'apparecchio, inviandovi a mezzo del tubo I una porzione di gas solforoso non riscaldato. Per avviare la catalisi è necessario riscaldare l'apparecchio sino alla temperatura di 300°: cosa che si

avverten-
la tem-

ivito in
diapram-
t; una
D, una
spazio
gas solfo-
lla come-
dalle due
loni e si
'alto estret-
cammino
tubi.

e D donde,
birinto
ossidano
a qui so-
ore, sia
re G. Con
tepera-
ro del tu-
iscaldato.
aldare l'ap-
essa che si

si riscalda la base della colonna con dei beccchi a gas e spegnendosi quando la reazione è avviata. La temperatura dell'apparecchio è regolata immettendo il gas solforoso in proporzioni diverse in A e A' od anche del gas freddo da I manovrando le valvole V, V', V''.

Fig. 85 - Colonna Kuhlmann. È stata crea-

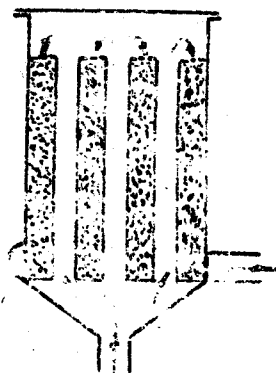


Fig. 85

ta in rapporto alle esigenze dei catalizzatori molto voluminosi come sono ad esempio il platino su supporto di solfato di magnesio e le masse al Vanadio; in tale colonna infatti il catalizzatore è posto all'esterno dei tubi e il gas da riscaldare arriva attraverso i tubi.

traverso i tubi.

Finora abbiamo visto il recuperatore di calore circondare o essere circondato dal catalizzatore. In molti casi può essere separato: si hanno due tipi: o completamente separato dalla torre di catalisi e forma allora un apparecchio a sé, o unito in un'unica torre ma sostanzialmente separato. Riportiamo uno schema per ciascuno dei due casi.

Fig. 86 - Recuperatore Tentelera. È del tipo separato. È formato da un cilindro entro il

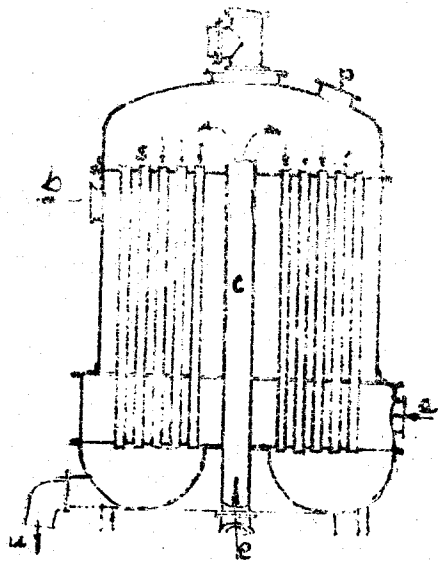


Fig. 85

quale due piastre tubere tengono insieme un fascio di 270 tubi: il tutto è chiuso poi da due fondi emisferici. I gas caldi dell'apparecchio di contatto entrano da e, raggiungono pel tubo centrale c la camera superiore, si distribuiscono nei tubi riscaldatori ed escono da u. I gas solforosi entrano da a nella camera intermedia ove si riscaldano lambendo i tubi S ed escono in alto da b.

Fig. 87 - Colonna della Farbwerke.

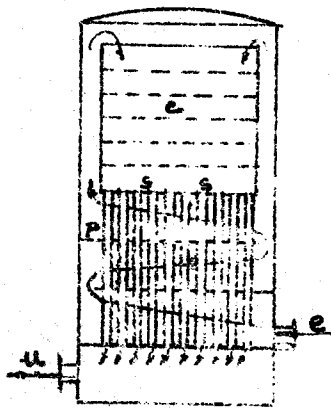


Fig. 87

Il funzionamento ne è chiarissimo. I gas solforosi entrano da e si preriscaldano a contatto dei tubi S seguendo un cammino tortuoso ad opera dei diaframmi P, attraversano le masse catalitiche c, cedono il loro calore ai tubi S ed escono da u.

tre tubi-
me un
tubi:
so poi
emisferi-
li dell'ap-
ntatto
rag-
tubo con-
amera
istribui-
i scalda-
entrano
riscalda-
to da b.
ke-
to ne è
as solfo-
e si pre-
tatto dei
un cam-
d opera dei
traversano
che c, cedo-
tubi S ed

In fig. 88 è riportato uno schema d'impianto

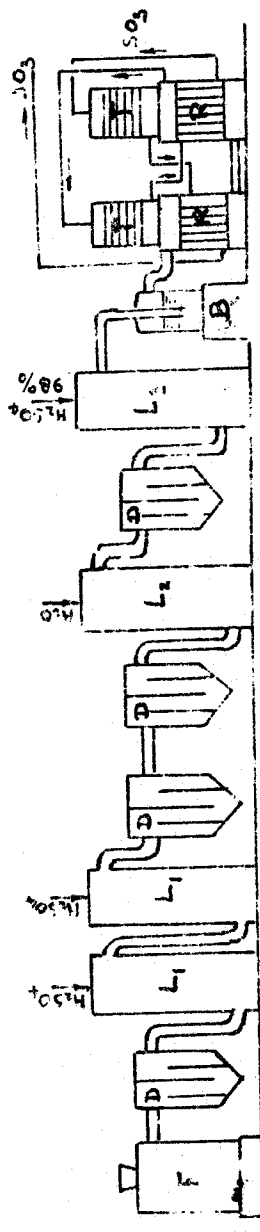


Fig. 88

per la produzione della SO_3 con il metodo catalitico (non vi sono inclusi gli apparecchi di assorbimento) in modo che si veda la disposizione generale degli apparecchi. (F forno a SO_2 ; D separatori elettrostatici; L_1 torri di lavaggio con H_2SO_4 diluito; L_2 torre di lavaggio con acqua; L_3 torre di essiccamento con H_2SO_4 concentrato; B apparecchio che serve a fermare gli spruzzi di H_2SO_4 trasportati dal gas; T torri di catalisi; R recuperatori di calore).

La SO_3 ottenuta con il metodo catalitico, non può essere fatta assorbire direttamente da acqua sia perchè vi si combina violentemente sia perchè si forma una nebbia di acido solforico che va

perduta e che per di più può recare molestia.

Un assorbimento completo della SO_3 si ottiene soltanto usando acido solforico concentrato al 98%.

Questo acido ha la minima tensione di vapore relativa alla SO_3 e quindi il più adatto ad assorbire integralmente la SO_3 . Si dispongono diversi recipienti in serie, nei primi vi è dell'acido contenente una certa quantità di anidride solforica disciolta mentre nell'ultimo si cura di avere dell'acido al 98% che viene mantenuto tale diluendolo continuamente con acido meno concentrato; si è con sicurtà che la SO_3 non va perduta.

Uno di tali elementi assorbitori è rappresentato

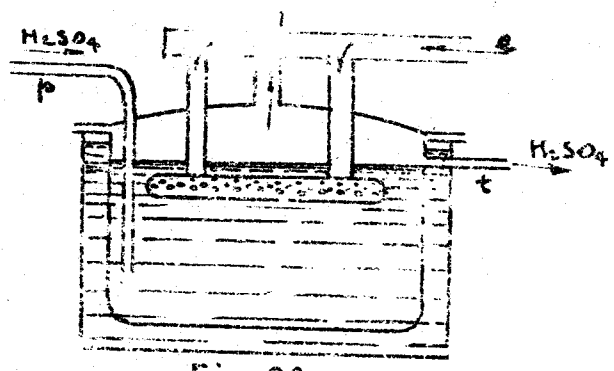


Fig. 39

in fig. 89: il gas entra dal tubo g e collegato da due raccordi verticali ad un tubo a ferro di cavallo forato che penna

nel liquido; l'acido entra dal tubo penante p ed esce dal troppo pieno t .

L'acido solforico contenente disciolta della SO_3 viene, per il suo aspetto, chiamato oleum o anche acido solforico fumante o Nordhausen (dal nome della località in cui veniva fabbricato).

Si producono diversi tipi di oleum che differiscono

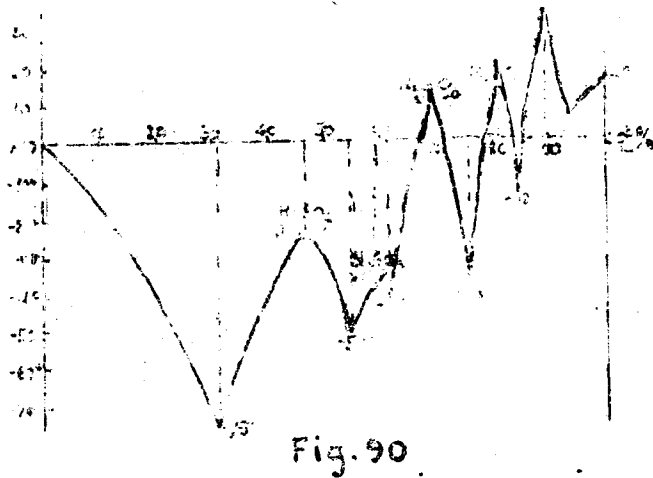
il vapore
 che ad
 sprigiono
 vi è
 stita di
 nell'ul-
 98% che
 unamen-
 con' sic-

presentato
 89; il
 utro dal
 collega-
 due rac-
 verticali
 e tubo a
 di cavallo
 che pesa
 scante p

il SO_3 viene,
 che il
 e della loca-

differiscono

per il contenuto in SO_3 disciolta. Nel diagramma dei punti di fusione del sistema H_2SO_4 e SO_3 vi sono dei minimi e dei massimi in modo che le soluzioni che contengono il 20 ÷ 30% oppure il 60 ÷ 70% di SO_3 sono liquide alla temperatura ordinaria mentre quelle che ne contengono il 40 ÷ 50% sono solide (fig. 90).



L'oleum merc.
 to in commercio
 ha generalmente
 il 20 ÷ 25%
 di SO_3 in so-
 luzione perché
 l'oleum al
 60 ÷ 70% è usa-
 to soltanto
 nelle fabbriche

di esplosivi e di materie coloranti. (1)

Il titolo della SO_3 libera nell'oleum si determina facilmente basandosi sul peso specifico. Questo non è proporzionale al contenuto in SO_3 libera, anzi raggiunge un massimo per un contenuto in SO_3 del 92,6% conche si ha lo stesso peso specifico per quantità diverse di SO_3 libera, ma la

(1) in genere queste fabbriche producono direttamente l'acido
 alcuni hanno bisogno.

l'eliminazione si può fare egualmente senza dubbi per il fatto che l'aggiunta di H_2SO_4 monoidrato provoca, quando si sia prima del massimo, una diminuzione, quando si sia oltre, un aumento di densità.

In fig. 91 è riportato il diagramma della densità dell' H_2SO_4 in funzione della SO_2 %.

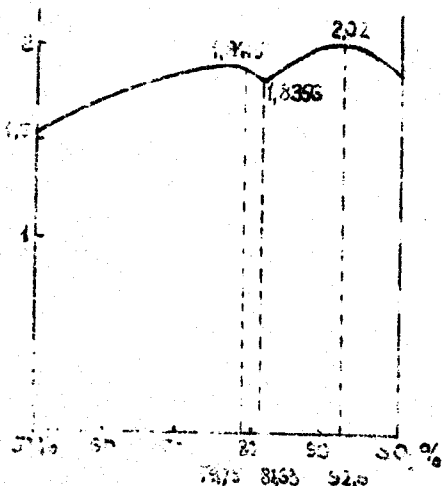


Fig. 91

densità dell' H_2SO_4 in funzione della SO_2 %.

Il quantitativo d'acido solforico prodotto per via catalitica è circa il 30% della produzione totale, in America però arriva al 50%. L'acido solforico diluito, che le industrie impieganti

l'oleum avevano come sottoprodotto, veniva prima concentrato per essere nuovamente impiegato; ora, è stato trovato più conveniente, impiegare quest'acido per la fabbricazione dei perfosfati e del solfato ammonico e produrre dell'oleum fresco. Questo concetto ha fatto fare, agli impianti catalitici, un notevole progresso.

Processo Mattignan Casceroff.

Questo processo, molto recente, consiste nel fare avvenire l'ossidazione della SO_2 in presenza di

senza
 SO_4 mo-
 del
 sia oltre,
 ra della
 $\frac{1}{2} SO_4$ in
 SO_3 %.
 d'acido
 to per via
 circa il
 riduzione
 erica però
 %. L'acido
 to, che le
 reaganti
 eniva pri-
 te imple-
 ente, imple-
 lei perfosfa-
 dell'oleum
 agli im-
 verso.
 netofare
 esenza di

vapori nitrosi avvolgimenti a quanto già si faceva con il processo alle camere di piombo, solo che in questo caso i vapori nitrosi sono tenuti in forte eccesso. Si ha così una reazione molto più rapida ed è quindi richiesto un volume notevolmente minore. Data l'elevata velocità di reazione lo sviluppo di calore è molto forte e non si può usare il piombo perché si avrebbe una rapidissima corrosione.

In questo processo si usano camere poligonali, del tipo di quelle che abbiamo già visto parlando dell'acido nitrico, riempite internamente di anelli di Raschig o di altro materiale avente la funzione di suddividere le masse reagenti in modo da favorire il reciproco contatto. La sottrazione di calore viene fatta per circolazione di acido freddo nell'interno delle camere. Le camere poligonali sono in genere a sezione ottagonale ed hanno uno scomparto centrale ed altri otto alla periferia. Sono costruite in grès oppure in mattoni silicei cementati con mortici essi pure silicei. Per evitare il pericolo di crepature la costruzione è mantenuta in compressione tenendo all'esterno dei tiranti metallici.

Questo processo è economico e è abbinato ad

un impianto di produzione di acido nitrico per ossidazione dell'ammoniaca, perché il consumo di vapori nitroni è notevolmente più elevato che per il processo alle camere di piombo e si aggira su $10 \div 20\%$.

Il prodotto che si ottiene è una miscela di acido nitrico al $95 \div 97\%$ e di acido solforico al 80% , si ha quindi il doppio vantaggio di avere i due acidi a concentrazione notevole.

Qualche impianto di questo tipo è stato fatto in Francia ed ha dato buoni risultati, ma la sua importanza non può ancora essere esattamente valutata sia perché è ancora suscettibile di miglioramenti sia perché da troppo breve tempo gli impianti sono in funzione.

Pompe di circolazione

Il problema della circolazione dei liquidi, ed in special modo quello degli acidi, è molto importante per tutta l'industria chimica. Abbiamo visto, parlando della produzione dell'acido nitrico, dell'acido cloridrico e dell'acido solforico, come certi problemi intensivi abbiano potuto essere realizzati soltanto provvedendo al raffreddamento delle torri di assorbimento mediante circolazione interna di acido freddo. Le maggiori difficoltà che si riscontrano nella circolazione degli acidi sono costituite dall'azione corrosiva che essi hanno, azione che diventa poi

trico per
il consumo
elevato
sto e si ag-

ela di aci-
lfurico al
gio di ave-
terole.

to fatto in
, ma ha
non erot-
e suscettibi-
troppo bre-
ione.

ed in speciel-
te per tutta
udo della pro-
ico e dell'aci-
bbiano potu-
raffreddamen-
zione interna
si ritentra-
stituite del-
diventa pri-

particolarmente delicata nelle pompe dove si
hanno parti mobili che devono essere a te-
nuta e che devono per di più essere lubrifi-
cate.

I primi sistemi usati per far circolare
gli acidi erano costituiti da pulsometri
ad aria compressa. Uno di tali tipi di mon-
taacidi, quello Keimer, è rappresentato in

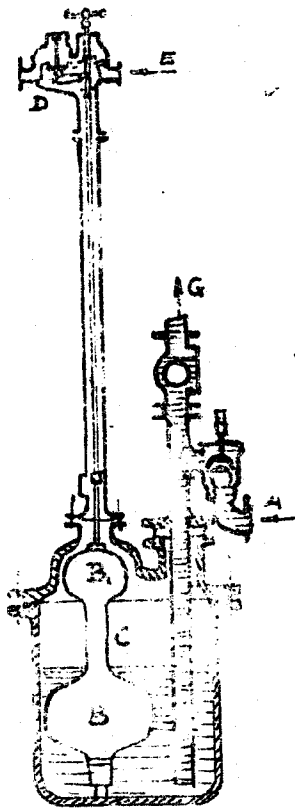


Fig. 92

fig. 92. Quando il montabiqui-
do è pronto a funzionare l'aci-
do entra da A, solleva la val-
vola e comincia a riempire
il vaso sollevando il galleggiante,
mentre l'aria contenuta in esso
ene da D; quando il liquido
ha raggiunto la bolla B del
galleggiante C, questo si solle-
va e solleva l'asta fissata sopra
di esso, la quale chiude con
la valvola D di uscita d'aria e
apre quella E di entrata dell'aria
compressa. L'acido sotto pressio-
ne sale nel tubo G. Finché l'aria
non si scarica da D e cioè il vaso

non è vuoto, la pressione è sufficiente per mante-
nere il galleggiante sollevato. Quando l'aria sfug-

ge dal tubo D, allora il galleggiante scende; la valvola di entrata dell'aria si chiude e s'apre quella d'uscita ed il montaliquido può di nuovo riempirsi. Tutte le parti dell'apparecchio a contatto con l'acido sono fatte in piombo indurito. Molti di questi pulsometri vengono ancor oggi impiegati in piccoli impianti; essi hanno però un notevole consumo di aria compressa e quindi di energia.

Un altro tipo di pompa che ha avuta una certa diffusione è la pompa Mammot. Questa pompa funziona col principio dei vasi comunicanti (fig. 93).

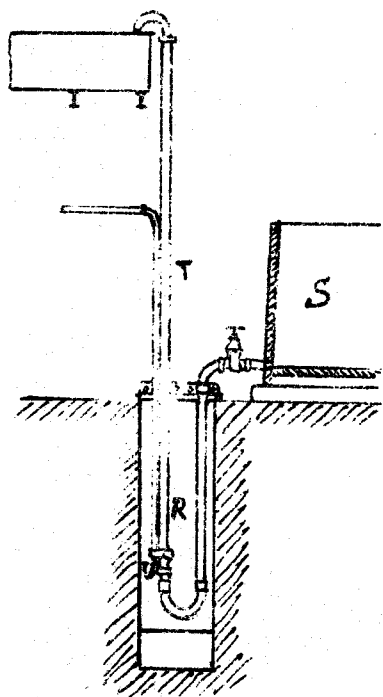


Fig. 93

Dal serbatoio S il liquido scende nel recipiente inferiore R e risale nel tubo T. In questo è disposto alla base un ugello U nel quale viene insufflata dell'aria compressa che si emulsiona con l'acido formando un liquido più leggero che quindi è costretto a salire, per il principio dei vasi comunicanti, ad un

ende; ha
e s'apre
può di
l'apparec-
te in piom-
metri con-
impianti;
di aria

ta una
nut. Que-
va comun-
3). Dal ser-
vicio scen-
te inferiore
il tubo T.
spinto alla
llo V nel
sufflato
pressa che
con l'acido
liquido
che quindi
alire, per
dei vani
ad un

livello superiore a quello del recipiente S.

Questo tipo di pompa non può essere usato se il liquido contiene delle sostanze volatili perché queste verrebbero ad essere trascinate dall'aria quando questa si libera dall'emulsione.

Una pompa di funzionamento ottimo che ha avuto diffusione in tutto il mondo è la pompa a pistone liquido Ferraris. Questa è simile alle comuni pompe a pistone solo che questo non agisce direttamente sul liquido da pompare, ma attraverso dell'olio di vaselina (A) o di altro tipo a seconda del liquido da mettere in circolazione. La pompa assume una disposizione diversa secondo se il liquido ha un peso specifico superiore o inferiore a quello dell'olio della pompa.

Nella fig. 94 è rappresentato schematicamente un tipo di pompa per liquidi più pesanti, tipo acido solforico.

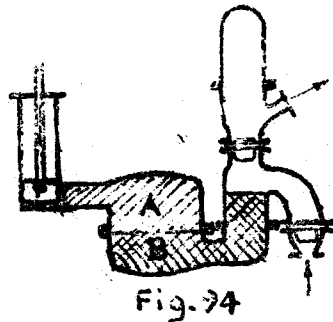


Fig. 94

(P pistone metallico,
A olio di vaselina, B aci-
do).

Un'altra pompa abbastan-

za usata è la Kestner. (fig. 95). Questa pompa utilizza pistone metallico a contatto con l'acido ma lo prolunga in modo tale che l'acido non entri nel cilindro della pompa, a detrimento della tenuta, causa la corrosione. A e B sono due valvole l'una sull'aspirazione l'altra sulla compressione.

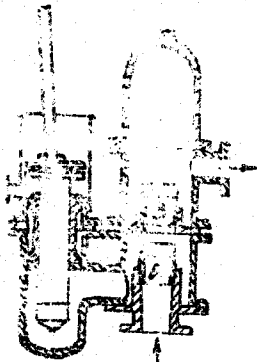


Fig. 95

Recentemente sono state fatte anche delle pompe centrifughe usando come materiale delle resine sintetiche, della guttaperca, della gomma indurita o anche del metallo rivestito di queste sostanze o dell'acciaio inossidabile.

Questa
 pistone
 fatto con
 rotolunga
 e l'acido
 cilindro
 detrimen-
 , causa
 A e B so-
 l'una sub-
 ime.
 le delle
 materiale
 taperca,
 del metal-
 ell'occiaio

 Parte II^a

 Chimica Industriale Organica

Idrocarburi saturi

Metano

È il composto più semplice degli idrocarburi saturi della serie delle paraffine. Si trova già in natura nelle sorgenti di gas naturali: questi hanno infatti un tenore medio del 90-95% di metano e in qualche caso il tenore arriva fino al 98%. Un esempio di utilizzazione in grande scala del metano dei gas naturali si ha a Pittsburg, negli Stati Uniti, dove vastissimi impianti di industrie chimiche e metallurgiche sono in funzione traendo energia termica e meccanica dai gas che, con tubazioni di qualche decina di chilometri, provengono dai vicini pozzi petroliferi.

I gas sono emessi dai pozzi petroliferi in quantità molto incostante, ma, essendo questi pozzi in numero di qualche decina di migliaia il quantitativo di gas emessi è sufficientemente costante per poter alimentare in modo regolare le industrie.

In Italia si ha una sorgente discretamente importante di gas naturali a Salsomaggiore; questi gas hanno un alto potere calorifico (15 mila calorie per mc) e vengono estesamente

arburi sa-
 va già
 rali: que-
 del 90÷95%
 arriva
 razione in
 turati si
 dove va-
 liniche
 traendo
 i gas che,
 li chitone-
 petroliferi.
 liferi in
 sendo que-
 cina di
 nesi e
 alimenta-
 nelamente
 maggiore,
 lorifico
 tesamente

utilizzati per l'illuminazione ed il riscalda-
 mento della città e per gli stabilimenti che
 estraggono lo iodio dalle acque. Altre sor-
 genti sono diffuse nella regione padana in-
 feriore, da Piacenza a Ferrara. Porri fatti
 recentemente danno una produzione di
 qualche milione di metri cubi al giorno e
 forniscono un gas ad altissimo tenore di
 metano (98÷99%).

Altre sorgenti in Italia si hanno a sud del
 lago di Garda vicino a dei giacimenti di tor-
 ba; si ha infine una sorgente millenaria del-
 la portata di 10÷15 mila metri cubi al gior-
 no nell'Appennino toseco-emiliano; ma in
 una zona montagnosa non facilmente rag-
 giungibile, in modo che solo recentemente si
 è pensato alla sua utilizzazione.

Importanti fonti naturali di metano si tro-
 vano poi in tutte le principali regioni petroli-
 fere quali la Rumenia e la Russia.

Il metano si trova poi quasi sempre assorbi-
 to in quantità notevole (1÷2 litri per Kg)
 nel carbone fossile; la sua miscela con aria
 è esplosiva e costituisce il pericolosissimo grisou
 delle miniere.

Il gas illuminante, che si ha nella distillazione

del carbone fossile, ha tenore molto alto in metano (30 ÷ 40 %).

Oltre che dai gas naturali e dalla distillazione del carbone, apprezzabili quantità di metano si hanno nella distillazione del petrolio, nei processi di cracking e per reazione del gas d'acqua.

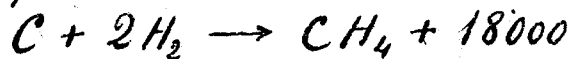
Per estrarre il metano dai gas di distillazione del petrolio e dei processi di cracking, bisogna in qualche modo separare i componenti di peso molecolare maggiore. Si usano delle colonne di assorbimento molto alte (20 ÷ 25 m.) nelle quali i gas vengono fatti gorgogliare in contro corrente attraverso delle sostanze nelle quali tutti gli idrocarburi, tranne il metano, presentano una notevole solubilità. Tali colonne sono però costose e devono essere in un certo numero, di modo che vengono ad occupare un notevole volume. Si usa anche, per la separazione del metano, del carbone attivato che viene ottenuto dal carbone di particolari varietà di legna trattato con del vapore acqueo e con soluzioni di cloruro di alluminio e di zinco in modo da asportare tutte le sostanze di carattere catramoso. Questo carbone di legna così trattato ha una grande porosi-

lto in me-
 i distillario-
 ta di met-
 del petrolio,
 razione del
 stillarione
 , bisogna
 renti di
 ano delle
 è (20 ÷ 25 m.)
 olare in con-
 nelle quali
 tano, presen-
 i colonne
 un certo nu-
 cupare un
 per la sepa-
 attivato che
 rticolari va-
 rapore acqueo
 lluminio e
 tutte le so-
 erto carbone
 ande porosi-

ta' e può assorbire quantità' estremamente for-
 ti di liquido (1). Il carbone perde però rapi-
 damente la propria attività col crescere del-
 la quantità di idrocarburi assorbiti; dopo
 un certo tempo i gas vengono perciò fatti
 passare su dell'altro carbone fresco mentre
 attraverso il carbone esausto si fa passare del
 vapore d'acqua che, spostando gli idrocarburi,
 lo riattiva. Nella condensazione del vapore
 si separano nuovamente gli idrocarburi.

Il sistema che utilizza i solventi viene con-
 veniente quando il metano deve essere traspor-
 tato compresso in tubazioni perchè allora il
 gas si comprime prima di farli passare
 nelle torri di assorbimento: così, per la legge
 di Henry bastano quantità di gran lunga
 inferiori di solventi.

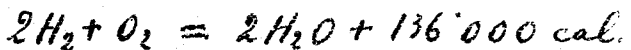
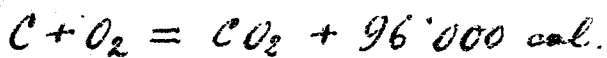
Il potere calorifico del metano è considerevole,
 oltre 9000 calorie per mc. ed è facile dedurlo
 prendendo in considerazione l'ipotetica equa-
 zione di formazione:



e tenendo presenti i calori di reazione della CO_2

(1) Le fabbriche di gomma le quali usano notevoli quantità di benzina come solvente, recuperano la benzina evaporata aspirando l'aria degli ambienti di lavorazione attraverso filtri di carbone attivato.

e della H_2O che si formano nella combustione del metano

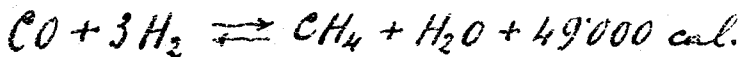


che sommati corrispondono a 232'000 calorie alle quali bisognerà sottrarre il calore di formazione del CH_4 : 18'000 calorie. Si ottiene che bruciando una Kg. molecola di CH_4 si producono 214'000 calorie e, dato che una Kg. molecola di gas corrisponde a 22,4 mc., il potere calorifico superiore del metano risulta di 9600 calorie. Anche il potere calorifico specifico è molto alto specialmente per il basso peso specifico del gas, esso si aggira sulle 13'000 Calorie per chilogrammo. Noi abbiamo trovato il potere calorifico superiore, ma nella pratica, come è noto, interessa di più quello inferiore, si dovrà quindi dalle 214'000 Calorie sottrarre il calore di condensazione di due molecole di acqua che corrisponde a circa 20'000 calorie. La differenza tra il calore specifico superiore e quello inferiore è rilevante e ciò in relazione all'alto contenuto di idrogeno del metano.

Il metano può essere ottenuto per sintesi trattando il CO con idrogeno

combustione

10 calorie
 lore di
 ic. L'ot-
 la di CH_4
 che una
 4 mc, il
 tano ri-
 rotte calo-
 lmente
 esso si ag-
 grammo,
 ipico supe-
 sto, interes-
 quindi
 lore di con-
 ma che
 . La dif-
 riv e quel-
 larione al-
 no.
 tesi tratta-



su di un catalizzatore di Ni o Cu finemente suddiviso.

La reazione è fortemente esotermica e si svolge bene ed in modo quasi completo nel senso della formazione del metano a basse temperature; ad alte temperature prevale invece la reazione inversa.

La produzione mondiale di metano che è strettamente legata a quella degli altri idrocarburi leggeri, è rilevantissima: solo negli Stati Uniti si è avuta nel 1934 la produzione indicata nella tabella che segue in miliardi di mc. (1)

Sorgente	Gas Prodotti Totale	Metano	Etano	Propano	Butano
Gas naturale	55.2	48.1	5.5	1.67	0.53
Gas di distillazione del petrolio	8.5	5.17	17.8	10.2	0.34
Gas dei processi di cracking	8.5	4.68	1.5	0.42	0.17
Carbonatarine del gas d'acqua	7.22	0.94	0.2	0.02	-
Gas di distillazione del coke	12.3	3.43	1.45	0.11	-

Il metano veniva fino a qualche anno fa utilizzato

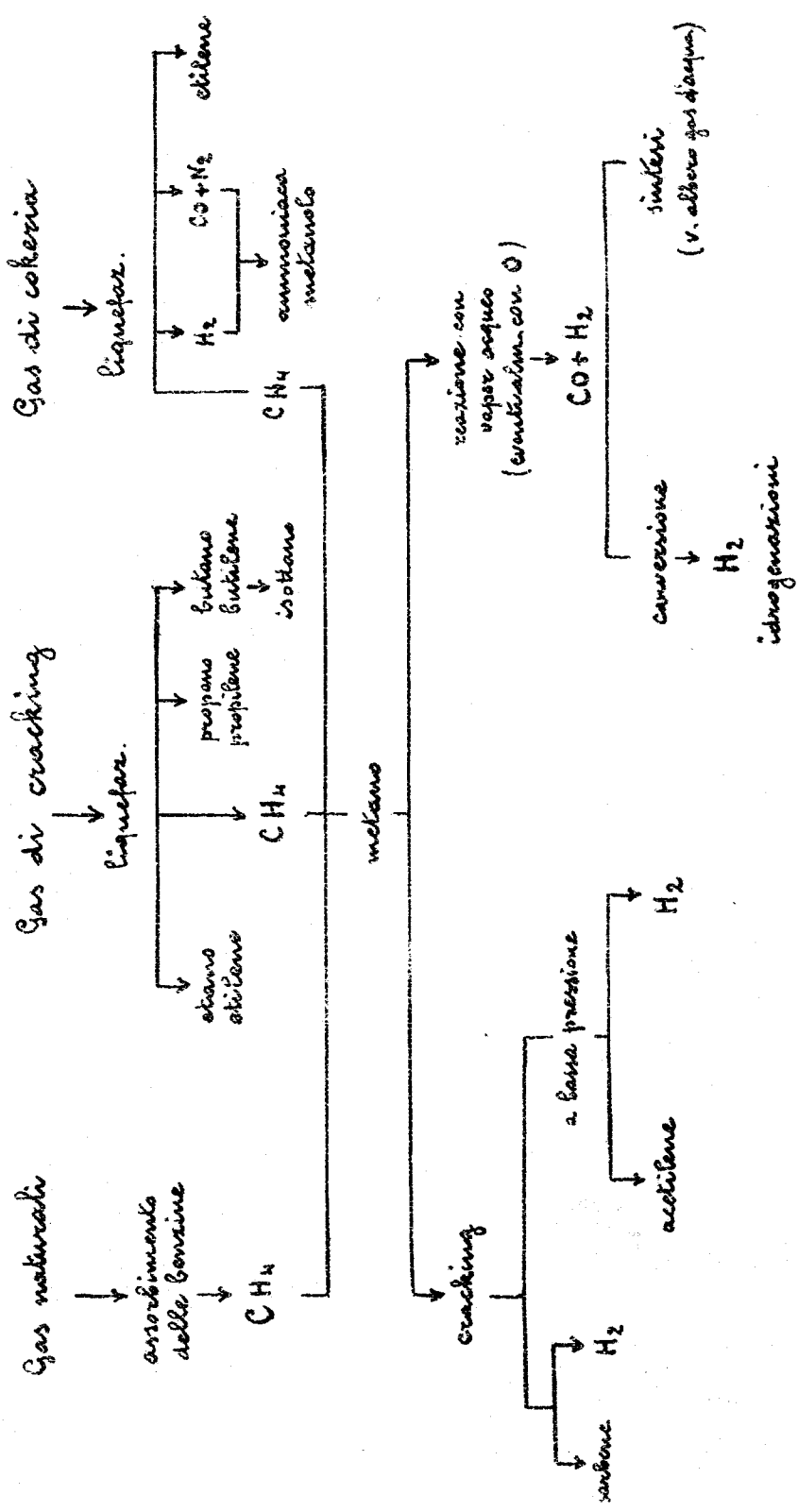
(1) Le differenze tra i quantitativi totali di gas prodotti e la somma dei quantitativi dei singoli idrocarburi è essenzialmente rappresentata da idrogeno.

esclusivamente per scopi termici o, al più, per produrre energia usandolo come carburante in motori a gas. Abbiamo già avuto occasione di dire, come in America si consumassero forti quantità di metano per ottenere, con una combustione completa, del nero fumo di pregevole qualità (v. pag. 99 di questi Appunti). Pare che questa utilizzazione, assolutamente irrazionale, sia stata recentemente vietata. Oggi il metano viene compresso ed utilizzato direttamente in luogo dell'idrogeno o dell'acetilene per la saldatura autogena con la fiamma. In Italia il gas naturale compresso viene utilizzato come carburante dagli autoveicoli in servizio regolare; si ha però l'inconveniente di dover trasportare un considerevole peso morto per le bombole⁽¹⁾ e di avere una autonomia molto limitata (100 Km. circa). In diversi servizi fissi di autocorrente tale utilizzazione ha dato ottimi risultati. La migliore e più razionale utilizzazione del metano, benché fino ad ora non si sia ancora molto sviluppata, è quella per scopi chimici. (v. albero del metano). Per ora hanno avuto un certo sviluppo soltanto le operazioni di conversione del metano a idrogeno e ad acetilene.

(1) Una bombola contiene circa 6 m³ di gas (4 Kg.) e pesa 30 ÷ 40 Kg.

pro-
mo-
li dire,
utita
e com-
'r. pag.
ne, as-
ente
uti-
o dd.
fiamma.
lizzato
rio rego-
sporta-
ole (1)
(100
tecurat-
tati.
e del
reora
nici.
to un
conver-
re.
4 Kg.)

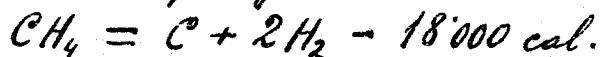
Albero del metano



La conversione del CH_4 a idrogeno riveste una certa importanza specialmente se abbinata a processi di produzione di carburanti sintetici o di trattazione pirogenica in presenza di idrogeno dei residui di distillazione dei petroli.

La conversione del metano ad idrogeno può essere ottenuta per decomposizione pirogenica fuori del contatto dell'aria; vedremo però che è conveniente operare invece in presenza di ossigeno e di H_2O o CO_2 .

La decomposizione pirogenica



si inizia intorno ai 250° ed è, teoricamente quasi completa ad 850° ; in pratica bisogna arrivare fino a $1300 \div 1400^\circ$.

Per dare una idea dell'andamento del rapporto di conversione in funzione della temperatura riportiamo la tabella che segue calcolata per via teorica con la equazione

$$CT = -18507 + 5,9934 T \log_e T + 0,002936 T^2 + RT \log_e \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}$$

nella quale C è una costante caratteristica, T è la temperatura in $^\circ\text{K}$, -18.507 è il calore molecolare di reazione a 0°K .

I dati riportati nella tabella sono calcolati adottando $C = 21,1$.

te una
binata
nti sin-
presura
e dei pe-
no può
nica fuo-
o che è
na di

ricamente
qua ar-

il rapporto
tura ripor-
per via

$$\frac{P_{CH_4}}{P^0}$$

$$P^0$$

il calore

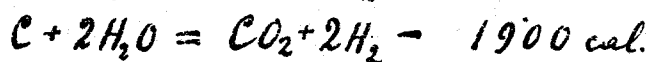
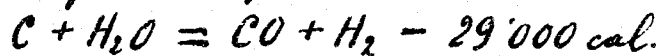
leolati

Temperatura °C	% Metano	% Idrogeno
250	98.79	1.21
300	96.90	3.10
400	86.16	13.84
500	62.53	37.47
550	46.69	53.31
600	31.68	68.32
650	19.03	80.97
700	11.07	88.93
750	6.08	93.92
800	4.41	95.59
850	1.59	98.41

Si vede come teoricamente ad 850° la decomposizione del metano sia quasi completa; in pratica lavorando in presenza di catalizzatori di nichel, ferro o cobalto si può accelerare la reazione.

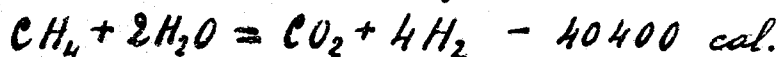
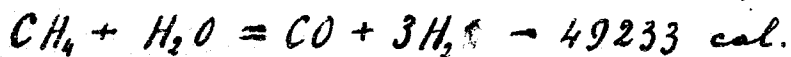
L'operazione di conversione consiste nel far passare il gas in tubi (gli stessi tubi di ferro possono funzionare da catalizzatori) in un ambiente tenuto alla temperatura di 800° circa. L'inconveniente principale di questa operazione è che si deposita nei tubi del carbonio elementare che viene a formare presto uno strato coibente che riduce il passaggio di calore dall'esterno all'interno, e con questo la temperatura,

in modo che si viene presto ad abbassare il rapporto di trasformazione. Questo inconveniente può essere ovviato mandando una certa quantità, anche piccola, di vapor acqueo, perché questo, reagendo con il carbonio depositato forma del gas d'acqua



D'altra parte il metano reagisce anche, a tale temperatura, con il vapor d'acqua che si introduce, di modo che l'equilibrio, per la presenza di tutte queste reazioni endotermiche, resta notevolmente alterato.

Per l'interesse che ha nel campo industriale è stato studiato recentemente l'equilibrio della miscela CH_4 , H_2O e O_2 . L'introduzione di ossigeno è consigliata dalla necessità di compensare gli assorbimenti di calore dovuti alle reazioni endotermiche tra CH_4 e H_2O :



Il compenso si ha attraverso una combustione parziale del metano, con formazione di CO e di H_2

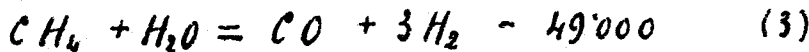
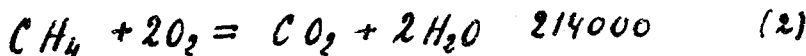
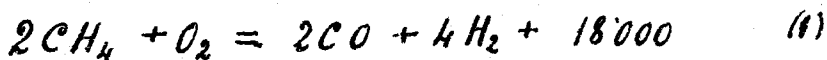


volendo infatti fornire per compensare le rea-

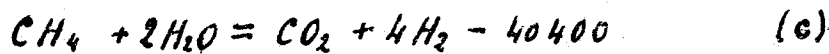
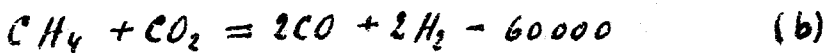
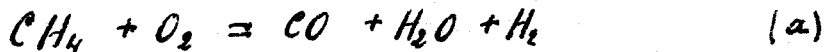
zioni endotermiche, il calore dall'esterno si dovrebbe tenere un salto termico di almeno 300° ed i tubi di catalisi, esposti con ad una temperatura di 1100° circa verrebbero presto a deteriorarsi.

È noto infatti che gli acciai al nichel-cromo non resistono bene che fino a 800° circa e soltanto gli acciai al cromo possono resistere sopra ai 1000°. Un tubo in acciaio al cromo resta però sempre in pericolo nel caso in cui, per una causa qualsiasi, venga ad arrestarsi la circolazione del gas. Per questo è consigliabile l'aggiunta dell'ossigeno almeno nei casi in cui si abbia ad un prezzo sufficiente basso ⁽¹⁾.

La miscela ternaria dà luogo ad una serie di reazioni

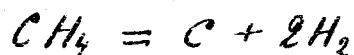


ed altre che da esse dipendono



(1) i più moderni impianti Franke-Linde possono produrre dell'ossigeno ad un prezzo conveniente

mentre la reazione



si può trascurare se si opera in presenza di quantità sufficienti di H_2O e O_2 .

Lo studio teorico di tutte queste reazioni concomitanti è molto meno complicato di quanto potrebbe sembrare. Si può infatti, partendo da alcuni dati termodinamici, calcolare i valori dell'affinità o energia libera, per tutte le reazioni dopo di che l'equilibrio è conosciuto, perché esso si stabilisce infatti per quei valori di fattori operanti per i quali l'affinità assume valore nullo.

L'affinità di una qualunque delle reazioni enumerate si può calcolare scegliendo i valori di affinità normale ⁽¹⁾ di formazione dei composti che

(1) L'affinità chimica di una reazione è la tendenza che hanno le sostanze che vi prendono parte a reagire tra di loro. La misura di questa affinità è data dal lavoro massimo che il sistema costituito dai reagenti può produrre entrando in reazione e formando i prodotti di reazione. Questo lavoro massimo che viene indicato in genere con la lettera A, equivale in valore assoluto alla variazione di energia libera ΔF che si genera nella reazione stessa; e ne è contraria di segno perché una variazione positiva dell'energia libera corrisponde ad un lavoro negativo compiuto dal sistema, cioè ad un lavoro assorbito dall'esterno (e ciò per convenzioni di termodinamica sui segni da dare al-

si prendono parte tra i valori seguenti

$$\text{per } \text{H}_2\text{O} \quad A_n = -\Delta F^\circ = 57120 - 2.75T \ln T + 0.00075T^2 + 6.65T$$

$$\text{per } \text{CO} \quad A_n = -\Delta F^\circ = 27070 - 2.05T \ln T - 0.00225T^2 + 0.2 \cdot 10^{-6} T^3 + 7.92T$$

$$\text{per } \text{CO}_2 \quad A_n = -\Delta F^\circ = 94214 - 0.50T \ln T - 0.0003T^3 - 0.05 \cdot 10^{-6} T^3 + 7.92T$$

$$\text{per } \text{CH}_4 \quad A_n = -\Delta F^\circ = 15320 - 11.00T \ln T + 0.0058T^2 - 0.5 \cdot 10^{-6} T^3 + 50.94T$$

Per calcolare l'affinità, per esempio, della reazione (4) che è la più semplice basterà sommare

le varie grandezze). Cioè si ha

$$A = -\Delta F$$

Nel caso in cui le sostanze reagenti ed i prodotti di reazione siano gas e vengano considerati alla pressione atmosferica (e naturalmente alla stessa temperatura assoluta T) l'affinità è detta normale e si dimostra termodinamicamente che essa è legata alla costante di equilibrio K_p della reazione in esame dalla espressione

$$A_n = -RT \ln K_p$$

Negli altri casi, se p_A, p_B, \dots sono le pressioni delle sostanze reagenti e p_C, p_D, \dots quelle dei prodotti di reazione, l'affinità assume l'espressione

$$A = RT \ln \frac{p_A p_B \dots}{p_C p_D \dots} - RT \ln K_p =$$

$$= RT \ln \frac{p_A p_B \dots}{p_C p_D \dots} - A_n$$

dalla quale si vede che $p_A p_B \dots = p_C p_D$ corrispondono ai valori di equilibrio, risulta $A=0$, cioè l'affinità è nulla; ciò facilmente si comprende se si pensa che all'equilibrio la reazione non procede. È facile vedere come nel caso in cui $p_A p_B \dots$ siano superiori e $p_C p_D$ inferiori alle rispettive pressioni di equilibrio, l'affinità risulta positiva; cioè la reazione ha luogo; mentre nel caso contrario l'affinità risulta negativa, cioè la reazione ha luogo in senso inverso.

di
ni con-
'quan-
arten-
calco-
libera,
l'ibrio
fatti
iguali
enume-
i'affini-
ti che
he hanno
a misura
tema
i reazione
ro massi-
A, equiva-
liber ΔF
ia di
gna libe-
sto dal
mo (e ciò
dare al-

i valori dell'affinità per CO e H_2O e sottrarre il valore dell'affinità per CO_2 .

Nota l'affinità si può calcolare facilmente il valore di K_p

$$A_n = -RT \log K_p$$

Si tenga però presente che le reazioni susseguite sono tra loro legate e che perciò quando sia noto il valore di K_p per due di esse il calcolo della K_p della reazione risultante è immediato. Per fare un esempio basterà osservare che la reazione (3) non è che la risultante della (4) e della (b); supponendo noto la K_p per queste ultime due

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2^2}}$$

facendo il prodotto

$$K_p \cdot K_p(b) = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2^2}} = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2^3}} = K_p(3)$$

si ha appunto la K_p della reazione (3)

I risultati pratici dello studio cui abbiamo accennato sono riassunti nei diagrammi delle figure seguenti.

Il diagramma in fig. 96 fa vedere quali sono le composizioni delle miscele iniziali nel sistema ternario $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ alle quali corrispondono temperature di equilibrio da 800° a 1400°C .

trarsi il
 conte il

mi me-
 nciò quan-
 te di esse
 tante e
 l'altera' os-
 la risul-
 do noto

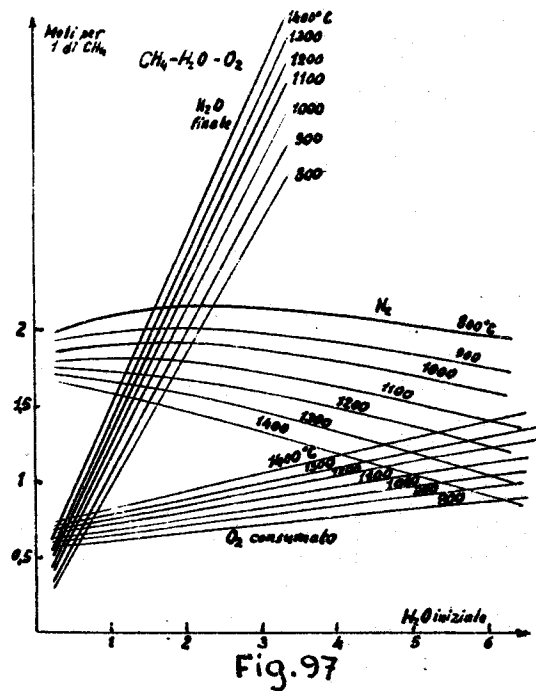
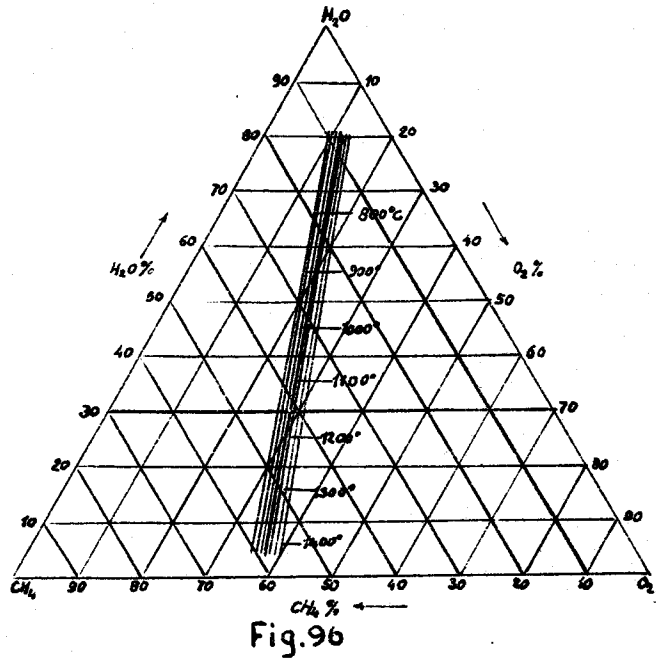
$$\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}^2}$$

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}^2} = K_p(3)$$

(3)
 si abbiamo
 grammi

teruguali
 le iniziali
 O₂ alle
 re di equi-

I diagrammi in fig. 97 e fig. 98 fanno invece vede-



re quali sono le composizioni di equilibrio della miscela dopo reazione per temperature che vanno esse pure da 800° a 1400° (senza catalizzatore)

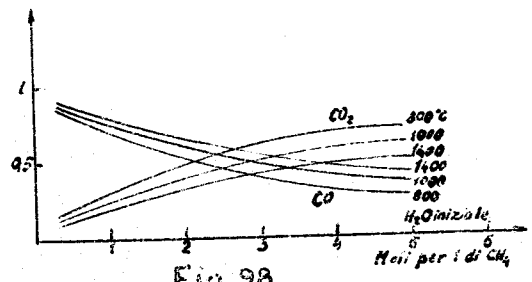


Fig. 98

in funzione delle molecole di H₂O iniziali. I dati numerici relativi a questi diagrammi sono esposti nella seguente tabella mediante le percentuali molarie dei diversi componenti:

Miscela iniziale				Miscela finale			
T °C	CH ₄ %	N ₂ O %	O %	CO %	H ₂ %	H ₂ O %	CO ₂ %
1000	57,1	7,2	35,7	29,5	59,0	8,8	2,7
1100	54,1	10,8	35,1	28,1	56,3	12,6	3,0
1200	48,9	18,1	33,0	26,1	52,2	18,0	3,7
1300	42,0	27,3	30,7	23,3	46,5	26,0	4,2
1400	37,0	33,4	29,6	20,5	41,0	33,4	5,1

Un analogo studio è stato fatto sulla miscela CH₄ - CO₂ - O₂ che presenta il vantaggio di fornire miscele con un rapporto CO : H₂ più elevato che partendo da CH₄ - H₂O - O₂ e quindi più adatte per certe reazioni chimiche (sintesi dell'alcool metilico).

librio
 icela do-
 ne per
 ture che
 ne pure
 1400°
 alizzatore)
 riali.
 agrammi
 ediante
 nposti:

inca	
H ₂ %	CO ₂ %
8	2,7
6	3,0
0	3,7
0	4,2
4	5,1

- miscela
 rgio di for-
 : H₂ più
 O₂ e quin-
 chimiche

In fig. 99 e fig. 100 sono esposte, come per l'al-
 tro sistema, le compo-
 sizioni finali di e-
 quilibrio in funzione
 delle molecole di H₂O
 presenti. L'osservazio-
 ne più importante
 da fare sul trattamen-
 to delle miscele terna-
 rie CH₄-H₂O-O₂ e CH₄-CO₂-O₂ e' che, come

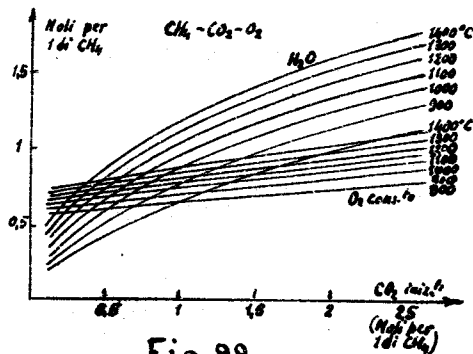


Fig. 99

indicano bene i dia-
 grammi esposti, si
 ottengono, almeno per
 determinate tempe-
 rature CO e H₂ nel
 rapporto molare 1:2.
 Questo rapporto ha,
 come vedremo, grande

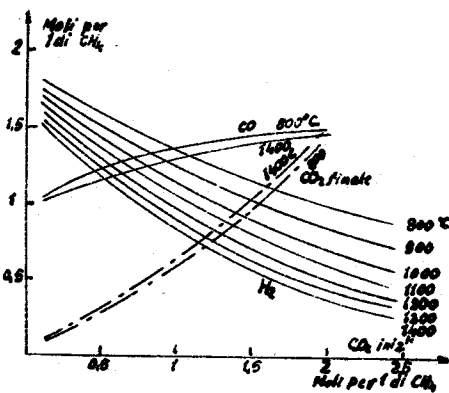
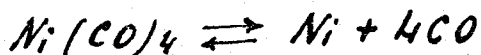
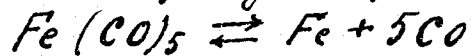


Fig. 100

importanza nella sintesi Fischer della benzina
 e nella sintesi del metanolo.

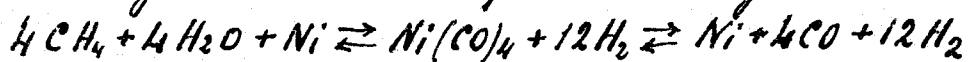
Abbiamo già accennato come l'impiego di
 catalizzatori come il Ni, Fe, Cr, permetta di
 operare a temperatura intorno agli 800-850°
 con risultati altrettanto buoni per quanto
 riguarda la velocità di reazione come a 1300°
 senza catalizzatori.

L'azione catalitica del nichel o del ferro è dovuta al fatto che si formano dei composti come il nicheltetracarbonile $Ni(CO)_4$ o il ferropentacarbonile $Fe(CO)_5$ che sono molto instabili e si decompongono facilmente



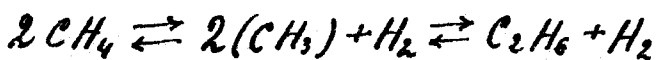
per liberare il CO.

Si può ammettere quindi per es. che la reazione tra CH_4 e H_2O in presenza di Ni avvenga in due tempi come segue:



Ha anche dato buoni risultati, come catalizzatore, il quarzo. Nella pirolisi del metano si ha anche però, per ragioni cinetiche la formazione temporanea di radicali che si combinano per dare idrocarburi più pesanti.

Si ha, per esempio, la formazione del radicale metilico



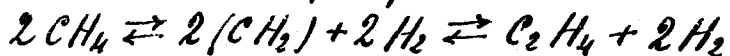
che ha vita brevissima perché si combina subito per dare etano. L'esistenza del radicale metilico libero si può dimostrare dal fatto che operando in presenza di piombo si forma un composto $Pb(CH_3)_4$. Analogamente è accertata la

ferro e
i composti
o il
no molto
nente

che la
ra di Ni
ce :
 $CO + 12 H_2$
e catalizz-
l metano
etiche ha
li che si
pui pe-
dicale me-

H_2
bina subi-
dicale meti-
to che ope-
ra un am-
ccertata la

formazione del radicale $(C H_2)$, con due valenze li-
bere, che si combina per formare dell'acetilene



Vedremo in seguito come questo costituisca appunto
un metodo per produrre dell'acetilene.

La tabella che segue riporta i risultati di alcuni
recenti studi fatti sulla decomposizione termica
del metano (senza la presenza di H_2O o di O_2 ecc.)
alla temperatura di 1050° .

Natura della superficie di catalini	Rapporto tra superficie di catalini e volume di gas	Tempo di contatto 1cc.	% CH_4 scomposto in $C + 2 H_2$	% CH_4 convertito in idrocarburi liquidi	% CH_4 convertito in idrocarburi più pesanti
Anarzo	1.86	11.2	45.5	8.1	10.3
		6.2	39.3	12.2	11.9
		4.3	32.6	15.0	16.6
		3.3	27.5	18.7	19.0
		2.6	22.6	18.2	24.3
		3.7	28.15	13.0	13.6
Anarzo	27.-	1.6	18.21	15.2	22.0
		0.6	6.08	25.6	45.0
		0.45	4.06	15.0	61.3
		0.3	2.48	12.7	71.5
		9.-	43.1	6.7	9.1
Acciaio al cromo	1.6	4.5	33.5	9.8	13.7
		3.25	27.1	12.0	20.0
		2.5	18.1	12.1	31.1
		2.	11.8	10.8	46.5

Dai risultati esposti nella tabella si vede come, per produrre $C + 2H_2$ abbia importanza non tanto la natura e l'estensione della superficie di catalisi quanto il tempo di permanenza del metano sul catalizzatore.

Abbiamo detto anche che un metodo di utilizzazione del metano per scopi chimici consiste nel trasformarlo in acetilene; di questo parleremo però più tardi come metodo di preparazione dell'acetilene.

Carburanti

Il problema dei carburanti, per la sua immensa portata sia nel campo economico che in quello politico, va occupando sempre più l'interesse di tutte le nazioni. L'alimentazione del sempre crescente numero di motori a scoppio che richiede un tale quantitativo di combustibili liquidi di fronte al quale gli attuali giacimenti di petrolio rappresentano una riserva di non lunga durata hanno orientato lo studio sia verso una più completa trasformazione dei petroli e degli oli pesanti in benzine leggere (cracking e idrogenazione) sia verso processi di sintesi dagli

de come,
tura non
è super-
di penna-
e.

todo di
i chimi-
tilene;
li come
ne.

sua im-
ronico che
empre più
imentario-
i motori
autitativo
el quale
lio rappre-
ga durata
so una più
li e degli
king e idro-
si dagli

elementi (sintesi Fischer e Bergius).

Processi di cracking

È noto che solo fino a qualche anno fa la produzione di benzine per motori a scoppio era ottenuta per semplice distillazione fino ai $200 \div 250^\circ$ dei petroli naturali. Per questa via solo il $5 \div 20\%$ del petrolio veniva trasformato in benzina mentre il resto veniva considerato come rifiuto. Questi rifiuti, costituiti da oli pesanti, sono stati dapprima usati nei motori a ciclo Diesel, poi, per la necessità di avere più alti rendimenti in benzina, sono stati introdotti i processi di cracking e di idrogenazione.

Il processo di cracking consiste nel provocare per via termica, mediante riscaldamento verso i 400° una rottura delle lunghe catene degli idrocarburi pesanti, che costituiscono i residui della distillazione del petrolio, in modo da ottenere degli idrocarburi più leggeri, a più basso peso molecolare.

Nel trattamento termico si hanno però anche delle rotture che portano ad idrocarburi gassosi (gas di cracking) che prima venivano usati per il riscaldamento delle camere di cracking; il rendimento di un impianto di crackirazione può

può essere notevolmente elevato (del 20÷30%) lavorando anche questi prodotti gassosi. Si possono infatti ottenere da essi per polimerizzazione ed idrogenazione a base degli idrocarburi non saturi della serie delle olefine in essi contenuti soprattutto dell'isobutilene, degli idrocarburi saturi liquidi ad alto numero di ottano (isottano, vedi avanti). Il numero degli impianti di cracking come indica la tabella che segue è oggi abbastanza elevato.

	Numero di raffinerie	Capacità giornaliera in tonn.	Raffinerie con impianti di cracking	Capacità giornaliera in tonn.
Stati Uniti	496	495	211	280
Rumenia	42	32	7	5
Canada	42	21	14	23
Germania	29	61	4	1
Argentina	16	11	8	5
Francia	17	63	14	8
Polonia	16	3	2	0,3
Inghilterra	13	11	4	1,5
Giappone	13	4	7	1
Cecoslovacchia	11	1,4	1	0,15
Italia	9	4,5	4	1,4
Austria	8	1	—	—
U. S. S. R.	10	68	7	8,5

0%) lavoro
 possono in-
 que ed idro-
 saturi del-
 soprattutto
 tiri liquidi
 (di avanti).
 come indice
 elevato.

Capacità
 giornaliera
 in tonn.

280

5

23

1

5

8

0,3

1,5

1

0,15

1,4

-

8,5

In Italia abbiamo 9 raffinerie e ben 5 impianti di cracking, (Napoli, Spezia, Porto Marghera, Trieste e Fiume) mentre due altri impianti, più moderni, d'idrogenazione sono in avanzata costruzione (Bari, Livorno). Questo numero relativamente elevato dei nostri impianti di cracking rispetto al numero delle raffinerie ci permette di ridurre l'esodo di oro riducendo l'importazione agli oli pesanti che sono di valore inferiore.

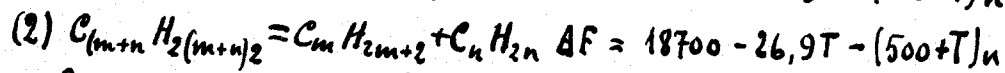
I primi impianti di cracking, che solo fino a poco tempo fa si basavano su dati empirici, si limitavano a scaldare a $400^{\circ} \div 500^{\circ}$ e si aveva un basso rendimento ($25 \div 30\%$). Lo studio termodinamico del processo ha portato ad interessanti conclusioni che hanno permesso un notevole miglioramento nella resa (80%).

I fattori che hanno influenza sull'andamento del processo sono la temperatura, la pressione e la durata del trattamento termico.

Il processo di cracking è nettamente endotermico sebbene alcune delle reazioni, per esempio quelle di polimerizzazione, siano esotermiche; una più o meno alta tempera-

tura avrà perciò influenza notevole sulla qualità degli idrocarburi formati. Ad alta temperatura, circa 1000° , si ottiene un liquido costituito prevalentemente di olefine pesanti e di composti aromatici, a temperatura più bassa, $750 \div 850^\circ$, il cracking fornisce principalmente idrocarburi paraffinici e naftenici.

Il processo può essere reso schematicamente dalle due equazioni:



La reazione (1) che porta ad idrocarburi non saturi incomincia ad aver luogo a 400° quando il valore dell'energia libera comincia a diventare negativo, il che equivale a dire valore dell'affinità positivo; la molecola deve essere della grandezza almeno del dodecano ($u=12$) o del tridecano ($u=13$). La reazione (2) è invece termodinamicamente possibile per tutte le paraffine più grandi del propano alla temperatura corrente del cracking industriale ($590 \div 630^\circ$) ed è la più probabile delle due. La caratteristica della reazione (2) è che soltanto la grandezza della molecola olefinica che si produce influenza (valore di n) sulla quan-

alla qua-
 d'alta
 e un li-
 di olefine
 e tempo-
 racking
 turi pa-
 amente

$T = (500 + T)n$
 $T = (500 + T)n$
 turi non
 1,00° quan-
 incia a
 e dire
 cola deve
 decano ($n=12$)
 (2) e' in-
 e per tut-
 ano alla
 industria-
 le delle
 (2) e' che
 olefinica
 alla quan-

tita' di energia libera.
 Il diagramma in fig. 101 esprime i valori

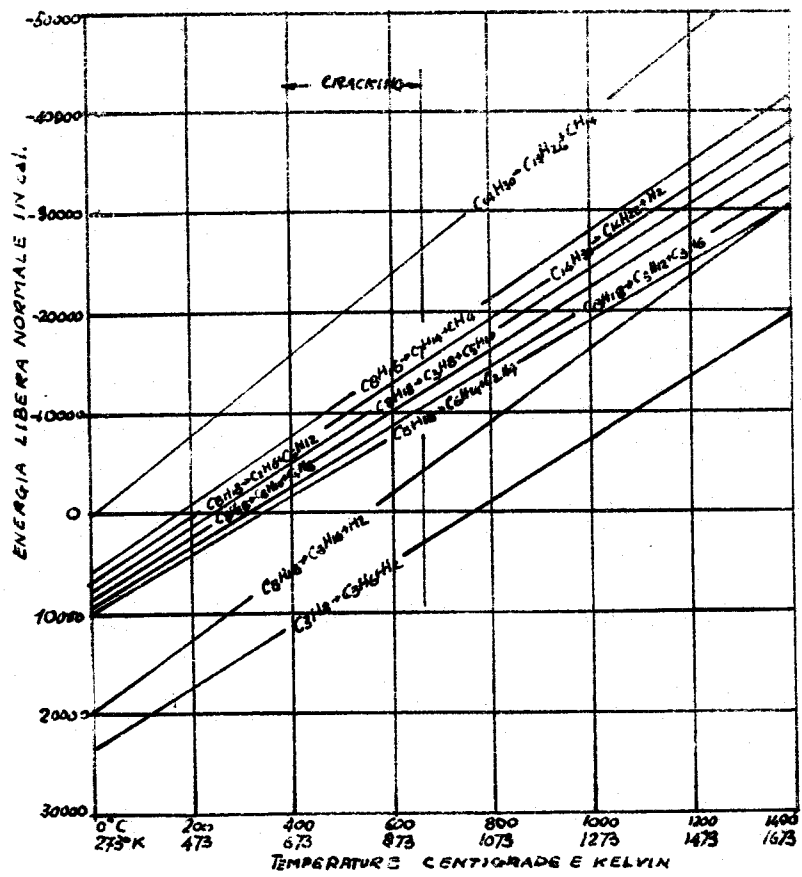


Fig. 101

dell'energia libera normale in funzione della temperatura per le equazioni (1) e (2) nel caso del tetradecano ($C_{14}H_{30}$), ottano (C_8H_{18}) e propano (C_3H_8). Si può osservare, per esempio, come, nel campo ordinario di temperature per il cracking (390-630°), il valore dell'energia libera per la decomposizione del tetradecano a metano e trideceno e quella

dell'ottano a metano e eptene sia decisamente negativo, il che sta ad indicare che tutte le paraffine più pesanti dell'eptano tendono a decomporre in prodotti di peso molecolare inferiore.

La deidrogenazione del tetradecano e' essa pure possibile, ma quella dell'ottano non si inizia che oltre i 600° . Ad una temperatura al di sopra dei 900° la deidrogenazione è molto pronunciata sebbene la tendenza termodinamica sia più favorevole alla rottura della catena.

Quando si abbia un riscaldamento prolungato le rotture diventano multiple e complesse mentre d'altra parte si hanno delle importanti polimerizzazioni.

Può per esempio sembrare strano che si trovino presenti idrocarburi non saturi e idrogeno; ciò è dovuto al fatto che ci si trova di fronte ad un equilibrio chimico. Questo equilibrio viene spesso spostato verso la formazione di idrocarburi saturi introducendo dell'idrogeno, il quale a sua volta viene ottenuto per conversione del metano e del gas di cracking.

Con opportuni trattamenti basati sulle emide-

essamente
e tutte
anno ten-
peso mo-

e'essa
no non si
temperatura
zione e'
tensa ter-
lla rottura

to prolunga-
e complesse
telle impor-

o che si tro-
turi e idro-
si trova
ico. Questo
so la forma-
oducendo
vane otte-
del gas

sulle conside-

variori che abbiamo svolte i moderni impianti di cracking riescono ad ottenere il massimo sviluppo di prodotti liquidi aventi un punto di ebollizione compreso tra 50° e 200° . I prodotti che si ottengono aventi un punto di ebollizione superiore vengono rimessi in ciclo. Talvolta invece si spinge molto innanzi la crackizzazione allo scopo di ottenere un buon gas illuminante.

Riportiamo in fig. 102 uno schema d'impianto Dubbs per il cracking degli oli di schisto in fase vapore.

Una unita' Dubbs si compone essenzialmente delle parti seguenti: zona di riscaldamento, zona di reazione, colonna di frazionamento, organi accessori. Gli organi accessori sono una colonna di debutanizzazione detta anche di stabilizzazione ed una torre di lavaggio dei gas. Il processo "Dubbs Flashing" comporta un organo supplementare, la camera di "flashing", che da' all'olio pesante residuo, uscente dalla camera di reazione, un valore commerciale maggiore. Di tale tipo, l'olio residuo, evacuato alla base della camera di reazione D, e' portato in una camera E, mantenuta a pressione

inferiore a quella della camera di reazione. In

tali condizioni le frazioni più leggere di questo olio evaporano. Esse penetrano in una colonna di frazionamento G. La frazione pesante non vaporizzata esce alla base della camera E; non si ha che da raffreddarla e immagazzinarla. Se non si ricorre al frazionamento si portano i prodotti della reazione nella camera F in cui si deposita il coke. Il ciclo corri-

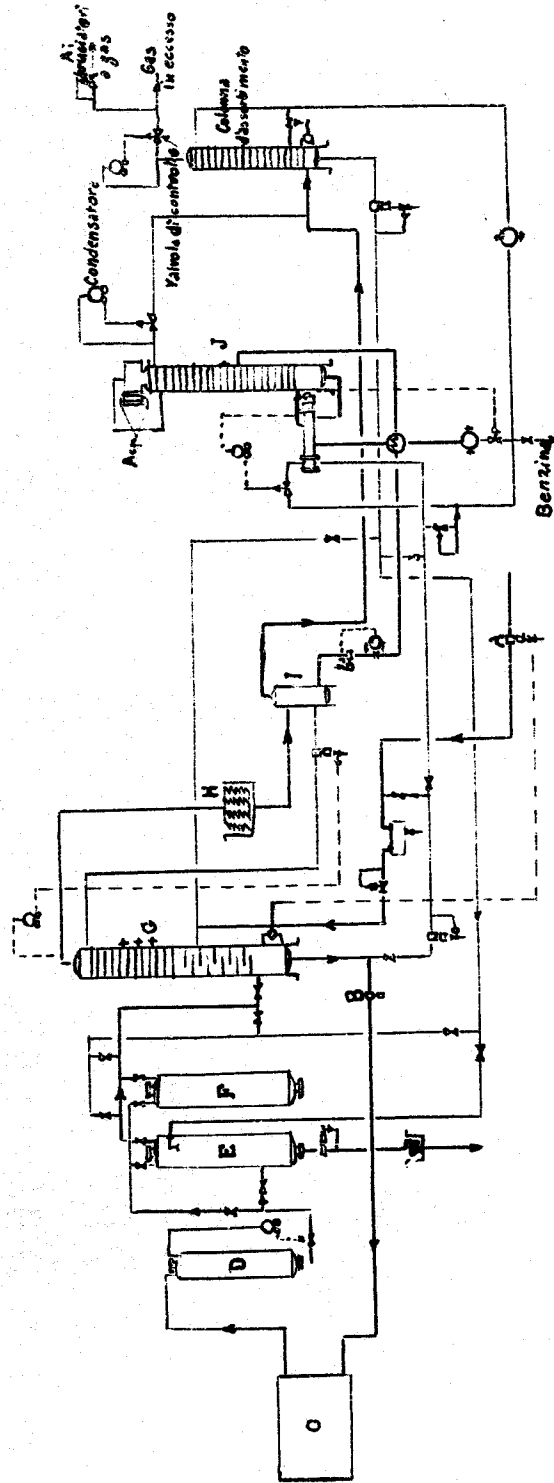


Fig. 102

e. In
 dirioni
 ni più
 di que-
 evapora-
 se pene-
 in una
 a di fra-
 nento G.
 vrime pe-
 non va-
 sta esce
 base del-
 nera E;
 i ha che
 freddarla
 ragarrinar-
 non si
 e al fra-
 mento si
 no i pro-
 della rea-
 nella ca-
 F in cui
 mita il coke.
 lo corri-

spondente si dice "su coke", per contrapposto all'altro detto "su flashing".

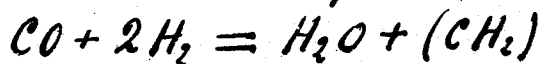
Secondo il dispositivo rappresentato in fig. 102 (A pompa di circolazione; B pompa di circolazione; C riscaldatore; D camera di reazione; E camera di flashing; F camera a coke; G colonna di frazionamento; H condensatore; I serbatoio intermedio; J colonna di stabilizzazione) l'olio di schisto viene aspirato dalla pompa A che lo porta in un serbatoio dove si decanta l'acqua. L'olio penetra poi nella colonna di frazionamento G che traversa in controcorrente con i gas, vapori e prodotti rimessi in ciclo provenienti dalle camere E ed F e immessi alla base della colonna G. L'olio pesante e i prodotti rimessi in ciclo sono allora immessi per mezzo della pompa B nel riscaldatore C e nella camera di reazione D. Secondo che si lavora "su flashing" o "su coke", i prodotti usciti dalla camera di reazione D sono immessi nella camera E o nella camera F per permettere la separazione del coke che si deposita nell'altra. I prodotti della reazione rientrano allora nella colonna di frazionamento G. I vapori di benzina e i gas che pervengono alla sommità del deflemmatore sono ricevuti

ti in un condensatore. Da quest'apparecchio escono dei gas che sfuggono dalla parte superiore del separatore I, mentre i prodotti leggeri passano nella colonna di stabilizzazione, dopo aver traversato uno scambiatore di calore percorso dalle benzine stabilizzate.

I gas usciti dalla colonna di stabilizzazione sono miscelati con quelli che provengono dal separatore I. Questo insieme passa in una colonna di assorbimento, dove un lavaggio con del gas-oil, proveniente dalla colonna di frazionamento G, permette di trattenere le frazioni a basso punto di ebollizione. Il gas-oil carico di benzina è inviato nella camera di flashing dove si libera delle frazioni leggere. Finalmente i gas permanenti escono dalla sommità della colonna di assorbimento; essi vengono ad esempio utilizzati per il riscaldamento del serpentina C, precedente la camera di reazione D.

Sintesi Fischer

La sintesi Fischer si basa sulla reazione di CO e H₂, nella proporzione di 1:2, che in presenza di opportuni catalizzatori, porta, come abbiamo già accennato ad un composto instabile (C₂H₄)

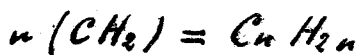


arecchio
arte super-
dotti leg-
abilizzazio-
biatore di
irata.

ilirazione
rovergono
sassa in
un lavag-
lla colonna
tenere le
ne. Il gas
la camera
zioni leg-
iti exomo
rtimento;
per il
edente la

azione di
che in pre-
come abbi-
bile (CH₂)

che ha delle valenze libere e che subito polimerizza



per dare una serie di composti del tipo $C_n H_{2n}$ dai quali poi vengono separati quelli aventi determinati campi di punto di ebollizione.

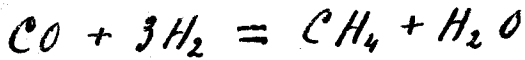
La miscela di CO e H₂ nel rapporto 1:2 si ottiene, come abbiamo già visto, o partendo dal metano, per reazione con vapor d'acqua o CO₂ mescolati eventualmente con ossigeno, o come si fa negli impianti esistenti partendo dal gas d'acqua. Il gas d'acqua infatti, e più generalmente le miscele di CO e H₂ in rapporto 1:2 sta alla base di numerose sintesi organiche come indica l'albero a pag. 320 e che verremo di volta in volta ad esaminare in seguito.

Il processo Fischer è l'unico che abbia veramente il diritto di chiamarsi sintetico perché gli altri, compreso quello Bergius, non sono che delle idrogenazioni di sostanze organiche di alto peso molecolare.

La reazione tra CO e H₂ nella sintesi Fischer è estremamente delicata per il fatto che essa si svolge nel modo voluto soltanto in un intervallo strettissimo di temperatura intorno ai 190°. A temperature più alte ha luogo la formazione di CH₄ secondo lo schema già visto

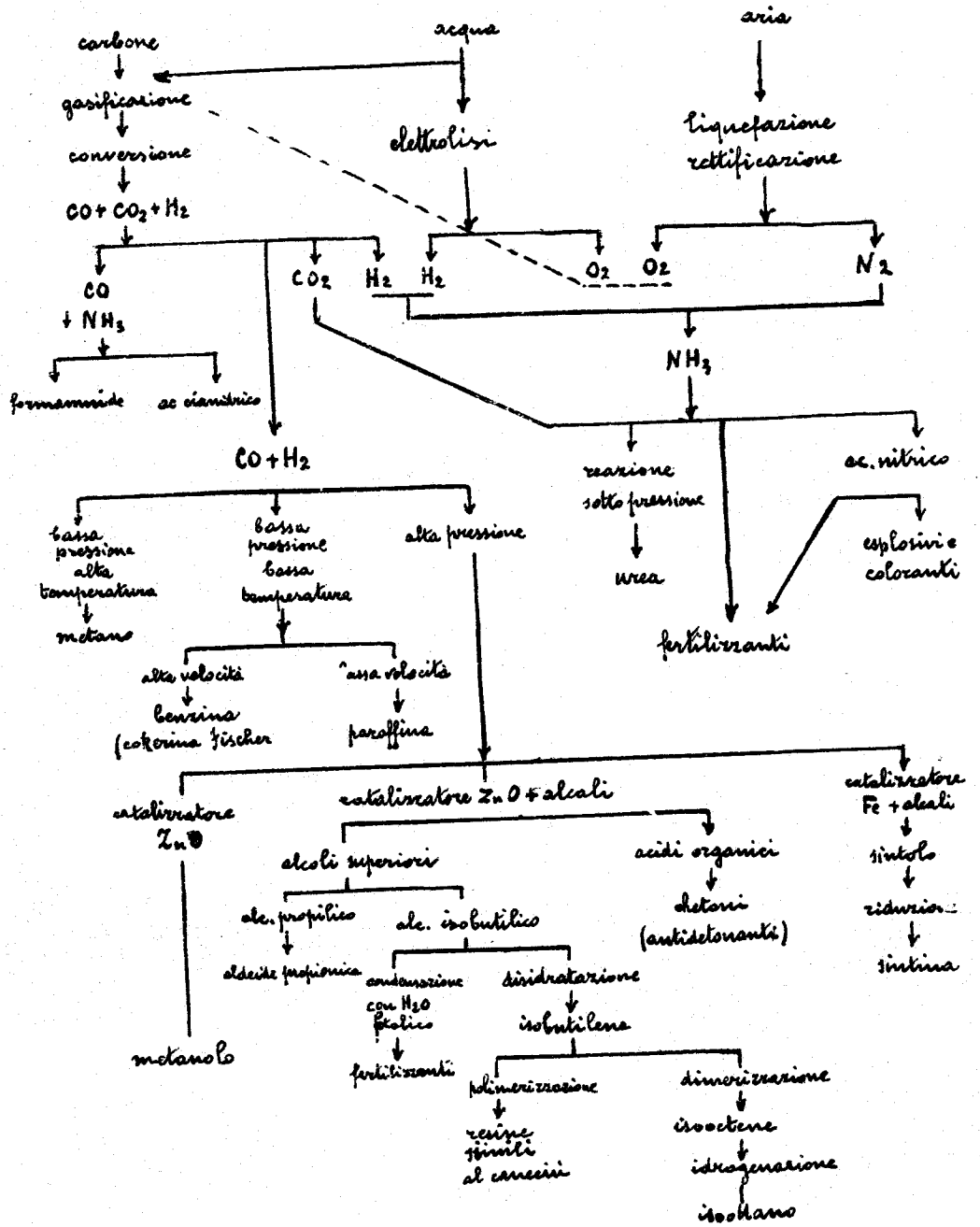
Disp. 21 - Chim. Industr. Organ.

altre volte :

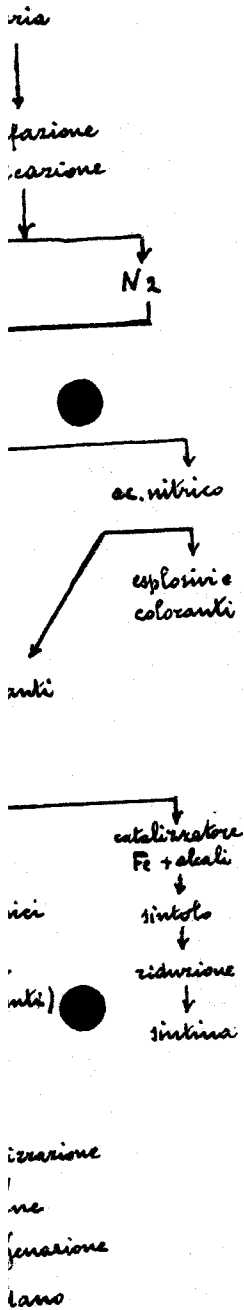


Per limitare le perdite in tale senso si deve ammettere una tolleranza non superiore ai 5°.

albero del gas d'acqua



so si deve
iore ai 5°.



La reazione avviene alla pressione atmosferica ed è fortemente esotermica. Nella reazione si formano degli idrocarburi non saturi, serie delle olefine, con un numero di atomi di carbonio che va da 5 a 10 ÷ 20; degli isomeri si formano principalmente quelli o poco o affatto ramificati. Queste olefine possono, specialmente se l'idrogeno è in eccesso, subire una idrogenazione per trasformarsi nei corrispondenti composti saturi.

La qualità dei prodotti usciti dalla camera di catalisi dipende da molti fattori tra i quali principalmente il tipo e la qualità del catalizzatore (metalli ottenuti per riduzione degli ossidi) e la velocità di reazione. Il cobalto tende a dare principalmente dei prodotti non saturi mentre il nichel fornisce essenzialmente degli idrocarburi saturi. Se la velocità di reazione è alta si hanno composti più leggeri, se invece è bassa si formano delle paraffine che si depositano sul catalizzatore riducendone l'attività.

Per questo fatto i catalizzatori devono ogni 15 giorni circa essere lavati con essenze leggere che sciolgono le paraffine depositate. Il tenore di tali paraffine può essere fino al 150% del peso del catalizzatore. Queste paraffine, se disturbano la sintesi, hanno però il vantaggio di essere molto pregiate, tanto vengono

no in qualche caso ottenute sinteticamente operando come per la sintesi Fischer, ma a velocità ridottissima.

La resa della sintesi Fischer non è molto alta perché, malgrado ogni cura non si riesce ad evitare che una parte di CO si trasformi in metano.

I maggiori inconvenienti nella sintesi Fischer sono presentati dal catalizzatore: questo infatti è in genere di delicata fabbricazione, molto costoso, richiede una epurazione dei gas dallo zolfo, che lo avvelenerebbe, e, malgrado ciò, ha una breve durata (da 3 a 6 mesi).

Per fare i catalizzatori si usano principalmente il Ni, il Co, il Mn, il Cu ecc., in proporzioni diverse su supporto di silice o farina fossile: si precipitano sul supporto gli idrossidi che poi vengono ridotti a metallo. L'attività del catalizzatore dipende sia dalla quantità della sostanza attiva sia dalle sue caratteristiche finché ed in special modo dalla sua densità apparente.

La sostanza attiva deve perciò essere in forma estremamente suddivisa e possiede perciò, proprietà piroforiche, e perciò deve essere tenuto fuori del contatto dell'aria per evitare che si ossidi.

I catalizzatori al Ni, che sono i più diffusi, si ottengono riducendo l'ossido o l'idrossido con

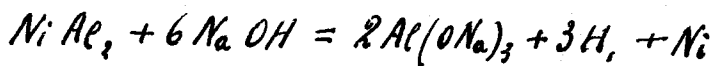
ute operando
locità ridot-

lto alta per-
e ad evitare
u metano.

teri Fischer
uesto infatti
e, molto co-
i gas dallo
do ciò, ha

rinzialmente
proporzioni di-
a fosile: si
idi che poi
ività' del cata-
ità' della sostan-
he finché ed
apparente,
e in forma
perciò, proprie-
te tenuto fuo-
re che si ossidi.
il differenzi, si
drossido con

dell'idrogeno a bassa temperatura (200 ÷ 240°); a
temperatura alta si avrebbe una cristallizzazione
ed il catalizzatore risulterebbe a grana più gros-
sa e meno attivo.⁽¹⁾ Un altro metodo di prepa-
razione consiste nel trattare una lega di Ni
ed Al in genere della composizione Ni Al₃, con
soda caustica.



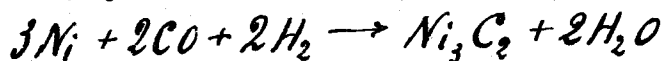
si forma dell'alluminato sodico che si può aspor-
tare per lavaggio abbondante e rimane uno
scheletro di Ni spugnoso.

Questi catalizzatori sono molto costosi per la
difficoltà e la laboriosità di preparazione.

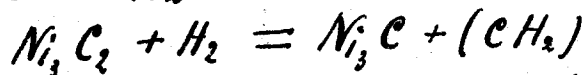
Abbiamo già accennato al fatto che i cataliz-
zatori usati sono molto facilmente avvelenabili
in presenza di tracce di S. Si presenta quindi
il problema di una accurata purificazio-
ne della miscela gassosa dallo zolfo. I detta-
gli di questa operazione sono tenuti segretissi-
mi dalle diverse fabbriche perché si può dire
che da essa dipende la realizzazione pratica
della sintesi Fischer. Si conoscono tuttavia i
principi su cui la purificazione è basata, e

(1) si ottiene una riduzione a più bassa temperatura me-
scolandosi all'ossido di Ni dell'ossido di Cu.

questi sono essenzialmente due: uno consiste nel trasformare i composti solforati in H_2S , che è poi facilmente eliminabile, e serve per la depurazione più grossa, l'altro consiste nel far passare la miscela gassosa sopra a del rame spugnoso e arroventato in modo da fissare il S sotto forma di solfuro di rame; di tanto in tanto la massa viene rigenerata per ossidazione con arroventamento in corrente d'aria e riduzione dell'ossido con i gas di sintesi. Con questa seconda depurazione si riesce a ridurre il tenore di S a 2 milligrammi per metro cubo. L'azione del catalizzatore, Ni o Co ecc, si spiega nel seguente modo: il metallo, per esempio, Ni reagisce con CO e H_2



per dare carburo di Ni e acqua. Il carburo di Ni reagisce con H_2

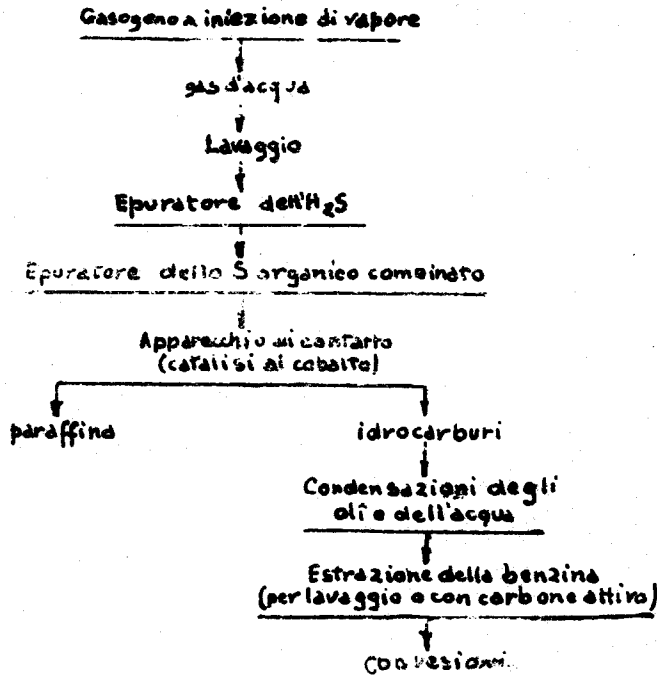


liberando il radicale (CH_2) mentre il Ni_3C_2 reagisce con CO e H_2 come il Ni per formare nuovamente il carburo.

La stessa azione è svolta anche da un catalizzatore a base di ferro, ma in questo caso si deve operare a temperatura più elevata, 250° , il che porta con sé un abbassamento di resa ed

resiste nel
 S, che è
 per la
 ste nel
 a a del
 odo da
 li rame;
 enerata
 corrente
 di sintesi.
 ce a ridur
 r \bullet cubo.
 spiega nel
 Ni reagisce
 O
 carburo di
)
 Ni, C₂ rea-
 mare nuova-
 r un catalit-
 caso si deve
 , 250°, il
 di resa ed

una abbondante formazione di idrocarburi a catena breve o addirittura gassosi.
 Essendo tutte queste reazioni fortemente esotermiche l'enorme calore sviluppato tenderebbe a fare salire la temperatura, cosa molto grave, dato che invece, come abbiamo già detto, si devono tollerare scarti di soli 5°. Per ottenere una simile regolazione sono state adottate delle camere di catalisi simili strutturalmente alle caldaie a tubi di fumo; le reazioni avvengono dentro ai tubi e questi sono immersi nell'acqua di cui la caldaia è piena, regolando la pressione del vapore prodotto si regola in modo quasi perfetto la temperatura.



Affinchi fosse meglio compreso il processo abbiamo riportato in fig. 103 il ciclo di lavorazione del processo Fischer-Tropsch. e in fig. 104 lo schema

dell'impianto (*a* gasogeno per la produzione del gas d'acqua ;

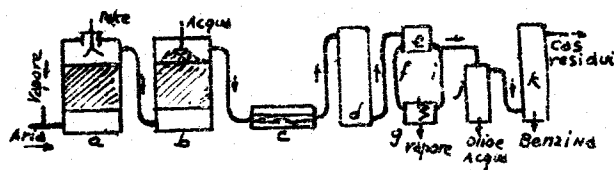


Fig. 104.

b lavatore refrigerante a corrente d'acqua ;
c cassa di depurazione del gas per eliminare l' H_2S con l'ossido di ferro ; *d* torre per l'eliminazione dello zolfo organico dai gas ; *e* camera di catalisi ; *f* condotto d'evacuazione degli oli pesanti formati nella camera di catalisi ; *g* camera di vaporizzazione degli oli che sono trasportati allo stato di vapore nella camera e attraverso il condotto *i* ; *j* condensatore refrigerante ; *k* torre di recupero dei vapori di benzina).

Uno dei maggiori inconvenienti presentati dalla benzina Fischer, rispetto agli altri carburanti è quello di avere un basso numero di ottano ($47 \div 50$).

Sintesi Bergius e sue modificazioni.

La sintesi di Bergius si basa sull'idrogenazione del carbone o della lignite a temperatura e a pressione elevata. Le maggiori difficoltà nell'applicare in scala industriale questo processo

ione del
 -qua;
 tore re-
 nte a
 d'acqua;
 ra di de-
 ine del
 lo di fer-
 llo zolfo
 talisi;
 pesanti
 q ● miera
 trasporta-
 a e at-
 re refri-
 ri di
 presentati
 i altri
 basso nu-

●
 renazione
 tura e a
 olta nel-
 o processo

erano costituite dalla necessità di rendere continuo il trattamento che invece in origine, era discontinuo. L'originaria sintesi del Bergius si faceva infatti in autoclavi oscillanti di notevole spessore nelle quali vi era il carbone e veniva introdotto l'idrogeno alla pressione di 200 atmosfere in presenza di ossidi di ferro o di nichel. Si riscaldava intorno ai 400° fino a quando la pressione dell'idrogeno avesse raggiunto il valore minimo, si scaricavano i prodotti ottenuti e si distillavano.

Il processo è stato reso continuo dalla I.G.⁽¹⁾, cui Bergius aveva ceduto il brevetto, risolvendo il problema dell'introduzione del carbone.

Poiché infatti non è possibile avere delle valvole a tenuta nei casi, come questo, in cui la pressione è molto elevata, quando si debbano introdurre delle sostanze solide, la I.G. ha superato questa difficoltà riducendo il carbone in polvere e mescolandolo con oli densi in modo da avere una pasta abbastanza fluida. Questi oli si hanno d'altra parte come sotto prodotto della lavorazione ed il loro ritorno in ciclo permette una resa più elevata in liquido a basso punto

(1) Così si denomina il principale trust tedesco di industrie chimiche: Interessengemeinschaft Farben Industrie A.G. (I.G. Farbenindustrie A.G.)

di ebollizione. Le reazioni avvengono in colonne alte 12 ÷ 15 m. (molto pesanti: 40 ÷ 50 t.).

Un punto delicato del processo Bergius è costituito dai materiali con cui costruire le colonne di reazione. Gli acciai adoperati venivano infatti rapidamente corrosi dalla H_2S , che si aveva per l'azione dell'idrogeno sui composti solforati contenuti nel carbone, mentre d'altra parte si aveva una decarburazione da parte dell'idrogeno stesso il che faceva abbassare il limite di elasticità dell'acciaio di modo che si avevano lenti, ma sensibili scorrimenti. Questi indebolimenti, uniti al fatto che sia la temperatura che la pressione sono elevate, rendevano di breve durata, con pericolo di scoppi, le costose colonne di reazione.

La moderna tecnica nella preparazione degli acciai è però riuscita a produrre degli acciai austenitici che non vengono decarburati dall'idrogeno anche a temperatura elevata e che presentano inoltre un massimo di resistenza a 400 ÷ 450°; questi acciai sono al Cr, Mo, W mentre è stato escluso il Ni perché questo è molto sensibile all'idrogeno solforato. Dalla base delle colonne di reazione si raccolgono i prodotti idrogenati che contengono in soppo-

in colonne
 t.).
 gius e co-
 truire le
 terate veni-
 lla H_2S , che
 i composti
 tre d'altra
 da parte
 sbassare il
 di modo
 scarsi.
 fatto che sia
 mo elevate,
 ricolo di
 ne.
 varazione de-
 ture degli
 no decarbura-
 tura elevata
 ssimo di re-
 ai sono al
 l'111 perché
 una solforato.
 e si raccolgono
 mo in soppo-

sione delle cenori. Questa prima operazione di idrogenazione viene detta idrogenazione in fase liquida perché ad essa ne segue una seconda detta in fase gassosa.

Il quantitativo di idrogeno che si deve consumare nella prima fase è sensibilmente alto benché una certa quantità distilli dal carbone stesso. Una parte dell'idrogeno resta infatti persa perché va a combinarsi con N_2 , O_2 e S contenuti nel carbone stesso.

Il consumo di idrogeno è ancora più elevato se si tratta della lignite la cui composizione è all'incirca: $50 \div 65\%$ C; $4 \div 8\%$ H_2 ; $20 \div 30\%$ O_2 ; $1 \div 3\%$ N_2 ; $1 \div 8\%$ S.

Il consumo di idrogeno è di $1,4 \div 1,6$ metri cubi per Kg di carbone bituminoso (che è il più adatto dato che ha poco O_2 e molto H_2) dal quale si ottengono, nell'idrogenazione, 0,5 Kg di prodotti liquidi. A Billingham, in Inghilterra, si ha il più grande impianto di idrogenazione di carbone bituminoso, mentre in Germania si hanno vastissimi impianti in cui si tratta la lignite. Questa lignite si trova in giacimenti superficiali di grandissima estensione e l'estrazione viene fatta con mezzi meccanici in modo che il suo costo in fabbrica è assolutamente

trancurabile: molto costosi sono invece gli impianti. Bergius non adoperava catalizzatori ed introduceva gli ossidi di Fe solo allo scopo di fissare l' H_2S ; solo più tardi si osservò che l'idrogenazione avveniva con maggiore rapidità aggiungendo sostanze catalizzatrici. Però i catalizzatori più attivi erano il Ni e il Fe che non poterano essere usati perchè troppo sensibili all' H_2S . Si trovarono poi dei solfuri di metalli esavalenti (molibdeno, tungsteno) funzionanti ottimamente nei quali l' H_2S non poteva naturalmente avere alcun effetto. Questi catalizzatori vengono mescolati al carbone in pasta che entra nella colonna e vengono perduti nelle ceneri, però la quantità che si introduce è piccola e la perdita non incide praticamente nel prezzo di costo della benzina.

Segue alla fase di idrogenazione in fase liquida una centrifugazione, allo scopo di separare le ceneri, una distillazione, nella quale si separa una piccola frazione di prodotti leggeri, e la parte di oli pesanti che rimane passa, come abbiamo detto, ad una seconda idrogenazione in fase gassosa perchè alla temperatura di $400 \div 450^\circ$ cui si opera gli

ianti.
 d'intro-
 di fis-
 che l'i-
 e rapi-
 atrici.
 o il Ni e
 perchè
 no poi
 volubano,
 te mi
 ste avere
 vengono
 entra
 nelle ce-
 odue e
 iraticamen-
 in fase li-
 olo di
 one, nella
 ne di pro-
 un che
 ad una
 sa perchè
 i opera gli

oli sono tutti in stato di vapore.

Li adoperano delle colonne analoghe alle precedenti, ma di dimensioni minori dato che l'idrogenazione è più rapida. Il catalizzatore non viene come prima mescolato ma è fisso in forma di granuli o compresso in pastiglie.

Per evitare la separazione di carbonio elementare si lavora in presenza di un forte eccesso di idrogeno in modo che la percentuale in volume degli oli sia del 5÷6%.

I prodotti uscenti da questa seconda fase di idrogenazione vengono raffreddati parzialmente in uno scambiatore di calore, nel quale si preriscaldano i vapori entranti, e poi si passa alla condensazione frazionata. I prodotti più pesanti vengono rimossi in ciclo mentre dei prodotti leggeri parte si condensa e parte viene trascinata dall'idrogeno entrante: quest'ultima viene fermata con una colonna di lavaggio.

Anche questa seconda fase è favorita dalla pressione, la quale riesce anche ad impedire che avvengano, per effetto dell'alta temperatura, troppo rapidi fenomeni di crackirazione che porterebbero a prodotti gassosi invece che liquidi.

L'idrogeno in eccesso viene rimesso in ciclo con quello fresco, però dopo qualche tempo esso contiene notevoli quantità di metano ed etano da cui può essere depurato o per liquefarne o con lavaggio in oli solventi, dai quali viene liberato per riscaldamento allo scopo di impiegarlo per produrre H_2 per reazione con H_2O e O_2 . Però nell'idrogeno viene anche ad accumularsi dell'aroto che, oltrepassato un certo limite, comincia a dare noia perchè riduce la pressione parziale dell'idrogeno. Per evitare che quest'aroto superi una certa percentuale, si scarica continuamente una certa porzione di gas in modo tale che l'aroto in esso contenuto corrisponda a quello che nello stesso tempo si forma: con il tenore in N_2 nel gas di circolazione non aumenta. Il gas così scaricato viene impiegato a scopi termici.

Il tempo di contatto deve essere relativamente breve, da pochi minuti a qualche decina di secondi, per evitare che una idrogenazione troppo spinta produca una quantità troppo grande di prodotti gassosi. Si preferisce piuttosto avere una maggiore quantità di oli pesanti e rimmetterli in ciclo; l'uso dei catalizzatori riduce il tempo di contatto e migliora

ciclo con
 po esso
 no ed
 to o per
 solventi,
 d'amen-
 ridurre H_2
 l'idrogeno
 arato che,
 scia a
 one par-
 quest'arato
 rica em-
 i gas in
 nuto cor-
 tempo si
 di circo-
 scaricato
 ivamente
 cina di se-
 me troppo
 nde di pro-
 una maggio-
 in ciclo; l'uso
 fatto e migliora

la resa in prodotti a basso punto di ebollizione.
 In fig. 105 e' rappresentato il ciclo di lavora-

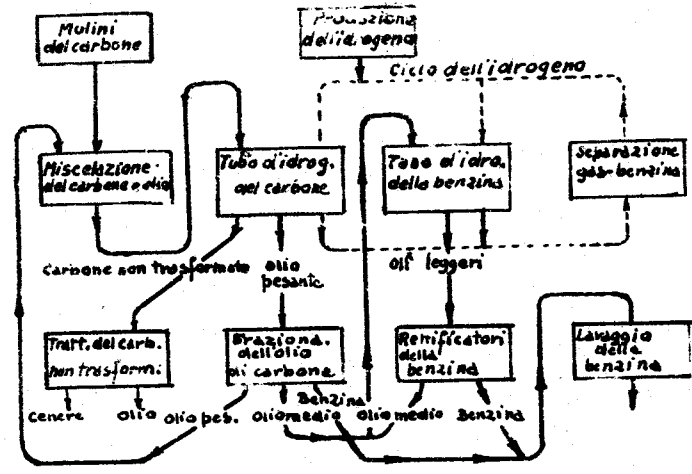


Fig. 105

zione del processo I.C. d'idrogenazione ed in fig. 106
 si ha lo schema dell'impianto (a mulini per

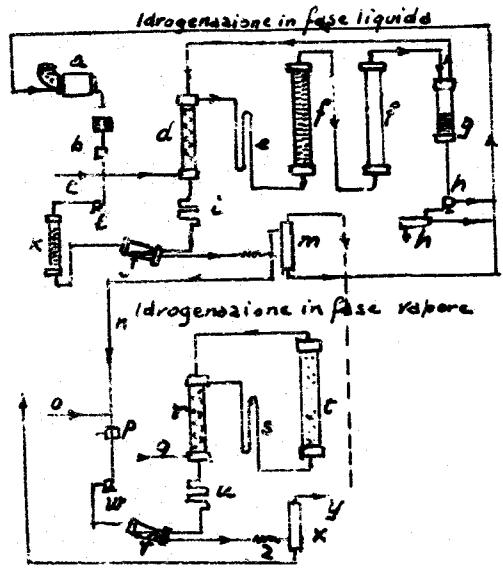


Fig. 106

il carbone; b pompa
 di miscelazione del
 carbone con l'olio;
 c gas rimessi in ci-
 clo; d scambiatore
 di calore; e riscal-
 datore della miscela
 di carbone e olio;
 f tubo d'idrogenazio-
 ne; g separatore del-
 l'olio di carbone e dei
 gas permanenti;

h pompa di circolazione dell'olio di carbone;
 i condensatore; j separatore dell'olio e dei
 gas da rimettere in ciclo; k giro di ricupero
 della benzina con carbone attivo; l com-
 pressore per il gas da rimettere in ciclo;
 m colonna di frazionamento dell'olio di
 carbone; n arrivo dell'olio medio da idro-
 genare in fase vapore; o arrivo dell'idroge-
 no fresco; p compressore per la miscela di
 vapori d'olio e d'idrogeno; q gas da ri-
 mettere in ciclo; r scambiatore di calore;
 s riscaldatore; t tubo d'idrogenazione in
 fase vapore; u condensatore; v separatore del-
 la benzina e dei gas permanenti; x rettifi-
 catore della benzina; y vapori di benzina
 commerciale da condensare; z olio medio
 da rimettere in ciclo.

Il metodo che abbiamo descritto permette di
 ottenere della benzina non solo dal carbone
 e dalle ligniti ma anche dagli schisti
 bituminosi e dalle rocce asfaltiche⁽¹⁾. Lo stes-
 so processo di cracking che utilizza residui
 liquidi o semiliquidi, avrebbe solidi come il

(1) In Italia abbiamo rocce asfaltiche a Ragusa, che
 per ora non possono essere economicamente sfruttate, ma
 possono in caso di necessità, essere fonte di carburanti sintetici.

carbone;
olio e dei
di ricupero
o; l'com-
u ciclo;
l'ell'olio di
io da idro-
dell'idroge-
miscela di
gas da ri-
e di calore;
reazione in
reparatore del-
ti; x retifi-
di benzina
lio medio

permette di
dal carbone
gli schisti
che⁽¹⁾. Lo stes-
ires residui
solidi come il

a Ragusa, che
nte sfruttate, ma
mburanti sintetiche.

carbone può essere notevolmente migliorato trattando gli oli pesanti nel modo descritto per idrogenazione in fase gassosa. Si passa così dalla idrogenazione del carbone (che oggi giorno tende a scomparire) all'idrogenazione di prodotti liquidi, quali residui del petrolio o prodotti di estrazione del carbone e delle ligniti con solventi. Si opera in questi casi in fase vapore ed in fase liquida: precede una distillazione del prodotto, in modo da separare quelle sostanze che alla temperatura di reazione saranno allo stato di vapore e che vengono pertanto idrogenate allo stato di vapore. Le altre vengono idrogenate allo stato liquido con processi del tutto analoghi a quelli descritti per il processo Bergius. Questo processo di valorizzazione dei combustibili liquidi tende a soppiantare il processo di cracking perché permette di ottenere delle rese ben più elevate fino all'80 ÷ 85%, contro il 40% che si può ottenere con una buona cracking. Oltre a ciò anche la benzina che si ottiene è notevolmente migliore, perché ha un più alto numero di ottano, come vedremo più avanti.

Si deve tener conto però della necessità di produrre

idrogeno e del maggior costo dell'impianto e di esercizio. Superata la difficoltà dovuta alla presenza dello H_2S , questo può essere addirittura vantaggioso se, come nelle ligniti, esso si trova in quantità abbastanza forte. L'acido solfidrico può infatti venir recuperato per venire ossidato ad SO_2 per produrre acido solforico, o ossidato debolmente in presenza di catalizzatori per far depositare del zolfo. (rimane però sempre l'inconveniente che si consuma dell'idrogeno). La Germania tende a procurarsi parte del suo fabbisogno di zolfo per questa via.

Il processo Bergius che abbiamo descritto è solo apparentemente un processo sintetico che partendo dagli elementi carbone e idrogeno, porta alla benzina, perché il carbone non è costituito da carbonio, ma da composti organici molto complessi di altissimo peso molecolare.

Non si ha quindi una sintesi, ma una idrogenazione.

La tabella che segue permette di fare un confronto tra i carburanti di sintesi e quelli di idrogenazione nel quale ci interesseremo specialmente della benzina Fischer e della benzina di idrogenazione.

aiuto e
 dovuta
 essere
 le liquiti,
 forte.
 ricupe-
 produrre
 te in pre-
 itare del
 iente che
 anna ten-
 bisano di

ritto e' solo
 che par-
 zeno, por-
 m e' costitui-
 ganci mol-
 lecolare.
 una idro-

are un
 ten e quel-
 interenemo
 er e della

Carburanti di Sintesi				
	N° ottano	Consumo di materie prime per Kg. Gas d'acqua per la sintesi m.c.		rendimento pratico
		teorici	pratici	potere cal. carburante potere cal. materia prima.
Benzina Fischer	47-50	4,9	>10	35%
Cokesina I (eb. < 200°) 75%				
Cokesina II (eb. > 200°) 25%	-			
Metano	120	2,1	2,2 ÷ 2,8	75%
alcoli superiori	>100	3,6	4,5 ÷ 5	55 ÷ 60%
Isottano (da alcool isobutilico sintetico)	100	4,9	7	50%

Carburanti di idrogenazione				
	N° ottano	Idrogeno mc.	Carbone Kg.	rendimento
Benzina della idrogenazione di carbone bituminoso. prima in fase liquida poi in fase vapore. Eb. < 200° 90% - eb. > 200° 10%	65-70	2,8	2	45%

N.B. Non e' considerato il consumo di materie prime occorrenti
 per la produzione di energia e del vapore richiesti nella sinte-
 si e nella idrogenazione.

Orediamo opportunamente richiamare a questo punto il concetto di numero di ottano.

Il numero di ottano è un dato convenzionale che caratterizza per molto bene i carburanti in relazione al rapporto di compressione cui essi possono resistere.

È noto infatti che il rendimento di un motore a scoppio è in relazione diretta con il rapporto di compressione⁽¹⁾ ma che questo non può essere troppo elevato, specialmente usando i comuni carburanti, per non avere uno scoppio anticipato della miscela dovuto alla compressione e che nuocerebbe al motore (battito in testa). Mentre per i motori per autoveicoli si è dovuto limitare il rapporto di compressione e quindi il rendimento, per permettere un buon funzionamento con le benzine messe in commercio, i motori per aviazione, data la necessità di ottenere il massimo rendimento a parità di peso, sono stati costruiti con un alto rapporto di compressione e perciò capaci di funzionare bene soltanto con carburanti adatti.

Per poter classificare i carburanti in relazione al rapporto di compressione che sono in grado

(1) rapporto tra il volume massimo e quello minimo della camera di scoppio.

to punto

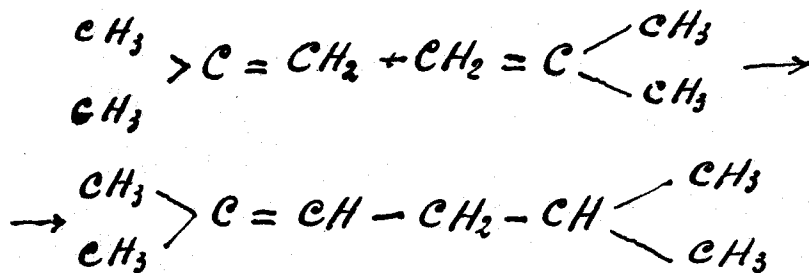
zionale
branti
ome cui

a motore
rapporto
può essere
i comuni
cio anti-
zione e
sta). Mentre
ovuto limi-
quindi il
con funzio-
commercio,
cessità di
a parità di
alto rapporto
funzionare
tti
in relazione
o in grado
allo minimo

di sopportare e' stata stabilita una scala con-
vensionale di confronto nella quale e' dato il
numero 0 all'eptano (C_7H_{16}) puro ed il nume-
ro 100 all'isottano (C_8H_{18}) puro mentre i
numeri intermedi sono stati dati alle mi-
scelate in base alla percentuale di isottano.
Preso un carburante qualsiasi si dice che
esso ha il numero di ottano uguale per
esempio a 60 se esso resiste allo stesso gra-
do di compressione di una miscela contenen-
te il 40% di eptano ed il 60% di isottano.
Si noti che concettualmente sarebbe stato me-
glio indicare per ogni carburante il rapporto
di compressione, ma per la difficoltà di fare
queste misure si è preferito il metodo di con-
fronto.

Oggi si tende a preparare, per i motori di a-
viazione, dell'isottano puro.

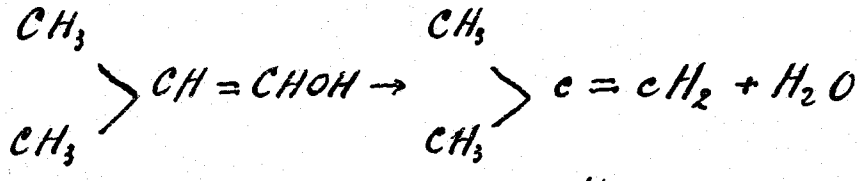
La preparazione dell'isottano avviene per polime-
rizzazione delle olefine, in particolare dell'isobutene:



e successiva idrogenazione. Questa polimerizzazio-

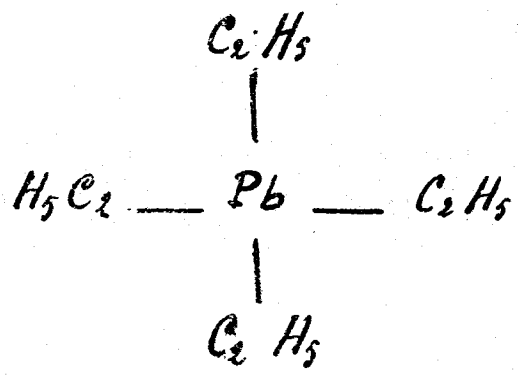
ne viene effettuata in fase gassosa a pressione atmosferica od in fase liquida sotto pressione in presenza di variati catalizzatori, di natura acida per es. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄.

L'isobutilene viene oggi giorno ottenuto dai gas di cracking; un'altra via sarebbe la disidratazione dell'alcool isobutilico:



che oggi giorno si può ottenere in notevoli quantità per sintesi, insieme ad altri alcoli superiori, dal gas d'acqua.

Oltre all'isottano si conoscono altre sostanze che hanno potere antidetonante: per es. gli alcoli metilico, etilico e superiori, altri composti ossigenati come gli acetali e soprattutto il piombo tetraetile



pressione
to pressio-
tori, di
 H_3PO_4 ,
tenuto
via sareb-
butilico;

H_2O

i notevoli
ad altri
geni.
altre
ti deto-
tilico,
ti ossige-
tutto il

che viene oggigiorno frequentemente impie-
gato in piccole quantità, per aggiunta
alle benzine di cracking ed alla
cogasina Fischer.

La benzina Fischer è inferiore alla ben-
zina di idrogenazione sia per il numero
di ottano sia per il rendimento termico;
ha però il vantaggio di richiedere come
materia prima solo del gas d'acqua,
economicamente ottenibile, mentre nel
processo di idrogenazione si consuma
idrogeno e carbone bituminoso, di
costo abbastanza elevato. Il processo di idro-
genazione ha inoltre l'inconveniente di operare
a pressione elevata, con tutte le conseguenze che
ne derivano di fughe e pericoli di scoppio,
e di richiedere apparecchi in acciai specia-
li assai costosi di modo che il capitale neces-
sario per un impianto viene ad essere molto
elevato.

La sintesi Fischer sarebbe perciò nettamente
da preferire se non vi fosse l'inconveniente
del facile avvelenamento dei catalizzatori, e,
di conseguenza, della loro breve durata. Que-
sto inconveniente è così grave che, se non si
troverà il modo di superarlo, il processo Fischer

finirà per venire soppiantato dal processo di idrogenazione.

I processi Fischer, Bergius, e quelli che ne derivano, che permettono di trasformare del combustibile solido, carbone, eventualmente anche povero, lignite, in carburanti, rivestono una notevole importanza non solo per i paesi privi di sorgenti di petrolio, ma anche per i paesi che ne sono ricchi. Infatti con il ritmo attuale di consumo si preannuncia un non lontano esaurirsi dei giacimenti esistenti di petrolio, nè d'altra parte sembra probabile la scoperta di altri giacimenti di importanza tale da fare ritardare in modo molto sensibile il giorno in cui si saranno prosciugate le ultime sorgenti petrolifere.

Le riserve di petrolio sono calcolate intorno ai 7 miliardi di tonnellate sufficienti a coprire cioè il fabbisogno mondiale per poco più di 30 anni mentre le riserve di carbone e di lignite, sulle quali si basano i processi sintetici si valutano rispettivamente di 500 e 1250 miliardi di tonnellate, sufficienti, tenuto anche conto di un aumento di consumo per produrre carburanti, per almeno 500 anni.

Propano e Butano

Ricorderemo ancora, tra gli idrocarburi saturi, il propano (C_3H_8) e il butano (C_4H_{10}) con l'isobutano. Questi due idrocarburi che si hanno sia nella distillazione del petrolio, sia nei processi di cracking sia in quelli Fischer e di idrogenazione, hanno avuto applicazioni da qualche anno in America.

Essi sono infatti facilmente liquefacibili (il propano bolle a -45° , il butano a $+1^\circ$ e l'isobutano a -17° alla pressione atmosferica) di modo che possono venir liquefatti in bombole a pressione moderata (10 atm. circa), e dato l'elevato potere calorifico (31'300 calorie al metro cubo) queste bombole possono convenientemente essere usate nei luoghi ove non arriva il gas illuminante. Ogni bombola ha un contenuto di gas corrispondente a circa 100 mila calorie.

Questo impiego, abbastanza razionale e pratico, si è diffuso grandemente negli Stati Uniti mentre da noi solo da poco i nostri impianti di cracking hanno pensato a mettere in commercio questi gas liquefatti. Gli altri idrocarburi saturi non meritano una menzione particolare, mentre nell'insieme si è già detto abbastanza

processo di

he ne de-
are del
lmente an-
rivestono
per i paesi
nehe per
con il
nirra un
di esisten-
mbra pro-
di im-
do molto
bruciante

intorno ai
sti a copri-
hoco più di
me e di
ocessi sin-
500 e 1250
; tenuto
mo per
00 anni.

parlando dei carburanti. Ricorderemo soltanto che nel campo di temperature di ebollizione, ammesso per le benzine, entrano i composti compresi tra il propano normale ed il dodecano normale e qualche isomero (dato che gli isomeri hanno un punto di ebollizione più basso dei corrispondenti composti normali) con un numero di atomi di carbonio superiore a 12.

Idrocarburi non saturi

Serie delle Olefine

Gli idrocarburi della serie olefinica sono caratterizzati dal fatto di avere un doppio legame tra due atomi di carbonio di modo che la loro formula generica è del tipo $C_n H_{2n}$. Essi entrano, come abbiamo visto, a far parte delle benzine mescolati agli idrocarburi saturi, ma non possono essere facilmente separati per semplice ebollizione frazionata. Tra questi idrocarburi hanno un certo interesse l'etilene, il propilene.

Etilene

L'etilene, $C_2 H_4$, si ha sia nei gas di cracking e di idrogenazione (15 ÷ 18% in volume) sia nei

no sol-
e di ebol-
trano i
ormale
isomero
unto di
ndenti
di atomi

sono carat-
o legame
o che la
4en. Essi
parte del-
i saturi,
eparati per
e questi
l'etilene, il

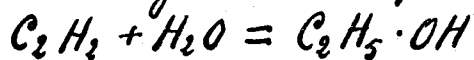
i cracking
) sia nei

gas di cokeria (2÷3% in volume); può anche essere ottenuta per deidrogenazione.

Fino a qualche anno fa questa frazione non veniva utilizzata se non come combustibile anche quando si procedeva alla liquefazione per separare l'idrogeno. Oggi si è cercato di utilizzare diversamente questo gas sfruttando la sua proprietà di polimerizzarsi per la presenza del doppio legame.

Per polimerizzazione ed idrogenazione si possono ottenere dei buoni oli lubrificanti, e, se l'idrogenazione è più spinta si possono ottenere oli medi e benzine.

La migliore utilizzazione dell'etilene si ha però facendolo reagire con acqua



per ottenere alcool etilico. Questa reazione era già nota, ma veniva realizzata nel senso da destra a sinistra, per ottenere cioè dell'etilene per disidratazione dell'alcool etilico.

Si opera facendo assorbire l'etilene da acido solforico relativamente concentrato; si forma un composto intermedio, il solfeto acido di etile od ac. etilsolforico $SO_2 \begin{matrix} / OC_2H_5 \\ - OH \end{matrix}$ che per diluizione con acqua e riscaldamento si idrolizza: e si distilla e si ottiene così l'alcool etilico.

Questo metodo consuma però dell'acido solforico concentrato che viene restituito in forma diluita. In luogo dell'acido solforico è stato anche proposto l'acido fosforico.

È anche possibile fare avvenire la reazione direttamente su opportuno catalizzatore a pressione elevata, dato che la reazione avviene con diminuzione di volume. Si ha però l'inconveniente che per l'elevata pressione l'etilene si polimerizza formando degli idrocarburi liquidi. In pratica la reazione si ottiene usando un forte eccesso di vapore acqueo e usando come catalizzatore allumina o preferibilmente catalizzatori vari impregnati di H_2PO_4 .

La reazione non può avvenire in modo completo perché corrisponde ad un equilibrio chimico la cui costante è $K_p = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2O}}$. Naturalmente

però, poiché l'etilene è allo stato di gas, può essere sempre recuperato e rimesso in circolo, come avviene della miscela $3H_2 + N_2$ nella sintesi dell' NH_3 .

Questo metodo che è il più semplice ed anche il meno costoso come esercizio può essere usato soltanto quando si disponga di etilene puro perché se vi sono altri gas saturi presenti solo

o solforico
na dilui-
tato anche

azione di-
a pres-
sione
no l'incen-
d'etilene si
rberi li-
tiene usam-
sando co-
stamente
 $\frac{1}{2}$ PO₄.

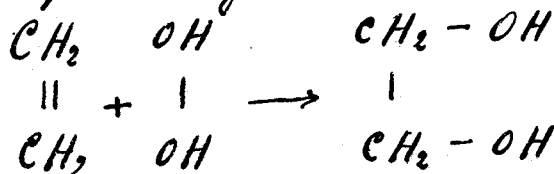
to completo
chimico
turalmente

'gas, può
in cielo,
'e nella

ed anche
vere usato
me puro
enti solo

l'etilene reagisce, mentre gli altri gas, rimessi
in cielo con l'etilene che non ha reagito si
accumulano. Viene così rapidamente a ri-
durre la pressione parziale dell'etilene e la
reazione si svolge soltanto più in misura
minima. Per questo inconveniente, malgrado
la maggior semplicità ed economia della
reazione di sintesi, anche oggi molti preferi-
scono fare avvenire la reazione con acido sol-
forico anche perché si può usare un acido
scadente ed impuro.

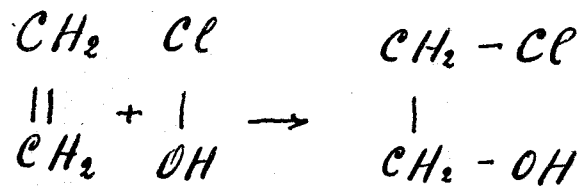
L'etilene è alla base di altre importanti ap-
plicazioni: in America si prepara su larga
scala del glicol etilico ⁽¹⁾ facendo reagire l'eti-
lene con acqua ossigenata



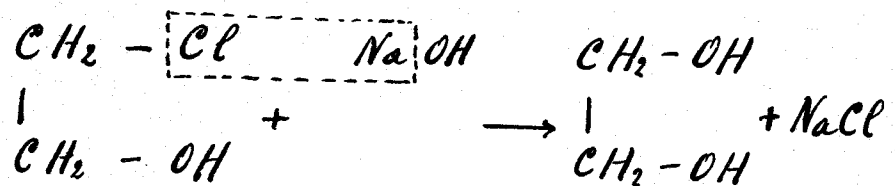
Dato però che l'acqua ossigenata è un ossidan-
te troppo forte e produce spesso una rottura
del legame tra gli atomi di carbonio si è
poi preferito l'ipoclorito sodico. La reazione
avviene in due tempi: dapprima in ambiente

(1) La preparazione del glicol etilenico fu affrontata in
America su scala industriale con grande ardore, prima
ancora che si conoscessero bene le possibilità pratiche di
impiego di questa sostanza.

acido α ha la fissazione di acido ipocloroso, con formazione della cloridrina del glicol:



la quale poi per saponificazione con soluzione acquosa di NaOH dà glicol etilénico:



Il glicol etilénico è stato dapprima usato in aggiunta all'acqua come liquido anticongelante nei radiatori, nei freni idraulici e nelle trasmissioni di comandi a distanza (scambi e segnali ferroviari, ect.) e poi puro per la fabbricazione di resine e plastificanti. Può anche sostituire la glicerina nella fabbricazione degli esplosivi.

Gli impieghi dell'etilene sono riassunti nel seguente albero dell'etilene:

rocloroso,
del glicid:

con so-
glicol eti-

4

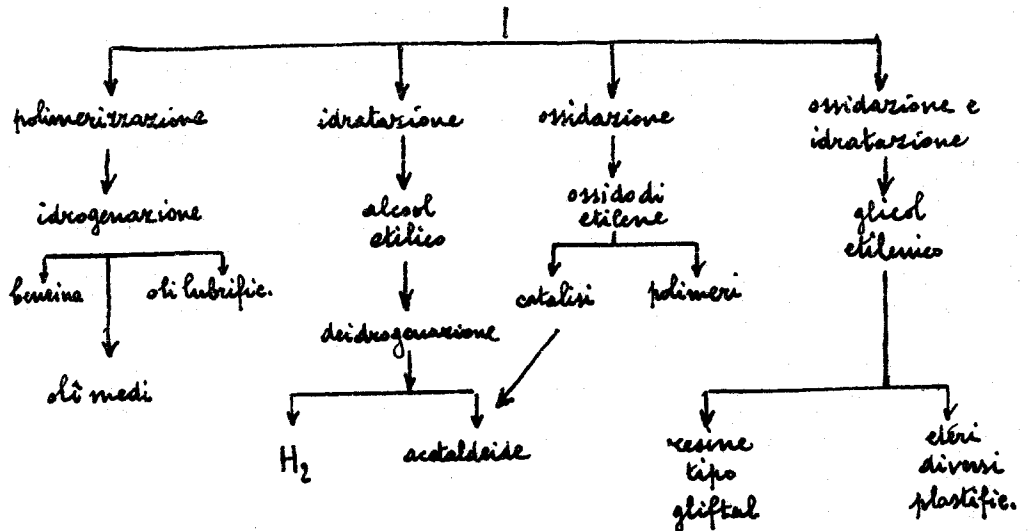
4 ~~Call~~

ina usa-
liquido
nei freni
di co-
e segna-

o per
plasti-
la gli-
gli explo-

assunti
e:

Etilene



Propilene.

Dal propilene può essere preparato per idratazione, in modo analogo a come si opera per l'etilene, l'alcool isopropilico $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (non il propilico normale $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, perché l'ossidrile tende a fissarsi in posizione intermedia anziché esterna).

La preparazione dell'alcool isopropilico ha avuto in tempi passati un certo interesse per ragioni fiscali. Il fisco prevedeva infatti la tassazione soltanto per l'alcool etilico, e l'alcool isopropilico che ha all'incirca le stesse qualità e la stessa volatilità dell'etilico (p.e.

isopropilico 82° - p.e. etilico 78°). non essendo tassato veniva largamente usato in profumeria.

Gli stessi idrocarburi della serie olefinica non hanno alcun interesse particolare.

Serie delle diolefine

Gli idrocarburi della serie diolefinica sono caratterizzati dal fatto che posseggono due doppi legami; essi corrispondono alla formula $C_n H_{2n-2}$. Tra questi ha grande interesse il butadiene, $CH_2=CH-CH=CH_2$, che viene prodotto in grande quantità perché da esso, per polimerizzazione si prepara la gomma sintetica. Parleremo però più tardi di questo problema trattando dell'acetilene di cui il butadiene è un derivato di sintesi.

Serie acetilenica

Questa serie, caratterizzata da un triplo legame tra due atomi di carbonio (formula $C_n H_{2n-2}$), ha come termine più importante l'acetilene.

Acetilene

L'acetilene, $C_2 H_2$, è un gas che si può preparare abbastanza facilmente per sintesi da sostanze inorganiche ed è divenuta in questi ultimi

n essen-
in pro-

tefinica
lare.

inica

seggono
sono al-

ha gran-

- CH_2

tita per-

prepara

però più

do del-

diene e'

triplo lega-

ura Cu H_{2n-2} ,

l'acetilene.

buò prepara-

da sostan-

te ultimi

anni di sempre crescente importanza per le nu-
merose ed importanti sintesi organiche di
cui è punto di partenza.

Delle proprietà dell'acetilene abbiamo già avuto oc-
casione di parlare ⁽¹⁾ trattando del carburo di calcio
da cui l'acetilene viene ottenuta per semplice
reazione con acqua.

Cogliamo qui l'occasione per presentare alcuni
tipi di forni impiegati per la preparazione del
carburo di calcio.

Attraverso varie evoluzioni il concetto del forno
elettrico per carburo è sempre lo stesso: il pro-
totipo è il tipo di fig. 107 (forno Wilson - I):

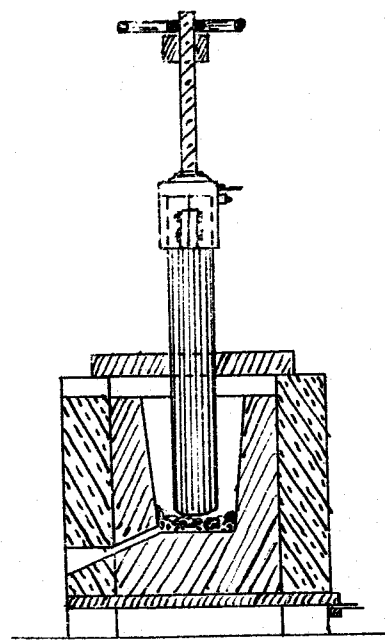


Fig. 107

esso è costituito da un
crogiuolo in carbone che
forma uno dei poli per
l'arco, mentre l'altro po-
lo è costituito da un elet-
trodo in carbone che può
essere avanzato a mano;
la massa fusa, quando è
terminata la reazione
viene fatta colare dal
fondo. Data la grande
importanza raggiunta

(1) v. pagg. 98 e segg. di questi Appunti

dalla produzione del carbonio si è cercato di rendere continuo il processo: il forno Wilson II (fig. 108)

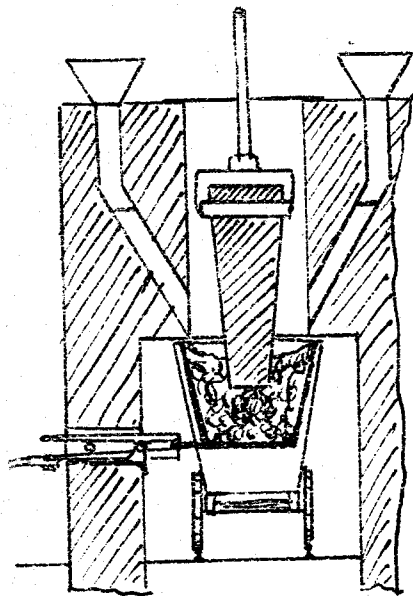


Fig. 108

tende già verso la lavorazione continua: il carrello che è posto in una galleria in cui può avanzare contiene un eroginolo a fondo mobile attorno ad una cerniera; avvenuta la reazione basta staccare l'elettrodo a pinna laterale perché il fondo ruoti lasciando cadere il prodotto nel carrello: il carrello successivo avanza sin sotto l'elettrodo, viene caricato per mezzo delle due tramogge soprastanti e s'inizia di nuovo il ciclo. In fig. 109 è rappresentato il metodo di bloccaggio dell'elettrodo in questo tipo di forno.

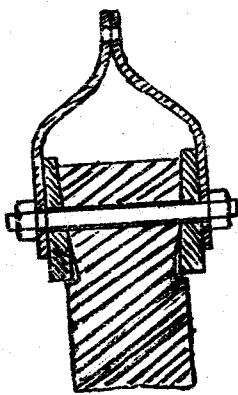


Fig. 109

Di questo tipo è pure il forno di fig. 110. Di tipo continuo è il forno rotativo Hovvy rappresentato schematicamente

rendere (fig. 108) la lamina: il posto in cui contiene fondo o ad; avvenuta basta modo a perché lasciando lo successivamente cariche istanti 109 è ripetuto di elettrodo in forno. è pure fig. 110. inno e il ro Florry chimotica-

mente in fig. 111. Il prodotto via via che ha reagito viene fatto scorrere dentro il canale

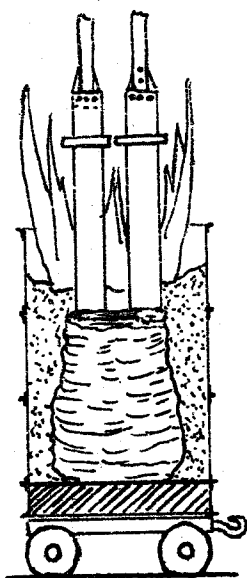


Fig. 110

semicircolare del forno per mezzo di un sistema a ruotavite senza fine: man mano che il prodotto si scarica nuove sostanze reagenti vengono introdotte. Anche gli elettrodi sono del tipo continuo (miscela catrame e coke che al calore si amalgama formando un tutto unico). La densità di corrente in tali forni è di

5-6 A/cm²: essendo molti forni di 10'000 KW. si può facilmente avere un'idea della serietà

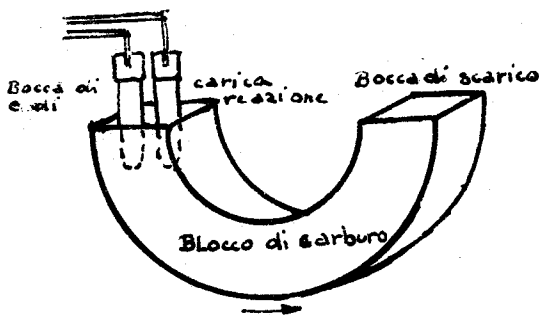


Fig. 111

di tali elettrodi e dell'importanza che il loro consumo ha sul bilancio economico della reazione. Per diminuire il costo del prodotto

si è pure pensato di recuperare il CO che si produce: però siccome bisognava fare aspirazione nel forno si era il pericolo di infiltrazioni d'aria

con conseguente formazione di miscela tonante per cui l'idea è stata abbandonata.

I forni per la preparazione del carburo di calcio richiedono, come abbiamo visto, un forte consumo di energia elettrica ed il loro funzionamento diventa economico soltanto quando si abbia disponibile dell'energia a prezzo mite. Questi impianti, che sono in genere di non grandi dimensioni e relativamente poco costosi, hanno un funzionamento stagionale, cercano cioè di utilizzare l'eccesso di energia che si ha in determinate stagioni (che sono diverse da luogo a luogo).

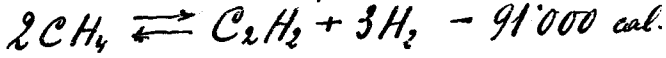
L'immagazzinamento del carburo di calcio non è però facile: non è infatti possibile ammassarlo in silos perché l'umidità dell'aria farebbe sviluppare acetilene e si formerebbero delle miscele esplosive. Appena preparato il carburo deve essere messo in recipienti di lamiera e sigillato: l'immagazzinamento viene però ad influire sensibilmente sul prezzo del prodotto.

Per le ragioni che abbiamo esposto sembrano destinati ad aver grande successo i procedimenti che permettano di ottenere per altra via i sempre crescenti quantitativi di acetilene richiesti dall'industria chimica. Il metodo che va largamente diffondendosi, sia in America sia nel bacino della Ruhr in Germania, è quello della

tonante per
 so di calcio
 nte esse-
 rionamento
 si abbia di-
 . Questi im-
 nchi dimen-
 nuo un fua-
 di utilizzare
 inate stagioni
 di calcio non
 bile ammas-
 'aria farebbe
 delle miscele
 uto deve essere
 illato; l'imma-
 e suntuosamente
 sembrano de-
 cedenti che
 sempre crescenti
 l'industria chimica.
 to, sia in America
 , e quello della

preparazione dell'acetilene dal metano. In America si
 utilizzano i gas naturali ed i gas cracking, in Germa-
 nia invece la frazione metano dei gas di cokeria che
 vengono liquefatti per separare l'idrogeno.

Il processo di decomposizione del metano per dare acetilene
 non è facile; essendo la reazione fortemente endotermica



essa non avviene che ad alta temperatura, e poiché si ha
 aumento di volume la reazione è favorita da una
 bassa pressione.

La tabella che segue riporta i risultati di alcuni recenti
 studi relativi all'equilibrio di questa reazione.

Tempe- ratura °C	Tempo di contatto sec.	Pressione mm. Hg	Percentuale nel gas uscente di				Percentuale di C ₂ H ₂ convertito in		Percentuale di C ₂ H ₂ indecomposto
			CH ₄	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C	C ₂ H ₂	
900	75	760	84.8	8.9	0.2	1.6	3.9	4.0	93.0
1000	0.7	87	-	3.8	-	0.2	3.5	0.5	96.0
1000	4.9	760	83.4	14.0	0.5	1.7	5.0	4.0	91.0
1000	58.0	760	34.7	64.0	-	0.9	46.0	2.0	52.0
1200	0.36	53	-	6.55	-	0.9	2.5	2.5	95.0
1200	2.0	105	-	29.0	2.3	3.4	9.0	14.0	77.0
1300	0.05	151	64.4	27.4	2.7	1.7	9.0	11.0	80.0
1300	0.51	142	13.8	76.1	6.6	0.6	49.0	26.0	25.0
1400	0.043	134	17.8	73.6	5.0	0.1	48.0	20.0	32.0
1400	0.10	82	21.7	55.9	10.6	1.5	17.5	44.0	38.5
1400	0.13	34	21.9	63.5	11.6	0.9	25.0	38.0	37.0
1500	0.007	60	51.7	34.2	6.7	3.3	4.5	26.0	70.6
1500	0.043	44	21.5	59.4	14.85	1.3	10.5	52.0	37.0
1500	0.2	73	2.2	80.6	14.4	-	37.0	58.2	4.54

Da questa si vede come una buona conversione, (44% del metano introdotto) si abbia a 1400° alla pressione di 82 mm. di Hg; la velocità di reazione è in queste condizioni sufficientemente alta.

A temperature superiori si avrebbero percentuali di conversione anche più forti, ma già vi sono difficoltà tecnologiche notevoli da superare per ottenere dei materiali resistenti a 1400°. La conversione sarebbe più facile partendo da etilene invece che dal metano.

$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 - 45'000$ calorie
 ma l'etilene è un prodotto pregiato e non è conveniente impiegarlo per questo uso. Si può anche partire da etano perché questo si converte in etilene:

$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 - 23'000$ cal.
 ma la frazione etano è piccola nei gas di cokeria. Il riscaldamento dei gas alla temperatura di 1400°, non può evidentemente essere ottenuto dall'esterno perché essendo il coefficiente di trasmissione del calore relativamente basso non si avrebbero materiali resistenti alle temperature necessarie per avere il passaggio del calore. Si usano due metodi: uno consiste nel riscaldare elettricamente l'ambiente con opportune resistenze (costituite da coke o carborundum), l'altro nel bruciare una parte

ensione,
 2° alla
 reazione
 alta.
 trentina-
 na già vi
 da supera-
 ti a 1400°.
 endo da
 rie
 e. ● e con-
 li può anche
 ente in
 al.
 di cokeria,
 tura di 1400°,
 dall'esterno
 rione del ca-
 materiali
 per avere
 metodi:
 ente l'am-
 ite da coke
 una parte

del metano, mescolandovi una piccola quantità di ossigeno, in modo da far raggiungere ai gas la temperatura voluta. Può essere più economico il primo o il secondo di questi metodi, secondo le condizioni.

Con buon successo si ottiene il riscaldamento dei gas facendoli passare alternativamente in camere che vengono precedentemente arroventate facendo bruciare nel loro interno del metano. Si evita così l'introduzione dell'ossigeno.

Data l'elevata temperatura la velocità di reazione è sufficientemente alta da non richiedere l'impiego di catalizzatori.

Poiché, come abbiamo visto, la conversione del metano ad acetilene ed idrogeno non è affatto completa, ma si ottiene una miscela nella quale è contenuto anche dell'etano, dell'etilene e, se si è introdotto l'ossigeno, anche H_2O e CO , sorge il problema della separazione dell'acetilene da questa miscela. Un metodo consiste nel lavare la miscela con solventi dell'acetilene (esano o acetone) a pressione di 4 ÷ 5 e anche 10 atmosfere, sempre facendo però in modo che la pressione parziale dell'acetilene non superi l'atmosfera per evitare il pericolo di esplosioni. Scaldando poi la soluzione si libera dell'acetilene abbastan-

za pura.

Il metodo di produzione che abbiamo ora descritto oltre ad essere generalmente più economico non soffre delle discontinuità del metodo al carbone. In Italia però non si ha, almeno per ora, possibilità di produrre acetilene per questa via perché le nostre cokerie sono poche ed hanno già vantaggiosamente collocato tutto il gas che producono mentre i nostri gas naturali sono usati soltanto come combustibile o come carburante benché forse la loro utilizzazione per produrre acetilene sarebbe forse più razionale e più conveniente.

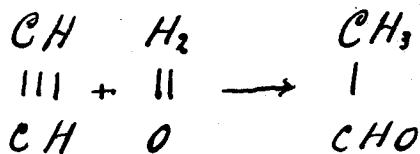
Abbiamo già detto che le applicazioni dell'acetilene nell'industria chimica sono numerosissime ed importanti: ne passeremo in rassegna qualcuna. La sua tendenza a polimerizzarsi permette di arrivare, secondo la temperatura, a prodotti diversi: il cuprene, il cloroprene ed il beurolo. Il cuprene è un composto cuproacetilenico che si ottiene facendo passare acetilene a $180 \div 250^\circ$ su rame finemente suddiviso oppure su ossidulo rameoso. Esso può essere usato come isolante termico. Una società di Basilea ha proposto l'uso del cuprene come sostituto del sughero nella preparazione del linoleum.

Il cloroprene, che si ottiene attraverso il vinil acetilene,

itto di
 non
 rborio.
 , pos-
 ria per-
 già
 oducono
 ttanto
 nchi
 acetilene
 ste ●
 'acetilene
 e col
 . qualcu-
 permette
 prodotti
 eurolo.
 che si
 . 250° si
 ridulo
 sta ●
 sporto
 ighero
 'acetilene,

è un prodotto molto simile al caucciù, si presta
 per rivestimenti di superfici metalliche a con-
 tatto di agenti chimici corrosivi dato che pos-
 siede una elevata resistenza.

Il benzolo può invece essere preparato più con-
 venientemente per altra via. Invece del clorope-
 ne, per riduzione del vinilacetilene si ottiene
 il butadiene che è il costituente essenziale del-
 la gomma sintetica. Il butadiene si prepa-
 ra però anche, partendo ugualmente dall'ac-
 tilene, attraverso l'acetaldeide. L'acetilene in-
 fatti reagisce in presenza di catalizzatori, em-
 acqua a temperatura relativamente bassa



per dare aldeide acetica. Si usa come cataliz-
 zatore dell'ossido di Hg introdotto in acido solfo-
 rico; si ha con una soluzione di solfato di mer-
 curio nell'acido diluito: l'acetilene viene fatta
 passare attraverso il liquido ed in parte si tra-
 sforma in acetaldeide. Al liquido si deve
 aggiungere ogni tanto l'acqua asportata
 nella reazione.

L'ossido di Hg viene però facilmente ridotto a mer-
 curio metallico e si deve ripristinare l'ossido trat-

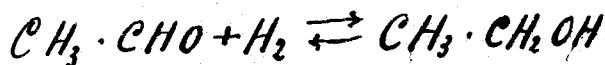
tando il liquido in celle elettrolitiche. Si ha sempre un certo consumo di mercurio che però oggi si è ridotto a 1-2 Kg per tonnellata di acetaldeide prodotta.

Dalla miscela di acetilene ed acetaldeide uscenti dal catalizzatore si separa l'acetaldeide o per lavaggio con acqua, o per liquefazione. L'aldeide acetica liquefa infatti, se pura, a $+21^{\circ}$, però la presenza dell'acetilene, abbassando la pressione dell'acetaldeide, ne abbassa il punto di liquefazione.

Il lavaggio con acqua si fa invece in colonne in controcorrente: si ottengono soluzioni abbastanza concentrate dalle quali si distilla l'acetaldeide pura. L'acetilene che non ha reagito viene rimessa in ciclo.

Questo metodo di preparazione dell'acetaldeide è sorto e si è sviluppato quasi contemporaneamente nel Canada e in Germania, subito dopo la guerra mondiale.

Per riduzione dell'acetaldeide si ottiene l'alcol etilico



dal quale si può arrivare al butadiene; però l'alcol etilico non viene in genere, come vedremo ancora, preparato per questa via, ma per fermentazione di prodotti vegetali; in qualche caso

ha sempre
 ro' oggi
 li' acetal-

ide uscen-
 deide o
 rione.

tura; a
 , abbassan-
 bassa il

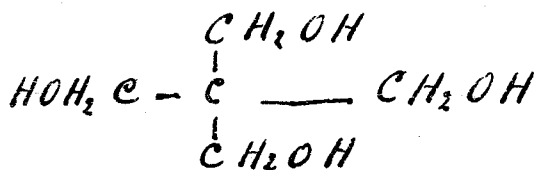
olone in
 abbastanza
 etaldeide
 n'ene ri-

aldeide e'
 meamente
 dopo la

l'alcool etilico

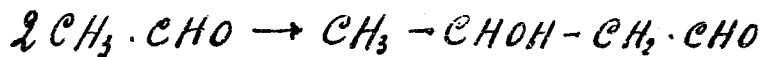
4
 ; però
 come vedre-
 , ma per
 qualche caso

si prepara invece l'acetaldeide partendo dall'alcool etilico per deidrogenazione. L'acetaldeide, per polimerizzazione con formaldeide dà la pentaeritrite

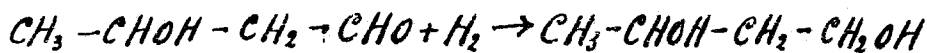


che per nitratura dà la pentrite che è un esplosivo da scoppio tra i più potenti (molto più del tritolo) che viene usato specialmente nei pezzi di piccolo calibro, come quelli anticarro e antiaerei.

Per polimerizzazione dell'acetaldeide si ottengono delle resine, mentre per polimerizzazione di due molecole si ottiene una sostanza molto importante: l'aldolo



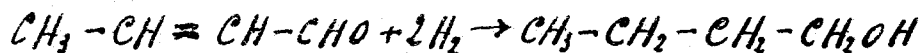
dal quale per riduzione si ottiene il glicol butilico 1.3



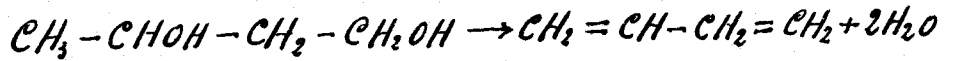
mentre per disidratazione si ottiene l'aldeide crotonica



dalla quale per idrogenazione si arriva all'alcool butilico

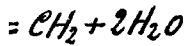


Il glicol butilenico è importante perché per semplice disidratazione permette di arrivare al butadiene



che, polimerizzato, costituisce la gomma sintetica chiamata dai tedeschi buna da "buta-diennatrium", dato che era ottenuta per polimerizzazione del butadiene usando il sodio come catalizzatore. La produzione di gomma sintetica per questa via è stata affrontata dalla Germania in grande scala ed una fabbrica, non ancora completamente attuata, è già in grado di produrre 24 mila tonnellate annue, mentre altre due fabbriche in costruzione nel bacino della Ruhr porteranno in breve la produzione tedesca a 70 mila tonnellate annue. Questo processo di fabbricazione è ancora oggetto di continue modificazioni; il prodotto che si ottiene ha però qualità superiori a quello naturale. Gli impianti sono molto costosi (quelli tedeschi costano circa un miliardo di lire ciascuno) ed è, almeno per ora, alquanto rischiosa la loro fabbricazione dato che, come abbiamo accennato, il processo di lavorazione non è ancora a punto. Come è noto la gomma naturale è costituita da isoprene ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$) polimerizzato. Si era

hi per
vare al



ma su-
da "buta-
per poli-
il sodio
la gomma
contata
l'una fab-
is, e
innellate
costruzione
breve la
l'ate annue.
no oggetto
che si ot-
to naturale.
li tendenti
(alcuno) ed
se la loro
accennato,
a punto.
stituita da
to. Si era

in un primo tempo eredito che le proprietà elastiche fossero dovute al gruppo metallico e si era cercato di produrre l'isoprene sintetico partendo dall'acetone, solo più tardi ci si accorse invece che l'elasticità è dovuta ai doppi legami e ci si orientò verso la sintesi del butadiene.

Il butadiene infatti, e con l'isoprene, si polimerizza in lunghe catene spiraliformi, per particolari disposizioni dei doppi legami, in modo che le molecole possono facilmente distendersi per poi riassumere la forma primitiva, come una comune molla di torsione in acciaio.

Riassumendo quindi il processo di produzione della gomma sintetica: dall'acetilene si produce per idratazione l'acetaldeide che, polimerizzando a gruppi di 2 molecole, dà l'aldolo dal quale per riduzione si ottiene il glicol butileno che, disidratato, si trasforma in butadiene il quale, alla sua volta, per polimerizzazione dà la buna.

Uno dei punti più delicati della sintesi è quello della polimerizzazione dell'acetaldeide per ottenere l'aldolo, perché facilmente la polimerizzazione si spinge oltre il necessario e si ottengono

invece delle resine.

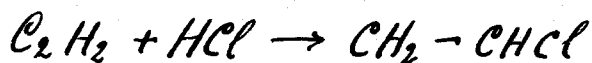
La polimerizzazione del butadiene, che si faceva come abbiamo detto in presenza di sodio, si fa oggi emulsionando il butadiene liquido in acqua ed accelerando la polimerizzazione del butadiene con dei perossidi che fanno da catalizzatori. Si ottiene così dopo un certo tempo un lattice bianco simile a quello prodotto dalle piante del caucciù e da questo punto la lavorazione diventa uguale a quella che si fa per il prodotto naturale. Si può dire anzi che la lavorazione resta semplificata dal fatto che il prodotto naturale, per essere trasportato dai luoghi di produzione a quelli di lavorazione, deve venir coagulato e la lavorazione della sostanza coagulata è più faticosa.

Oggi si preparano altri due tipi di buna: la buna S e la buna N. La prima si ha mescolando al butadiene dello stirolo, la seconda mescolandovi il nitrile acrilico (nitrile dell'acido acrilico)

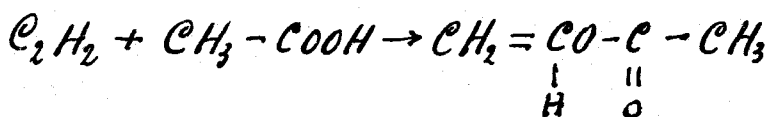
Lo stirolo, o feniletilene $C_6H_5-CH=CH_2$, può essere ottenuto per sintesi da etilene endossandolo con benzolo od etilbenzolo e desidrogenando quindi in modo da ripristinare il doppio legame.

di seta artificiale molto pregiata. Essa reagisce infatti con la cellulosa per dare dell'acetato di cellulosa.

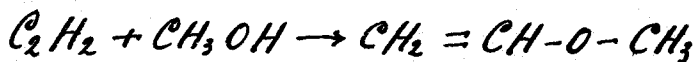
Altra interessante sintesi chimica che si ottiene partendo dall'acetilene è quella dell'acetone il quale reagisce con sostanze diverse per dare prodotti che si polimerizzano per dare resine sintetiche e prodotti aventi proprietà simili ai derivati della cellulosa o al caucciù (metilcaucciù). Parleremo tuttavia ancora dell'acetone. Ricordiamo ancora tra le utilizzazioni dell'acetilene quella della preparazione del cloruro di vinile per reazione con acido cloridrico.



della preparazione dell'acetato di vinile, per reazione con l'acido acetico



ed infine quella del metilvinil etero per reazione con alcool metilico



Tutti questi prodotti sono capaci di polimerizzarsi per dare le resine viniliche.

Le svariate sintesi che hanno origine dall'acetilene sono riassunte nel seguente albero dell'acetilene.

- Alcooli -

Sono sostanze organiche che contengono il gruppo ossidrilico legato ad un atomo di carbonio. Fino a qualche anno fa erano ottenuti soltanto o per fermentazione o per decomposizione pirogenica di altre sostanze organiche; solo da pochi anni sono stati introdotti e si sono sviluppati i processi sintetici.

Il primo termine della serie è costituito dall'alcool metilico o metanolo, CH_3OH , che è anche l'alcool a più basso punto di ebollizione, 64.8° ; seguono l'alcool etilico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; propilico, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ecc. La solubilità in acqua degli alcool diminuisce con l'aumentare del numero degli atomi di carbonio; già l'alcool butilico è solo parzialmente solubile in acqua alla temperatura ambiente ed è completamente solubile solo ad una certa temperatura. Gli alcool con 14-15 atomi di carbonio sono praticamente insolubili in acqua.

Gli alcool possono essere mono - bi - tri n valenti secondo se hanno 1, 2, 3, n gruppi ossidrilici; allo stesso atomo di carbonio però, salvo rare eccezioni, non è mai legato più di un gruppo OH. L'alcool monovalente può infine essere primario, secondario o terziario secondo che l'ossidrile è legato ad un atomo di carbonio primario, secun-

grup-
carbonio.
soltan-
te piro-
pochi
appati

dal -
: anche
1.8°; se-
3 H₂ ecc.
uisce
di car-
mente
biente
- certa
di car-
qua.
... n valen-
ssidrilici;
ro ecc-
ipo OH.
rimario,
idrilic e
rio, secon-

dario o terziario.⁽¹⁾

Gli alcoli sono capaci di reagire con acido sia organico che inorganico per dare eteri o esteri allo stesso modo in cui una base reagisce con un acido per dare un sale; la somiglianza degli alcoli con le basi è però puramente formale perché gli alcoli sono composti neutri.

Alcol metilico o metanolo

Questo alcol veniva fino a poco tempo fa (1932 circa) esclusivamente ottenuto per distillazione secca del legno fatta in recipienti chiusi invece che all'aperto come nelle carbonaie. I gas di distillazione contengono infatti: CO₂, CO, H₂O, H₂, alcol etilico, alcol metilico, acetone ecc.

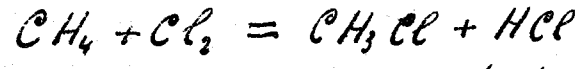
L'alcol metilico vi è contenuto in ragione del 0.5 ÷ 1% del peso del legno.

Il processo di distillazione del legno ha avuto grande sviluppo subito dopo la guerra mondiale nell'Europa centrale (Carpazi, Transilvania, Stiria, Carinzia e in America) dove si avevano grandi foreste ed era possibile l'accumulo di grandi quantità di legno da trattare senza gravosi tra-

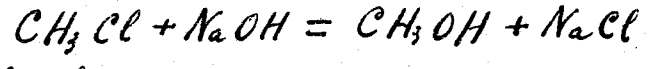
⁽¹⁾ ricordiamo che un atomo di carbonio si dice rispettivamente primario, secondario o terziario quando esso è legato ad 1, 2, 3 radicali organici.

sporti. In Italia invece questo processo ha avuto poco sviluppo, qualche tentativo fatto in Sardegna è stato subito abbandonato.

Il processo sintetico, però di poco successo, è quello di trattare il metano con cloro

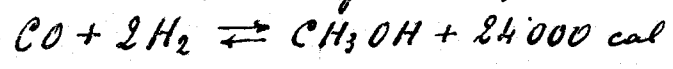


si ottiene cloruro di metile che trattato con idrossido alcalino

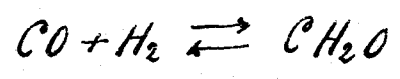


da l'alcool.

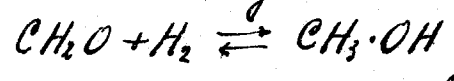
Il processo sintetico che invece va sempre più imponendosi è invece quello in cui si fanno reagire tra loro CO e H₂ ottenuti, come abbiamo già visto, (sintesi Fischer), dal gas d'acqua



Questa reazione, concettualmente tanto semplice, non è stata conosciuta fino a poco tempo fa perché essa non avviene che a temperatura ed a pressione elevata. Essa può anche essere pensata in due tempi formandosi nel primo della formaldeide



che poi ridotta dall'idrogeno darebbe l'alcool



La grande influenza esercitata dalla pressione si può capire osservando che nella sintesi si ha una

into poco
va e stato
e quello

con idros-

più im-
no reagire
no già si-

cal
mplice,
proprio per-
e ad a pres-
pensate
no della

alcol

pressione si
si ha una

riduzione di volume da 3 a 1. D'altra parte la costante di equilibrio $K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2}{p_{CH_3OH}}$, vale, alla temperatura di 420° circa 100'000: se si operasse alla pressione atmosferica essendo rispettivamente $p_{CO} = 0,333$ e $p_{H_2} = 0,666$ si avrebbe

$p_{CH_3OH} = \frac{0,333 \times 0,666^2}{100'000} = 0,2 \cdot 10^{-5}$ la quantità di $CH_3 \cdot OH$ prodotta non sarebbe assolutamente apprezzabile.

Operando invece, come in pratica alla pressione di 300 atmosfere (pressione parziale di H_2 : 200 atmosfere e pressione parziale di CO a 100 atmosfere)

la pressione parziale di alcool metilico diventa $p_{CH_3OH} = \frac{200^2 \times 100}{100'000} = 40$ atm. cui corrisponde una quantità del 13% circa

I diagrammi in fig. 112 e 113 fanno vedere

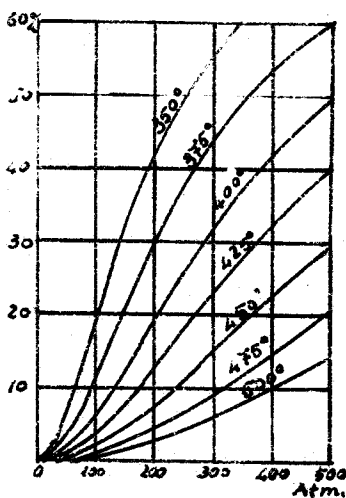


Fig. 112

le percentuali di metanolo formatesi nella reazione in funzione della pressione e della temperatura.

Si osserverà che più alte percentuali si hanno a parità di pressione alle temperature più basse, come d'altra parte si poteva prevedere, essendo la reazione

esotermica; non è però possibile scendere a temperature troppo basse per non avere ve-

locità di reazione troppo basse. Coll'impiego di catalizzatori a base essenzialmente di ZnO è possibile abbassare la temperatura di esercizio a 400° circa.

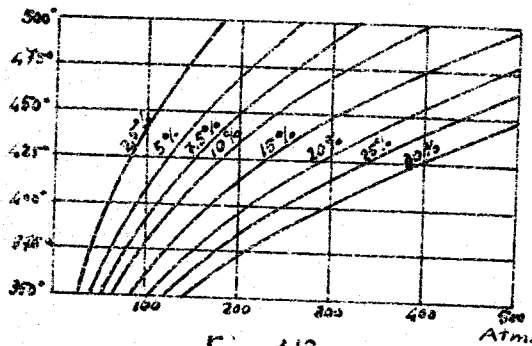
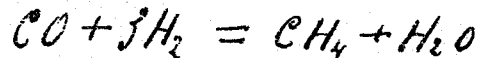


Fig. 113

Raffreddando i gas uscenti dalle colonne di reazione, l'alcool metilico si separa liquido e la miscela CO, 2H₂, che non ha reagito viene rimessa in ciclo. Le maggiori difficoltà nell'applicazione tecnica di questa sintesi si sono incontrate, come al solito, nel trovare materiali resistenti alla temperatura, alla pressione, all'azione corrosiva del CO (che em il ferro forma il ferropentacarbonylo gassoso), e nel trovare catalizzatori non facilmente avvelenabili dalla presenza di S in modo da non richiedere una troppo costosa depurazione. Altre difficoltà di carattere chimico sono quelle dovute alla reazione secondaria



fortemente esotermica che tenderebbe a fare salire la temperatura riducendo le rese. All'azione corrosiva del CO sul ferro si è rime-

ricco di
storici a
sensibilmente
no e pos-
abbassare
peratura
ricirco a
ica.

ddando i
e, l'alcool
icela CO,
in ciclo.

ione tecnica
come al
i alla tem-

corrosiva
spontacarb-
tori non
reusa di S
troppo costosa
altere chi-
e secondaria

ble a fare
rese.

si è rime-

diato facendo un rivestimento di Cu e Al o
urando acciai speciali ad alto tenore di Cr.
Le colonne di sintesi di diametro (700 ÷ 750 mm), di
spessore (20 ÷ 25% del diametro e di altezza (fino a
12 m.) notevole e che hanno un peso di 50 ÷ 80
tonnellate vengono con ad essere molto costo-
se, si può valutare il loro costo a 100 mila li-
re al metro cubo di volume.

Come catalizzatori sono stati usati; il rame me-
tallico finemente suddiviso e l'ossido di zinco.

Il primo ha dovuto essere abbandonato, ben-
chi attivissimo perché molto sensibile al zolfo.

Il secondo viene oggi giorno impiegato non
solo ma insieme ad altri ossidi, soprattutto
di cromo.

Più volte abbiamo avuto occasione di parlare
della preparazione della miscela CO, H₂, cioè
del gas d'acqua. Per la sintesi del metano
questa preparazione richiede però particolari
avvertenze perché non possono essere tollerate
che quantità minime di gas inerti (N, CH₄, CO₂)
sia perché si accumulerebbero, dato che, come
abbiamo visto, separato l'alcool metilico che
si è formato, i gas rimanenti vengono rimes-
si in ciclo, sia perché si verrebbe a ridurre la
pressione parziale di CO e H₂ abbassando così

notevolmente la resa.

Una miscela abbastanza pura si potrebbe avere facendo, dopo la fase di immissione dell'aria, una lunga fase di lavaggio con vapore prima di raccogliere la miscela per la sintesi, ma in questo modo la produzione di gas d'acqua utilizzabile resta notevolmente ridotta (circa 1 metro cubo per Kg. di carbone) e d'altra parte la fase di lavaggio riesce a togliere completamente l'azoto.

La possibilità di avere ossigeno dalla liquefazione dell'aria a prezzo relativamente basso ha consigliato l'impiego dell'ossigeno in luogo dell'aria nella fase di attivazione del gasogeno. Un funzionamento ancor più regolare, anche perché evita gli inelamenti troppo forti ed improvvisi della temperatura che si hanno nell'introduzione dell'ossigeno, si ha mandando nel gasogeno una miscela di H_2O e O_2 .

Regolando il rapporto tra H_2O e O_2 si riesce a regolare in modo perfetto la temperatura del gasogeno, e si evita uno spreco del combustibile (cosa che da noi ha grande importanza). Però anche in questo modo non si evita in modo completo l'azoto nella miscela perché una certa

trebbe avere
dell'aria,
poche prime
interi, ma
gas d'acqua
otta (circa
d'altra
a togliere

dalla lique-
fazione bas-
sissima in
ordine del
o più re-
ramenti
temperatu-
e dell'ossi-
geno una

si riesce
apertura
del combusti-
bile). Però
in modo com-
una certa

quantità di questo gas si è sempre nell'ossigeno
ottenuto per distillazione frazionata.

Il gas di gasogeno viene depurato facilmente
dalla CO_2 che inevitabilmente contiene, essen-
do la sua quantità dipendente dall'equilibrio
chimico, per semplice lavaggio in acqua sotto
pressione. La depurazione dallo S , che deve
essere molto spinta, si fa nello stesso modo
come per la sintesi Fischer, arrivando a 1-2
milligrammi per metro cubo.

In fig. 114 è rappresentato uno schema di

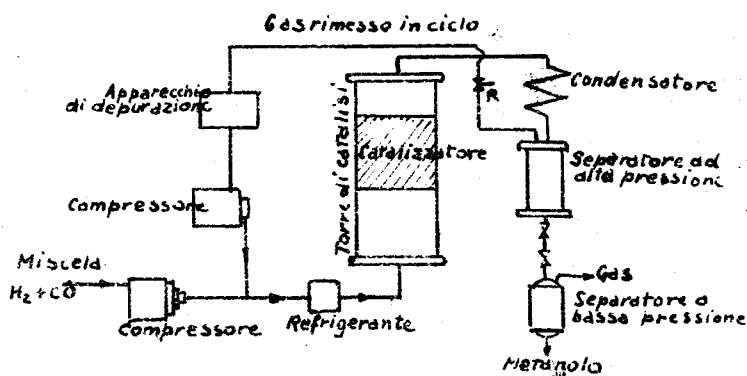


Fig. 114

impianto
per la
sintesi
del metano-
lo: sul-
lo schema
stesso si
può se-

guire il ciclo di lavorazione molto semplice:
unica particolarità è il rubinetto R che serve
a scaricare i gas rimessi in ciclo i quali
verrebbero ad occupare uno spazio enorme sen-
za prendere parte attiva alla reazione.
L'alcol metilico si produce in notevoli quantità
specialmente negli Stati Uniti, 100 mila tonnellate

late, e in Germania, 50 ÷ 60 mila tonnellate.
In Italia si ha un recente impianto a Merano
ed uno a Nera Montoro.

L'alcool metilico viene essenzialmente usato co-
me carburante. Di fronte allo svantaggio di
un basso potere calorifico (5000 calorie) offre
il vantaggio di sopportare elevati rapporti
di compressione e di sviluppare in un moto-
re maggiore potenza. Questo secondo fenome-
no è dovuto al fatto che esso ha un alto calo-
re di evaporazione e l'evaporazione avviene
parzialmente nell'interno del cilindro pro-
ducendo un raffreddamento e permettendo
una più forte aspirazione; si ha con lo stes-
so effetto come se il cilindro fosse di maggiori
dimensioni. Si ha però conseguentemente un
più elevato consumo; nelle macchine da corsa,
non interessando il consumo, viene molto usato.

Il metanolo usato come carburante presenta
la proprietà di auto accendersi, di modo che,
quando il motore è caldo, esso continua a
funzionare per qualche tempo dopo che si è tol-
ta la corrente di accensione alle candele.

L'alcool metilico può essere convenientemente
usato in miscela con la benzina, esso però non
vi si scioglie che in piccola misura: si viene cioè

nellate.
a Merano

usato co-
ntaggio di
è) offre
rapporti

un moto-
lo fenome-
e alto calo-

avviene
suo pro-
lettendo
con lo stes-

i maggiori
nente un
e da corsa,
olto usato.

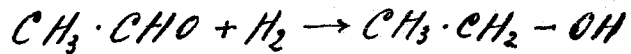
presenta
vodo che,
invece a
che si tol-
dele.

ntemente
so però non
viene cioè

ad avere la separazione dei liquidi in due strati separati e non miscibili. Per evitare ciò si deve aggiungere un legante che ritorni omogeneo il liquido: tale può essere p. es. l'alcool etilico o gli alcoli superiori.

Alcool etilico

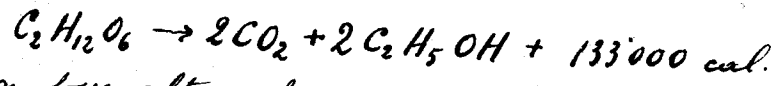
La maggior parte di questo alcool viene prodotto per fermentazione e appena sporadici sono stati i tentativi di produrlo per sintesi dall'acetaldeide essendo il processo sintetico, tranne in particolari condizioni, più costoso di quello di fermentazione. La reazione di sintesi nella quale si riduce l'aldeide acetica



si fa usando, come catalizzatore il nichel.

La fermentazione si fa invece o direttamente su liquidi zuccherini (succhi d'uva, melasso, sughi di barbabietole, fichi secchi, carrube) o idrolizzando delle sostanze amidacee (patate, mais, riso di scarto) facendo poi fermentare le sostanze zuccherine così ottenute.

Fino quasi alla fine del secolo scorso si riteneva, in seguito agli studi fatti dal Pasteur, che il processo di fermentazione nel quale il glucosio si trasformava in alcool etilico



non fosse altro che un processo biochimico dovuto all'attività di microorganismi, lieviti, appartenenti all'ordine dei funghi o miceti, e alla famiglia dei saccaromiceti (*Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces elipsoidens*, ecc.). Questi microorganismi in presenza di elementi inorganici indispensabili alla vita di tutti gli organismi vegetali (fosforo, azoto, potassio, zolfo, magnesio ecc.) sarebbero capaci, in assenza di ossigeno, di togliere dal glucosio provocandone la decomposizione. Il Büchner, spremendo un impasto di lievito e di sabbia silicea finissima, riuscì ad ottenere un liquido assolutamente privo di microorganismi capace di produrre una rapida fermentazione in una soluzione di glucosio, anche in presenza di antisettici. Si arrivò così a spiegare il processo di fermentazione come una decomposizione catalitica del glucosio, funzionando come catalizzatore organico il liquido secreto dai saccaromiceti. Questo liquido, chiamato *eurima* o *zimasi*, è costituito da sostanze quaternarie (contenenti cioè C, H, O, N) di costituzione ignota le quali presentano come i microorganismi una grande sensibilità alla temperatura, ma che differiscono nettamente

dovuto
 , apparte-
 e alla
 curvie,
 organismi
 ed ipnea-
 egetali
 , ecc.) sa-
 di togliere
 razione.
 i lieviti
 ad ottene-
 microorga-
 fermenta-
 che in
 a spiegare
 le compo-
 nendo co-
 secreto
 chiamato
 in qua-
) di costi-
 come i
 lita alla
 tamente

da questi mancando assolutamente la riprodu-
 zione.

Le più progredite industrie dell'alcool prepara-
 no oggi delle culture di lieviti opportunamente
 selezionati i quali forniscono gli eurimi mi-
 gliori. Si è riusciti per questa via ad evitare
 nella preparazione della birra che si formano,
 per azione di particolari eurimi, degli alcoli
 superiori (butirrico ecc.) e composti complessi
 di odore e gusto sgradevoli.

Si è riusciti perfino ad abituare questi sacca-
 romiceti selezionati a vivere in particolari
 ambienti venefici ai saccaromiceti comuni;
 siccome oggigiorno s'impiegano queste culture
 anche per ottenere dei vini, i mosti vengono ste-
 rilizzati in modo da far operare la fermenta-
 zione esclusivamente dai lieviti introdotti.

I vini che si ottengono in questo modo hanno
 degli aromi particolari ed un più elevato tenore
 di alcool.

Nella fermentazione si ottengono delle soluzioni
 alcoliche relativamente diluite (14 ÷ 15%, in
 casi eccezionali si arriva fino a 18 ÷ 19%) e
 questo per il fatto che oltre un certo tenore
 alcolico i saccaromiceti non sono più capaci
 di produrre la fermentazione. Essa infatti, da

principio rapida e tumultuosa gradatamente rallenta fino ad arrestarsi.

Quasi sempre interessa invece l'alcool ad elevato tenore: un primo arricchimento di alcool si può avere per semplice distillazione utilizzando il diverso punto di ebollizione dell'acqua (100°) e dell'alcool (78.3) per cui i vapori che si svolgono dalla miscela sono più ricchi del componente più volatile a più basso p.e.

Si arriva per distillazione ad un tenore del $40 \div 50\%$ quale si riscontra nell'acquavite, nel cognac, nel rum ecc; per ottenere una concentrazione alcolica superiore non basta più la distillazione e bisogna ricorrere alla colonna di rettifica. La rettificazione consiste nel far muovere in controcorrente i vapori più ricchi del componente volatile ed il liquido più ricco del componente meno volatile; i vapori si arricchiscono così sempre più del componente più volatile mentre il liquido viene ad essere spogliato completamente di questo.

L'alcool che si ricava dalle colonne di rettifica può arrivare al 95% ; per averlo assoluto bisogna ricorrere alla disidratazione per opera di sostanze anidre di acqua come CaO , BaO ; CuSO_4 anidro ecc.

mente
 elemento
 alcool si
 utilizzan.
 acqua (100°)
 che si
 i del
 b.e.
 ne del
 te, nel
 a concen-
 fra
 lonna
 nel far
 ricchi
 più ric-
 apori si
 rponente
 ad esse-
 di retti-
 sto
 per opera
 Ba O;

Riportiamo tre tipi di colonne di rettifica che differiscono tra di loro solo dal lato costruttivo essendo concettualmente identiche (figg. 115-116-117)

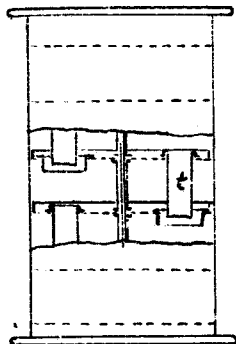


Fig. 115

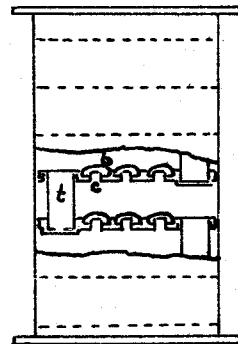


Fig. 116

Ogni colonna è divisa in tanti piatti mediante dei piani orizzontali che sono in comunicazione

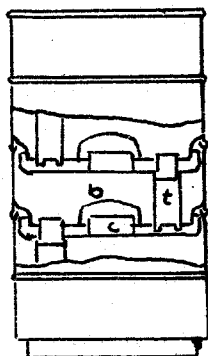


Fig. 117

tra di loro per mezzo di
 troppo pieni (t) che penano nel
 liquido del piano sottostante.
 Il vino viene portato all'ebol-
 lizione: il vapore che con si
 forma passa attraverso un
 tubo centrale (c) ed è obbliga-
 to per mezzo di una campana (b)
 a gorgogliare nel vino arricchen-
 dosi in alcool: e con fino alla cima della co-
 lonna.

Nella figura 118 è riportato uno schema d'impianto di distillazione: (a colonna di distillazione - b colonna di rettifica - c refrigerante del liquido che ritorna in ciclo - d refrigerante del distillato - G ingresso miscela - D distillato - R scarico del residuo).

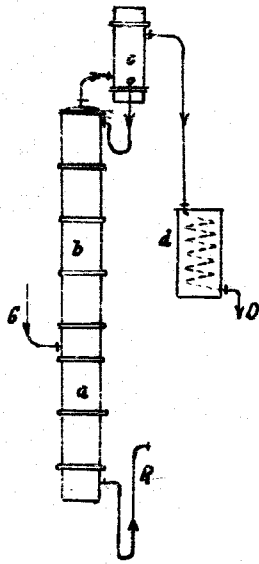


Fig. 118

Abbiamo esaminato la fermentazione alcolica dei succhi di uva, veniamo ora ad esaminare gli altri processi di produzione dell'alcool etilico che abbiamo già avuto occasione di elencare. Tra questi uno dei più importanti e più sviluppati è quello che usa come materia prima le melasse, residui della distillazione dello zucchero dalle barbabietole. Le melasse contengono ancora un elevato tenore di zucchero (45%), ma questo non può essere facilmente estratto per cristallizzazione: la fermentazione rappresenta perciò la migliore utilizzazione di queste sostanze.

Le melasse, avendo carattere fortemente alcalino, devono, prima di passare alla fermentazione,

d'impiam-
 olonna
 orna
 erante
 e in
 ute del
 so mi-
 - R sca-
 la fer-
 dei
 rno ora
 ltrio pro-
 che ab-
 Era
 sottup-
 prima
 dello
 e conten-
 ero (45%),
 estratto
 rappre-
 olue-
 e alca-
 entazione,

venire neutralizzate con acido. Devono inoltre esse-
 re diluite fino ad avere solo il 15 ÷ 20% di zucche-
 ro per litro, per avere più elevate rese in alcool
 anche se poi diventa più lunga la distillazione.
 Le melasse preparate, come abbiamo detto, ven-
 gono introdotte in grandi tini della capacità
 di diversi ettolitri nei quali si promuove la
 fermentazione con fermenti selezionati in pre-
 senza di malto di orzo che agisce da cataliz-
 zatore. La temperatura deve aggirarsi intorno
 ai 30°; in pochi giorni la fermentazione è
 praticamente completa. Le vinacce che si ot-
 tengono contengono l'alcool e una soluzione (salina)
 della composizione

CO ₂	29,6 %
SO ₃	2,6 %
Cl	3,7 %
K ₂ O	45,9 %
Na ₂ O	13,8 %

dalla quale è utile ricavare la potassa la
 quale può essere convenientemente usata co-
 me fertilizzante nelle piantagioni di barba-
 bietole, restituendo così al terreno parte alme-
 no della potassa che nella coltivazione era
 stata sottratta.

Disp. 25 - Chim. Industri. Organica.

La fermentazione avvenuta è bene, prima di passare alla distillazione, alcalinizzare la soluzione facendovi gorgogliare della ammoniacca o della trimetilammmina $N \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, che è una base ancora più forte della ammoniacca, in modo da formare con gli acidi presenti dei sali poco volatili in modo da non recar disturbo nella distillazione dell'alcool.

Il liquido contiene anche una certa quantità di glicerina, 2 ÷ 3% dell'alcool prodotto, ma la sua separazione, che fornirebbe una considerevole quantità di questa sostanza dato l'elevato quantitativo di melasse trattate, non è facile. Si potrebbe condurre la fermentazione in modo particolare per migliorare la produzione di glicerina così da renderne più vantaggiosa l'estrazione, ma anche questi tentativi hanno avuto scarso successo sopra tutto per la difficoltà di ottenere glicerina pura. Un trattamento analogo a quello descritto per le melasse si fa direttamente sulle barbabietole a basso tenore di zucchero.

Prenderemo ora in esame la produzione dell'alcool etilico partendo da sostanze amidacee (frumento, mais, riso, orzo, avena, fecola

ima di
rare la
a ammo-
CH₃
CH₃, che
CH₃ am-
n gli aci-
in modo
l'azione

ta quantità
dotto, ma
una consi-
dato l'ele-
te, non è
mentazione
e la produ-
re più van-
esti tenta-
sopra tutto
ina pura.
descritto
sulle bar-
o.
durione
taure ami-
no, fecola

di patate ecc.).

L'amido, ad opera di catalizzatori organici (eurimi), o inorganici (acidi minerali), si trasforma dapprima in destrina, poi in maltasi ed infine in glucosio, quest'ultimo fermentando produce l'alcool. L'eurima che fa avvenire la trasformazione da amido a destrina si chiama destrinasi, quello da destrina a maltosio: maltasi.

Si opera facendo germinare una certa quantità di orzo che poi si spappola e si aggiunge alle sostanze da trattare; l'operazione avviene a temperatura abbastanza alta, ma non si devono superare i $60 \div 65^\circ$ per non distruggere gli eurimi. Usando, invece degli eurimi, dei catalizzatori inorganici si impiega o acido solforico o cloridrico operando in autoclave alla pressione di $4 \div 5$ atmosfere mentre la temperatura può salire fino a $120 \div 140^\circ$. La quantità di acido da aggiungere è $1 \div 2\%$ se si tratta di acido solforico e anche meno se si usa acido cloridrico essendo quest'ultimo più attivo perché più fortemente dissociato. Si preferisce usare l'acido solforico piuttosto dell'acido cloridrico per limitare le corrosioni che sarebbero pericolose dato che si opera sotto pres-

sione.

Un terzo metodo di operazione è quello che usa enzimi prodotti da colture di microorganismi invece che dall'orzo fermentato.

Di tale tipo è il processo amylo che usa, per la saccharificazione dell'amido, delle muffe tipo *Mucor*. Questi funghi contengono degli enzimi che, come la diastasi, saccharificano l'amido ed in parte lo fermentano. In questo processo i cereali vengono frantumati e posti in autoclave con acqua bollente (110-140 Kg. per 100 Kg di cereali) si acidifica al 3% con HCl e si porta la pressione sino a 4 atmosfere.

Preparata la malta d'amido, la si fa passare in tini chiusi, dove si porta la temperatura a 65° e si aggiunge l'1% di malto, facendo poi bollire per avere la sterilizzazione. Si lascia poi raffreddare e a 35° si semina il *Mucor*. La fermentazione dura da 3 a 4 giorni.

Le rese in alcool di questi processi sono relativamente elevate e dipendono dalla percentuale di amido contenuto nella sostanza trattata:

lo che usa
organismi

lo usa,
nelle mufle
ono degli
arificano
. In que-
tumati e
te (110 ÷ 140 Kg.

3 con
atmosfera.
fa passa-
tempera-
nalto, fa-
lizzazione.
si somina
da 3 a

i sono re-
o della
nella so-

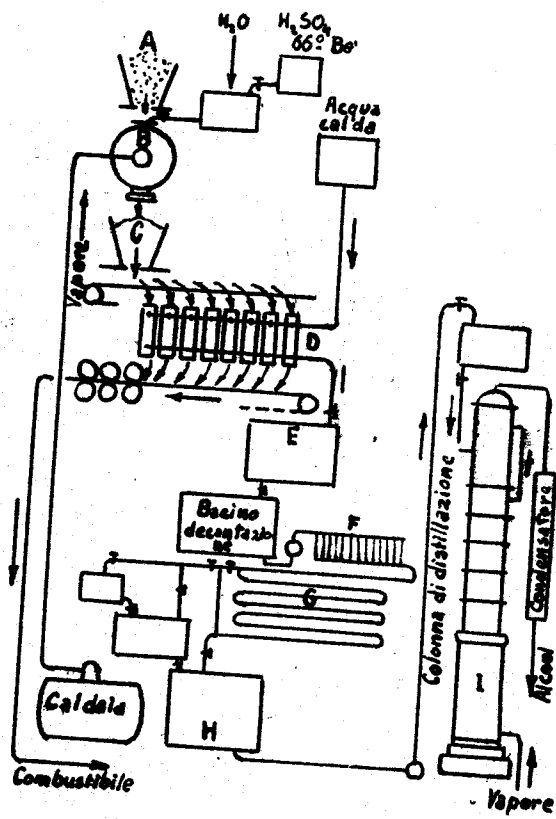
		alcol per 100 Kg
Mais	al 60% di amido	31 a 38 litri
Segala	" 65% "	33 " 40 "
Orozo	" 60% "	32 " 39 "
Patate	" 15% fecola	8 " 9 "

Si osserva che nel caso della idrolisi con fermenti si hanno rese più basse perché parte dell'amido viene assorbito dai microorganismi per la loro nutrizione; l'alcol che si ottiene per questa via è più puro e viene preferito nella preparazione dei profumi e di certi liquori.

Anche partendo dalla cellulosa si può ricavare dell'alcol, bisogna però usare un forte agente di idrolizzazione mentre non esistono enzimi capaci, come per l'amido, di idrolizzare la cellulosa. L'agente più energico è l'acido cloridrico al 42%; operando a temperatura più alta serve anche bene l'acido solforico.

Tentativi industriali di produrre alcool dalla cellulosa per questa via erano già stati fatti in America ed in Francia, ma il problema è stato solo recentemente risolto in modo soddisfacente da Bergius e da Scholler.

La fig. 119 riporta uno schema di impianto Richard per il trattamento della segatura di legno. Questa viene introdotta da una tramoggia A in una molenatrice rotativa B nella quale si introduce pure la conveniente quantità di acqua e di acido e si riscalda con vapore a pressione. La



massa viene poi raccolta in C e fatta passare nei diffusori D dove viene trattata con acqua calda; la parte insolubile viene essiccata e compressa per essere usata come combustibile. La soluzione viene neutralizzata in E e, dopo decantazione, filtrata in F, raffreddata nel refrigerante G ed inviata nel tinco di fermentazione H. Il liquido, dopo fermentazione, viene distillato nella

Fig. 119

colonna I.

impianto
 ed per
 trattamento
 segatura
 so. Questa
 introdotta
 a tramoggia
 una macina
 rotativa B
 quale si in-
 pure la
 in quan-
 acqua e
 do e si ri-
 con vapore
 ione. La
 viene poi
 fusori D
 a parte
 e per esse-
 ione viene
 ne filtra-
 G ed
 Il liqui-
 ato nella

L'inconveniente del rapido deterioramento dei
 recipienti, necessariamente metallici, intacca-
 ti dall'acido solforico, è stato superato dal
 Scholler il quale ha usato dei recipienti in
 materiale ceramico rivestiti in lamiera.
 Mandando dell'acqua nell'intercapedine
 tra recipiente ceramico e lamiera alla
 stessa pressione dell'interno del recipiente,
 il materiale ceramico cessa di essere solle-
 citato e nello stesso tempo resta evitato il
 contatto tra acido e metallo.

Su 100 parti di legno secco si ricavano in
 questo trattamento 25 ÷ 30 parti di glucosio:
 oggi si è arrivati però fino a ricavare il
 55%.

Il processo Bergius usa invece l'acido clori-
 drico al 42% evitando di operare sotto pressio-
 ne per poter usare recipienti di materiale
 ceramico. Si hanno difficoltà per il ricupero
 dell'acido cloridrico e n'ha pure la necessità
 di far seccare il legno per evitare che l'umi-
 dità in esso contenuta venga a diluire l'aci-
 do: si ha d'altra parte il vantaggio di estrar-
 re nel riscaldamento una certa quantità di
 sostanze resinose in esso contenute.

La resa in alcool è, con il processo Bergius, più

bassa che con il processo Scholler; quest'ultimo, benché richieda una maggior spesa di impianto, tende ad essere preferito per la sua grande semplicità.

Un'altra sorgente di alcool può essere rappresentata dalle acque solfitiche, sottoprodotto della preparazione della cellulosa, che contengono circa il 2% di glucosio. Prima di avviare queste acque alla fermentazione bisogna però eliminare l'anidride solforosa facendovi gorgogliare dell'aria e aggiungendo della calce in modo da far precipitare dei solfiti. Il liquido filtrato viene mandato alla fermentazione con la quale si ottiene una concentrazione del 1% di alcool; la spesa di concentrazione e distillazione è naturalmente considerevole.

Questo metodo di produzione, benché usi come materia prima una sostanza di nessun valore, non è per ora sufficientemente economico per essere utilizzato industrialmente. Se si arrivasse ad una soluzione economica di questo problema considerevoli quantitativi di alcool etilico potrebbero essere ottenuti per questa via.

est'ultimo,
 ra di im-
 er la sua
 vere rappre-
 prodotto
 , che con-
 Prima
 entazione
 ide solforo-
 e agguin-
 r precipi-
 to viene
 quale si
 % di alcool;
 rione e' na-
 rchi' usi
 ra di' nes-
 utamente
 ustrialmon-
 ion' eco-
 derevoli
 ibbero esse-

Metodi per la preparazione dell'alcool assoluto

In testa alle colonne di rettifica si ottiene dell'alcool al 95,4% che si trova coll'acqua sotto forma di miscela azeotropica la quale ha un punto di ebollizione inferiore a quello dell'alcool puro. Si comprende quindi come non sia più possibile arrivare, partendo dalla miscela azeotropica, all'alcool assoluto per semplice distillazione. È necessario che l'alcool sia assoluto se lo si vuole impiegare come carburante in miscela con la benzina per il fatto che l'alcool non anidro non è miscibile con la benzina. Si è per qualche tempo usata in Francia e Ungheria una miscela di alcool non assoluto, benzolo e benzina nella quale il benzolo aveva la funzione di legante. Diversi sono stati i processi adoperati per ottenere l'alcool assoluto basati sull'impiego di sostanze disidratanti. Uno dei primi metodi usava del solfato di rame anidro che asportava, cristallizzando, l'acqua all'alcool. Questo metodo, troppo costoso, è stato sostituito da un altro che usava come sostanza disidratante la calce;

si avevano però delle perdite di alcool che si combinava con calce per dare alcoolato di calcio.

Questo processo era discontinuo: si mandava in un recipiente l'alcool con la calce e si distillava l'alcool assoluto, dopo di che bisognava spostare l'alcoolato formato soffiando del vapore e raccogliendo alcool diluito che doveva essere introdotto nuovamente nelle colonne di rettifica. Questo processo è stato migliorato in seguito operando sotto pressione; ma altri sistemi più pratici si sono poi ad esso sostituiti.

Un metodo che ha avuto successo fa uso di un solvente formante con acqua e alcool una miscela azeotropica con punto di ebollizione inferiore a quello delle corrispondenti miscele di alcool e acqua. Sono stati usati come solventi la trielina, il tetracloruro di carbonio, ma soprattutto il benzolo.

Dalla miscela di alcool, acqua e benzolo si separa per rettifica dapprima una miscela azeotropica che bolle alla temperatura 64,5 (1) di composizione

Alcool	18,5 %
Acqua	7,5 %
Benzolo	74 %

(1) mentre la miscela azeotropica alcool 95,4% e acqua 4,6% bolle alla temperatura 78,5°.

le si con-
calcio.
ndava
e si distil-
nava spo-
vapore
va essere
di rettifica.
seguito
temi più

di
alcool una
bollizione
miscela
come
di carbo.

so si...
a miscela
64,5 (%) di

ma 4,6%

fino all'esaurirsi dell'acqua; poi, se il benzolo è stato messo in eccesso, come è bene che sia, distilla, alla temperatura di $68,5^{\circ}$, la miscela azeotropica binaria alcool-benzolo fino a che rimane l'alcool puro e anidro.

La miscela azeotropica ternaria condensata e lasciata a riposo si separa in due strati: nello strato inferiore vi è alcool e acqua ed in quello superiore benzolo quasi puro che può essere raccolto e rimesso in ciclo. La miscela alcool-acqua viene distillata in una colonna a parte in modo da concentrarla e poi ritorna essa pure in circolazione.

Il benzolo che si deve adoperare è in ragione del 46% dell'acqua contenuta nell'alcool; operando sotto pressione la miscela azeotropica ternaria che si libera ha una più alta percentuale di acqua ed il quantitativo di benzolo occorrente si riduce. Alla pressione di 10 atmosfere è sufficiente che il benzolo sia in ragione del 25% dell'acqua.

Questo processo ha avuto larga diffusione, ma presenta l'inconveniente di consumare notevoli quantità di calore nelle diverse evaporazioni che si devono fare e cioè: distillazione della miscela ternaria, distillazione per separare l'acqua

dell'alcool e distillazione per separare l'acqua dal beurolo.

La quantità di liquido da distillare è circa 15 volte maggiore dell'acqua presente.

Un altro procedimento interessante consiste nel far cadere nelle colonne di rettifica per l'alcool, della glicerina; questa assorbe l'acqua contenuta nell'alcool e si raccoglie in basso mentre l'alcool anidro esce dalla parte superiore.

Questo processo, molto semplice, è di difficile attuazione sia per le sensibili perdite di glicerina (50 gr. per ettolitro di alcool) sia per le difficoltà che presenta la distillazione della glicerina; esso ha avuto scarsa diffusione.

Il processo che pare il più adatto per produzioni di forti quantità di alcool assoluto è quello che si basa sull'impiego di una miscela di sali, costituita principalmente da acetato potassico e acetato sodico anidri, fonde ad una temperatura inferiore alla temperatura di ebollizione dell'alcool.

Dalla sommità della colonna di rettifica si fa scendere la miscela allo stato fuso in modo che questa incontri in contro-corrente i vapori di alcool ed acqua che salgono dal basso. I sali, che alla temperatura dei vapori si conserva-

acqua da

circa 15

risiste nel
alcol,
a conte-
so mentre
riore.

difficile
di gli-
cia per
ione del-
diffusione.
n produ-
oluto è
na misce-
da acc-
dri, fon-
e alla
ool.

fic si
o in mo-
ente i va-
del basso.
si conserva-

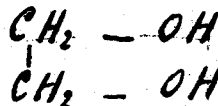
no fusi, assorbono l'acqua sotto forma di acqua di cristallizzazione depurando l'alcol che esce dalla colonna completamente anidro.

Raccolti i sali con acqua alla base della colonna di rettifica essi vengono fatti passare in un'altra apposita colonna di distillazione nella quale vengono disidratati per poi essere rimessi in ciclo.

Il maggior inconveniente di questo processo è rappresentato dal pericolo che una occasionale mancanza di energia termica per guasti od altro possa provocare la solidificazione della miscela fusa nell'interno delle colonne e nelle tubazioni. Questo inconveniente può essere superato negli impianti di grande potenzialità dove è molto difficile una completa interruzione nella fornitura del calore e, d'altra parte, è economicamente possibile dare agli apparecchi un isolamento termico tale da permettere il ristarsi delle tubazioni prima che la massa possa solidificarsi.

Alcooli bivalenti

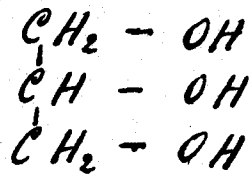
Il più importante degli alcooli bivalenti è il glicol etilenico



di cui abbiamo già avuto occasione di parlare. La sua produzione industriale partendo dai gas di cracking è, come abbiamo detto, molto recente ed il suo uso, limitato dapprima come anticongelante e nella preparazione degli inchiostri poligrafici in sostituzione della glicerina, va ora diffondendosi in altri campi. Anche importante è il glicol butilenico 1,3 che è un prodotto intermedio della preparazione della gomma sintetica.

Alcoli Trivalenti

Il primo e più importante elemento di questa serie è la glicerina



Allo stato puro è un liquido denso, di sapore dolce bruciante che bolle a 300° , decomponendosi parzialmente, e fonde a 17° . È miscibile con l'acqua in tutti i rapporti ed è fortemente igroscopica; questa proprietà viene utilizzata, abbiamo visto, per la preparazione dell'alcol etilico assoluto.

La maggiore importanza della glicerina è dovuta al fatto che essa costituisce, in combinazione

parlare.
do dai
to, molto
rima co-
ione degli
della
ltri campi.
ico 1,3
prepara-

di que-

ti sapore
componen-
l' miscibi-
e forte-
ve e uti-
varazione

ca e' dom-
binazione

con gli acidi grassi (palmitico, stearico, oleico)
gli oli ed i grassi sia vegetali che animali.

Oli e Grassi

I composti della glicerina con gli acidi gras-
si prendono il nome di gliceridi: secondo
se uno, due o tre gruppi ossidrilici sono
saturati con acidi grassi si hanno mono-,
bi-, trigliceridi.

Gli acidi grassi, che formano con la glicerina
gli oli e grassi più comuni, sono ad eleva-
to numero di atomi di carbonio e genera-
mente di ordine pari: i più diffusi sono
infatti l'acido palmitico ($n = 16$) e stearico
($n = 18$). Tuttavia qualche olio e' a base di
acidi grassi con $n = 12 \div 14$; si trovano poi
anche facilmente oli di acidi non saturi
(oleico, linoleico, ecc.).

I gliceridi si presentano in natura allo sta-
to solido, semisolido e liquido secondo l'aci-
do da cui essi derivano; sono solidi i gli-
ceridi provenienti da acidi ad elevato nu-
mero di atomi di carbonio mentre sono liqui-
di quelli provenienti da acidi a minor nu-
mero di atomi di carbonio o da acidi non
saturi. Il colore va genericamente dal bianco

al gialliccio, ma vi sono degli olii di color rosso scuro (olio di palma) o verde scuro (olio d'oliva). Caratteristici sono il gusto e l'odore. Per qualche olio (di ricino) ha anche interesse la viscosità potendo essere usato come lubrificante.

I grassi sono solubili in solfuro di carbonio, benzina, petrolio; non sono invece solubili, escluso l'olio di ricino, nell'alcool etilico.

I grassi e gli olii sono solventi per alcune sostanze: l'olio d'oliva p.es. è un solvente del fosforo; lo zolfo, il bromo, lo iodio si sciolgono in vari oli.

Ha anche interesse l'emulsionabilità degli olii per il largo uso che si fa delle emulsioni per il raffreddamento nelle lavorazioni meccaniche a freddo.⁽¹⁾

(1) L'emulsione di un olio con acqua si fa dapprima con poca acqua sbattendo la miscela per un certo tempo fino a che essa non è diventata omogenea, si aggiunge poi altra acqua fino ad avere la composizione voluta. Se si sbattono subito l'olio con tutta l'acqua l'emulsione riuscirebbe a formarsi e sarebbe poco stabile.

L'emulsione è costituita da minuziosissime goccioline d'acqua avvolte da pellicola di sostanza grassa. Oggi si fa impiego anche di piccole quantità di altre sostanze, dette emulsionanti, che mantengono stabile l'emulsione e facilitano la preparazione.

color
curo folio
e l'odore.
anche in-
cato come

carbonio,
solubili,
filico.

alcune
solvente
odori si

degli olii
oni per
riche a freddo.⁽¹⁾

prima con
mpo fino a
oi altra acqua
me subito
massi e sa-

ne d'acqua
riega anche di
sti, che manten-
zione.

Caratteristico è il comportamento dei grassi all'aria: si ha infatti, per i grassi derivanti da acidi saturi, il fenomeno dell'irrancidimento che consiste nella parziale saponificazione del gliceride nella quale si liberano gli acidi grassi ed eventualmente piccole quantità di diversi altri prodotti a cattivo odore e sapore. L'estrazione delle sostanze grasse dalle parti animali o vegetali che le contengono si fa essenzialmente in tre modi: per fusione, per pressione e per solventi.

L'estrazione per fusione può essere fatta a secco e non a secco e viene adottata quasi esclusivamente per i grassi animali.

Il grasso animale viene lavato abbondantemente con acqua, ripulito del carniccio e poi sminuzzato con rulli e coltelli. I perretti vengono ancora lavati e poi passati alla fusione. La fusione si faceva anticamente a fuoco diretto, ma questo metodo è stato ormai abbandonato perché dava dei prodotti di colore scuro; oggi si fa la fusione in caldaie a doppia parete nella cui intercapedine si introduce vapor acqueo o aria calda.

L'estrazione per pressione si fa sui semi oleosi ricchi di olio; tipica è l'estrazione dell'olio di oliva.

raccolti i semi ad un giusto grado di maturazione, in modo da ottenere il massimo rendimento, essi vengono immagazzinati in silos a strati introducendo continuamente dal basso una corrente di aria fresca per evitare che possano aver luogo delle fermentazioni. Prima di essere pressati i semi vengono ventilati e lavati in modo da eliminare le sostanze estranee (foglie, porretti di legno, terriccio). La spremitura si fa usando dei torchi idraulici del tipo aperto o chiuso. I torchi aperti sono costituiti da una gabbia cilindrica di sbarre in cui vengono introdotti i semi stessi avvolti in coffo (specie di grossi teli); lo stantuffo del torchio sale e spreme l'olio che esce dalle sbarre laterali e si raccoglie in basso. Nei torchi chiusi invece l'olio esce dal fondo dello stantuffo che è forellato.

La pressione sale in un primo tempo rapidamente fino a circa 80 Kg/cm^2 e poi continua a salire lentamente fino a circa 180 Kg/cm^2 . Questa prima spremitura viene fatta a freddo e permette di separare il prodotto migliore. I pannelli estratti vengono riscaldati a circa 40° e sottoposti ad una seconda spremitura

dalla quale si ricava un olio più puro. I pannelli vengono poi ancora estratti, frantumati, rimacinati, riscaldati a 45° e sottoposti ad una terra spremitura dalla quale si ottiene un prodotto ancora più puro dei precedenti. I pannelli estratti dalla terra spremitura contengono ancora il 5-10% di olio, ma la sua estrazione è possibile soltanto con solventi. L'estrazione degli olii con solventi si può fare in modo economico sulle sostanze che contengono almeno il 5% di olio. Questo metodo di estrazione è applicato convenientemente anche sulla pula di riso che ha un contenuto del 15% circa di sostanze grasse.

Il solvente da adoperare, se si vuole che il prodotto ottenuto sia commestibile, è la benzina; se invece gli olii estratti devono servire solo per scopi industriali si usa comunemente il solfuro di carbonio malgrado gli inconvenienti che si hanno nel suo impiego. Il solfuro di carbonio, molto volatile, forma infatti con l'aria delle miscele tonanti ed è per di più facilmente infiammabile; si è cercato di sostituirlo con altre sostanze (trielina, tetracloruro di carbonio, pentaelina) le quali però presentano un altro inconveniente dato

di matu-
rimo ren-
cati in
amente
a per coi-
neutazioni.
gono ven-
are le so-
igno, terric-
dei torchi
. I torchi
ia cilin-
rotti i
di grossi
e sprema
e si rac-
i invece
che è

o rapida-
i continua
0 Kg/cm².
ta freddo
migliore.
ti a circa
mitura

che in ambiente umido si ricindono formando dell'acido cloridrico che intacca i recipienti. Per questi motivi e per il relativamente basso prezzo del solfuro di carbonio, questo solvente è il più usato.

L'estrazione con solventi si fa in genere in un recipiente a fondo forato sul quale si pone la sostanza da trattare con il solvente. Si scalda ad una temperatura opportuna: parte del solvente evapora, ma i vapori sono raccolti in un duomo e portati in un serpentino refrigerante dove si ricondensano e da cui sono riportati nel recipiente in cui vi è la sostanza da trattare.

Il solvente scende attraverso la sostanza e liscivia l'olio; la miscela si raccoglie sul fondo e poi passa in un riscaldatore nel quale si ha una temperatura tale da fare evaporare il solvente di modo che sul fondo del riscaldatore si ha l'olio estratto.

I vapori del solvente, uscenti dal riscaldatore, attraversano lo stesso serpentino refrigerante, di cui abbiamo già detto, e rientrano così in ciclo.

L'Italia è una delle nazioni maggiori produttrici di olio d'oliva (5 milioni di quintali) ed

formando
ipocriti.
ente bas-
sto sol-

niere in
quale si
solvente.

rtune:
epori so-
in un
densano
è in cui

a e linci-
l fondo
quale
evaporare
riscaldato

aldatore,
igerante,
no con in

iori produt-
ntali) ed

è superata in modo notevole soltanto dalla Spagna; la coltivazione dell'olivo può però essere ancora considerevolmente estesa nella nostra penisola e anche nella vicina Libia dove piantagioni considerevoli già in atto daranno fra qualche anno i primi frutti.

La produzione dell'olio d'oliva richiede, oltre alla spremitura, una purificazione sia dalle sostanze coloranti che dalle sostanze mucillagginose. La separazione di queste sostanze si può avere per semplice decantazione, ma spesso si opera o per via fisica o per via chimica in modo da ottenere la separazione in modo più rapido.

Il metodo fisico consiste nel trattare l'olio con carbone attivo o con terra di follone o terra di florida e poi filtrare sotto pressione; quello chimico si basa sul trattamento dell'olio con acido solforico alla concentrazione 1:2% che intacca le sostanze coloranti e mucillagginose, si decanta, si tratta con soda e si filtra.

In fig. 120 è schematizzato un apparecchio per la decolorazione dell'olio per azione del carbone attivo, a tale apparecchio segue sempre una filtro-prensa per separare il carbone.

L'operazione si fa nel vuoto in apparecchi del tipo rappresentato in fig. 121.

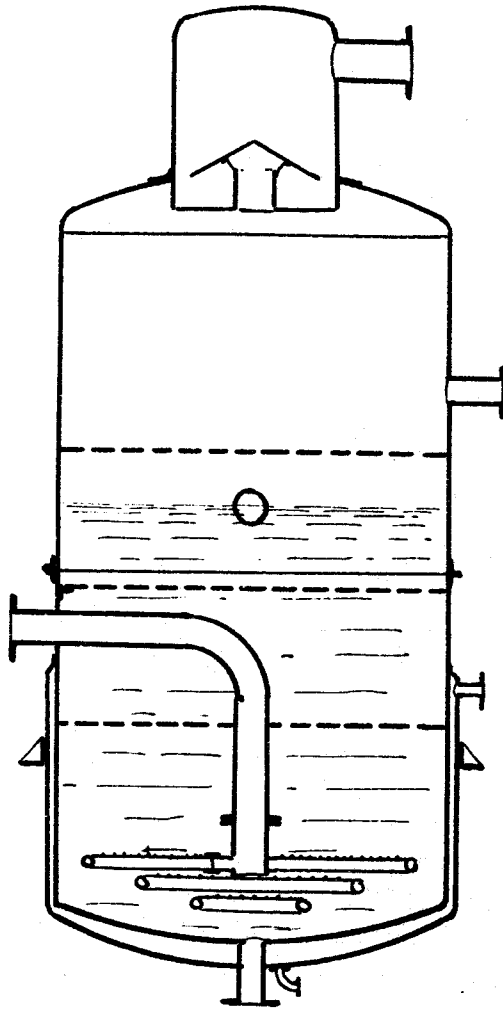


Fig. 121

stato even-
inare o
aulità di
tura in
uo.

Vernici

È proprietà caratteristica di alcuni olii aventi doppi o tripli legami (con un doppio legame: serie oleica; con due doppi legami: serie linoleica; con tre doppi legami: serie linolenica) di polimerizzarsi, specialmente in presenza dell'aria, dando dei prodotti di peso molecolare più elevato, meno solubili, meno volatili e con una temperatura di fusione più elevata.

Questa trasformazione avviene lentamente: il liquido, originariamente fluido, diventa via via più vischioso fino a diventare solido. La polimerizzazione avviene più rapidamente se questi olii sono distesi in velo sottile; viene in tal caso a formarsi una pellicola avente buone proprietà ricoprenti.

L'essiccamento può essere accelerato con l'aggiunta di sostanze diverse agenti cataliticamente; l'azione dell'ossigeno dell'aria, che ossida le molecole nei doppi legami, giunge a stabilire dei legami tra le diverse molecole favorendo così la polimerizzazione.

Agiscono bene come catalizzatori dei sali di metalli suscettibili di diverse valenze come il

manganese (valenze 2 e 4) e il cobalto (valenze 2 e 3).

Il meccanismo della polimerizzazione consiste nella rottura del doppio legame, rottura che è facilitata dalla presenza di ossigeno che si fissa nel doppio legame stesso per dare un perossido il quale, agendo su di un altro doppio legame, ossida quest'ultimo, spezzandolo. Si formano in tal modo dei legami a ponte di ossigeno tra una molecola e l'altra; però l'ossigeno non ha altro scopo che di iniziare la rottura del doppio legame, perché la polimerizzazione può avvenire anche senza l'intervento di esso. Infatti nell'essiccamento si ha un aumento di peso, minore però di quello che si dovrebbe verificare se ogni molecola assumesse un atomo di ossigeno.

L'essiccamento avviene pure rapidamente, anche in assenza di aria, se la temperatura è un poco superiore a quella normale di ambiente. Le molecole, più mobili, si polimerizzano più facilmente perché le valenze dei doppi legami che si spezzano si saldano ad altre valenze di doppi legami riunendosi così in lunghe catene ramificate.

lii avve-
luppio le-
gami :

: serie
almente
prodotti
, solubili,
di fusio-

ent: il
sulla via
do. La
mente se
; viene
areute

on l'aggiu-
micamente;
da le mo-
stabilire
favorendo

sali di
come il

L'olio di lino viene molto usato nelle vernici dopo essere stato cotto perché con s'è ottenuta già una parziale polimerizzazione e l'essiccamento risulta così più rapido anche perché la presenza di molecole già polimerizzate favorisce la polimerizzazione delle altre. Per questo motivo gli strati di vernice successivi al primo essiccano più rapidamente del primo.

Nella fabbricazione delle vernici ricoprenti si formano negli oli delle sospensioni di ossidi minerali che cooperano nell'azione ricoprente e che favoriscono al tempo stesso l'essiccazione. Si usano essenzialmente ossidi di metalli polivalenti aventi una certa basicità (molto usato l'ossido di Pb: minio) i quali, oltre a cedere ossigeno, il che facilita la polimerizzazione e perciò il rapido essiccamento di questi oli, si legano essi pure con gli oli formando un ponte tra due molecole di acido grasso in corrispondenza di un doppio legame. La molecola così appesantita resta più stabile agli attacchi chimici e fisici da parte degli agenti atmosferici ed idrolizzanti, aumentando contemporaneamente l'impermeabilità.

Linoleum

Un processo analogo di polimerizzazione ed ossidazione degli olii si fa avvenire artificialmente nella fabbricazione del cosiddetto linoleum. Questo prodotto è infatti ottenuto scaldando olio di lino o altri olii contenenti doppi legami, polverizzando il liquido caldo e facendolo incontrare con una corrente di aria. Si ottiene dapprima un prodotto pastoso chiamato linosina che viene poi mescolata con diverse sostanze minerali, polvere di legno o di sughero, piccole quantità di resine vegetali e sostanze coloranti. Si stende questo impasto a caldo sopra delle tele e si porta a termine la polimerizzazione fino ad indurimento.

Il prodotto così ottenuto presenta ottimi requisiti di flessibilità e di resistenza all'usura.

Una volta questo processo avveniva alquanto lentamente perchè si operava soltanto per polimerizzazione spontanea e questa durava molti giorni. Oggi si aggiungono sostanze agglomeranti e polimerizzanti. Una delle sostanze più semplici che vengono usate per

vernici
 tenuta
 l'emica-
 perchè
 rate fa-
 re. Per
 ricusivi
 del
 reuti si
 li ossidi
 e pron-
 icazione.
 talli
 (molto
 oltre a
 volume-
 unto di
 olii
 di aci-
 pio lega-
 ta e
 da par-
 ranti,
 hermea-

questo scopo e' il cloruro di zolfo, composto non saturo che ha la funzione di rompere i doppi legami collegandoli a ponte fra due molecole.

Idrogenazione degli olii

Notevole sviluppo va assumendo in questi ultimi anni il processo detto di indurimento degli olii. Dato infatti che i grassi solidi sono in genere più pregiati di quelli liquidi e' conveniente il trattamento degli olii non saturi con idrogeno il che permette appunto questa trasformazione.

Il processo di idrogenazione, nel quale si saturano i doppi legami avviene con diminuzione di volume, esso e' perciò favorito da una pressione elevata. Si usavano prima delle pressioni di venti-trenta atmosfere; oggi però si ottengono buoni risultati usando dei catalizzatori e riducendo la pressione a nove-dieci atmosfere. Si usa come catalizzatore della pomice in polvere caricata di Ni; esso viene preparato impregnando il supporto, per la metà del suo peso, con una soluzione di acetato di Ni, aggiungendo una soluzione di Na_2CO_3 , calcinando al rosso la miscela e ri-

apparecchiatura per la idrogenazione degli olii
 (A serbatoio dell'olio da idrogenare; B ca-
 talizzatore diluito nell'olio; C C' pompe
 accoppiate che introducono in proporzioni
 convenienti l'olio e il catalizzatore; D, D', D''
 polverizzatori; E, E', E'' gorgogliatori di idro-
 geno; F, F', F'' autoclavi scaldate con dop-
 pia camicia di vapore; G, G' pompa di
 circolazione del liquido; H pompa di cir-
 colazione dell'idrogeno; K centrifuga; L
 serbatoio dell'olio idrogenato; M refrigerante;
 N lavaggio dell'idrogeno).

Con una idrogenazione più spinta si ot-
 tengono invece degli alcoli ad alto peso mo-
 lecolare i quali, eterificati con acido sol-
 forico formano acidi solforici i cui sali
 sodici hanno potere detergente.

I saponi solfonati mantengono proprietà
 detersive anche con acque molto dure e
 vengono impiegati su larga scala special-
 mente in Germania.

Saponi

Uno dei trattamenti più antichi ed estesi
 fatti sui grassi e quello di saponificazione.
 L'industria della fabbricazione dei saponi

degli olii
e; B ca-
rompe
ocasioni
; D, D', D''
di idro
on dop-
pa di
di cir-
ra; L
frigerante;

si t-
nesso mo-
ido sol-
ni sali

trietà
re e
pecial-

mesi
cazione
pou

consiste nel trattamento di olii scadenti (di palma, di cocco, di arachide ecc.; oggi anche olii di foca preventivamente idrogenati allo scopo di far perdere il loro odore disgustante) con soda o potassa caustica. In questo trattamento si libera dai grassi la glicerina mentre l'acido grasso forma con la soda o la potassa un sale sodico o potassico che costituisce appunto il sapone. L'operazione viene fatta a caldo con vapore indiretto e diretto; quest'ultimo allo scopo di mantenere in agitazione la massa.

Dalla miscela di sapone e glicerina e acqua si separa il sapone con la salatura cioè con l'aggiunta di sale marino in ragione di 10 gr. per litro o anche più. È bene che il sale sia in eccesso perché si diminuisce in questo modo la solubilità del sapone nell'acqua e si impedisce che esso formi una emulsione. Inoltre, poiché il peso specifico dell'acqua salata supera quello del sapone, esso galleggia e può così facilmente venire raccolto.

Saponi ottenuti con la soda sono duri, quelli alla potassa sono invece più molli.

Tolto il sapone galleggiante si procede all'estrazione della glicerina dalla soluzione salata; con questo metodo il recupero della glicerina non è completo e c'è oggi chi preferisce fare la separazione del sapone con metodi diversi che permettono il totale recupero della glicerina. Oggigiorno si applica moltissimo il metodo di separazione degli acidi grassi con i processi che diamo in seguito, e successiva neutralizzazione con carbonato sodico: in ciò si può separare meglio la glicerina, perché l'acido grasso non è solubile nelle acque glicerinose e s'impiega carbonato anziché idrato più costoso.

Un processo di saponificazione, usato soprattutto nella fabbricazione della stearina per le candele, consisteva nel trattare i gliceridi mediante della calce; in questo modo si forma un sale di calcio dell'acido grasso, completamente insolubile e perciò facilmente separabile. Trattato poi il sale di calcio con acido solforico si formava del solfato di calcio e si otteneva l'acido grasso.

La saponificazione si può però ottenere, oltre che trattando il gliceride con una base, anche trattandolo con vapore acqueo: si ottiene infatti

Liquido sono ~~separati~~

si ha
liquore

separati

ti per

fonti

l'eti

no a

il

gi

al

g

g

g

g

g

g

g

all'extra-
 elata ;
 erina
 ce fare
 diversi
 i glicerina.
 metodo di
 processi
 utralix-
 si può
 l'acido
 erina
 o più

prodotto
 e cande-
 mediante
 un tale
 ste inso-
 brattato
 so si for-
 l'acido

, oltre
 , anche
 infatti

5

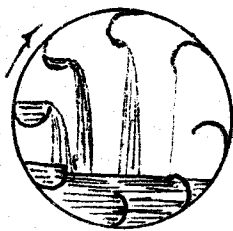


Fig. 67

Dispersa 15° - pag. 235

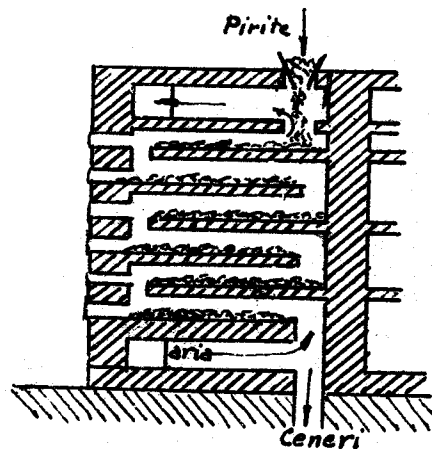


Fig. 68

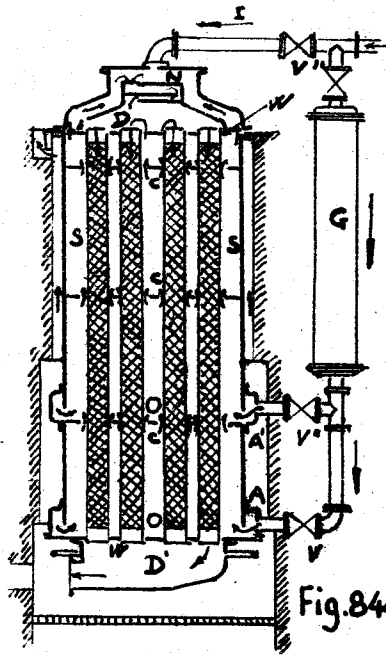
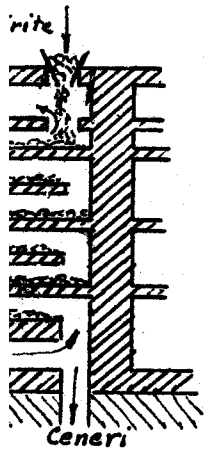


Fig. 84

Dispersa 18° pag. 274



Dispensa 15 - Pag. 235

68

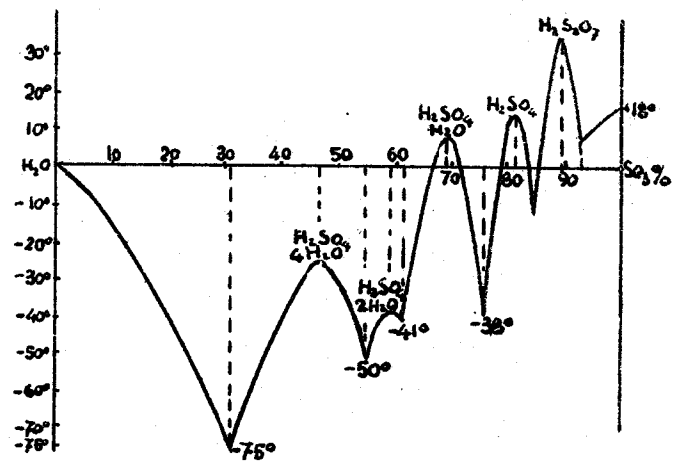


Fig. 90

Dispensa 18 - Pag. 279

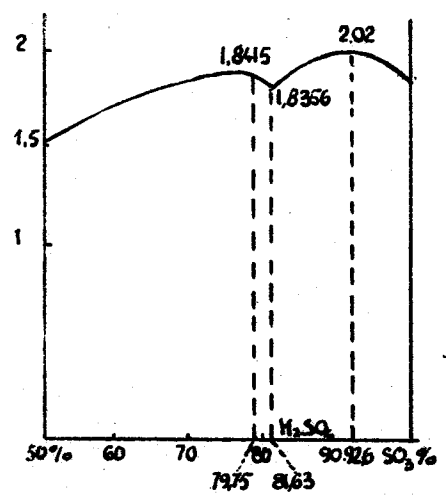


Fig. 91

Dispensa 18 - Pag. 280

Figure Rifatte

La separazione di glicerina e dell'acido grasso. Per facilitare questa saponificazione si aggiunge alla massa il 2% di calce. Poiché in questa operazione non si ha alcuna variazione di volume nessuna influenza ha la pressione; si preferisce tuttavia operare sotto pressione in modo da avere ancora l'acqua liquida ad elevata temperatura. La reazione resta così favorita per l'azione di massa. Alla pressione di 20 ÷ 30 atmosfere la scissione del gliceride in glicerina ed acido grasso è completa; l'acido è insolubile e viene separato facilmente mentre la glicerina rimane in soluzione acquosa. In qualche caso si aggiungono piccole quantità di acido solforico per l'azione catalitica svolta dagli ioni H. Si potrebbe in luogo dell'acido solforico, usare l'acido cloridrico o nitrico che sono più idrolizzati e perciò più attivi, ma con questi acidi l'azione corrosiva sugli apparecchi risulta troppo forte. Quando, separato l'acido grasso si vuole ottenere la glicerina pura dalla soluzione bisogna riscaldare in modo da fare evaporare l'acqua; l'eliminazione dell'acqua procede bene fino a che il contenuto è reso al 10% circa.

Disp. 27 - Chimica Industr. Organica

Per una ulteriore eliminazione di acqua si incominciano ad incontrare delle difficoltà perchè la glicerina è notevolmente igroscopica, aumenta la tensione di vapore dell'acqua e bisognerebbe alzare la temperatura, ma ciò non è possibile perchè la glicerina si decomporrebbe in acqua e aldeide non satura (acroleina). Una distillazione completa si ottiene operando a pressione ridotta: dapprima a $\frac{1}{2}$ atmosfera ed infine ad una pressione di 5-6 cm. di mercurio.

La glicerina trova il suo principale impiego nella fabbricazione degli esplosivi (alla base dei quali sta, come è noto, la nitroglicerina). Per tale uso la glicerina deve essere molto pura; per questo motivo non tutti i processi di produzione della glicerina hanno avuto successo. Abbiamo già detto che va diffondendosi il processo biologico di fermentazione degli zuccheri e delle melasse che era già stato adoperato in Germania durante la guerra: In Italia abbiamo un impianto di questo tipo nelle vicinanze di Padova.

Idrati di Carbonio

Si comprende sotto questo nome un gran numero di composti organici nei quali il numero degli atomi di idrogeno ed il numero degli atomi di ossigeno, contenuti nella molecola, sono nel rapporto 2:1 come nell'acqua. Essi corrispondono quindi genericamente alla formula



Oggi si preferisce chiamare questi composti con il nome di glucinidi. Le sostanze più importanti di questa serie hanno n uguale a 6 o ad un multiplo di 6; si conoscono però delle sostanze con n diverso.

Gli idrati di carbonio hanno chimicamente la costituzione di aldeidi e di chetoni di alcool polivalenti.

Si chiamano pentosi gli idrati di carbonio con 5 atomi di carbonio, essoni quelli con 6, eptosi quelli con 7 atomi di carbonio e così via; si fa precedere il prefisso aldo- o cheto- secondo se essi contengono il gruppo aldeidico o chetonico.

Vengono infine chiamati monosi, biosi, triosi, poliosi o monosaccaridi, disaccaridi,

acqua si
ricolta

igrosco-
e dell'ac-
natura,
cerina
non sa-
completa
otta: dap-
d una

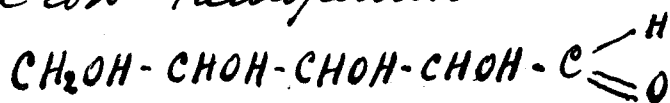
le impie-
ivo pal-
la nitro-
ina dove
stivo non
la gluce-
iano già
so bio-
uccheri
si adopera-
erra:
to si que-
a.

bisaccaridi o polisaccaridi se contengono una, due, tre o più catene di atomi legate da atomi di ossigeno.

Gli idrati di carbonio hanno una funzione molto importante nel mondo biologico perché l'amido ed il glucosio, che risultano dalla sintesi clorofilliana, ed i loro derivati, costituiscono materiale di riserva per i vegetali e alimento per gli animali.

Monosaccaridi

Tra i monosaccaridi o monosi hanno poca importanza i pentosi. Ricorderemo soltanto che diversi pentosani sono contenuti nella paglia, dalla quale si possono ricavare trattando con HCl concentrato. Si ha così l'aldopentoso



ed il chetopentoso

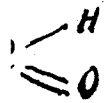


Dall'aldopentoso si ricava per disidratazione con acido solforico il furfurolo:

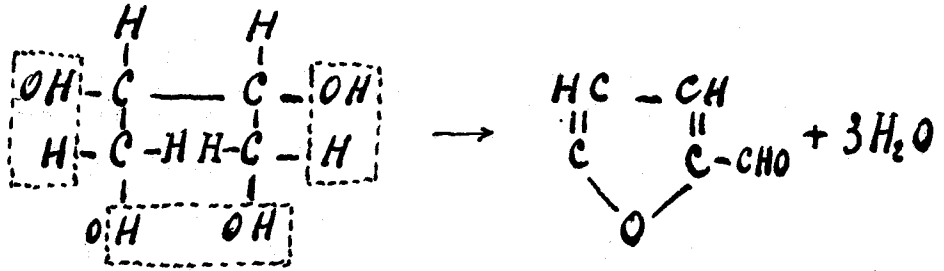
ingono
ni lega-

una fun-
do bio-
io, che
na, ed
riale di
per gli

anno po-
deremo
sono con-
e si pos-
concentra-



idratario-
s:



sostanza che viene già prodotta industrialmen-
te in America e in Francia perché si poli-
merizza facilmente dando delle resine.
Molto più importanti dei pentosi sono
gli esosi ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e fra essi gli aldosi



cui appartengono il glucosio, il galattosio e
il mannosio, e i chetosi



tra i quali ricorderemo il fruttosio.

Caratteristico è il comportamento delle so-
luzioni di queste sostanze quando vengo-
no attraversate da una luce polarizzata;
alcune fanno ruotare il piano di pola-
rizzazione verso destra e vengono dette
destrogire (glucosio, galattosio, mannosio
ecc) altre verso sinistra e sono dette
levogire (fruttosio ecc.). L'angolo di devia-
zione è proporzionale alla concentrazione
della soluzione; su questa proprietà è basato

un metodo di misura delle concentrazioni zuccherine nelle soluzioni, (polarimetro).

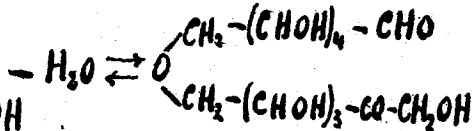
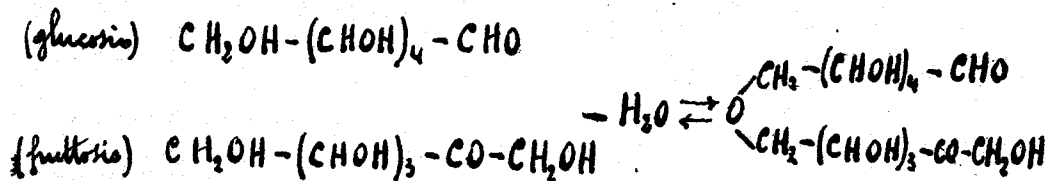
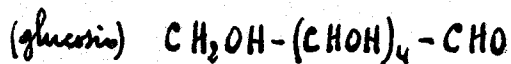
Disaccaridi

Si possono considerare come prodotti di fusione, con disidratazione, di due monosi.

Poiché i monosi possono essere diversi, il numero dei disaccaridi risulta molto elevato: tra essi hanno particolare importanza quelli derivati dal glucosio, fruttosio, galattosio e mannosio. Questi bionici rispondono quindi alla formula



Partendo, per esempio, dal glucosio e dal fruttosio e disidratando fortemente



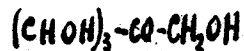
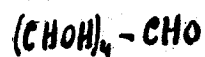
si ottiene il saccarosio; la reazione può avvenire in senso inverso adoperando una sostanza idrolizzante.

Oltre al saccarosio ricorderemo il maltosio, che si forma per idrolisi dell'amido per opera della diastasi, enzima dell'orzo germinante, e che a sua volta per idrolisi si scin-

arioni
etro).

di fu-
onosi,
iversi,
molto
e im-
cosio,
Questi
una

e dal frut-



e può av-
lo una so-

Il maltosio,
mido per
suo germi-
lisi si scin-

de in due molecole di glucosio e il lattosio (glucosio-galattosio) che è lo zucchero contenuto nel latte dei mammiferi e dal quale può essere facilmente estratto per evaporazione del siero di latte.

Zucchero

Come abbiamo detto il più importante dei saccaridi è il saccarosio o zucchero per eccellenza. Questa sostanza è contenuta in quasi tutte le piante ed in alcune in modo particolare, come la canna da zucchero e la barbabietola, e da queste viene estratto.

(In fig. 123 è rappresentata la percentuale di zucchero in una barbabietola nei vari strati).



Fig. 123

La canna è più appropriata della barbabietola per ricavare dello zucchero, basta considerare che le coltivazioni di canna possono dare 150 e perfino 200 quintali di zucchero per ettaro mentre con la barbabietola si

arriva, in media, a 50 quintali; 100 quintali costituiscono un massimo che è raramente raggiunto e solo in circostanze particolarmente

favorevoli. Si tenga presente inoltre che la canna non ha bisogno di particolari cure nella coltivazione e dopo tagliata si riproduce per diversi anni senza richiedere nuove coltivazioni, mentre la barbabietola richiede molto lavoro.

La canna è un prodotto dei paesi tropicali e umidi, la barbabietola invece predilige le zone temperate e viene largamente coltivata in Europa e nell'America Settentrionale. Dei 30 milioni di tonnellate circa di zucchero prodotto nel mondo ogni anno, 20 sono di canna e 10 di bietola.

L'Italia produce intorno a 3 milioni di quintali annui di zucchero di bietole per quanto il nostro clima non sia molto adatto alla coltivazione della barbabietola. La barbabietola infatti ha bisogno, per prosperare, di acqua e calore: in Italia, dopo le abbondanti precipitazioni primaverili, seguono estati aride e troppo calde di modo che viene a distruggersi l'apparato fogliare che è l'organo essenziale che permette alla pianta di accumulare zucchero nelle radici. Alle prime piogge autunnali avverrebbe un secondo rinverdimento, ma questa

che la
cure
ripro-
re nuo-
tola

tropicali
edilige
ute col-
triona
irca
ano,

ni di
tola

si è mol-
babetola.

per pro-
lia, do-
inaverili,
di mo-
foglia-
mette

nelle
li avve-
uesta

volta a spese dello zucchero già accumulato per cui è conveniente fare il raccolto prima che ciò avvenga. Il raccolto si inizia così in Italia in agosto e finisce ai primi di ottobre quando negli altri paesi d'Europa esso è appena cominciato.

Si comprende così come la nostra barbabietola, essendo abbreviato il suo ciclo vegetativo, abbia un contenuto zuccherino inferiore a quello delle barbabietole degli altri paesi; mentre infatti in Italia il contenuto in zucchero è del 12 ÷ 13%, in Germania ed Inghilterra si arriva al 18 ÷ 19% (1). Sta per contro a nostro favore, e a merito dell'agricoltore italiano, la più forte produzione per ettaro nei confronti degli altri paesi.

Altra caratteristica della bieticoltura italiana è data dal più facile deterioramento cui vanno soggette le nostre barbabietole, essendo esse raccolte nel periodo di maggiore calore, che impone una rapida manipolazione di tutto il raccolto.

(1) Per attenuare questi difetti si sta cercando, sia attraverso un progressivo e lento adattamento della pianta al nostro clima, sia attraverso la selezione, di arrivare ad una varietà locale con un più alto rendimento in peso di zucchero.

La betticoltura è destinata in Italia a sempre più grandi sviluppi per rispondere alle richieste della produzione dell'alcool da usare come carburante.

L'industria dello zucchero richiede una notevole attrezzatura, tale cioè da poter lavorare tutto il prodotto nel breve periodo del raccolto, e richiede inoltre che i centri di produzione siano situati in località prossime ai luoghi di raccolta e possibilmente sulle rive di fiumi o canali in modo che il prodotto possa arrivare per via acqua con minima spesa. Il problema del trasporto delle barbabietole, e anche delle canne, dai centri di raccolta a quelli di produzione è molto importante in relazione al basso valore unitario di questi prodotti che non consente che molto limitate spese di trasporto.

La lavorazione delle barbabietole ha ormai raggiunto in ogni particolare un grado di perfezionamento che difficilmente potrà venire ancora superato; diverse operazioni del processo di lavorazione sono poi state applicate, con le opportune modifiche, alle altre industrie.

a sem-
 bre al-
 cool da
 na note-
 vorare
 l'raccol-
 di pro-
 ossime
 te sulle
 he il
 ca ●
 traspor-
 canne,
 rodusio-
 al bas-
 che non
 di trafor-

la ormai
 rado di
 pot' a
 terario-
 poi
 rdifiche,

Le barbabietole vengono lavate superficialmente e poi vengono fatte passare in macchine tagliatrici dalle quali escono in forma di fettucce di sezione triangolare. Queste fettucce vengono fatte incontrare in contro corrente con dell'acqua in modo che lo zucchero passi in soluzione; questa operazione detta di diffusione, si fa in batterie di recipienti cilindrici verticali di ferro capaci di 50 ÷ 80 hl (fig. 124) nei quali l'acqua passa da

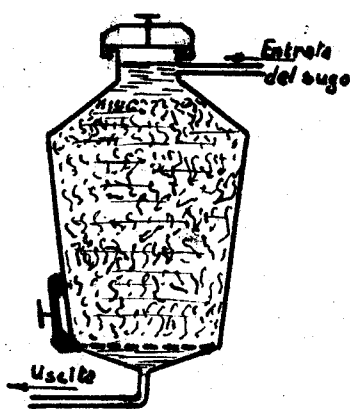


Fig. 124

quelli in cui le fettucce sono pressoché esaurite a quelli che contengono le fettucce fresche. Uno dei diffusori rimane a turno escluso dal ciclo per essere scaricato e ricaricato. Più è grande il numero dei recipienti per batteria,

megliore è la separazione dello zucchero, maggiori le rese e minore il volume dei diffusori stessi; generalmente le batterie sono composte di 12 ÷ 16 e talvolta fino a 24 diffusori.

A queste batterie il cui funzionamento è discontinuo si tende a sostituire in qualche processo speciale dei sistemi continui, basati

in coclee che emovgliano le fettuccine in
 controcorrente con l'acqua (Processo Steffen).
 Poichè la diffusione è favorita da una
 certa temperatura, si provvede generalmente
 a riscaldare l'acqua sia prima che essa
 entri in ciclo, sia nel passaggio tra un
 diffusore e l'altro. L'acqua viene infatti fat-
 ta passare tra un diffusore e l'altro in fasci
 tubieri nei quali si vive di volta in volta la
 quantità di calore perduta. Si regola la tem-
 peratura in modo che essa si aggiri sugli 80° .
 Il sugo di diffusione che con si separa è in-
 torno a $16 \div 18^{\circ}$ Brix (1) mentre nelle fet-
 tucce esauste (polpe) che rimangono è con-
 tenuto soltanto più il $0.3 \div 0.4\%$ dello zucchero.
 Le polpe, scaricate dall'ultimo diffusore,
 vengono in genere passate ad apposite pres-
 se continue per liberarle, almeno in parte,
 dell'acqua che contengono, fino a ridurre il
 loro contenuto in acqua all' 85% circa, e
 poi possono essere usate, o tutt'altro o dopo
 essiccamento, se debbono essere conservate
 per qualche tempo, come mangime per il
 bestiame. L'essiccamento delle polpe si fa in

(1) Il grado Brix corrisponde alla percentuale di saccarosio
 nel liquido.

grandi camere nelle quali con delle coclee e delle palette rotanti si tiene in continuo movimento la massa facendola attraversare da furni caldi.

Il sugo di diffusione deve invece essere fatto evaporare in modo da far avvenire la cristallizzazione dello zucchero, ma prima di fare ciò bisogna separare, nei limiti del possibile, tutte le sostanze estranee (acidi, fosforico, ossalico, citrico ed altri, ferro, magnesia, emporti arotati, sostanze peptiche, coloranti ecc.). Quan' tutte le sostanze estranee vengono sottratte per precipitazione trattando con calce o latte di calce; questa evaporazione viene detta di defecazione. L'ambiente alcalino che così si forma impedisce la fermentazione ma favorisce l'inversione del saccarosio; inoltre se la calce è in eccesso si forma anche del saccarato di calcio, è necessario perciò successivamente precipitare con anidride carbonica l'eccesso di calce che si è combinato con lo zucchero.

La calce si introduce in ragione circa del 2 ÷ 2.5%; avvenuta la precipitazione, riscaldaando contemporaneamente a 85° la massa a vapore indiretto, si fa gorgogliare la CO₂,

426
in
fen).
na
mente
essa
un
tti fat-
in farci
alta la
la tem-
ugli 80°
è in-
lle fet-
o è con-
zucchero.
fusore,
te pres-
parte,
dure il
rea, e
o dopo
vate
per il
si fa in
saccarosio

operazione che viene detta di saturazione. La saturazione deve essere condotta con molta prudenza perchè un eccesso di CO_2 farebbe rientrare in soluzione, sotto forma di bicarbonato, la calce precipitata come carbonato; d'altra parte il formarsi di un ambiente, anche se debolmente, acido favorirebbe l'inversione del saccarosio in glucosio e fruttosio. Una purificazione più completa si ottiene aggiungendo nuovamente il 0.1 ÷ 0.3% di calce, riscaldando e saturando nuovamente con CO_2 fino a raggiungere una alcalinità del 0.01 ÷ 0.02%.

In sostituzione delle CO_2 si può saturare con SO_2 che ha azione più decolorante. In tal caso s'introduce tanta SO_2 da neutralizzare quasi completamente, ma non del tutto, la calce; in modo da avere una alcalinità residua di 0.05 gr./litro. Il succo è ancora legger-

mente basico e la calce precipitata sotto forma di solfito neutro.

In fig. 125 è rappresentata una disposizione per questo trattamento. Il sugo dal recipiente C

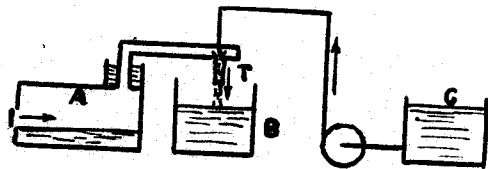


Fig. 125

è spinto con una pompa in un aspiratore. T
 in modo da aspirare i gas solforosi prodot-
 ti da un forno a zolfo A. Va diffondendosi
 per questo scopo l'uso di anidride solforosa
 liquida. Tra una carbonatazione (o solfina-
 tarione secondo i casi) e l'altra si passa il
 liquido attraverso a dei filtri a pressa.
 Le melme o torte di defecazione, che si
 scaricano dai filtri, vengono utilizzate
 come fertilizzante restituendo con, almeno
 in parte, le sostanze fosforiche ed acotate
 sottratte al terreno nella coltivazione delle
 barbabietole.

Il sugo così depurato e leggermente di-
 luito dai liquidi di lavaggio nelle filtro-
 presse è a $13^{\circ} \div 14^{\circ}$ Brix; esso deve venire
 prima evaporato in modo da ottenere
 un sugo denso a $55^{\circ} \div 60^{\circ}$ Brix e poi
 cotto in concentratori a vuoto dai quali
 esce uno sciroppo, detto massa cotta, a 85°
 Brix.

L'evaporazione che si faceva anticamente a
 fuoco diretto in grandi caldaie con molto
 spreco di combustibile, si fa ora a vapore
 indiretto e a multiplo effetto usando de-
 gli apparecchi perfettamente analoghi a

e.
 molto
 avrebbe
 bicar-
 bonato;
 niente,
 che l'in-
 tultoria,
 viene
 % di
 varmen-
 alcali-
 ●
 re con
 . In tal
 lizzare
 itto, la
 ita' resi-
 e legger-
 la calce
 o forma
 ro.
 ●
 razione
 tamento.
 niente C

quelli che abbiamo descritti per la concentrazione della soda (fig. 58) che permettono un minor consumo di combustibile.

Si hanno generalmente tre o più corpi in lamiera attraversati da fasci tubieri che portano il vapore che serve a riscaldare la massa. Però solo nel primo corpo si consuma del vapore (in genere casame degli impianti termici motori dello stabilimento) perché nel secondo corpo il fascio tubiero viene percorso dal vapore prodotto nell'evaporazione del sugo contenuto nel primo corpo. Poiché naturalmente la temperatura va essi successivamente decrescendo, l'evaporazione, nei corpi successivi al primo, viene favorita creando una depressione per mezzo di un condensatore dei vapori uscenti. Il funzionamento di questi evaporatori è continuo.

Il sugo denso che si ottiene viene successivamente concentrato a vuoto fino ad un contenuto del 15% di acqua. Questa operazione si fa in grandi caldaie a fasci di tubi percorsi da vapore a bassa pressione. La massa, che alla fine è molto densa, deve poter circolare tra i tubi. Ottenuta la massa

ncentra-
no un

corpi
tubieri
aldare

o si
ame

stabili-
fancio

rodotta

el pri-
tempo-

endo,

primo,

ione per

scuti.

tori e

ccusiva-

un con-

operazio-

di tubi

e. La

deve po-

massa

cotta, viene inviata nei cristallizzatori dove con un lungo riposo (anche di qualche giorno) cristallizza lo zucchero. La separazione dalle acque madri si fa per centrifugazione. Si ottiene così lo zucchero di prima cristallizzazione; l'acqua madre (scolor verde) viene riconcentrata e da essa si ricava lo zucchero di seconda cristallizzazione e il melasso.

Le centrifughe che si adoperano sono costituite da un panierino in lamiera di acciaio forata che viene tenuto in rapida rotazione (800 ÷ 1000 giri al minuto) su di un asse verticale. I cristalli vengono trattenuti dal panierino mentre il liquido eliminato viene raccolto nella carcassa esterna. Perché la massa da centrifugare abbia una sufficiente fluidità la si mantiene ad una temperatura di circa 50°.

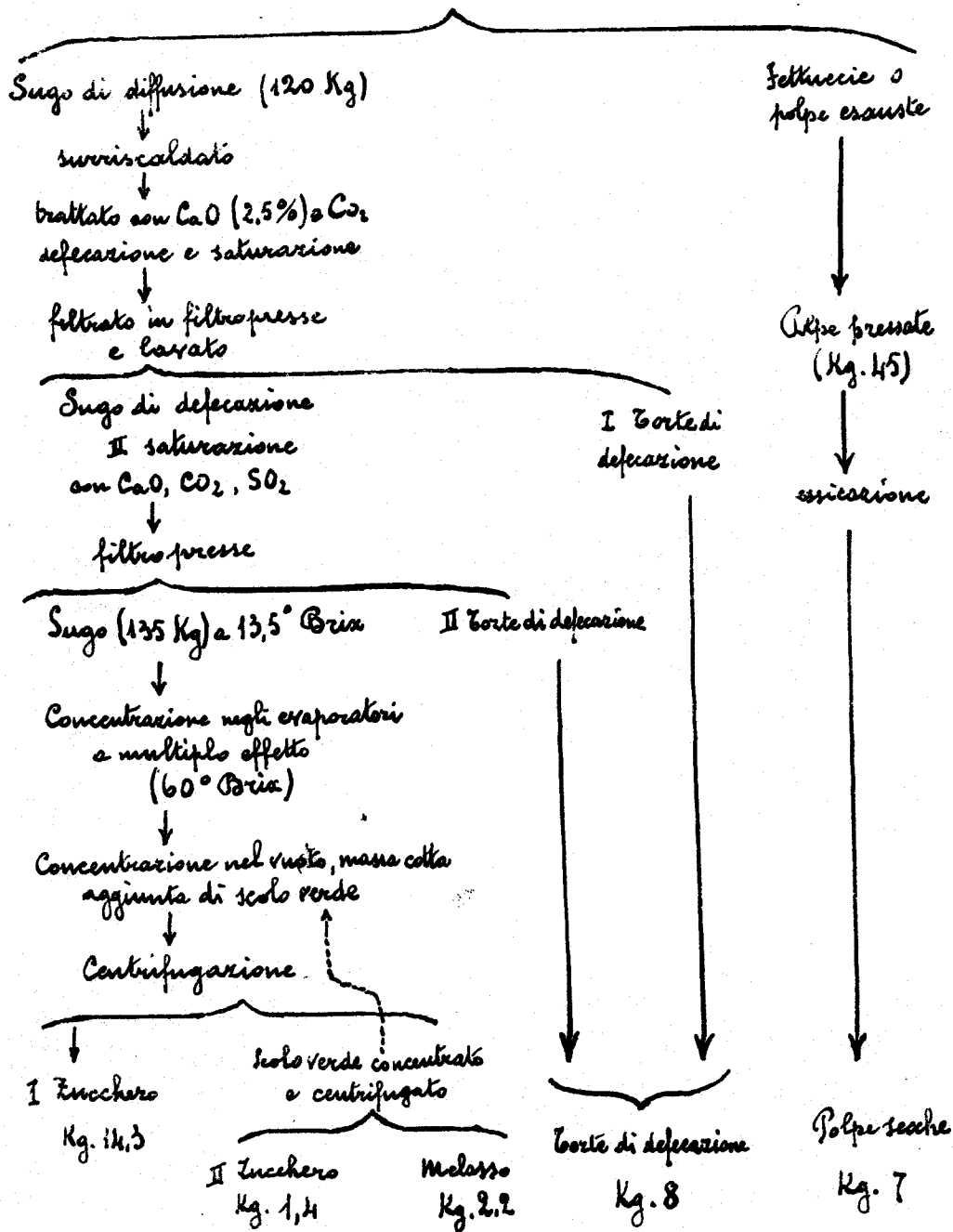
Lo zucchero grezzo che così si ottiene è in cristalli di 2 ÷ 4 mm. di lunghezza e spesso colorati in bruno perché sporchi di terriccio. Talvolta viene venduto in questa forma, ma generalmente viene passato alla raffinazione.

Le operazioni che abbiamo descritte sulla fabri-

Disp. 28 - Chimica Industriale Organica

carione dello zucchero sono riassunte nel seguente prospetto.

100 Kg. di biskole al 17% di zucchero, lavate, tagliate, sottoposte a diffusione



lato dove vengono spremute mediante un' elica (coelso, che lentamente le convoglia verso l'uscita); nel cilindro si invia contemporaneamente una certa quantità di soluzione diluita e calda (circa 90°) in modo che per diffusione e spremitura si ha rapidamente un succo contenente il 20% e più di zucchero.

Le fettucce spremute vengono poi ancora spremute a parte in presenza di piccole quantità di acqua ed il succo che con si ricava è quello che si manda nel cilindro di prima spremitura.

Un altro pregio del succo che si ottiene con il processo Steffen è che esso contiene una quantità molto inferiore di impurezza.

Il processo Steffen risulta così molto economico sia nell'impianto che nella manutenzione e solo impianti a diffusione molto ben condotti possono competere con esso.

Il processo De Vecchis, molto applicato dagli zuccherifici italiani, si distingue per l'essiccamento preliminare delle fettucce. Dopo l'essiccamento si opera come nel processo di diffusione sulle fettucce essiccate, si è però ottenuto il vantaggio che molte sostanze proteiche in esse contenute si sono coagulate e non

un'elica
verso l'uscio.
ancamente
ta e calda
ne espre-
contenon-

ancora
piccole
on' si ri-
lindro di

me con
ine una
vve.

economici
attenzione
ben con-

ato dagli
per l'es-
icce. Dopo
ess di
si è però
ance pro-
ite e non

possono con più passare in soluzione. Ovendo da trattare sughi con minori impurità la successiva lavorazione resta considerevolmente semplificata. Altro vantaggio è che nell'essiccamento si rompono le membrane cellulari e resta facilitata la successiva diffusione. Accenneremo soltanto al metodo di estrazione dello zucchero dalle canne, metodo che è poco progredito, ma che, come è, permettendo l'impiego di mano d'opera negra e richiedendo piccole spese di impianto, è ugualmente economico benché il 15 ÷ 20% dello zucchero vada perduto.

Le canne vengono semplicemente schiacciate e spremute, ed il sugo viene concentrato per separarne lo zucchero.

Ultimamente si è applicato anche alle canne il processo per diffusione con buoni risultati; non è conveniente triturare le canne, malgrado che in questo modo si possa ottenere un miglior rendimento, perché l'impianto si complicherebbe e d'altra parte le canne non potrebbero più servire come combustibile per la produzione del vapore necessario alla fabbrica.

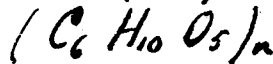
Abbiamo già visto che lo zucchero greggio è di

colore bruno e che prima di essere messo in commercio viene generalmente passato in raffineria dove viene liberato dalle impurezze.

Lo zucchero viene sciolto in poca acqua e poi decolorato con nero animale (in ragione del 4 ÷ 5%) dopo di che la soluzione viene fatta nuovamente cristallizzare in modo più o meno rapido secondo se si vuole una cristallizzazione fina o grossa. I neri animali hanno subito in questi ultimi anni notevoli perfezionamenti in qualità tanto che di alcuni tipi è sufficiente il 2 ÷ 3% per ottenere la decolorazione dello zucchero. (Norit, Esbit, Carboraffin).

Polisaccaridi

I polisaccaridi hanno per formula generale



Per molte di queste sostanze la grandezza molecolare è ignota, ma dalle loro proprietà fisiche si può dedurre che essa è molto grande. Chimicamente essi non sono che prodotti di condensazione di monosi ed anzi si viene ad indagarne la costituzione studiando i prodotti di idrolisi. Generalmente per idrolisi si ottiene un solo monosaccaride.

Dei polisaccaridi ricorderemo solo i più impor-

esso in com-
raffineria

e poi deco-
l'8-5%)
coramente
apido se-
lino o grossa,
ultimi
lità tanto
3% per
(No. 1)

unale

extra mde-
finche
nde. Chi-
ti di con-
ce in-
prodotti di
si ottiene
iii impor-

tanti che sono l'amido e la cellulosa.

Amido

L'amido è il prodotto della sintesi clorofilliana che in parte viene consumato dalla pianta, opportunamente solubilizzato ad opera di enzimi, mentre per il resto viene raccolto in alcune parti particolari della pianta e serve come riserva (tuberi, semi, ecc.)

L'amido si presenta in forma di granuli microscopici di forma e dimensioni differenti secondo la provenienza.

Le dimensioni più comuni (frumento, riso) si aggirano intorno a 15-20 millesimi di micron; l'amido contenuto nella patata è più grande e può arrivare alle dimensioni di 180 millesimi di μ .

La proporzione in cui l'amido è contenuto nei diversi semi o tuberi è molto variabile: uno dei semi più ricchi è quello del riso che ne contiene circa l'80%; la patata, il mais, il frumento, la segala e l'orzo ne contengono in quantità variabile tra il 70 e il 75%.

Le più forti quantità di amido si producono in Germania, Olanda e Danimarca, partendo dalle patate, nelle così dette fecolerie. L'amido

di patata e di qualità più scadente dell'altro, ma è di costo minore.

Un impianto di lavorazione per estrarre l'amido dalle patate è fornito di una serie di apparecchi che somigliano i tuberi; con poca acqua si ottengono delle polpe fluide. Queste polpe vengono mandate su di un piano leggermente inclinato sul quale per sedimentazione (l'amido è più pesante delle altre sostanze presenti) si deposita in principio l'amido più grosso e alla fine quello più fine.

L'estrazione dal riso si fa invece facendo macerare i semi in una soluzione molto diluita (3-4‰, al massimo 1%) di soda caustica, che ha la funzione di facilitare la soluzione del glutine e anche funzione antisettica perché, specialmente d'estate, l'amido che si separa può fermentare.

Dopo un certo periodo di macerazione i semi rammolliccono, rigonfiano e si spappolano. Questa sospensione viene fatta passare in setacci molto fini. La parte che non passa attraverso il setaccio viene ritornata alla macerazione, quella invece che è passata viene mandata in vasche di decantazione. In queste vasche si deposita l'amido e sopra di questo uno straterello di gluti-

si ha
liqui

sepa
te p
pen
l'alt

no a
il
g

ap
g
g
il
il
p

Ca

ltro, ma

l'arni-
di appa-
oca acqua
olpe ven-
nente

e (l'arni-
enti) si
so e al-

to ma-
deluita
ustica,
lurione
perchi,
ara può

semi
no. Que-
cci mol-
erso il
ne, quel-
in va-
deponita
di gluti-

ne; asportato il glutine l'amido viene nuova-
mente spappolato in una soluzione diluita di
soda caustica e sottoposto a decantazione. Con
una serie di queste operazioni, nelle quali si
deponita uno strato sempre più sottile di gluti-
ne che viene asportato, si viene ad ottenere l'a-
mido puro.

L'amido così ottenuto viene essiccato: questa
operazione viene fatta con aria calda controllan-
do la temperatura in modo da non superare
i 35° per evitare una parziale destrinizzazione;
l'essiccamento è molto lento, dura anche delle
settimane. Si ottiene un prodotto bianchissimo
che una volta era molto richiesto in commercio;
oggi l'amido è poco richiesto, mentre invece
è aumentata la richiesta di glutine (che è, co-
me è noto, una proteina molto facilmente as-
similabile) impiegato in certe paste glutinate.
Per idrolisi dell'amido si ha dapprima la de-
strina, che è ancora un polisaccaride, e poi
il glucosio.

L'idrolisi è favorita dalla presenza di un acido
e dall'alta temperatura. La sospensione di ami-
do viene introdotta, con piccole quantità di aci-
do solforico o cloridrico, in autoclavi dove viene
riscaldato con vapore diretto a $120 \div 130^{\circ}$ per $4 \div 5$

ore e con idrolizzato.

L'acido cloridrico agisce in modo più energico dell'acido solforico, ma per il suo impiego si incontrano maggiori difficoltà nella scelta dei materiali per gli apparecchi. Si usano recipienti smaltati, ma la protezione che si ha è di breve durata perché lo smalto si sgretola facilmente e lascia scoperto il metallo; con miglior successo sono stati usati recipienti in acciaio rivestiti di rame non essendo questo metallo intaccato dagli ioni H perché più nobile.

Pur essendo l'idrolisi, come abbiamo detto, favorita da una elevata temperatura, questa non può essere troppo alta altrimenti si ottiene una condensazione del glucosio con formazione di caramello e di altri prodotti colorati e spesso nocivi. Trattata la miscela di reazione con calce, in modo da far precipitare l'acido solforico come gesso, o semplicemente neutralizzando con soda, essa viene mandata in apparecchi di concentrazione e quindi raffreddata. Il glucosio che era disciolto cristallizza.

Come abbiamo già detto, se l'idrolisi non è completa si ha, invece del glucosio, la destrina che non cristallizza e non lascia cristallizzare il glucosio già formato.

ergico
 ego si
 scelta
 vano reci-
 si ha e
 vetola fa-
 con mi-
 ti in ac-
 esto metal-
 nobile.
 letto, fa-
 questa non
 tiene una
 e di ca-
 no nocivi.
 lce, in
 io come
 con so-
 i di con-
 glucosio
 n e' em-
 ina che
 are il

Quando il liquido contiene della destrina è vi-
 scoso. Infatti la destrina può essere considerata
 un polimero e come tale da soluzioni visose
 nelle quali la viscosità è funzione della lun-
 ghezza della molecola ⁽¹⁾.

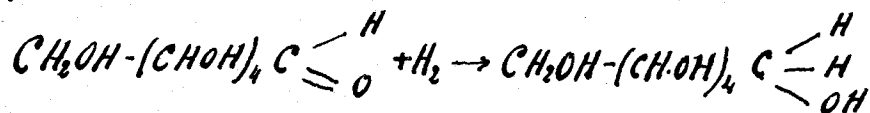
La destrina è il costituente fondamentale del-
 le colle; le sue proprietà adesive sono dovute
 al fatto che le sue molecole, molto lunghe, ten-
 dono a unirsi formando dei raggruppamenti
 che presentano una certa resistenza alla tensio-
 ne. L'aderenza alle diverse sostanze si spiega
 invece come dovuta ad affinità con le sostanze
 stesse.

La miscela di glucosio e destrina (30% di gluco-
 sio, 10% di destrina, 60% di acqua), che non
 cristallizza viene usata per la preparazione
 degli sciroppi.

Quando si vuole ottenere soltanto destrina biso-
 gna idrolizzare con una minore quantità di
 acqua perché l'idrolisi è con obbligata ad ar-
 restarsi.

⁽¹⁾ Un metodo di misura del peso molecolare che serve per le sostanze
 organiche a catena lunga non ramificata, è basata su questa
 proprietà. È utile perché per queste sostanze non possono essere usa-
 ti i metodi ebullioscopici e crioscopici. La viscosità pare sia dovuta
 a una certa affinità tra molecola e solvente, la molecola si riveste di uno
 strato di solvente che viene ad irrigidirsi attorno ad essa.

In America ed in Francia si producono grandi quantità di glucosio dall'amido, allo scopo di idrogenarlo per ottenere della sorbite



sostanza che ha proprietà simili alla glicerina e che, per molti usi, può sostituirla convenientemente. Viene per esempio adoperata negli inchiostri da stampa o in prodotti di grande viscosità che non si essiccano data la sua forte igroscopicità, e sotto questo punto di vista la sorbite è nettamente superiore alla glicerina.

La riduzione del glucosio a sorbite può essere fatta per elettrolisi usando degli elettrodi che presentino una forte sovratensione come ad esempio il piombo od il mercurio. La sovratensione fa in modo che rimanga una disponibilità di energia la quale può essere usata per attivare l'idrogeno che si libera nell'elettrolisi; l'idrogeno così attivato agisce rapidamente sul glucosio.

Cellulosa

La cellulosa è la sostanza costituente insieme alla lignina lo scheletro di quasi tutte le cellule vegetali. La sua formula bruta è la stessa di quella dell'amido, ma la cellulosa differisce nettamente

da questo sia dal punto di vista chimico che da quello fisico.

A differenza dall'amido la cellulosa è difficilmente idrolizzabile; l'idrolisi a glucosio avviene soltanto in presenza di acido molto concentrato oppure sotto pressione (circa 2 atmosfere) e ad elevata temperatura.

Fisicamente la cellulosa si presenta in forma di fibre: lunghe nelle parti giovani delle piante, corte invece nelle parti vecchie. In alcune piante (cotone, lino, canapa ecc.) le fibre sono singolarmente lunghe e per questa proprietà sono state usate dall'industria tessile.

Queste fibre sono costituite da un numero grandissimo di molecole disposte parallelamente e concatenate tra di loro, e presentano, nel senso longitudinale una resistenza meccanica altissima. I carichi di rottura delle singole fibre sono dell'ordine di grandezza del carico di rottura dell'acciaio.

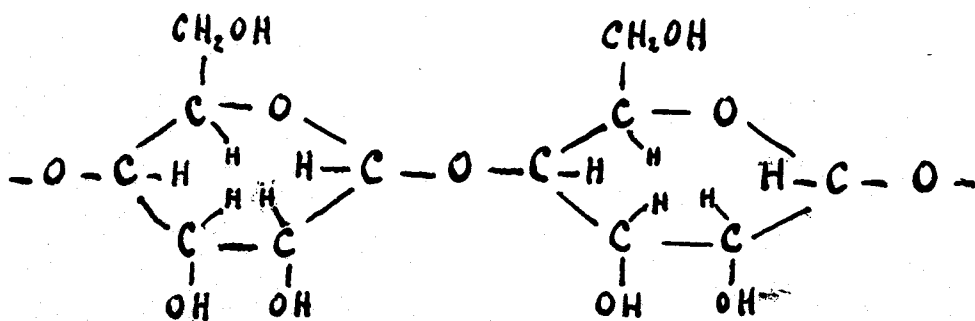
Le dimensioni della molecola variano molto secondo la provenienza della cellulosa, approssimativamente sono, nel senso della lunghezza di $1000 \div 10'000$ Angstrom e nel senso trasversale di $8 \div 10 \text{ \AA}$; le fibre hanno invece una lunghezza variabile da 1 a 50 cm. ed un diametro di $10 \div 50 \cdot 10^{-4}$ cm.

idi
di
H
-H
-OH
ina e
comente.
i de
le non
?, e
tamente
●
- essere
i che
i ad
vratem-
iponibi-
ta per
psi; l'i-
glucosio.
●
come alla
lele vege-
di quella
amente

La molecola di cellulosa ha un peso molto rilevante, 500 ÷ 600'000, e ogni suo raggruppamento $C_6H_{10}O_5$ è caratterizzato dall'aver tre gruppi ossidrilici che possono venire eterificati.

L'esame con raggi X ha permesso di arrivare a stabilire la struttura della cellulosa; l'esame, che si fa in modo perfettamente analogo a quello sulle sostanze cristalline, è reso possibile dalla regolare distribuzione che le molecole hanno nelle fibre specialmente quando esse vengono sottoposte a tensione. Dalla misura delle bande di interferenza, che però sono meno nette che con i cristalli, si può risalire, col calcolo, alle distanze tra i diversi piani di distribuzione degli atomi.

Schematicamente un elemento $C_6H_{10}O_5$ della catena molecolare di cellulosa è rappresentabile



e la lunghezza di questo elemento è di $10,3 \text{ \AA}$.

In dipendenza dei diversi valori possibili del numero di elementi $C_6H_{10}O_5$ si hanno variati tipi di cellulosa che differiscono però di poco tra di loro. In pratica si classificano tre tipi di cellulosa: la cellulosa α , o normale, resistente agli alcali e agli agenti ossidanti; la cellulosa β , facilmente idrolizzabile e solubilizzabile con agenti ossidanti energici (a questa categoria appartiene anche la ossicellulosa); la cellulosa γ , che comprende le semicellulose, in generale non fibrose, facilmente idrolizzabili (essosani e pentosani).

La cellulosa subisce, verso i 200° , una trasformazione visibile sotto forma di imbrunimento, le fibre diventano fragili e a temperatura più alta si decompongono.

Gli alcali non hanno azione sensibile sulla cellulosa a freddo e diluiti, a caldo ($200 \div 300^\circ$) e concentrati invece gli alcali ossidano la cellulosa ad acido ossalico e questa è anche una via per ottenere questo acido.

Gli alcali concentrati a freddo si fissano sulle funzioni alcoliche della cellulosa. La proporzione di alcali fissata nella fibra è tanto più alta quanto più è concentrata la soluzione.

Per azione dell'acqua questi cellulosati vengono

vante,
 $H_{10}O_5$
ilici

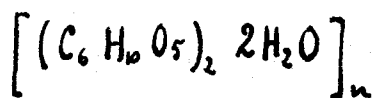
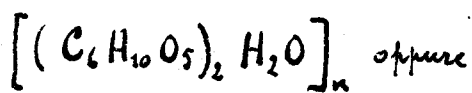
ivare
l'esame,
quello
alla re-
so nel-
o sot-
nde
le con
di
degli

la cate-

- 0 -

3 Å.

distrutti e alla soda si sostituisce nella molecola dell'acqua formando della cellulosa idrata



Questa cellulosa si distingue dalla idrocellulosa che si ottiene dall'acido perché non abbassa il peso molecolare della cellulosa.

Questo trattamento è accompagnato da una notevole riduzione della lunghezza delle fibre e questa proprietà è utilizzata nell'industria nel processo di mercerizzazione e similizzazione.

La mercerizzazione è ottenuta per azione successiva, a bassa temperatura, di una soluzione alcalina concentrata e poi dell'acqua sulle fibre o sul filo di cotone libero. Si ottiene un ritiro ed un indurimento della fibra che diventa brillante e che possiede inoltre la preziosa proprietà di fissare meglio i coloranti.

Nella similizzazione invece l'azione dell'alkali si fa sulle fibre tese in modo da impedire il ritiro. Le fibre diventano, con questo trattamento, dure, trasparenti e sottili.

Per le proprietà che posseggono i cottoni mercerizzati

molcola
idrata

cellulosa
bassa il

da una no-
le fibre e

triaz
lizzazione.

zione succes-

soluzione

qua sulle

ottiene un

tra che di-

re la pre-

loranti.

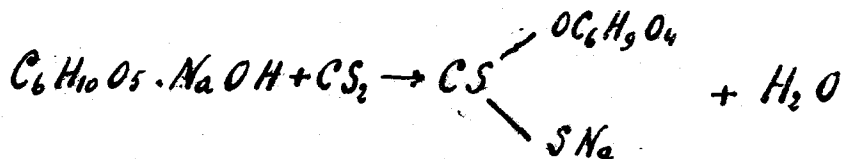
e dell'alkali

ed il ri-

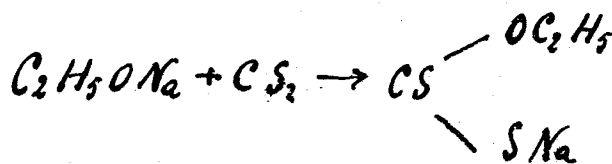
tamento,

mercerizzati.

e similitizzati hanno numerose applicazioni.
Per azione contemporanea della soluzione alcalina
e di solfuro di carbonio si ottiene



dello xautogenato di sodio cellulosa in modo
perfettamente analogo all'azione del solfuro di
carbonio sul etilato sodico



che porta all'etilxautogenato sodico.

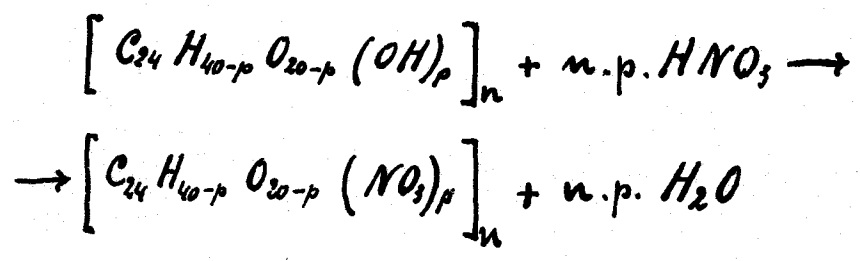
La soluzione di xautogenato di sodio cellulosa
costituisce la con detta "viscosa"; sostanza, come
vedremo, importantissima per le sue applicazioni.
Si prepara la viscosa mescolando della cellulosa
con un eccesso di soda caustica a 26 Be° e poi
spremendo la massa in modo da ottenere un
peso di cellulosa umida doppio di quello ini-
ziale. La sodio cellulosa viene poi sommersata,
addizionata a solfuro di carbonio (15%) e
lasciata in riposo alla temperatura di 25-30°.
La massa ingiallisce, poi rigonfia e diventa
omogenea. Dopo 24 ore si aggiunge dell'acqua
e si agita: la massa si dissolve lentamente for-

manda una soluzione omogenea, giallognola, molto vischiosa. Questa trasformazione, detta di maturazione, e' dovuta a reazioni chimiche non completamente note attraverso le quali si ha una progressiva eliminazione del zolfo di carbonio dalla molecola.

Si può provocare una coagulazione rapida della viscosa, sia per evaporazione del solvente, sia riscaldando a circa 90°, sia usando soluzioni saline varie ((NH₄)₂SO₄; HHSO₄; fosfati, ecc.) Descriveremo più tardi l'uso della viscosa nella preparazione della seta artificiale, delle pellicole fotografiche e cinematografiche e delle sostanze plastiche.

Fra le reazioni chimiche, cui la cellulosa può prendere parte, ha pure una notevole importanza dal punto di vista industriale la reazione con l'acido nitrico che porta alle nitrocellulose.

Questa reazione si può rappresentare schematicamente



Il grado di nitratura viene caratterizzato o dal

si ha
liqu
Il
sepa
te p
p
l'el
no d
il
g
ap
g
g
il
ll
f

numero p , o dalla percentuale di azoto fissato sulla cellulosa; p è generalmente inferiore o uguale a 12 il che corrisponde a percentuali di azoto inferiori o uguali al 14%.

Il grado di nitratura varia considerevolmente secondo le condizioni in cui si opera. Cresce con la durata dell'azione, però in genere si va oltre la mercerizzazione, o anche meno se l'acido è concentrato, perché poi interviene una idrolisi più o meno spinta della nitrocellulosa e si hanno delle soluzioni meno viscosi. La temperatura ha invece poca influenza, ma se essa è troppo alta resta favorita l'idrolisi. Una importanza fondamentale ha invece la concentrazione dell'acido nitrico. L'acido diluito provoca infatti, anche a caldo, soltanto una idrolisi e una ossidazione della cellulosa. Un acido di media concentrazione produce una mercerizzazione e non una nitratura. Per ottenere una notevole nitratura bisogna usare un acido concentrato almeno al 92%. L'aggiunta di acido solforico facilita la nitratura. Daremo più tardi qualche cenno sulla realizzazione industriale di questa operazione.

Dal punto di vista industriale la proprietà più

ognida,
e, detta
chimici
le quali
del sol-

rapida
il solvente,
ndo solu-
(fosfati, ecc.)
viscosa
iale, del-
re che c

lota può
? importan-
? reazione
llulose.
schema-

→
ato o dal

importante delle nitrocellulose è la loro solubilità in solventi organici. Tali solventi possono essere volatili (etere, acetone, esteri vari, alcool metilico e etilico, benzolo, anilina, ecc) o non volatili. Questi ultimi, incorporati nella cellulosa, le danno maggiore plasticità e migliorano le sue qualità per molti usi. Di questi plastificanti quelli più in uso sono: la camfora, sola o in miscela con alcool o anilina (celluloide), esteri di peso molecolare elevato, benzoati, ftalati, salicilati ecc.

La nitroglicerina e la difenilamina sono esse pure dei plastificanti usati nella preparazione degli esplosivi.

Le idrocellulose e le ossicellulose, eventualmente mescolate alla cellulosa, formano delle nitrocellulose fragili e delle soluzioni di debole viscosità. Per questo motivo si usa, per la nitratura, del cotone che è cellulosa pura.

Rivestono pure una certa importanza nell'industria gli esteri delle anidridi organiche con la cellulosa. Il più importante fra questi è l'acetato di cellulosa.

La reazione fra l'anidride acetica e cellulosa è facilitata dalla presenza di acido solforico, di acetato di sodio o di cloruro di zinco. All'ac-

si ha p
liquor

Il

separa
ti per

pentit

l'etilic

no con

il CO

gono

Pa

aspo

gas

qui

il qu

l'id

por

un

an

ba

ry

al

liqu

liqu

liqu

liqu

liqu

liqu

liqu

liqu

liqu

liqu

tato di cellulosa si arriva con facilità ancora maggiore usando, invece della cellulosa ordinaria, della idrocellulosa.

Anche delle applicazioni degli acetati di cellulosa parleremo più tardi.

La cellulosa richiesta dall'industria, a parte il cotone e le altre fibre usate direttamente dall'industria tessile, viene ricavata dal legno.

Fra i legni i più indicati sono quelli delle piante a rapido sviluppo, (abeti, pioppo del Canada) nelle quali la percentuale di cellulosa è più alta (50÷60%). Recentemente è stata tentata in Italia, e con successo, l'estrazione della cellulosa dalla paglia di frumento.

Si fa prima una trituratione finissima del legno, con la quale si ottiene una pasta che può essere impiegata direttamente per produrre della carta di qualità scadente (carte da imballo, da giornale ecc.). Per ottenere la cellulosa bisogna lisciviare dalla pasta tutte le sostanze estranee (lignine, essenziali, pentosani, gomme, resine, sostanze tanniche, peptiche ecc.) Per ottenere questa separazione si usano nell'industria: l'idrato sodico o il solfuro sodico, il bisolfito di calcio e il cloro; il trattamento si fa in autoclave. Si ottengono così rispettivamente:

ibilità
so essere
metili.
on vola-
cellulo-
vigliora-
menti
la can-
lina
ato,

tonomi
arario-

aturalmen-
delle
i di do-
per la
tura.

nell'in-
niche con
esti e

llulosa
fforico,
Allacc-

la cellulosa alla soda, la cellulosa al solfito e la cellulosa al cloro.

La lignina, che è la sostanza che in maggior copia si trova nel legno dopo la cellulosa, e che ha nelle cellule la funzione di sostegno, è, dal punto di vista chimico, poco conosciuta e ciò per il fatto che non la si riesce a separare dalla cellulosa allo stato puro perché nel trattamento che si deve fare essa subisce importanti alterazioni.

Il tenore in lignina del legno varia molto con la natura e con l'età della pianta: un legno duro è in generale più ricco in lignina di un legno dolce e così pure un legno scuro (a cuore rosso) ne contiene di più di un legno chiaro.

Presentiamo, per dare un esempio, dei numeri che si riferiscono ad un legno di pino marittimo:

17	anni		28,8%	di lignina
22	"	(cuore)	31,0%	" "
50	"	(media)	28,6%	" "
56	"	(")	31,2%	" "

tito e

mag-
lulosa,
tegro,
conosciu-
e a se-
perchè
bine

colto con
no
na di
scuro
legno

n' nume-
di pino

ima

Industrie derivate dalla cellulosa

Industria degli esplosivi alla nitrocellulosa.

Le nitrocellulose sono alla base della fabbricazione degli esplosivi e si comprende quindi quale sia la loro importanza.

Materie prime sono essenzialmente o il cotone, o i cascami della pettinatura o gli stracci. Si usa anche della cellulosa ottenuta dal legno, ma la sua eterogeneità porta a dei prodotti meno stabili che possono però essere ugualmente buoni in tempo di guerra.

Si usa generalmente per la nitratura acido nitrico a 40 Be' e acido solforico a 66 Be'. Talvolta si eleva il titolo del bagno usando oleum ricco di SO_3 .

La nitratura viene fatta in vasche oppure in speciali turbine. Col primo metodo si usano vasche di 15 ÷ 20 litri contenenti la miscela acida, nelle quali si immerge per circa 30 minuti il cotone (600 ÷ 700 gr. per operazione), dopo di che si estrae il cotone nitrato e lo si lascia sgocciolare per più ore, lo si asciuga e infine lo si lava.

Nelle turbine Selwig, costruite in materiale inattaccabile dalla miscela acida, la nitratura

viene fatta facendo circolare l'acido sul cotone per forra centrifuga. Dopo 40 minuti si asciuga lasciando scolare la miscela acida.

Si fa poi subire al cotone nitrato un lavaggio prolungato con acqua fredda e poi con acqua calda; dalla accuratezza con cui sono fatti questi lavaggi dipende la stabilita' della polvere.

Il cotone nitrato viene poi ridotto in polpa con un trattamento che dura 12 ore, fatto con acqua generalmente alcalina, con il quale si rompono le fibre del cotone. La polpa viene infine asciugata in modo che venga ad avere il 30% circa di umidita'.

La nitrocellulosa, unita ad un stabilizzante (alcool amilico o difonitamina) e trattata con un liquido (alcool, etere) che non la scioglie ma la gelatinizza, costituisce la polvere da sparo. Questa miscela, in forma di pasta gelatinosa, viene filata alla pressa ed essicata, prima all'aria e poi a 60° in modo da eliminare la maggior parte del liquido. Questi filamenti vengono poi tagliati in senso trasversale in modo da ottenere delle lamelle della dimensione piu' opportuna.

La necessita' di dover usare un stabilizzante e dovuta al fatto che la nitrocellulosa facilmente

si ha f
liqua
Il
separa
ti po
fanti
l'etile
no an
il C
gna
F
acqu
gas
qu
il q
l'ed
po
ci
a
la
m
al
liqua

tone
si assu-

raggio
acqua
ti que-
drore.

con
acqua
rompo-
infine
il 2-3%

ante
con un
ma la
ro.

inosa,
ma el-
re la
nti
in so-
usione

ute è
ente

si idrolizza liberando dell'acido nitrico che accelera la decomposizione (si ha qui un esempio di autocatalisi) producendo calore in modo che si può arrivare allo scoppio. La funzione dello stabilizzante è quella di fissare l'acido nitrico che si produce.

La proporzione dello stabilizzante è del 2-3%. Sono pure molto usati gli esplosivi a base di nitroglicerina e nitrocellulosa cui si dà il nome di corditi. La nitroglicerina ha funzione plastificante e nel contempo resta essa stessa stabilizzata. Si usa spesso, a preferenza della trinitroglicerina, la dinitroglicerina, più stabile.

Vernici alla cellulosa -

Le vernici alla cellulosa sono a base di nitrocellulosa o di acetilcellulosa; sono ad esse associati: dei solventi volatili (alcol metilico, miscela di alcool e etere, acetone, acetato di etile o di amile ecc.) dei diluenti volatili, (che non sciolgono di per sé i derivati della cellulosa, ma permettono di diluire le soluzioni ottenute con i solventi precedenti) dei plastificanti (solventi non volatili o poco volatili, insolubili nell'acqua, che hanno lo scopo di impedire la condensazione dell'acqua che si verifica spesso

per la troppo rapida evaporazione del solvente volatile) e delle resine (che hanno lo scopo di accrescere la flessibilità della pellicola di vernice dopo l'essiccamento).

Le vernici alla cellulosa possono essere usate su metallo, legno, stoffa, carta ecc., e sono larghissimamente usate nell'industria automobilistica.

La vernice rimane poi molto più aderente al metallo con l'aggiunta di gomma lacca, del mastice, dei resinati di glicerina ecc.

Le vernici alla nitrocellulosa impiegano un prodotto poco nitrato (11% circa), molto solubile nei solventi che abbiamo enumerato.

Le vernici all'acetato di cellulosa sono più costose delle precedenti, ma hanno il vantaggio di essere molto meno combustibili.

L'acetato di cellulosa si prepara industrialmente partendo dalla idrocellulosa e da anidride acetica diluita in acido acetico; funzionano da agenti catalizzatori: l'acido solforico, l'acido solfonitrico ecc. L'acetato di cellulosa formato resta diluito nell'acido acetico. Poiché si supera sempre il grado di acetilazione che si desidera (52,6%) è necessario fare subire al prodotto una idrolisi. La cellulosa da cui si parte

si ha per
liquefa

Il g
separan
ti per
pratica

l'etilen
no con
il CO

gno,

Pa
aspor

gas

quic

il qu

l'id

por

cin

on

la

re

ca

liqua

locute
scopo di
di verni-

usate
sono
auto-

erente al
, del

un
alto solu-

no più
'vantaggio

trialmen-
-amide

ionano
rico, l'aci-

lon for-
Poiché si
che si
re al pro-
si parte

e il cotone; si aggiunge una miscela di acido acetico e di acido solforico monoidrato. Si mescola il tutto, si scalda per qualche ora, poi si aggiunge gradatamente, evitando ogni riscaldamento, l'anidride acetica.

L'idrolisi susseguente si fa in modo diversi secondo le fabbriche. In seguito l'acetato di cellulosa viene precipitato con aggiunta progressiva di acqua. Si asciuga con una turbina Schwig e, dopo un eventuale imbianchimento con acqua ossigenata, si essicca.

Le vernici si fabbricano, come si è detto, sciogliendo l'acetato di cellulosa in solventi volatili con aggiunta di plastificanti.

Le vernici all'acetato di cellulosa sono molto usate per la impermeabilizzazione delle tele degli aerei.

Materie plastiche e celluloidi

Le materie plastiche sono prodotti di struttura molto variabile che hanno la proprietà di rammollirsi a temperatura un poco alta mentre sono solide alla temperatura ambiente.

La più antica delle materie plastiche è il celluloidi che è costituita da nitrocellulosa e canfora, ma la sua grande infiammabilità

I vapori del solvente, che si spandono nell'aria, vengono oggi recuperati facendo passare l'aria su del carbone attivo.

I fili subiscono in seguito una denitrificazione passando in una soluzione di solfidrato di calcio allo scopo di far perdere la loro facilità alla combustione. Vengono poi imbianchiti con un ossidante (permanganato), asciugati, lavati ed infine seccati.

Questi filati di nitrocellulosa presentano una grande affinità per i coloranti basici, sono più simili alla seta e più fini degli altri tipi di seta artificiale, ma, essendo più costosi, sono meno usati.

La seta viscosa è invece quella che ha avuto il maggiore sviluppo. Abbiamo già visto come si prepara la viscosa, daremo qui qualche cenno sulla lavorazione.

Si usano per questa fabbricazione delle paste di cellulosa di abete al solfito esenti da materie legnose o minerali e ricche il più possibile di cellulosa L.

La cellulosa viene mercerizzata con una soluzione di soda concentrata e poi passata alla pressa in modo da non avere che due volte in peso di soda. La sodio-cellulosa è in seguito

si ha p
liquor
Il
separ
ti p
fanti
l'etile
no an
il C
gna
D
asp
g
qu
il q
l'ed
pa
ai
la
ra
an
liquor

triturrata, poi lasciata ad una prima maturazione durante la quale la soda agisce sulla cellulosa. Si introduce poi la massa in un rimensoratore rotativo con una quantit  dosata di CS_2 . Dopo una sufficiente rotazione si aggiunge dell'acqua e si forma una soluzione molto viscosa di colore giallo.

La soluzione di viscosa   lasciata ad una seconda maturazione che viene arrestata quando si incomincia ad avere una coagulazione in presenza di acido acetico.

La soluzione viene filata sotto una pressione di 4 Kg./cm². Il filo viene immerso in un bagno coagulante (H_2SO_4 , SO_2 , H_3PO_4 , HCl , ecc.); poi, poich  esce dal bagno impregnato di zolfo precipitato, deve subire una desolfurazione che si fa con solfuro di sodio. Infine il filo viene imbianchito, lavato abbondantemente e seccato.

Si pu  anche ottenere una seta di qualit  superiore filando le vernici all'acetato di cellulosa (seta all'acetato).

Sanital

Dopo aver parlato della seta artificiale vogliamo fare un cenno sulla fibra tessile artificiale simile alla lana che ha trovato la sua realizzazione industriale.

le in Italia, favorita dalle particolari condizioni in cui si trovava la nostra patria durante l'assedio economico.

La lana artificiale si ottiene per coagulazione della caseina con aldeide formica. Essenzialmente il processo consiste nel preparare una soluzione alcalina di caseina, pressarla attraverso filiere analoghe a quelle della seta artificiale, coagulando i fili in un bagno acido ed indurendoli con formaldeide.

Dal punto di vista chimico poca somiglianza vi è tra la lana naturale e quella artificiale, come pure tra la seta naturale e quella artificiale, ma le qualità tessili sono molto simili e vanno ogni giorno migliorando.

Questa industria giovanissima, dovuta al genio italiano, si è già sviluppata in ogni parte del mondo, trionfando anche in quella Inghilterra che aveva tenuto per molti anni il monopolio nel mercato delle lane.

divisioni
l'atme-
larione
unzial-
na solu-
raverso
liciale,
induron-

ghiana
liciale,
ella
ro mol-
nando.
al
ni ogni
in quelle
anni

Pagina	Riga	errata	corrigere
16	Rear. [2]	CO	CO ₂
25	4	H ₂ O	2H ₂ O
35	3	partendo	partire
47	18	N ₂	H ₂
64	2	alla rete	alla prima rete
89	13	NH ₄ + NO ₃	NH ₄ NO ₃
111	6	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
134	7	Na ₂ SO	Na ₂ S
171	17	W/sec	W. sec
171	17	che 1 W = 0.24 cal.	che 1 W-sec = 0.24 cal.
174	22	ed uguale	perché proporzionale
223	20	a 15°	a 150°
332	14	solforica	solforosa
259	7	V'SO ₂ V'O ₂	V'SO ₂ V'O ₂
294	5	combustione completa	combustione incompleta
298	8	1900 cal.	- 19'000 cal.
321	22	essenze leggere	idrocarburi leggeri

IndiceChimica Industriale Inorganica

<u>Idrogeno</u>	Pag.	4
Idrogeno elettrolitico	"	4
Processo Fausser	"	4
" Garute e Casale	"	4
Dai gas di distillazione	"	11
Per Gasificazione del carbone	"	15
Depurazione dallo zolfo	"	24
<u>Ammoniacca</u>	"	28
Processo Haber-Bosch	"	31
" Claude	"	34
" Fausser	"	38
" Casale	"	41
Usi dell'ammoniacca	"	45
<u>Azoto</u>	"	46
<u>Acido nitrico</u>	"	50
Dai nitrati	"	51
Processo Veibel	"	55
" Valentiner	"	56
Condensazione	"	57
Ossidazione dell'azoto atmosferico	"	57
Ossidazione dell'NH ₃	"	62
Concentrazione	"	71

ca

3.

4

4

4

4

11

15

24

28

31

34

38

41

45

46

50

51

55

56

57

57

62

71

<u>Fertilizzanti</u>	Pag.	75
<u>Fertilizzanti a base di azoto</u>		
Nitrato di sodio	"	78
Nitrato di calcio	"	81
Nitrato di potassio	"	84
Solfato ammonico	"	86
Nitrato di ammonio	"	89
Calciscianamide	"	94
Considerazioni economiche sull'azoto	"	105
<u>Fertilizzanti a base di fosforo</u>	"	110
Perfosfati	"	111
Fosfato di ammonio	"	116
Scorie Thomas	"	118
<u>Fertilizzanti a base di potassio</u>	"	130
<u>Soda</u>	"	130
Processo Leblanc	"	134
" Solvay	"	139
<u>Soda caustica</u>	"	159
Processo di caustificazione	"	160
" al ferrite	"	168
" elettrolitico	"	170
<u>Sodio e derivati</u>	"	192
Cianuro sodico	"	196
Peroxido di sodio	"	197
<u>Acqua ossigenata</u>	"	198

Cloro e derivati

Cloro	Pag.	201
Ipoclorito di calcio	"	210
Ipocloriti di sodio e potassio	"	212
Clorati	"	213
Perclorati	"	217
<u>Acido cloridrico</u>	"	218
<u>anidride solforica e acido solforico</u>	"	232
Preparazione della SO_2	"	232
Processo delle camere di piombo.	"	241
" catalitico	"	257
<u>Pompe di circolazione</u>	"	282

Chimica Industriale Organica

<u>Idrocarburi saturi</u>	Pag.	288
<u>metano</u>		
<u>Carburanti</u>	"	308
Processi di cracking	"	309
Sintesi Fischer	"	318
Sintesi Bergius	"	326
Propano e butano	"	343
<u>Idrocarburi non saturi</u>		
Serie delle olefine	"	344
Propilene	"	349

	Serie delle dilefine	Pag.	350
	" acetilenica	"	350
201	acetilene		
210	<u>Alcooli</u>	"	368
212	alcol metilico	"	369
213	" etilico	"	377
217	" assoluto	"	391
218	alcooli bivalenti	"	395
232	" trivalenti	"	396
232	<u>Oli e Grassi</u>	"	397
241	Vernici	"	406
282	Idrogenazione degli oli	"	410
	Saponi	"	412
	<u>Idrati di carbonio</u>	"	417
	Monosaccaridi	"	418
	Disaccaridi	"	420
288	Zucchero	"	421
	<u>Polisaccaridi</u>	"	436
308	Amido	"	437
309	Cellulosa	"	442
318	<u>Industrie derivate dalla cellulosa</u>	"	453
313	Vernici alla cellulosa	"	455
	Materiali plastici e celluloidi	"	457
	Pellicole cellulose	"	459
344	Seta artificiale	"	459
349	Lanital	"	461