

1123

**G. NATTA**

---

# **Le nuove grandi sintesi organiche**



**Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA",**

.....  
**ANNO XX - APRILE 1938-XVI - pag. 185**  
.....

**MILANO**  
**VIA S. PAOLO 10**

## G. NATTA: Le nuove grandi sintesi organiche (\*)

*La conferenza riguarda solo i procedimenti di sintesi integrale (ossia dagli elementi: carbonio elementare, ossigeno ed idrogeno elementari o combinati nell'acqua) di sostanze organiche di notevole importanza pratica. Data la vastità dell'argomento, che ha visto recentemente nuove affermazioni industriali, l'O. ha limitato la sua trattazione alle sintesi che impiegano il gas d'acqua ed ha accennato poi alle più importanti tra quelle che impiegano l'acetilene, perchè essendo quest'ultimo prodotto dal carburo di calcio, entrano anche esse nel campo delle sintesi integrali.*

*In particolare l'O. ha riferito sui processi da lui studiati di sintesi di alcoli e di isoottano dal gas d'acqua ed ha raffrontato, dal punto di vista dell'impiego come carburanti, i prodotti di sintesi con quelli di idrogenazione del carbone.*

*Ha accennato alle numerose applicazioni delle aldeidi, ottenute per ossidazione degli alcoli, che rappresentano dei prodotti intermedi importantissimi per la produzione di resine sintetiche, di esplosivi e della gomma sintetica.*

Il periodo che attraversiamo oggi è uno dei più interessanti per la storia dell'industria chimica sintetica, considerata in senso assoluto di sintesi integrale. Sebbene da più di un secolo l'uomo abbia appreso, dopo la sintesi di Wöhler dell'urea, a produrre per via sintetica da sostanze inorganiche delle sostanze organiche, che prima si riteneva fossero capaci di fabbricare soltanto gli organismi viventi, vegetali od animali, ciò nondimeno tali sintesi erano rimaste per lungo tempo limitate all'am-

(\*) Conferenza tenuta il 5.3.38-XVI a Genova per la inaugurazione dell'anno sociale della Sezione Ligure della Associazione Italiana di Chimica.

biente dei laboratori scientifici. Le applicazioni industriali delle sintesi organiche che si sono realizzate nel periodo che va dal 1860, data della sintesi delle prime materie coloranti (fucsina e moveina) in poi, durante un cinquantennio che ha visto nascere e fiorire l'importantissima industria dei coloranti artificiali, non si riferiscono in verità a sintesi integrali dagli elementi, bensì all'estrazione od a trasformazioni chimiche di materie prime organiche già esistenti in natura od ottenute per decomposizione pirogenica, con basse rese, di sostanze organiche naturali, ad es. per distillazione del legno o del catrame di carbon fossile.

Le materie prime fondamentali della grossa industria chimica organica sono rimaste sino a poco tempo fa gli idrati di carbonio estratti da vegetali, gli alcoli di fermentazione, l'acido acetico e l'alcool metilico dalla distillazione del legno, il benzolo, la naftalina e l'antracene dalla distillazione del carbon fossile, i grassi ed alcuni terpeni e resine vegetali.

Gli unici processi veramente sintetici, che si siano affermati su vasta scala industriale già nel periodo della grande guerra europea, sono quelli di sintesi dell'acetaldeide e dell'acido acetico dall'acetilene prodotto dal carburo di calcio e quella dell'acido formico dall'ossido di carbonio. La prima di tali sintesi fu applicata industrialmente nel 1917 a Knappsack sul Reno dalla WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMIE e quasi contemporaneamente nel 1918 a Montreal dalla CANADIAN ELEKTRO-PRODUKT COMPANY.

Dall'acetilene si è giunti poi, attraverso prodotti intermedi diversi, alla sintesi di centinaia di composti organici diversi, anche a coloranti, a prodotti farmaceutici pregiati, ad aggressivi chimici, a materie plastiche ecc., ma solo ora dopo le nuove applicazioni dell'acetilene per

alcune importanti sintesi di materie plastiche, caucciù, duprene, resine viniliche, acriliche ecc., e dopo la introduzione dei nuovi metodi di sintesi dell'acetilene dal metano, l'acetilene sta per assumere veramente una importanza fondamentale come prodotto intermedio per la grande industria organica.

### Sintesi dal gas d'acqua

Molto più recenti come applicazione industriale, che non le sintesi che partono dall'acetilene, ma già di maggiore importanza dal lato quantitativo, sono le sintesi che si basano sulla riduzione dell'ossido di carbonio. La loro importanza proviene dal fatto che l'ossido di carbonio, e le miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, possono oggi venir ottenute ad un costo straordinariamente basso a spese di combustibili poveri. Ma solo da poco

ora I. G. FARBENINDUSTRIE, la più grande organizzazione chimica tedesca, iniziò la fabbricazione industriale dell'alcool metilico dal gas d'acqua.

### La sintesi dell'alcool metilico.

Tale sintesi si è sviluppata largamente negli ultimi anni soprattutto in Germania ed in S.U.A. superando in questi due soli paesi complessivamente le 120.000 tonnellate/anno. Anche da noi in Italia la produzione del metanolo sintetico, iniziata nel 1928, si affermò in seguito in due grossi impianti, di Merano della MONTECATINI (figg. 1, 2 e 3) e di Nera Montoro della TERNI, la cui potenzialità complessiva si avvicina alle 40 tonnellate giornaliere. In Inghilterra la IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES ed in Francia la COMPAGNIA DI BETHUNE hanno costruito pure importanti impianti per la sintesi

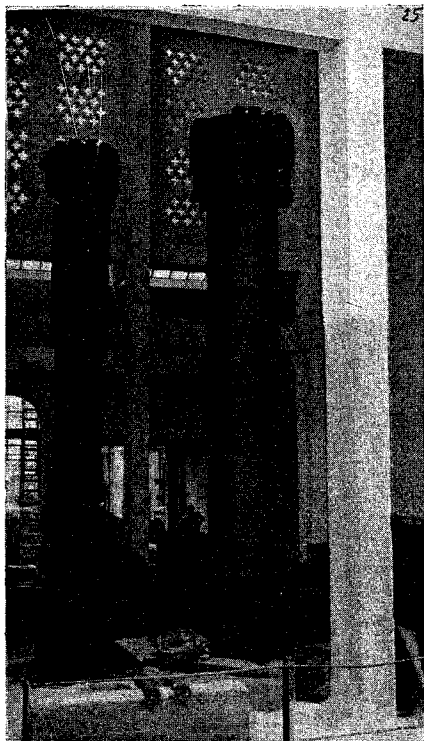


Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

Impianto di Merano per la sintesi del metanolo.

1. Le colonne di sintesi durante il montaggio - 2. Vista generale dell'impianto - 3. Le colonne di sintesi dopo il montaggio.

più di un decennio si incominciò ad intravedere la importanza dell'ossido di carbonio come materia prima, insieme all'idrogeno, per la realizzazione di un gran numero di sintesi organiche di grande importanza industriale. Queste si possono dividere in due gruppi: sintesi sotto pressione e sintesi a pressione ordinaria. Al primo gruppo appartiene la sintesi del metanolo e dell'alcool isobutilico, al secondo quella della benzina Fischer.

Sebbene già nel 1912 la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK avesse trovato che per reazione sotto alta pressione tra  $CO$  ed  $H_2$  si ottiene una miscela complessa di alcoli, aldeidi, acidi, eteri ed idrocarburi, cionondimeno tali ricerche rimasero per un decennio nell'ambito del laboratorio di ricerca. Solo nel 1923 la BADISCHE,

del metanolo, ed anche in Russia si è sviluppata una importante produzione sintetica di tale prodotto.

Già in altra occasione ho parlato della sintesi del metanolo e delle difficoltà che si sono dovute superare nella sua realizzazione industriale prima di riuscire ad avvicinarsi a quelle rese praticamente quantitative della reazione di sintesi attualmente raggiunte. I nostri impianti lavorano oggi 24 ore al giorno e per mesi consecutivi malgrado l'alta pressione e temperatura, consumando nella sintesi un volume di gas che corrisponde praticamente al teorico, escludendo ogni reazione secondaria ed ottenendo un prodotto ad alto grado di purezza.

Basterebbe però modificare leggermente le condizio-

ni in cui si fa avvenire la catalisi perchè dalle stesse materie prime  $CO$  ed  $H_2$  si possano ottenere, invece di alcool metilico, delle sostanze diversissime. Non credo che si conoscano altri esempi di reazioni chimiche, in cui la natura del catalizzatore abbia una influenza così decisiva sulla natura delle sostanze formantisi per reazione catalitica.

Da ossido di carbonio e idrogeno, alle stesse condizioni di temperatura e pressione usate nella sintesi dell'alcool metilico, si ottiene metano con rese altissime qualora si usino catalizzatori contenenti certi metalli, ad es. quelli del gruppo del ferro. La presenza di tali metalli nella massa di contatto può essere semplicemente causata dal fatto che i gas nel loro passaggio dal generatore agli apparecchi di utilizzazione siano venuti a lambire superfici di ferro metallico. L'ossido di carbonio si combina infatti col ferro producendo un gas, il ferropentacarbonile, che a temperatura elevata si decompone depositando del ferro che agisce da veleno sul catalizzatore. Ciò basta a dimostrare la sensibilità alle impurezze di questa sintesi ed è un indizio dell'azione corrosiva dell'ossido di carbonio sul ferro e sull'acciaio, che può essere preoccupante per apparecchi che devono funzionare sotto una elevatissima pressione interna (di centinaia di atmosfere) di un gas tossico e combustibile.

Quando si alcalinizzano i catalizzatori usati nella sintesi del metanolo, oltre al metanolo si ottiene per sintesi una numerosa serie di prodotti organici ossigenati ad alto peso molecolare: alcoli superiori al metilico (in particolare propilico normale e isobutilico, eteri, acidi, chetoni ecc.). Particolarmente complesse sono le miscele ottenute da FISCHER e da MORGAN con catalizzatori costituiti rispettivamente da ferro alcalinizzato e da ossidi polivalenti pure alcalinizzati. La percentuale di idrocarburi nel prodotto di Fischer è tanto maggiore quanto minore è la pressione impiegata e più bassa la temperatura. Al di sotto di 7 atmosfere il prodotto ottenuto per sintesi è privo di ossigeno e costituito quasi esclusivamente da idrocarburi paraffinici. Quanto più bassa la temperatura tanto maggiore è il peso molecolare degli idrocarburi formati.

#### La sintesi degli idrocarburi.

Mentre con catalizzatori costituiti da nichel e cobalto a  $300^\circ$  e  $400^\circ$  si ottiene quasi esclusivamente metano, invece a  $190^\circ \pm 5$  si ottiene una notevole produzione di idrocarburi liquidi o addirittura solidi qualora sia lento il passaggio del gas sul catalizzatore. E' opportuno osservare che la temperatura ha una influenza enorme in questa sintesi delicatissima e basta oltrepassare di pochi gradi i limiti sopra accennati perchè le rese subito crollino. FISCHER è giunto così alla sintesi del petrolio dal gas d'acqua, che egli chiamò *Kogasina* e precisamente *Kogasina I* la frazione bassobollente più simile alla benzina e *Kogasina II* quella più altobollente simile all'olio Diesel. Tale nome di *Kogasina* deriva dalle materie prime che furono dapprima usate nella sintesi di FISCHER: il gas d'acqua ottenuto da coke. Oggi nei grossi impianti tedeschi nei quali si è applicato recentemente il processo FISCHER si usano anche dei gas ottenuti per altra via, ad es. per gasificazione delle ligniti.

Per questa sintesi occorre una purificazione molto spinta dei gas, per eliminare lo zolfo, che da un con-

tenuto iniziale di qualche grammo per  $m^3$  di gas deve essere ridotto a non più di due milligrammi per  $m^3$ . Ciononostante la resa del processo FISCHER e la durata dei catalizzatori sono ancora molto basse. Mentre ad es. nella sintesi ad alta pressione del metanolo si ottiene oggi una resa quasi quantitativa: oltre 400 grammi per  $m^3$  di gas greggio (teoricamente 475 grammi per  $m^3$  di gas puro a  $0^\circ$  e 760 mm) ed i catalizzatori durano anni, lo stesso non si può dire per la sintesi della benzina FISCHER. Teoricamente si dovrebbero ottenere 208 grammi di benzina per  $m^3$  normale, in pratica però se ne ottiene da 100 a 150  $cm^3$  ossia circa 100 grammi con una resa quindi di meno della metà del teorico. I catalizzatori vengono rigenerati anche settimanalmente e durano nel complesso solo poche settimane. Nello scorso febbraio FISCHER però ha comunicato di aver ottenuto al massimo 155 g di idrocarburi per  $m^3$  n. di  $CO + 2H_2$  (resa 73% del teorico) e preparato catalizzatori aventi una durata di mesi.

#### Il metanolo come carburante.

Sebbene l'alcool metilico abbia un potere calorifico molto minore di quello della benzina, tuttavia il bilancio termico della sua sintesi, considerato come percentuale del potere calorifico del gas che si ritrova nel prodotto liquido ottenuto per sintesi, risulta molto più favorevole che nel caso della sintesi della benzina.

Tale rendimento termico, che nella sintesi della benzina Fischer si aggira in pratica appena sul 35%, raggiunge invece nel caso della sintesi del metanolo 75-80% (teoricamente l'84%) ossia si ritrova nel metanolo prodotto oltre il 75% del potere calorifico del gas d'acqua usato per la sintesi di tale alcool. Da 2,4  $m^3$  di gas d'acqua, che complessivamente potrebbero svolgere nella combustione circa 7000 calorie, si ottiene un kg di metanolo che ha un potere calorifico inferiore di 5470 calorie. Dallo stesso quantitativo di gas d'acqua si otterrebbe invece col processo Fischer circa 300  $cm^3$  di benzina, ossia 220 grammi, che svolgerebbero nella combustione solo 2400 calorie.

In contrapposto a questi vantaggi che presenta la sintesi del metanolo, sta l'inconveniente del suo basso potere calorifico. Malgrado ciò, l'alto calore molecolare di evaporazione del metanolo e le sue spiccate proprietà antidetonanti lo rendono una sostanza interessante per la fabbricazione di carburanti miscelati.

In Germania la I. G. FARBEN. ha messo in commercio carburanti costituiti da una miscela di benzina di idrogenazione (60%) con benzolo (30%) con metanolo ed alcool etilico (10%). Il consumo tedesco di metanolo come carburante ha raggiunto nello scorso anno i 400.000 ettolitri e pare destinato a maggiore incremento, mentre quello dell'alcool etilico ha superato le 200.000 t.

L'alcool metilico da solo, non miscelato ad altri carburanti od a piccole quantità di questi, ha avuto qualche applicazione per carburanti speciali da corsa, dove il consumo passa in seconda linea di fronte alla possibilità di sviluppare maggiori potenze. Con metanolo è possibile usare forti rapporti di compressione sino a 12 atm., ma, anche indipendentemente da ciò, per motori non supercompressi è stato riscontrato che la potenza sviluppata dal motore è maggiore ed il consumo di carburante espresso in calorie è minore per il metanolo ri-

petto alla benzina. Ciò è dovuto al forte calore di evaporazione del metanolo che vaporizza completamente solo nell'interno del cilindro raffreddandolo fortemente e permettendo l'aspirazione di un maggiore volume di aria carburata. Il rendimento termico naturalmente si eleva ancora di più qualora si impieghino motori fortemente supercompressi non applicabili alla benzina comune e tanto meno a quella di sintesi.

Sebbene il potere calorifico inferiore di un litro di benzina vaporizzata sia del 70% superiore a quello di un litro di metanolo puro vaporizzato, in pratica il consumo risulta di solo il 35% maggiore per il metanolo puro. La potenza sviluppata risulta del 7-8% maggiore in motori non supercompressi, ma può raggiungere il 25% in più qualora si tenga conto della supercompressione che è possibile con metanolo, come dimostrano le esperienze di WILKE (fig. 4).

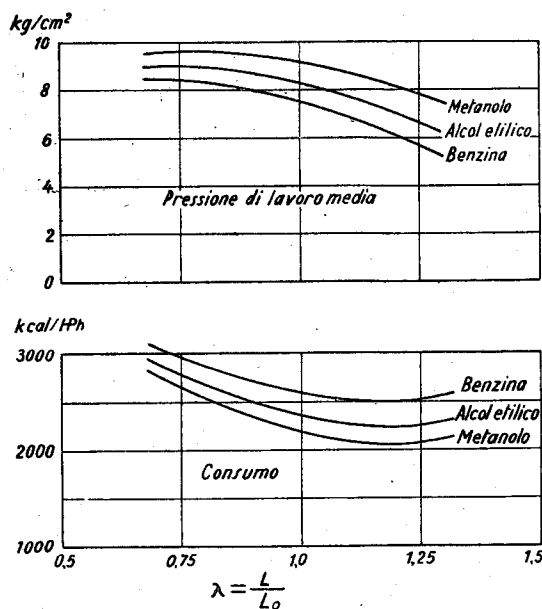


Fig. 4 - Esperienze di W. WILKE. Confronto del metanolo con altri carburanti con motore Hesselmann da 1 cilindro 12 HP;  $n = 1800$ .

Per gli usi comuni l'impiego del metanolo puro come carburante è però fortemente contrastato dal fatto che il consumo di carburante, a causa del suo minore potere calorifico, risulta maggiore e quindi resta diminuita la autonomia del veicolo rispetto alla benzina, inoltre devono venire modificati i dispositivi di carburazione. L'inconveniente del maggior consumo in volume non si verifica nel caso di miscele di benzina col 15-20% di metanolo in presenza di adatti leganti. Le miscele contenenti non più del 20-25% tra metanolo e leganti offrono un consumo in volume praticamente eguale o lievemente minore che la benzina pura ed una potenza sviluppata eguale o leggermente superiore.

In figura 5 sono raccolti i risultati di alcune prove che feci eseguire alcuni anni or sono al Politecnico di Milano usando come leganti alcoli superiori prodotti per sintesi dal gas d'acqua. L'uso di leganti è reso necessario alla scarsa solubilità del metanolo in molte benzine soprattutto in quelle di natura paraffinica. Nella tabella 3 sono confrontati alcuni dei principali le-

ganti. L'indice di legame a  $-10^\circ$  rappresenta la quantità di legante che occorre per disciogliere 10 parti di metanolo in cento parti di benzina a  $-10^\circ$ . Tale indice diminuisce rapidamente con l'aumentare della temperatura e per tutti risulta zero a temperatura tra  $40$  e  $50^\circ$  perchè a tali temperature la solubilità tra metanolo e benzina è completa anche in assenza di leganti. I migliori leganti sono gli alcoli superiori.

TABELLA 1.

Proprietà del metanolo, alcool etilico e benzina in rapporto al loro impiego come carburanti.

	Metanolo	Etanolo	Benzina
Densità	0.796	0.795	0.74
Viscosità cinematica C.G.S. a $4^\circ$	0.008	0.0176	0.0080
» » $20^\circ$	0.0059	0.0175	0.0074
Potere calorifico sup. (liq.) per kg.	5425	7120	11280
P.C. inf. per kg.	4767	6433	10438
P.C. inf. (vap.) per kg.	5057	6653	10500
P.C. inf. (vap.) per l.	4026	5280	7770
Calore di vaporizzazione	290	220	75
Diminuzione teorica della temperatura dell'aria durante l'evaporazione del carburante	$121^\circ$	$76^\circ$	$20^\circ$
Kg. di aria per la combustione di 1 kg di carburante	6.33	9.09	14.8

TABELLA 2.

Proprietà antidetonanti di alcuni combustibili.

(Per elevare il numero di ottano di una benzina per esempio da 66 al valore sottosegnato, occorre aggiungere di ogni sostanza la seguente percentuale).

Nº ottano	Metanolo	Etanolo	Benzolo	Pb-tetraetile
75	7 %	17 %	35 %	0.17 cc/l
80	10 »	26 »	60 »	0.37 »
85	30 »	40 »	78 »	0.60 »

TABELLA 3.

Leganti.

	Indice di legame a $-10^\circ$	Potere calorifico	P. Eb.
Alc. etilico	10.3	7140	$78.3^\circ$
» propilico	4.0	8000	$97.2^\circ$
» isopropilico	5.0	7950	$82.3^\circ$
» butilico n.	3.5	8625	$117.7^\circ$
» isobutilico	4.0	8600	$107.9^\circ$
» amilico n.	3.3	9023	$137.8^\circ$
» esilico n.	2.0	9313	$155.8^\circ$
Benzolo	22.0	10026	$80.5^\circ$
Metilcicloesano	3.2	8892	$170.0^\circ$
Acetone	20.4	7429	$56.0^\circ$
Etere etilico	9.5	8805	$34.6^\circ$
Metilale	17.9	6078	$42.3^\circ$
Acetale	12.7	6870	$44.0^\circ$
Cresolo	5.5	8176	$190.5^\circ$
m-Xilenolo	3.9	8506	$218.0^\circ$

La sintesi degli alcoli superiori.

Gli alcoli superiori sono ottenibili per sintesi dallo stesso gas d'acqua qualora si usino dei catalizzatori alcalinizzati, ad es. delle forme attive di ossido di zinco

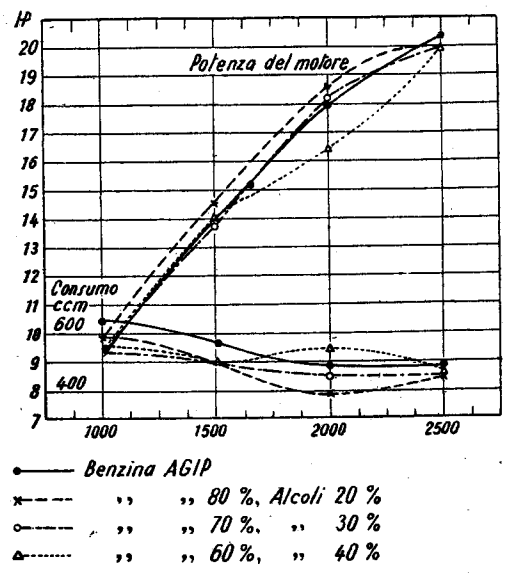
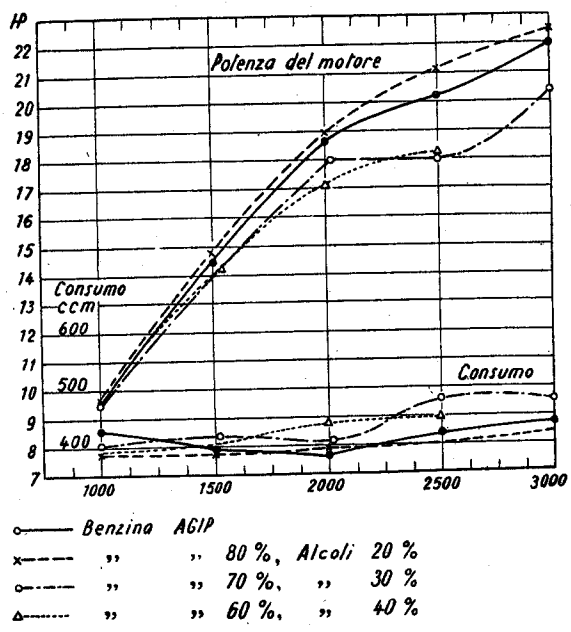


Fig. 5 - Proves eseguite nel R. Politecnico di Milano.

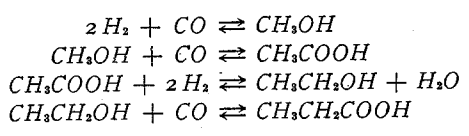
Prove di confronto tra benzina AGIP e miscele benzina-metanolo - Legante: alcoli superiori sintetici - Motore Bianchi S5 - Rapporto tra alcoli superiori e metanolo 1:2.

Prove di confronto tra benzina AGIP e miscele benzina-metanolo - Legante: alcoli superiori sintetici - Motore OM.469 - Rapporto tra alcoli superiori e metanolo: 2:1.

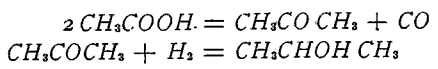
impregnate con sostanze a carattere basico. Con un eccesso di idrogeno e sotto alta pressione si ottiene con tali catalizzatori, oltre che del metanolo, anche grandi quantità di alcoli superiori e solo una piccola porzione di chetoni, aldeidi ed acidi. La percentuale di questi ultimi sale però se si lavora con gas che contengono eccesso di ossido di carbonio. Noi abbiamo elaborato un processo per ottenere alcoli superiori dal gas d'acqua che consiste nell'impiego di catalizzatori costituiti da forme attive di ossido di zinco e da sali potassici di acidi grassi.

La loro attività è chiarita dalle reazioni teoriche di sintesi degli alcoli superiori dal gas d'acqua.

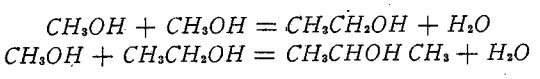
FISCHER suppone che gli alcoli superiori al metilico si formino secondo le seguenti reazioni:



Gli alcoli secondari si formerebbero invece dalla reazione seguente:



FROLICH suppone inoltre che avvengano le reazioni seguenti di disidratazione:



E' importante osservare che nella sintesi degli alcoli superiori non si riesce a fermare la catena delle reazioni ad un prodotto determinato, ma si ottiene sempre una miscela complessissima.

Una accurata analisi eseguita in laboratorio su di una tonnellata di prodotto greggio ottenuto in un impianto industriale, impiegando come catalizzatore una forma particolarmente attiva di ossido di zinco (smitsonite) impregnata con acetato potassico, aveva fornito i seguenti risultati (NATTA-RIGAMONTI):

- 50-52 % di alcool isobutilico
- 11-13 » » propilico
- 3-4 » » etilico
- 2-4 » » isopropilico
- 2 » » butilico n.
- 5 » » β metilbutanolo.

Si nota la preponderanza degli alcoli propilico normale ed isobutilico e la piccolissima quantità presente di alcool etilico, che secondo gli schemi precedenti dovrebbe essere uno dei primi prodotti delle reazioni di trasformazione del metanolo.

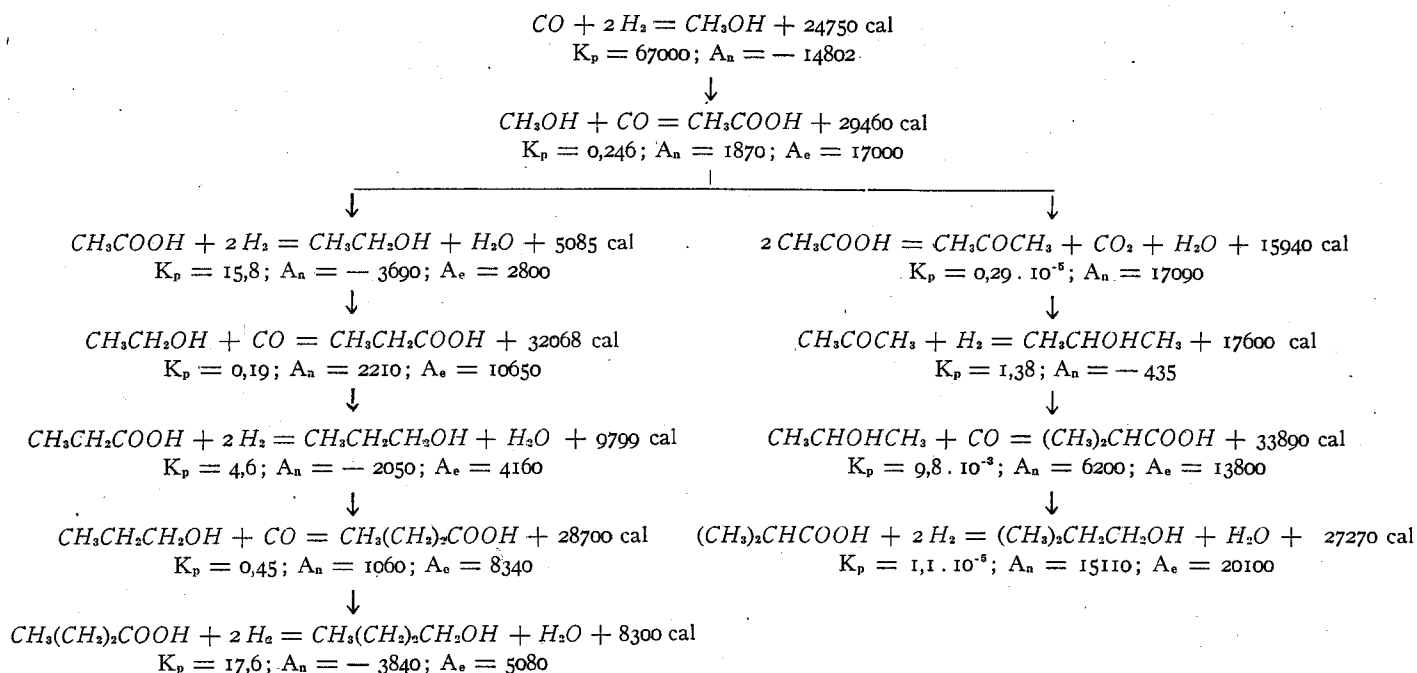
I rapporti osservati sperimentalmente tra i diversi alcoli possono essere spiegati almeno qualitativamente, per via termodinamica, esaminando le affinità delle diverse reazioni da me calcolate.

Nella tabella 4 sono indicate le affinità normali delle singole reazioni e quelle pratiche, tenuto conto delle concentrazioni sperimentali dei diversi componenti nei gas durante la sintesi. Tali valori delle affinità per mancanza di dati termochimici esatti sono approssimati e valgono solo come ordine di grandezza.

Si osserva come le affinità delle reazioni di decomposizione dell'etanolo e di sintesi del propanolo ed isobutanolo assumono valori particolarmente alti che giustificano i valori trovati sperimentalmente.

Si può opporre alle precedenti reazioni di Frolich, che per la loro attuazione dovrebbero richiedere soltanto la presenza di sostanze disidratanti, che in realtà per

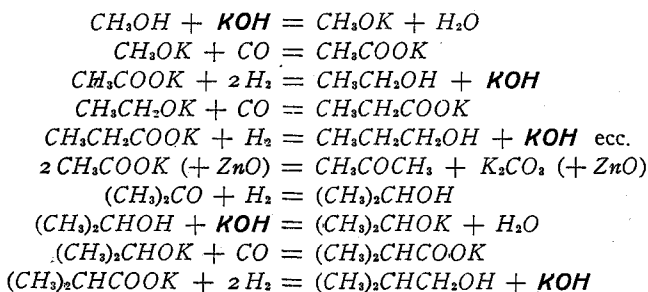
TABELLA 4.



Costanti di equilibrio  $K_p$ , affinità normali  $A_n$  ed affinità sperimentali  $A_e$  calcolate in base alle concentrazioni dei diversi componenti osservati sperimentalmente all'uscita dei gas dal catalizzatore nella sintesi degli alcoli superiori.

produrre alcoli superiori occorre la presenza di basi forti, non essendo efficaci le altre sostanze disidratanti a natura neutra od acida. Inoltre ha influenza la forza della base: la potassa è più attiva della soda, la barite più della calce.

Ritengo quindi che gli alcali del catalizzatore partecipino alla formazione degli alcoli superiori, nel modo sottoindicato:



Le reazioni indicate nello schema precedente sono tutte effettuabili separatamente. E' noto che tra alcool ed idrato potassico ha luogo un equilibrio con formazione di acqua ed alcoolato. La reazione tra alcoolato e CO è stata da noi realizzata con rese elevate facendo reagire sotto pressione l'etilato potassico con l'ossido di carbonio e si è riusciti a trasformare il 60% dell'alcool in acido propionico.

La riduzione di sali alcalini degli acidi grassi ad alcoli avviene in modo particolarmente facile se si opera in presenza di ossido di zinco. L'alcali del catalizzatore può quindi agire coi gas reagenti giustificando, attraverso dei composti di superficie, tutta la serie dei prodotti ottenibili. Abbiamo inoltre dimostrato che il carbonato potassico può essere pure ridotto dall'idrogeno parzial-

mente a formiato e quindi ritornare in ciclo.

Conferma la nostra ipotesi il fatto che i catalizzatori che contengono i prodotti intermedi delle reazioni di sintesi degli alcoli superiori (acetato e propionato potassico) sono più efficaci di quelli contenenti idrato o carbonato potassico. Su questo principio si basa un nostro procedimento sulla sintesi degli alcoli superiori.

Considerazioni termodinamiche giustificano la notevole presenza di alcool isobutilico e propilico normale.

La produzione dell'alcool isobutilico dal gas d'acqua viene già effettuata largamente in Germania.

#### L'isoottano.

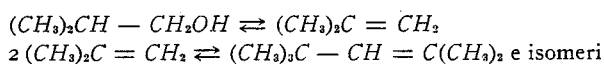
Noi ci siamo recentemente interessati della sintesi dell'alcool isobutilico per la grande facilità con cui lo si può disidratare con rese quantitative ad isobutilene. L'isobutilene è un prodotto interessantissimo che viene ottenuto in America per altra via dai gas di cracking, in cui è contenuto in proporzione variabile, sino al 4-5%, a seconda del metodo usato per il cracking del petrolio e la natura di questo. Per liquefazione parziale del gas di cracking e sua distillazione frazionata si ottiene un isobutilene greggio misto a butano ed a butilene, che per polimerizzazione fornisce delle miscele di olefine ricche di isoottene.

Tali olefine sono riducibili facilmente con idrogeno sotto pressione fornendo degli idrocarburi saturi, ricchi in isoottano, che presentano un numero di ottano elevato. Dall'isobutilene puro si può ottenere così una benzina costituita da isoottano, che presenta perciò un numero di ottano eguale a 100. Essa può costituire un pregiato carburante di aviazione. Il suo alto numero di ottano la rende atta ad alimentare motori supercompressi sviluppando potenze del 20% superiori a quelle di mo-

tori di eguali cilindrata e numero di giri ma non supercompressi ed alimentati con benzine comuni. Ne risulta una maggiore autonomia dei velivoli ed una maggiore velocità, cosa importante soprattutto per gli aeroplani da caccia. In Inghilterra ad es. si tende oggi ad applicare per la aviazione esclusivamente delle benzine isoottaniche. La preparazione dell'isoottano dall'isobutilene dei gas di cracking è un processo che interessa soprattutto i paesi che dispongono di notevoli quantità di tali gas sottoprodotti della lavorazione del petrolio. Le nostre raffinerie di petrolio non sarebbero in grado di fornire l'isoottano che può richiedere la nostra aviazione anche se si attrezzassero tutte a recuperare i loro gas di cracking. I moderni impianti di Bari e di Livorno daranno delle benzine di idrogenazione ad un numero di ottano abbastanza alto ma solo quantità piccole di gas di cracking.

Ho creduto perciò interessante di studiare un altro procedimento che permetta la sintesi dell'isoottano e precisamente dal gas d'acqua.

Dopo una discussione del problema col prof. ROBERTI ho intrapreso col mio assistente prof. BACCAREDDA una serie di ricerche sistematiche nel Laboratorio di Chimica Industriale del Politecnico di Torino ed elaborato un metodo che ci consente di ottenere con rese elevatissime l'isoottano dall'alcool isobutilico ottenuto per sintesi dal gas d'acqua. La polimerizzazione dell'isobutilene ad isoottene viene fatta in modo selettivo, anche in presenza di altre olefine, con catalizzatori speciali diversi dai soliti. Su questo argomento riferirò al prossimo Congresso internazionale di Chimica di Roma. Accenno qui solo al fatto che i risultati ottenuti sono interessanti per la elevata velocità di reazione realizzata e perchè risulta piccola la formazione di prodotti altobollenti:



La sintesi dell'isoottano dal gas d'acqua permette di ottenere un carburante di proprietà eccezionali, mentre il processo FISCHER fornisce una benzina di qualità scadente a numero di ottano bassissimo, ma circa il 10% di paraffina e cerasina pregiata. Nella tabella 5 sono paragonati i carburanti di sintesi ottenuti dal gas d'acqua tra di loro e con le benzine di idrogenazione del carbon fossile.

#### Le benzine di idrogenazione.

Oltre la benzina di sintesi da ossido di carbonio ed idrogeno abbiamo la possibilità di ottenere idrocarburi ed in particolare benzina dall'idrogenazione diretta del carbone. Questo argomento esorbita dal campo di questa conferenza, in quanto la idrogenazione del carbone non rappresenta un procedimento sintetico nel senso propriamente detto. Non si idrogena mai del carbonio elementare; la grafite e l'antracite e i carboni ricchi di fuseina non sono idrogenabili a benzina, lo sono solo i carboni che contengono, detratta umidità, cenere, zolfo, meno del 87% di carbonio nella sostanza organica pura. I carboni bituminosi e le ligniti sono idrogenabili perchè non contengono del carbonio elementare, ma dei composti organici a struttura molto complessa non ben definita ed a peso molecolare molto alto. Durante la loro idrogenazione avviene una parziale decomposizione pirrogenica di tali composti in ambiente idrogenante con

TABELLA 5.

Carburanti di sintesi.				
	N° ottano	Consumo di materie prime per kg. Gas d'acqua per la sintesi, mc:		µ pratico rendimento termico della trasformazione
		teorici	pratici	
Benzina Fischer:				
Kogasina I (Eb. < 200°) 75%	47-50	4.9	10	35 %
» II (Eb. > 200°) 25%	—			
Metanolo	120	2.1	2.3-2.8	75 %
Alcoli superiori	> 100	3.6	4.5-5	55-60 %
Isoottano da alcool isobutilico sintetico	100	4.9	7	50 %
Carburanti di idrogenazione (BERTHELOT).				
	N° ottano	Idrogeno	Carbone	µ
Benzina dalla idrogenaz. di carbone bituminoso - prima in fase liquida, poi in fase vapore -				
Eb. < 200°: 90%	65-70	mc 2.8	kg 2	45 %
Eb. > 200°: 10%				
NB. - Non è considerato il consumo di materie prime occorrenti per la produzione dell'energia e del vapore richiesti nelle lavorazioni.				

formazione di prodotti più leggeri saturi e la riduzione catalitica dei gruppi ossigenati e solforati con formazione di acqua e di idrogeno solforato. Sebbene, come ho detto, l'idrogenazione esorbita dall'argomento di questa conferenza, tuttavia può essere interessante confrontare i processi di idrogenazione con quelli sintetici propriamente detti per prevedere sino a che punto i secondi possano sostituire i primi. Nell'idrogenazione diretta del carbone il consumo complessivo di idrogeno per tonnellata di carbone idrogenato, sia nella prima idrogenazione in fase liquida, sia nella successiva in fase vapore, è di circa 1400 m<sup>3</sup> con una produzione complessiva di litri 680 ossia di 500 kg di idrocarburi. Molto più semplice è la idrogenazione di prodotti liquidi, ad es. olii pesanti e catrame. La resa del processo di idrogenazione in questi casi può raggiungere l'80-90 per cento.

Purtroppo la disponibilità di prodotti liquidi da idrogenare è più limitata che non quella di combustibili solidi. La quantità di catrame ottenibile dai combustibili solidi fossili si aggira dal 3 all'8% in peso, e raramente supera questo valore anche qualora si tratti di distillazione a bassa temperatura, ad es. di ligniti.

Il problema della produzione di combustibili liquidi da combustibili solidi è un problema che si è imposto già sin d'ora, per ragioni autarchiche, in alcuni paesi europei (Germania, Inghilterra ecc.) ma che tra breve diventerà un problema di interesse generale. I giacimenti di petrolio americani vanno esaurendosi. Già da alcuni anni l'incremento di potenzialità dovuta alla scoperta dei nuovi giacimenti è minore dei quantitativi estratti. Migliore pare sia la situazione dei giacimenti russi.

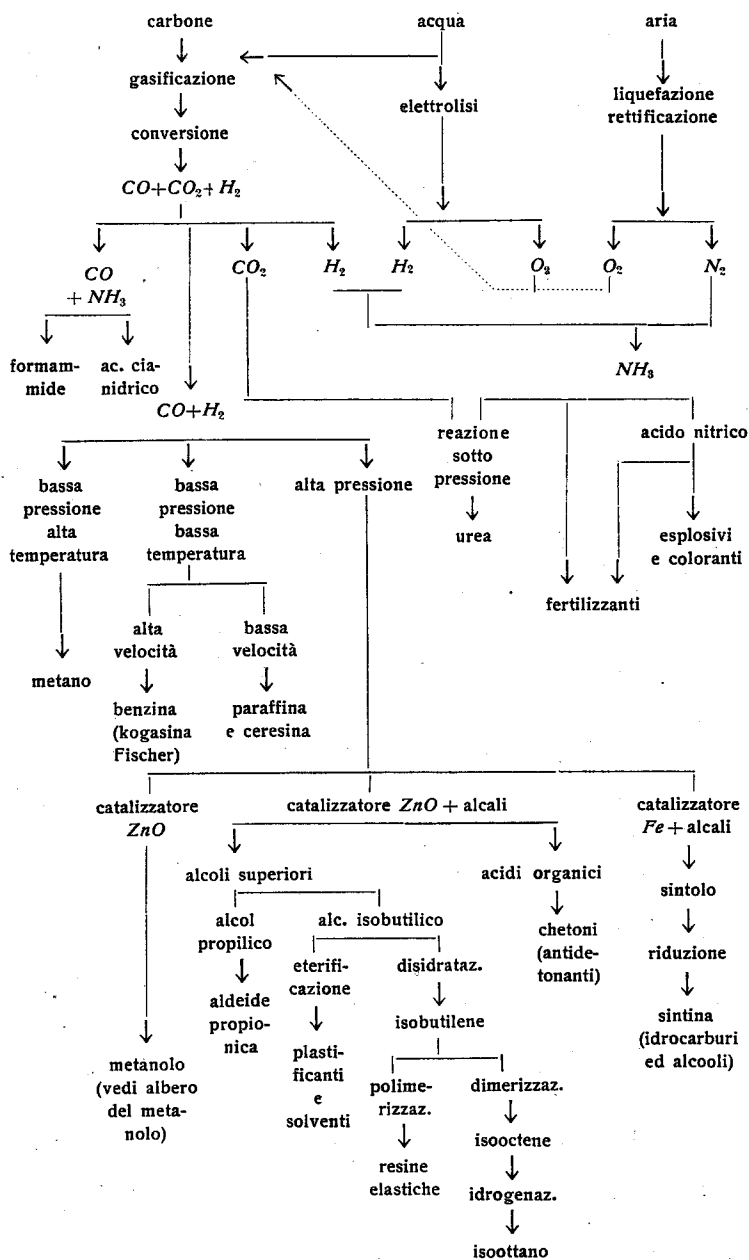


Vi è chi sostiene che la potenzialità complessiva di tutti i giacimenti sinora scoperti raggiunge soltanto 7 miliardi di tonnellate. Sebbene si comprenda che una tale valutazione non possa essere che molto incerta, ne risulta che tale potenzialità è piccola di fronte ad una estrazione annuale di oltre 200 milioni. Se il consumo rimanesse costante e se non si scoprissero nuovi giac-

a Bolag-Bohlen e 150.000 a Magdebrag dalle ligniti, inoltre 70.000 a Ludwigshafen, 30.000 a Scholven, 70.000 a Oberhausen e 30.000 a Castrop-Rauxel dal carbon fossile, di cui i due ultimi impianti col processo Fischer) ed a Billingham in Inghilterra con una produzione di 130.000 tonnellate.

La disponibilità accertata di combustibili fossili è di 500 miliardi di t di litantrace e di antraciti e di 1200 miliardi di tonnellate di lignite. Il consumo è di poco più di un miliardo di tonnellate di carbone e di 180 milioni di tonnellate di lignite all'anno. La disponibilità di materie prime per la produzione di energia e per le sintesi organiche, in particolare per quelle dei carburanti, è perciò per ora praticamente illimitata. Anche se non si scopriranno dei nuovi giacimenti, quelli attuali basterebbero per alcune centinaia di anni.

TABELLA 6.  
Albero del gas d'acqua.



### La formaldeide.

Abbiamo esaminato sinora le sintesi dal gas d'acqua dal punto di vista della fabbricazione dei combustibili liquidi.

Grande interesse presentano però, anche da altri punti di vista, i prodotti ottenuti per sintesi dal gas d'acqua (tab. 6). Importanti sono le loro applicazioni in particolare quelle chimiche come materie intermedie per sintesi ulteriori (tab. 7). Le applicazioni del metanolo nell'industria chimica sono ancor oggi più importanti che non quelle come carburante. Esso è praticamente insostituibile per certi scopi, quale la sintesi della formaldeide. Nell'Europa occidentale tutta la formaldeide viene ottenuta per ossidazione catalitica del metanolo con rese, che in impianti ben condotti possono superare il 90% del teorico. Tutti i processi per la produzione di formaldeide per altra via non hanno avuto sinora successo industriale, nemmeno quelli di ossidazione del metano o di altri idrocarburi. Solo in Russia pare esista una fabbrica di formaldeide per ossidazione del metano sulla quale non si hanno che notizie incomplete. Si parla di rese del 35% in peso, ossia del 18% del teorico. Non vi è quindi per ora da temere per i processi di fabbricazione della formaldeide dall'alcool metilico, tanto più che si avrebbero rese migliori usando il metano come materia prima per la sintesi del metanolo piuttosto che per la fabbricazione diretta della formaldeide. Solo in un paese come la Russia, dove nelle regioni petrolifere si hanno disponibilità enormi di metano inutilizzato e dove la economia industriale ha delle basi ben diverse dalle nostre, possono risultare attuabili impianti che per noi sarebbero irrazionali.

cimenti, tra 35 anni non vi sarebbe più petrolio. Non ci dobbiamo però preoccupare per questo, perchè prima di tale epoca saranno estesi e perfezionati i procedimenti per la produzione della benzina dal carbon fossile, che già sin d'ora sono applicati su larga scala in Germania per una produzione che era già prevista per il 1937 in 800.000 tonnellate (350.000 t a Leuna, 150.000

La formaldeide ha una importanza veramente grande come prodotto intermedio di una vasta branca nell'industria organica sintetica. Nella tabella 7 sono indicate alcune delle principali applicazioni della formaldeide di interesse industriale. Per condensazione con fenoli, ammine, caseina, urea ecc. si ottengono dalla formaldeide numerose resine sintetiche che vanno in commercio sot-

to nomi svariati: bachelite, galalite, pollopas ecc. Anche alcuni nuovi tessuti artificiali (lanital) richiedono per la loro fabbricazione della formaldeide. Solo in Germania sono in commercio almeno un centinaio di sostanze plastiche aventi nomi diversi ottenute tutte usando la formaldeide come agente condensante.

### I nuovi esplosivi.

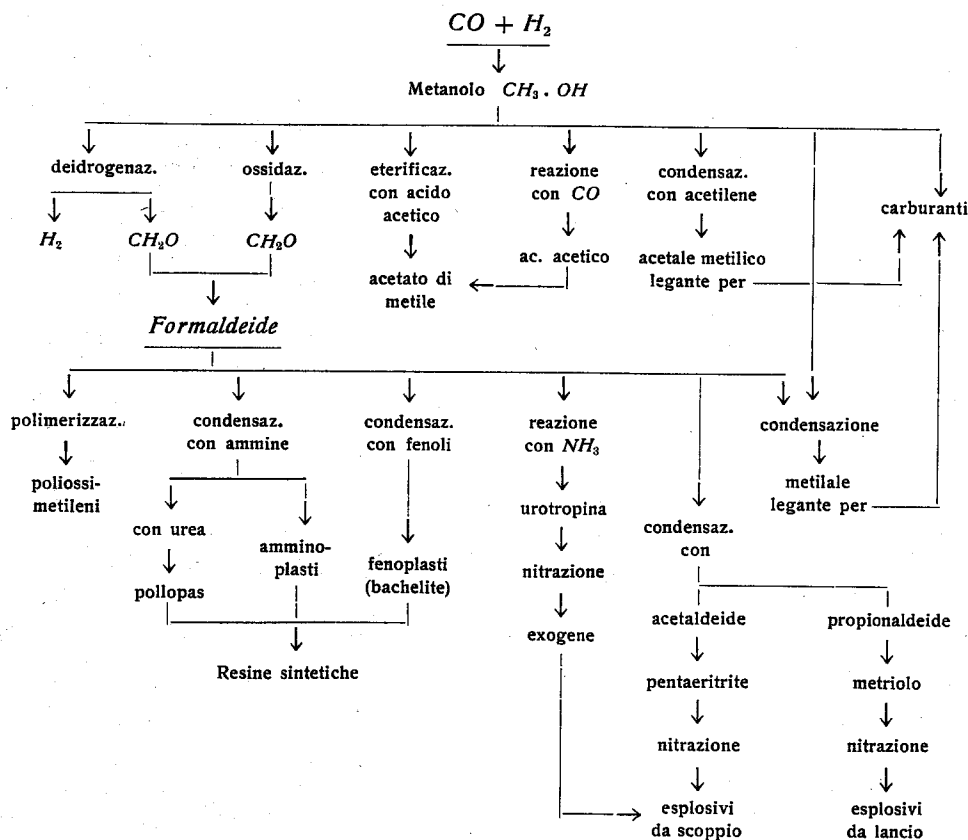
Più recenti sono le applicazioni della formaldeide per la sintesi di prodotti intermedi per la fabbricazione degli esplosivi.

Per condensazione della formaldeide con l'acetaldeide prodotta per sintesi si ottiene la pentaeritrite, alcool tetraivalente, che per eterificazione con acido nitrico for-

ma la pentrite. Questa ed il T<sub>4</sub> sono esplosivi completamente sintetici, le cui potenze frantumanti raggiungono valori più che doppi di quelle del tritolo, che prima d'ora rappresentava il più importante esplosivo da scoppio. Essendo prodotti completamente sintetici ottenibili dal carbone non vi possono essere per la loro fabbricazione quelle limitazioni dal lato quantitativo che si hanno per altre materie prime ad es. per il tritolo.

La produzione di toluolo risulta limitata dalla potenzialità delle fabbriche di gas illuminante ed in particolare delle cokerie, di cui il toluolo risulta sottoprodotto della distillazione del catrame e del debenzolaggio del gas. Il toluene è contenuto nel catrame per il 0,25% (ossia meno di 100 grammi per tonnellata) e nel gas in ragione

TABELLA 7.  
Albero del metanolo.



nisce la nitropentaeritrite, detta comunemente nitropenta o pentrite, formidabile esplosivo da scoppio. Alla sua forma di struttura simmetrica si deve la sua elevata densità (1,70), a questa, al suo elevato calore di decomposizione 1528 cal/g ed alla sua grande velocità di detonazione 8600 m/s si deve la sua elevata potenza frantumante, che è tra le più alte sinora note. Interessanti sono le sue applicazioni militari collaudate nelle attuali guerre, rese possibili dal fatto che si è riusciti a ridurre la elevata sensibilità all'urto della pentrite pura per aggiunta di sostanze flemmatizzanti.

Per condensazione della formaldeide con ammoniaca si ottiene la urotropina, che per nitrazione fornisce l'exogene, detto da noi T<sub>4</sub>, pure formidabile esplosivo da scoppio, la cui potenza frantumante eguaglia quella del-

di 9 grammi per m<sup>3</sup>. Per via sintetica è invece possibile ottenere un kg di pentaeritrite consumando da 3 a 4 kg di carbone come materia prima per la sua sintesi ossia, tenuto conto che nella nitrazione il peso della pentaeritrite raddoppia, si ha un fabbisogno di meno di 2 kg di carbone per kg di pentrite. Circa altrettanto è il peso di carbone occorrente come materia prima per la sintesi del T<sub>4</sub> attraverso quella della formaldeide. Se noi distilliamo un carbon fossile otteniamo dal catrame e dal gas un peso di toluolo che è la millesima parte della pentaeritrite, che si potrebbe ottenere, se il coke risultante dalla stessa quantità di carbone distillato venisse usato per la sintesi della pentaeritrite attraverso quella della formaldeide e dell'acetaldeide.

Mentre la pentrite ed il T<sub>4</sub> sono degli esplosivi da

scoppio, un importante esplosivo da lancio è stato recentemente ottenuto in una fabbrica italiana pure per via sintetica e precisamente condensando la formaldeide con la propionaldeide. Quest'ultima si può ottenere per sintesi dalla deidrogenazione catalitica dell'alcool propilico sintetico, oppure per ossidazione del propilene o per disidratazione del glicol propileno, quest'ultimo ottenibile o dal gas di cracking, oppure per idrogenazione catalitica degli idrati di carbonio.

Per condensazione della propionaldeide con la formaldeide si ottiene il metiltrimetilolmetano, detto metriolo, che può sostituire con vantaggio notevole la glicerina per la fabbricazione di polveri e per esplosivi da lancio. Presenta, rispetto alla glicerina, il vantaggio di una minore volatilità e di un maggiore equilibrio tra la parte ossidante della molecola (gruppi  $NO_2$ ) e la parte ossidabile. Il metriolo si presta quindi per la fabbricazione di polveri di lancio di notevole stabilità.

Le aldeidi sintetiche permettono quindi di risolvere completamente il problema della autarchia nel campo degli esplosivi e renderci indipendenti in una industria essenziale per la difesa del Paese, nella quale dipendevamo prima quasi completamente dall'estero per le materie prime.

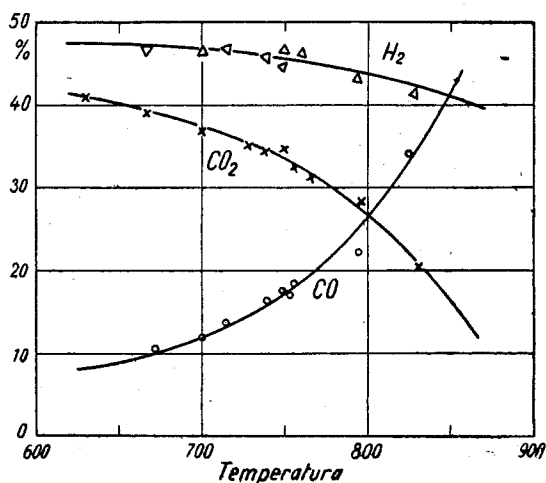


Fig. 6 - Gasificazione con ossigeno. Composizione del gas in funzione della temperatura.

La pentaeritrite ed il metriolo possono inoltre avere delle applicazioni pacifiche, quali quelle per la produzione di resine tipo gliptal per condensazione con acidi polivalenti quale l'acido ftalico.

Di fronte a tali applicazioni numerose dell'ossido di carbonio, che risulta il capostipite di una ricca famiglia di prodotti sintetici, si presenta di importanza fondamentale il problema delle materie prime per la sua fabbricazione.

### Materie prime per la produzione del gas d'acqua

Il problema della materia prima diventa essenziale quando si voglia impiegare l'alcool metilico come carburante di produzione nazionale in sostituzione parziale della benzina di importazione.

In Italia, dove non si dispone che di una limitata ri-

serva di combustibili solidi, relativamente poveri, si è dovuto impostare il problema in modo da renderne minimo il consumo. Disponendo in alcune località di ossigeno sottoprodotto di altre lavorazioni (produzione di azoto per la sintesi dell'ammoniaca sintetica), si è voluto utilizzare questo gas per la gasificazione di coke o di carbone di legna per la produzione in un'unica fase di gas contenenti ossido di carbonio e idrogeno e poveri di gas inerti.

### La gasificazione con ossigeno.

I principali vantaggi della gasificazione con ossigeno sono i seguenti:

I° - Migliore utilizzazione termica del calore di combustione, che non va parzialmente disperso nel riscaldare sino ad elevate temperature di gasificazione masse inerti di azoto.

II° - Notevole purezza dei gas ottenuti. Assenza quasi completa di azoto e di metano, gas questi non solo i-

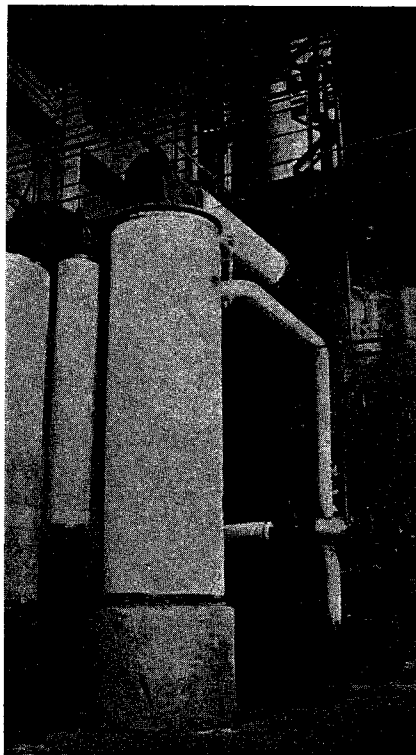


Fig. 7 - Impianto di Merano - Gasogeno a ossigeno con recuperatori di calore.

nerti, ma anche nocivi perchè, nel ciclo di circolazione di gas compressi, si accumulano abbassando la pressione parziale dei gas reagenti con conseguente diminuzione, secondo una funzione quadratica, della potenzialità produttiva delle camere catalitiche.

III° - Semplicità grandissima di esercizio evitandosi la discontinuità dei processi di gasificazione con aria a fasi distinte.

La composizione del gas e quindi il rapporto  $CO : H_2$  si può facilmente variare col variare della temperatura che varia in funzione del rapporto tra ossigeno e vapore.

Sino ad oggi gli impianti di gassificazione ad ossigeno si erano limitati ad utilizzare l'ossigeno sottoprodotto di altre lavorazioni (liquefazione dell'aria per la produzione di azoto e di elettrolisi dell'acqua per la sintesi dell'ammoniaca). La localizzazione ad es. degli impianti di metanolo è stata imposta, quindi, da quella di dette lavorazioni. Qualora invece si voglia utilizzare localmente combustibili poveri, ad es. ligniti, che non consentono spese di trasporto, si deve necessariamente prendere in considerazione la gassificazione in posto e soprattutto in tal caso, per combustibili poveri, appare vantaggiosa la gassificazione con ossigeno.

I moderni processi di produzione di ossigeno (FRANK-LINDE) sopprimono i fasci tubolari dei recuperatori termici, sostituendoli con riempimenti metallici, alternativamente investiti dai gas freddi e caldi.

Si è riusciti, in questo modo, a liquefare l'aria ed a rettificarla usando gas compressi a 4 o 4,5 atmosfere di pressione, mentre i primi impianti di Linde comprimevano l'aria a pressioni di decine o centinaia di atmosfere.

Coi novissimi procedimenti si deve comprimere solo una frazione piccolissima dell'aria (circa il 4%) sino a 120 atmosfere, mentre il resto viene compresso sino a 4,3 atm.

L'energia occorrente per ottenere un m<sup>3</sup> di ossigeno si valutava, sino a pochi anni fa, per gli impianti MESSEY e LINDE, di circa 0,7 kWh, per gli impianti piccoli, e di 0,5 kWh per gli impianti grossi; negli impianti novissimi è ora ridotta a soli 0,4 kWh. Accontentandosi di ottenere dell'ossigeno all'80% di purezza il fabbisogno di energia si riduce a 0,3 kWh.

Il prezzo dell'ossigeno, che nei primi impianti era fortemente gravato dalla spesa di essiccamento e di decarbonatazione dell'aria, prima ottenute per via chimica, oggi invece più semplicemente per via fisica, si riduce a circa L. 0,10-0,15 al m<sup>3</sup> comprese spese di esercizio, ammortamento in 10 anni degli impianti. Tenuto conto che occorre da 0,13 a 0,18 m<sup>3</sup> di ossigeno per ottenere un m<sup>3</sup> di gas, l'incidenza di quello sul prezzo di questo è di circa due centesimi per m<sup>3</sup> e risulta quindi trascurabile di fronte ai vantaggi realizzati. Nella tabella 8 sono indicati i consumi di carbone a seconda della materia prima impiegata per m<sup>3</sup> di CO + H<sub>2</sub>. Interessante è anche l'impiego di combustibili gassosi naturali (metano).

#### La utilizzazione delle ligniti.

La gassificazione con ossigeno si presta pure alla utilizzazione di ligniti povere, sia per gassificazione totale diretta in un'unica fase, sia dopo una distillazione preliminare a bassa temperatura e successiva gassificazione del semicoke, operazioni che possono venir effettuate nello stesso gasogeno. Tale procedimento potrebbe essere considerato come uno dei più semplici ed economici mezzi di valorizzazione delle ligniti allo scopo di produrre prodotti organici sintetici.

Una utilizzazione del catrame primario, che per la maggior parte delle ligniti oscilla dal 6 all'8% della lignite secca distillata, potrebbe derivare dalla idrogenazione sotto pressione dello stesso catrame primario. E' noto infatti come l'idrogenazione di prodotti liquidi sia molto più facilmente realizzabile e con alta resa (oltre l'80%) che non quella dei combustibili solidi.

Da una tonnellata di lignite (ad es. di quella di Ribolla) che contenga 25% di ceneri si avrebbero 75 kg di catrame, e dal suo semicoke oltre 1600 m<sup>3</sup> di gas greggio che si riducono a 1100 m<sup>3</sup> di gas purificato.

Se si volesse utilizzare tale gas per la sintesi del metanolo, ne risulterebbe, per ogni tonnellata di metanolo prodotto, un consumo di 2,5 tonnellate di lignite secca, oltre a 2 tonnellate di lignite occorrente per sopperire al fabbisogno di energia e di vapore. Occorrerebbero così per 1 t di metanolo complessivamente 4,5 tonnellate di lignite secca, che ci fornirebbero però inoltre circa 350 kg di catrame primario trasformabile per idrogenazione in quasi 300 kg di benzina. Se paragoniamo questo procedimento a quelli di idrogenazione diretta della lignite, od al processo Fischer di sintesi della benzina dal gas d'acqua, appare evidente la superiorità del processo di sintesi del metanolo.

Sono stati anche studiati da costruttori stranieri degli impianti di gasificazione di ligniti, a fasi distinte, che risultano molto costosi e che permettono di ottenere da ligniti grezze, a seconda del tipo e dell'umidità contenuta, da 100 a 60 m<sup>3</sup> di gas per quintale con un contenuto di solo 5-8% di azoto. Tali gas contengono però meno idrogeno di quanto è richiesto per la sintesi del metanolo e richiedono perciò una parziale conversione.

TABELLA 8.

Consumo di carbone per la produzione di gas d'acqua.

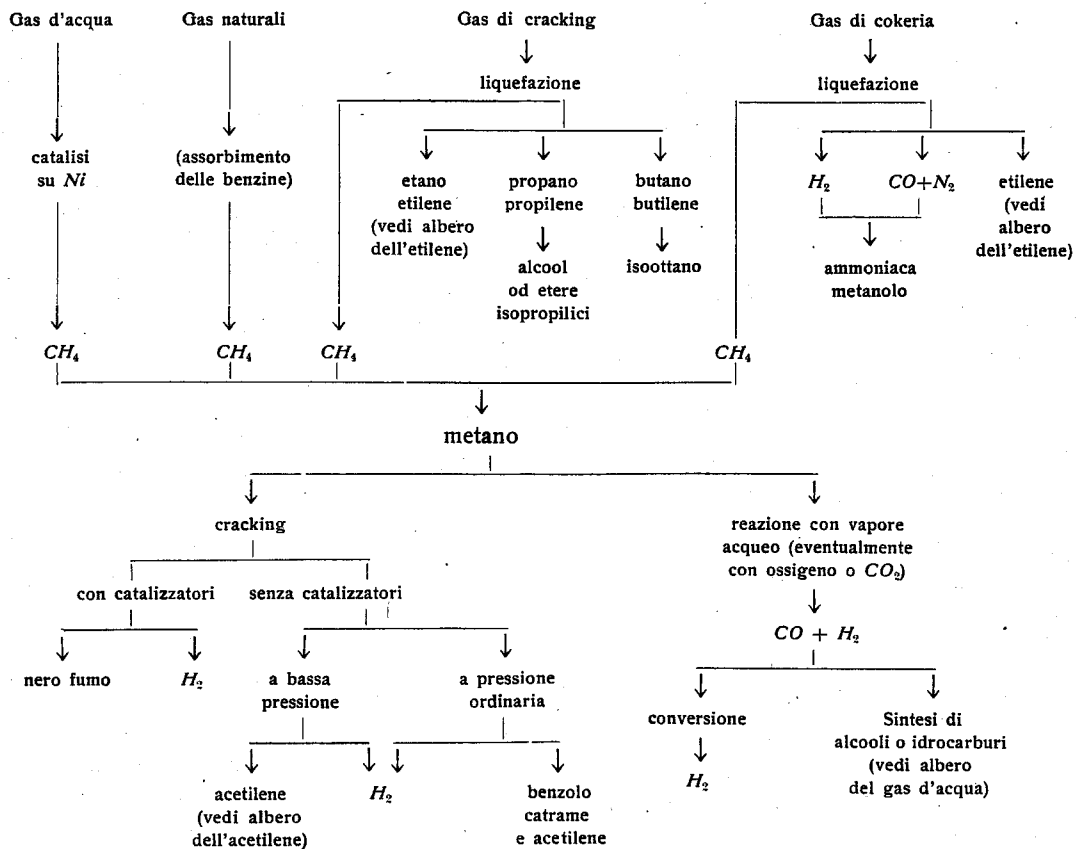
	Produzione per tonnellata di carbone			Consumo per mc di CO + H <sub>2</sub>		
	Gas totale mc	CO+H <sub>2</sub> mc	Catrame kg	O <sub>2</sub> mc	Carbone kg	Vapore kg
<i>Gassificazione con ossigeno (Natta)</i>						
Combustibile:						
carbone di legna	2.500	1.750	—	0.21	0.57	1.0
coke	3.000	2.100	—	0.25	0.48	1.7
antracite	3.100-3.200	2.400	—	0.21	0.42	1.4
carboni sardi:						
(Natta-Rigamonti)						
Seulli	1.900	1.200-1.300	—	0.23	0.8	2.4
Bacu-Abis	1.900-2.000	800-1.000	70-80	0.35	1.1	2.0
<i>Gassificazione a fasi distinte (VIAG)</i>						
Combustibile:						
coke	1.400-1.700	1.300-1.400	—	—	0.74	—

I procedimenti basati sulla distillazione e contemporanea gassificazione delle ligniti preessiccate con crackizzazione dei gas primari nel gassogeno stesso forniscono dei gas che, dopo conversione parziale del CO, possono venir adoperati per sintesi organiche.

In tutti questi procedimenti di utilizzazione delle ligniti assume un'importanza fondamentale la eliminazione dello zolfo dai gas, che può essere favorita dalla reazione con vapore, durante la conversione del CO, che trasforma tutti i composti solforati in H<sub>2</sub>S facilmente eliminabile.

Prove semi industriali di gassificazioni di carboni sardi con ossigeno e vapore sono state effettuate da noi recentemente ed hanno fornito risultati interessanti. Mentre le antraciti di Seulli hanno fornito degli ottimi

TABELLA 9.  
Albero del metano



gas d'acqua poveri di metano e di azoto per gasificazione totale diretta, quelle di Bacu Abis sono state gasificate, previa distillazione in camere contenute nello stesso gasogeno e riscaldate dagli stessi gas di gasificazione. I risultati sono indicati nella tabella 8.

#### La utilizzazione del metano.

Per la fabbricazione di miscele di ossido di carbonio e idrogeno può risultare anche interessante come materia prima il metano che può essere convertito in  $CO$  ed  $H_2$  per reazione con vapor acqueo o ad alta temperatura (tab. 9). Io ebbi occasione di studiare la conversione del metano dal punto di vista termodinamico in collaborazione con l'ing. PIONTELLI (1) ed ho impostato il problema sulla realizzazione di un processo isoterma nel quale l'endotermicità della reazione di conversione con acqua e con  $CO_2$  è compensata dall'esotermicità di una parziale ossidazione per aggiunta di ossigeno. Ho esteso perciò alla conversione del metano quei concetti che avevo applicato, anche industrialmente, alla gasificazione dei carboni. Nella fig. 6 sono raccolti i risultati principali di tale studio, dal quale risultano chiaramente le condizioni nelle quali è possibile ottenere quel particolare rapporto tra  $CO$  e  $H_2$  (1:2) necessario per le importanti sintesi chimiche qui esaminate.

Ad es. per ogni kg di metanolo sintetico si avrebbe un consumo di metano di circa 0,6-0,7  $m^3$  e di quasi altrettanto di ossigeno.

Le scoperte in diverse regioni italiane di giacimenti

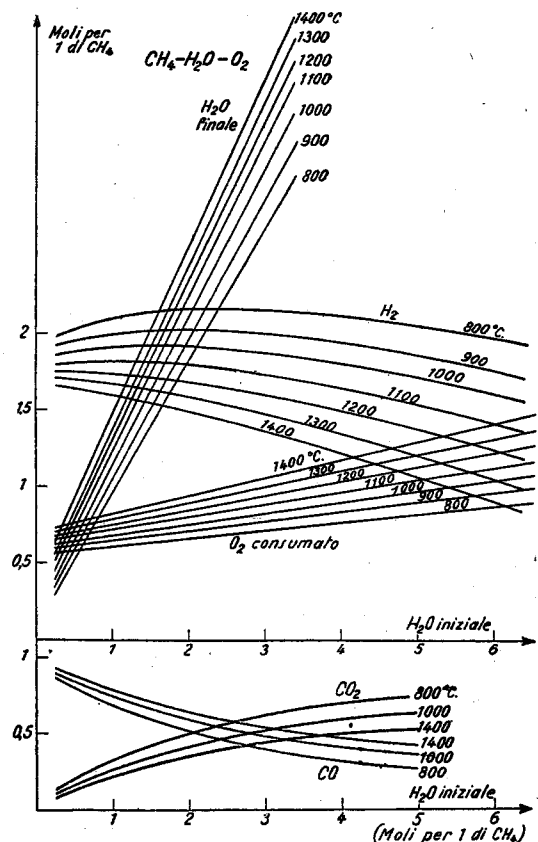


Fig. 8 - Composizioni di equilibrio (da 800 a 1400°C) ottenibili partendo da miscele  $CH_4 - H_2O - O_2$ .

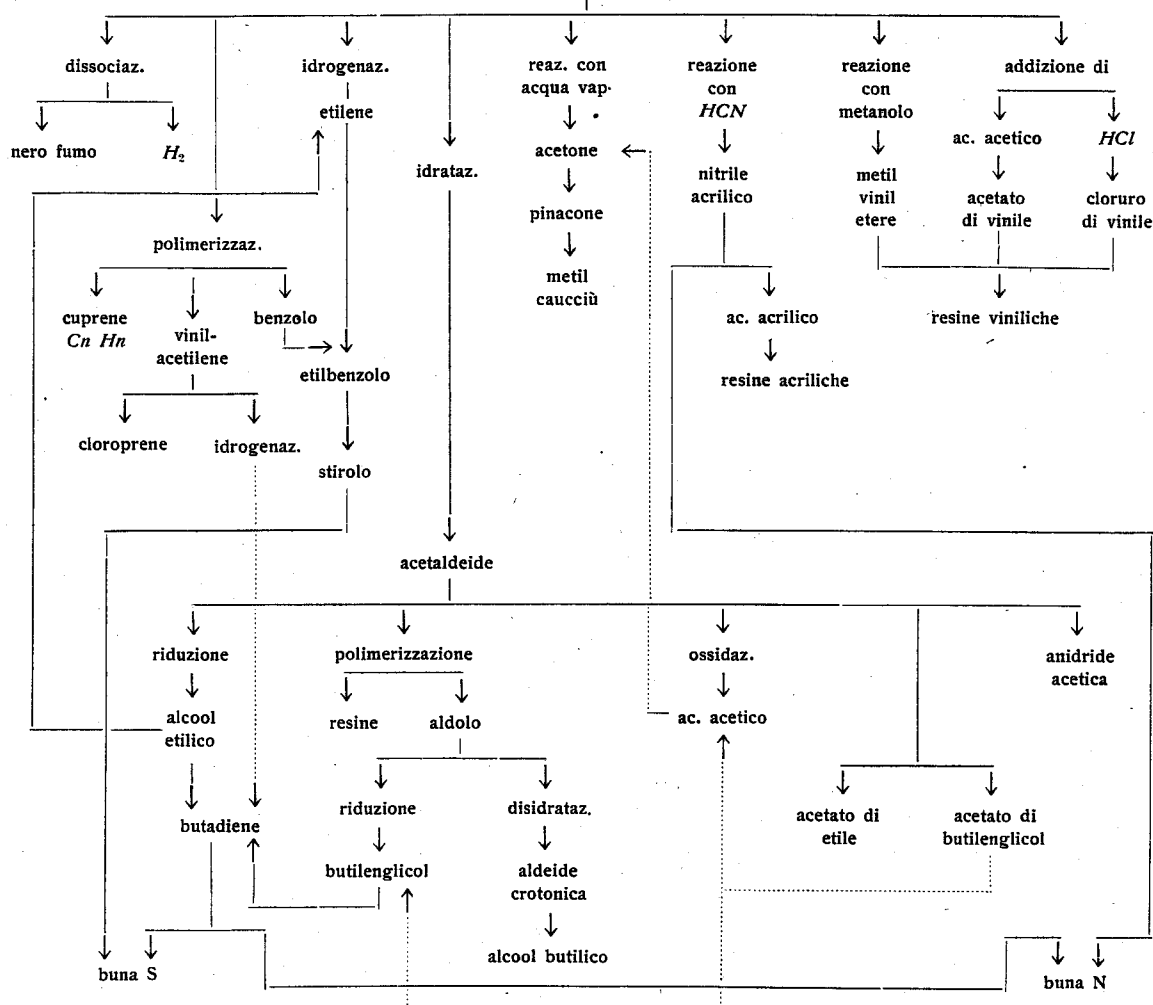
(1) *La Chimica e l'Industria* 19, 177 (1937).

naturali di metano, già in parte adoperato come combustibile, possono far sperare che una intensificazione delle ricerche potrà metterne a disposizione dei quantitativi sufficientemente grandi da consentirne una razionale valorizzazione chimica. Questa si presenta da noi per ora attuabile forse solo per una parte del metano delle cokerie, essendovene in Italia alcune che ne producono centinaia di migliaia di metri cubi al giorno.

SCHER raggiungono un massimo del 17% del teorico a 1300°. A bassa pressione (1/10 di atm.) con tempi di reazione di 1/3 di secondo pure a 1300° FISCHER riuscì a trasformare il 75% del metano in acetilene.

Oltre le applicazioni per la sintesi dell'acetaldeide e dell'acido acetico, di cui già ho accennato e che sono entrate nell'industria da circa un ventennio, sono interessanti le applicazioni che ha avuto recentemente l'aceti-

TABELLA IO.  
Albero dell'acetilene  
acetilene



### Sintesi dall'acetilene

Abbiamo parlato sinora della sintesi dal gas d'acqua basata sulla idrogenazione dell'ossido di carbonio e sulla ulteriore elaborazione chimica dei prodotti primari ottenuti.

Un altro capostipite importante per le sintesi organiche è l'acetilene. La sua sintesi può essere fatta coi noti metodi dal carbone e dall'ossido di calcio dei calcari con processi elettrotermici attraverso la fabbricazione del carburo, ma anche per dissociazione ad alta temperatura dal metano, e attraverso questa via vi è una possibilità di connessione tra la famiglia dei derivati dall'acetilene e quella che ha come capostipite l'ossido di carbonio.

Per decomposizione pirogenica del metano a pressione ordinaria senza catalizzatori H. PICHLER nel 1928 ottenne quantità discrete di benzolo, che secondo FI-

lene per la sintesi di materie plastiche, di resine sintetiche, di surrogati infrangibili del vetro e soprattutto per la sintesi del caucciù.

Centinaia sono le sostanze che è possibile ottenere per sintesi dall'acetilene attraverso reazioni diverse, favorite dal fatto che l'acetilene a causa del suo triplo legame presenta una reattività chimica veramente notevole. L'acetilene può reagire con gli acidi alogenidrici dando i cloruri di vinile, con l'acido acetico dando l'acetato di vinile, con l'acido cianidrico dando il nitrile acrilico, con gli alcoli dando eteri vinilici oppure gli acetali e così via (tab. 10).

### La sintesi del caucciù.

L'argomento è troppo vasto per essere qui sviluppato, ma prima di chiudere voglio accennare brevemente ad una sintesi di notevole attualità, quella del

caucciù. Il caucciù sintetico, che i tedeschi chiamano Buna, veniva prima ottenuto dal butadiene con polimerizzazione col sodio (natrium) e da ciò prende il nome. Oggi la polimerizzazione viene fatta preferibilmente in emulsione in presenza di sostanze diverse, stirolò, nitrile di acido acrilico ecc., fornendo i prodotti che vanno col nome di Buna S e Buna N.

Il caucciù sintetico differisce oggi sensibilmente come struttura chimica dal caucciù naturale. Durante la grande guerra europea i tedeschi preparavano già della gomma sintetica sforzandosi di ottenere dei prodotti di costituzione chimica il più possibile simile a quella dell'idrocarburo naturale con procedimenti che risultarono molto costosi. La chimica del caucciù sintetico, che ri-

brazione che non quelli in gomma naturale.

Il problema della sintesi del caucciù si è oggi imposto anche nel nostro Paese e, per merito del provvido impulso dato dal Capo del Governo, la sintesi del caucciù sarà da noi presto realizzata su scala industriale. Le materie prime più usate per la sua sintesi sono l'acetaldeide oppure l'alcool etilico od entrambi ma si potrebbe usare eventualmente anche l'alcool butilico, il butilene, l'etilene ecc. E' possibile quindi fare il caucciù partendo dal carbone e dal calcare con forte consumo di energia elettrica per la sintesi del carburo, oppure dal metano, oppure da prodotti agricoli, fonte di alcool etilico.

Interessante da questo punto di vista è il fatto che numerosi sono i procedimenti applicabili. I russi ad es.

si sono orientati verso la sintesi più semplice, come impianto e come esercizio, i tedeschi verso procedimenti più complessi, ma più controllabili, che danno rese più alte, ma che richiedono maggiori spese di impianto. Il problema risulta straordinariamente interessante per la sua complessità economica e tecnica e per le numerose lavorazioni connesse ai recuperi dei sottoprodotti e per il parallelismo economico tra i diversi metodi. Criteri che esulano dal campo puramente chimico, quali ad es. quello di preferire un forte immobilizzo di impianti pur di conseguire il minor costo di esercizio, oppure quello di preferire un forte costo di esercizio pur di realizzare un basso costo di impianto, possono far preferire un metodo piuttosto che un altro completamente diverso. L'alcool, che i processi SCHOLLER e BERGIUS permettono ora di ottenere in condizioni assai economiche dal legno o da residui diversi agricoli, quello che proviene dalla lavorazione delle acque solfitiche delle cartiere, è una materia prima che può fare una seria concorrenza

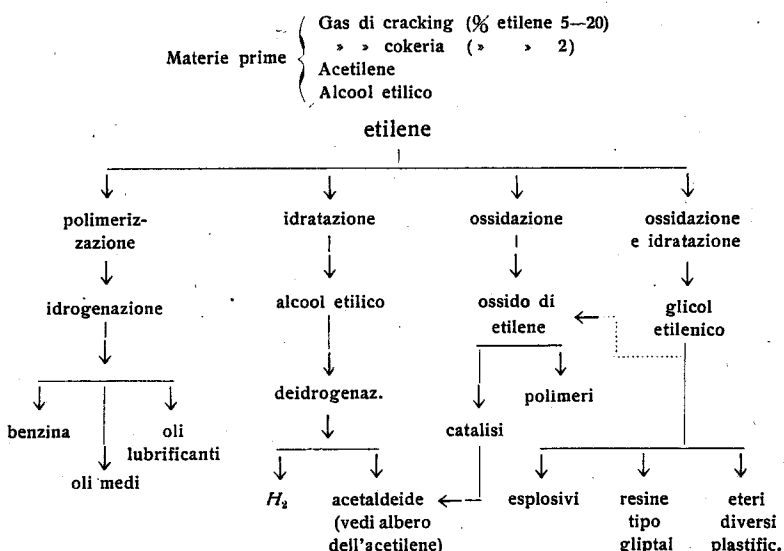
all'acetaldeide sintetica ottenuta dall'acetilene. D'altra parte i metodi di sintesi dell'acetilene dal metano consentono di ridurre il suo prezzo di costo qualora si abbiano, come materie prime, dei gas ricchi di metano non meglio utilizzati, ad es. gas naturali o metano estratto dal gas delle cokerie. Per quanto riguarda questa sintesi dovranno venir preferiti ai metodi interamente sintetici quelli che partono dai prodotti agricoli? E' difficile ora rispondere. Ciascuno dei due sistemi ha i suoi pregi ed enormi possibilità. E' probabile che ciascuno di essi subisca ulteriori sviluppi e perfezionamenti e che entrambi si compensino e si aiutino vicendevolmente. Ma non credo che ci sia da augurarsi che i processi sintetici dal carbone debbano sempre venir preferiti a quelli che sfruttano i prodotti agricoli, perchè ritengo che sia meglio che il contadino non lasci la terra per la fabbrica.

In realtà anche il contadino lo si può considerare come un operaio chimico, in quanto accudisce alla più importante delle sintesi organiche, che si conosca, la sintesi clorofilliana, nella quale l'energia è fornita dal sole, e le materie prime sono l'acqua e l'anidride carbonica dell'aria e molte tra le materie prime qui considerate, oltre che per sintesi, si possono ottenere per decomposizione o trasformazione di sostanze organiche naturali.

Giulio NATTA

TABELLA II.

Albero dell'etilene



mase per qualche tempo, dopo la fine della guerra, trascurata, ha fatto recentemente grandi progressi, soprattutto quando si comprese che si possono ottenere dei prodotti simili al caucciù anche con sostanze diverse dall'isoprene, perchè le proprietà caratteristiche dei polimeri isoprenici non sono dovute alla loro struttura ramificata, ma al fatto che contengono dei doppi legami in posizione coniugata. Dopo i lavori di STAUDINGER, MARK, ecc. si comprese che la struttura del caucciù, alla quale sono dovute le sue eccezionali proprietà elastiche, corrisponde a lunghe catene a notevole sviluppo mono-dimensionale, che per la presenza di attrazioni reciproche tra i doppi legami tendono ad assumere una struttura spiraliforme allo stato non teso, che si modifica in una struttura lineare e cristallino-fibrosa allo stato teso. Il butadiene è la sostanza più semplice che contenga due doppi legami coniugati. I suoi prodotti di polimerizzazione a peso molecolare elevatissimo, ottenuti in determinate condizioni, hanno proprietà molto simili a quelle del caucciù naturale ed anche, sotto certi punti di vista, superiori.

Il caucciù butadienico non è solubile nella benzina, a differenza del caucciù naturale, e può quindi essere adoperato per tubazioni per il petrolio e per la benzina. Può essere vulcanizzato in modo analogo al caucciù naturale. I battistrada dei copertoni da automobile in Buna pare presentino una maggiore durezza e resistenza all'a-