

MS

114

X CONGRESSO INTERNAZIONALE DI CHIMICA
ROMA - 1938.XVI

LA CHIMICA IN ITALIA

A CURA DI
N. PARRAVANO
ACCADEMICO D'ITALIA

TIPOGRAFIA EDITRICE ITALIA - ROMA

L'INDUSTRIA DELL'ALCOOL METILICO E DELLA FORMALDEIDE

NATTA PROF. GIULIO

del R. Politecnico di Torino

L'industria del metanolo in Italia non ha ancora un decennio di vita, ma malgrado ciò ha già raggiunto uno sviluppo importante ed una notevole perfezione tecnica.

Sorta nell'anno VII° dell'Era Fascista, con una piccola potenzialità che corrispondeva al fabbisogno di allora del nostro mercato interno, l'industria dell'alcool metilico ha seguito con prontezza ed anzi preceduto il grande incremento di consumo verificatosi in questi ultimi anni. La produzione di metanolo già oggi importante, dovrà ancora certamente aumentare, per far fronte al fabbisogno che richiederà il sempre maggiore sviluppo dell'industria nazionale, sotto l'impulso innovatore del Regime ed i sani concetti autarchici da questo ispirati.

Uno dei fattori, se non il più importante, che hanno influito sul notevole incremento del consumo e quindi della produzione del metanolo in Italia, è dato dalla diminuzione del costo dell'alcool metilico in seguito allo svilupparsi dei processi sintetici.

Questo basso prezzo ha permesso anche di collocare dell'alcool metilico come solvente e come combustibile in sostituzione dell'alcool etilico, malgrado le obiezioni ingiuste che, in un certo momento, furono sollevate contro l'uso del metanolo, esagerandone le proprietà tossiche. Invero la piccola tossicità, minore di quella di molti altri solventi di vastissimo uso pratico (ad esempio benzolo, anilina, ecc.), non è tale da doverne limitare gli usi industriali.

La produzione italiana di metanolo dal 1931 ad oggi risulta dai dati seguenti:

Produzione di alcool metilico	
Anni	Ettanidri
1931	5.460
1932	8.351
1933	18.580
1934	30.061
1935	47.825
1936	67.829

Di fronte a tale notevole produzione sintetica ha perso ogni importanza la produzione di alcool metilico dal legno che nell'immediato dopoguerra aveva raggiunto i 1.000-1.500 q.li/anno, produzione che già si era ridotta nello scorso decennio prima dell'introduzione dei processi sintetici, ai 200-500 q.li/anno.

La produzione sintetica del metanolo, dell'acetone e dell'acido acetico hanno quasi fatto completamente scomparire in Europa l'industria della distillazione dal legno. Anche in America, dove era stato investito un capitale di 100 milioni di dollari per ottenere una produzione di 7.000 t./anno di metanolo, distillando oltre mezzo milione di tonnellate di legno, la produzione sintetica ha oggi largamente superata quella per distillazione.

IMPIEGO DELL'ALCOOL METILICO. — L'alcool metilico ha applicazioni svariate: come solvente, come anticongelante, nell'industria fotografica ed in quella delle materie coloranti e per la fabbricazione di vernici, per

quella degli eteri metilici, ed in particolare dell'acetato di metile, fabbricato in Italia dalla S. A. Distillerie Italiane ed impiegato come solvente in sostituzione dell'acetone.

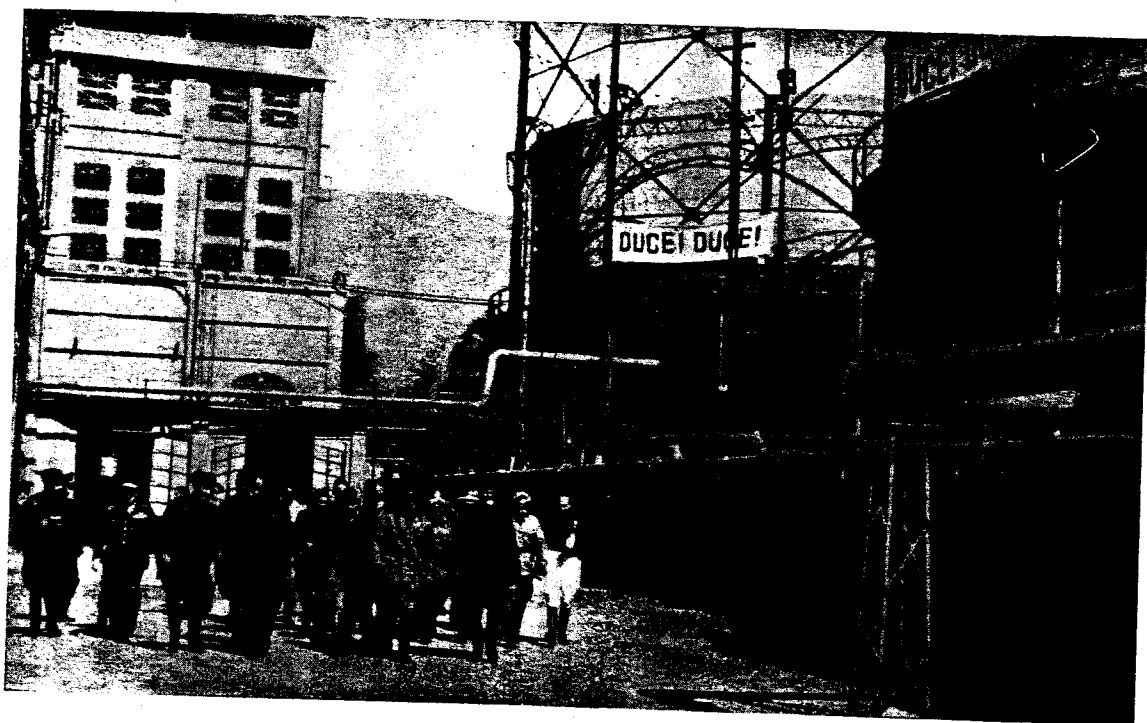
Due campi di utilizzazione assorbono però la massima parte della produzione italiana di metanolo:

I) la produzione della formaldeide, per le sue importantissime applicazioni nell'industria delle resine sintetiche ed in quella degli esplosivi;

tentativo per ottenere formaldeide per altra via, ad es. per ossidazione catalitica del metano, non ha avuto per ragioni economiche e tecniche nessuna possibilità di applicazione industriale.

La formaldeide, prezioso reattivo di sintesi organiche, ha numerose e varie applicazioni industriali, che, per importanza, superano di gran lunga le prime applicazioni farmaceutiche.

La grande produzione delle resine sinte-



Il Capo del Governo visita l'impianto di Merano per la sintesi del metanolo.

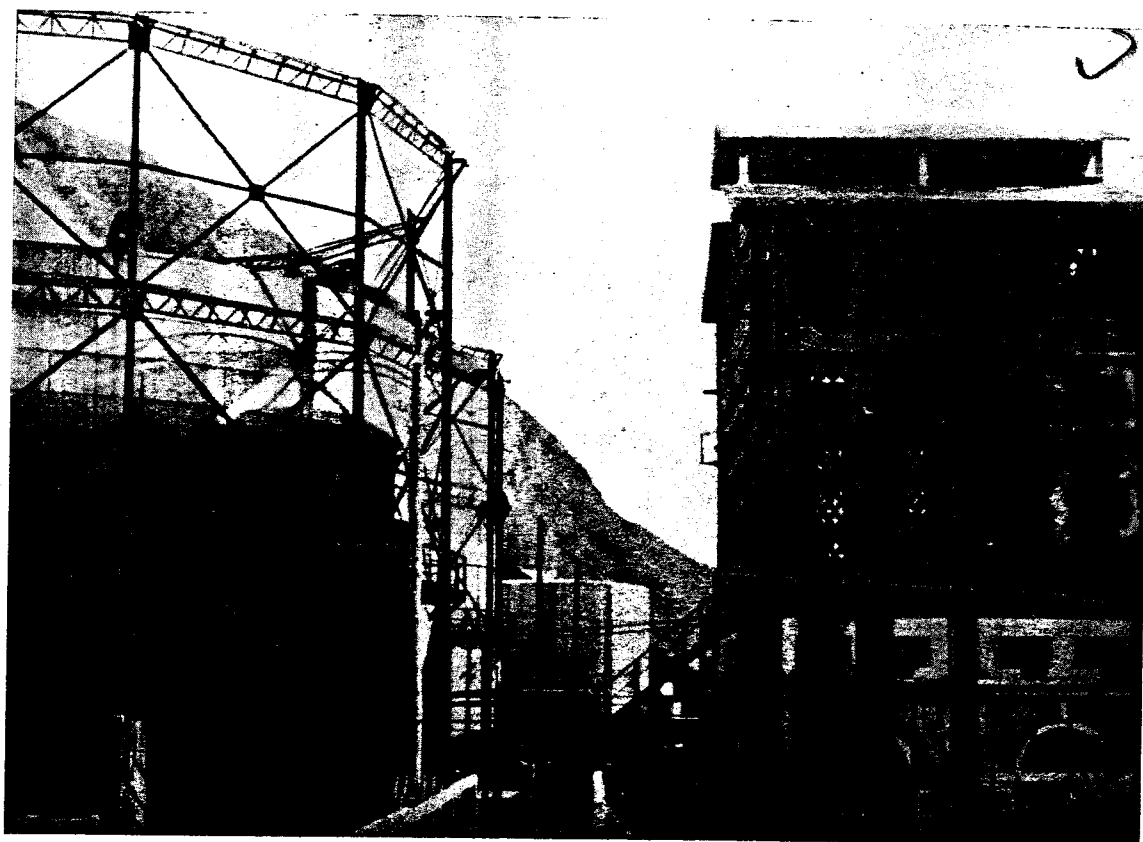
II) l'industria dei carburanti, in quanto la sintesi del metanolo rappresenta il procedimento che permette di ottenere la maggior resa di trasformazione delle calorie contenute in un combustibile solido, il carbone, in un combustibile liquido.

Sino a qualche anno fa era la fabbricazione della formaldeide quella che assorbiva quasi completamente la produzione dell'alcool metilico, che è una materia prima insostituibile per tale industria in quanto la formaldeide è prodotta dalla sua ossidazione o deidrogenazione catalitica. Infatti ogni

tiche, esclusi alcuni prodotti (resine gliptal, polivinilderivati, polistiroli e pochi altri), è basata tutta sull'impiego della formaldeide come agente di condensazione con reagenti diversissimi: con i fenoli e cresoli (per la fabbricazione delle bakeliti ed altri fenoplasti), con la caseina (per la produzione della galalite, del corno artificiale e del lanital), con l'urea e tiourea (per il plastopal, pollopas ed altri aminoplasti), con la gelatina (per l'eliofan) e per la fabbricazione di svariati polimeri misti che vanno in commercio sotto diversi nomi.

La formaldeide ha avuto recentemente in Italia altre applicazioni di grandissimo interesse per la autarchia del Paese nel campo della produzione degli esplosivi. Infatti per condensazione della formaldeide con ammoniaca si ottiene l'esametilentetrammina (uro-

essere un prodotto interamente nazionale, in quanto come materie prime per la sua fabbricazione richiede ammoniaca, acido nitrico ed alcool metilico, tutti prodotti sintetici. Viene perciò fabbricato oggi largamente da Società del Gruppo Montecatini, produttore



Società Montecatini - Merano. Impianto per la sintesi del metanolo.

tropina) che, per reazione con acido nitrico concentrato e successiva diluizione con acqua, fornisce l'exogene, potentissimo esplosivo da scoppio. I primi impianti per la produzione di esametilentetrammina pura (prodotto farmaceutico) e tecnica furono quelli di Managno e di Sesto S. Giovanni della S. A. Industrie Chimiche e Forestali con una potenzialità di 1,2 t./giorno, e quello della Farmaceutici Italia a Settimo Torinese.

L'exogene, oltre a possedere delle pregevoli proprietà che permettono di sostituirlo vantaggiosamente al tritolo, ha il merito di

pure di tutte le materie prime per la sua fabbricazione.

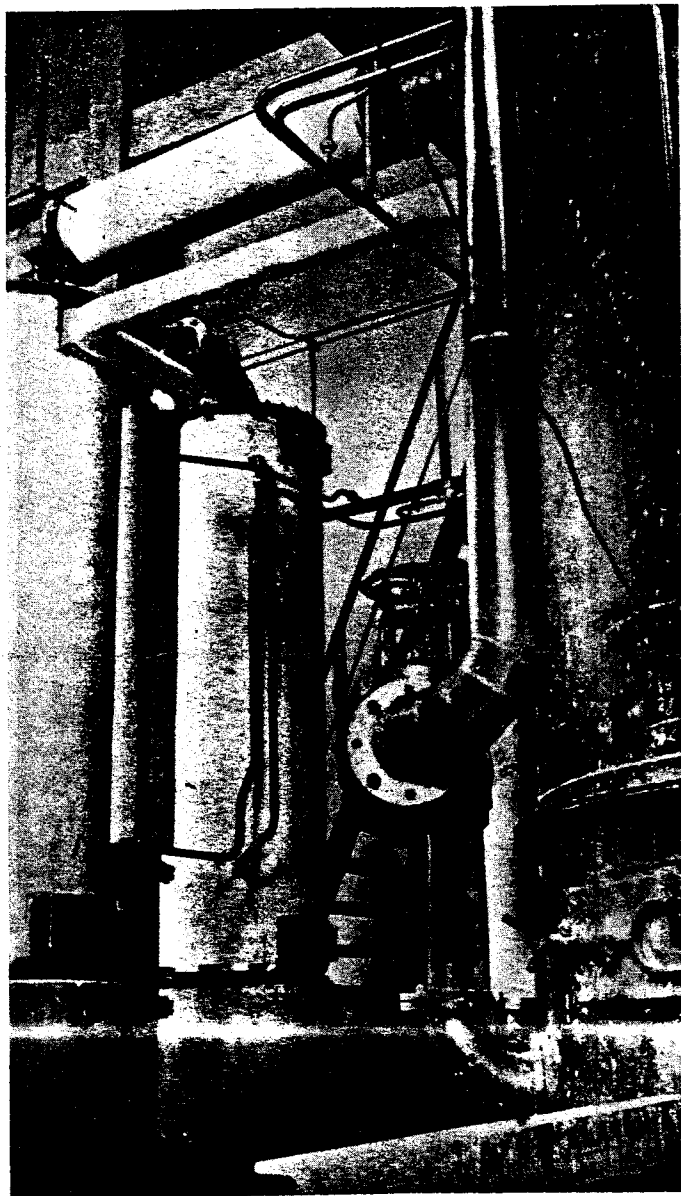
Altro esplosivo da scoppio interamente autarchico è la pentrite, ottenuta per nitrificazione della penteritrite, che viene fabbricata a Sesto, condensando la formaldeide con acetaldeide sintetica, prodotta dalla Società S.I.P.S. partendo dal carburo di calcio. La pentrite viene pure fabbricata dalla Società Bombrini-Parodi Delfino a Segni usando invece della acetaldeide sintetica, quella ottenuta con rese quasi teoriche e con ricupero dell'idrogeno dalla deidrogenazione catalitica dell'alcool etilico.

La formaldeide è diventata una materia prima indispensabile non solo per la fabbricazione autarchica di esplosivi da scoppio, ma anche per un nuovissimo esplosivo da

densazione: il metil-trimetilolmetano, detto metriolo, dà un etere trinitrico, che può sostituire vantaggiosamente la nitroglicerina per la fabbricazione delle polveri da lancio.

L'altra applicazione del metanolo alla quale possono corrispondere enormi sviluppi è quella della fabbricazione di carburanti misti.

Malgrado il minor potere calorifico, l'alcool metilico in miscela con la benzina, in proporzione non maggiore del 20-30 %, fornisce dei carburanti che sviluppano nei motori una potenza eguale o leggermente maggiore che la benzina pura. Ciò è dovuto al fatto che l'aria carburata con metanolo possiede un potere calorifico di 884 cal./l., potere calorifico alquanto superiore di quello corrispondente alla benzina (866 cal./l.). Inoltre l'elevato calore di evaporazione del metanolo causa un forte raffreddamento dell'aria cosicchè viene aspirato dal motore, a parità di cilindrata, un maggiore peso di aria carburata rispetto a quello corrispondente all'impiego della benzina. Per di più le proprietà antidetonanti del metanolo consentono per motori ben raffreddati o di piccola cilindrata, per i quali non si verificano fenomeni di autoaccensione, maggiori rapporti di compressione. L'azione antidetonante del metanolo è notevolmente superiore a quella dell'alcool etilico e del benzolo. A causa di questi vantaggi il consumo di carburante in volume



Società Montecatini - Impianto di Merano.
Gasogeno ad ossigeno.

non è superiore per le miscele contenenti piccole quantità di metanolo (non oltre 20 %) a quello della benzina pura. Il metanolo in maggiori proporzioni viene usato

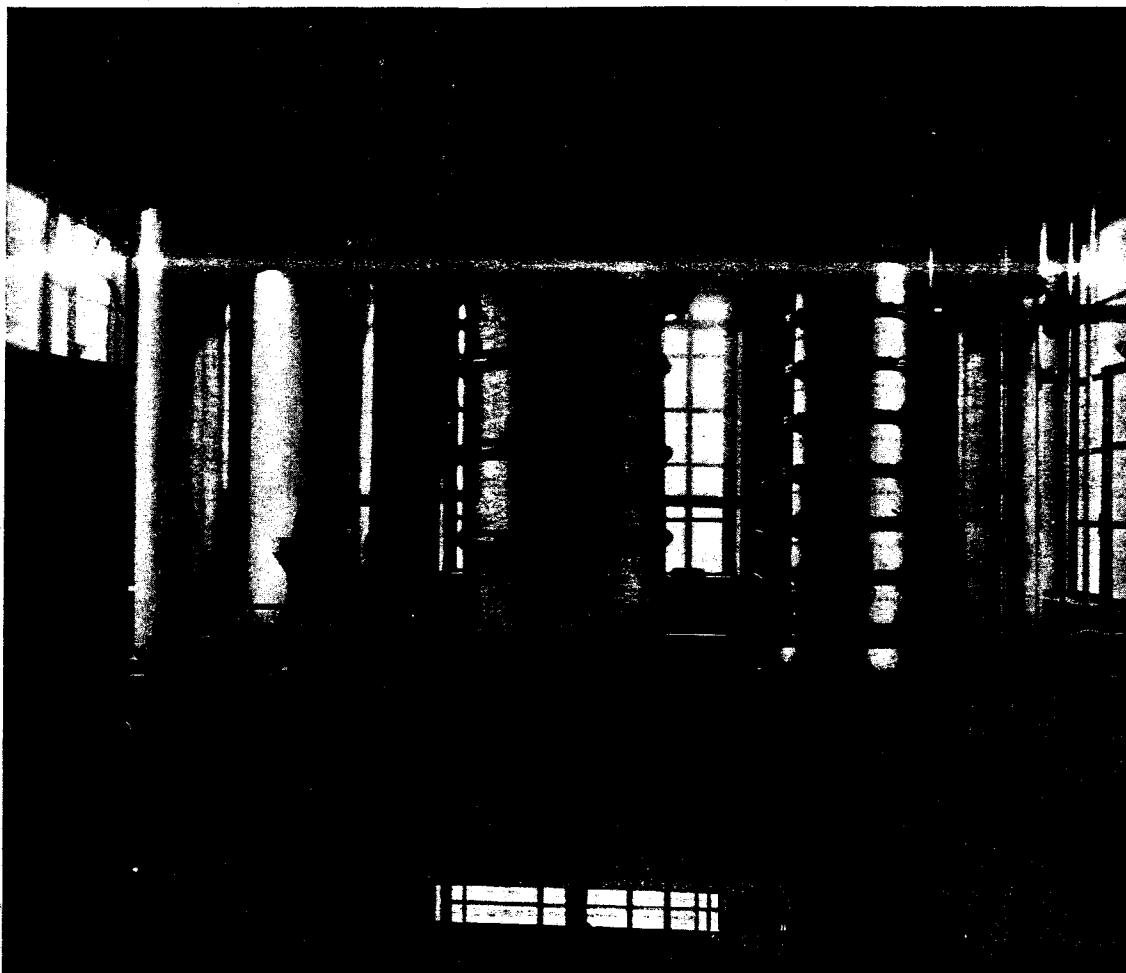
lancio, che la Società Bombrini-Parodi Delfino fabbrica a Segni da materie prime nazionali, condensando l'aldeide propionica con l'aldeide formica. Il prodotto della con-

solo per carburanti speciali (ad esempio per corse automobilistiche).

L'unico inconveniente che si opponeva al facile impiego del metanolo per carburanti misti, era la sua scarsa miscibilità con la benzina. Tale inconveniente è oggi superato

qua e conversione di questo in alcool metilico consente in pratica la maggiore resa di trasformazione espressa in calorie.

Il metanolo è quindi da considerarsi come uno dei più importanti prodotti che l'industria chimica italiana nel campo della



S. A. Industrie Chimiche e Forestali - Sesto S. Giovanni. Impianto produzione formaldeide.
Parte superiore della colonna di rettifica delle soluzioni formaldeide - metanolo - acqua.

aggiungendo opportuni leganti: alcool etilico, alcoli superiori, oppure l'acetale metilico ottenuto per reazione del metanolo con l'acetilene.

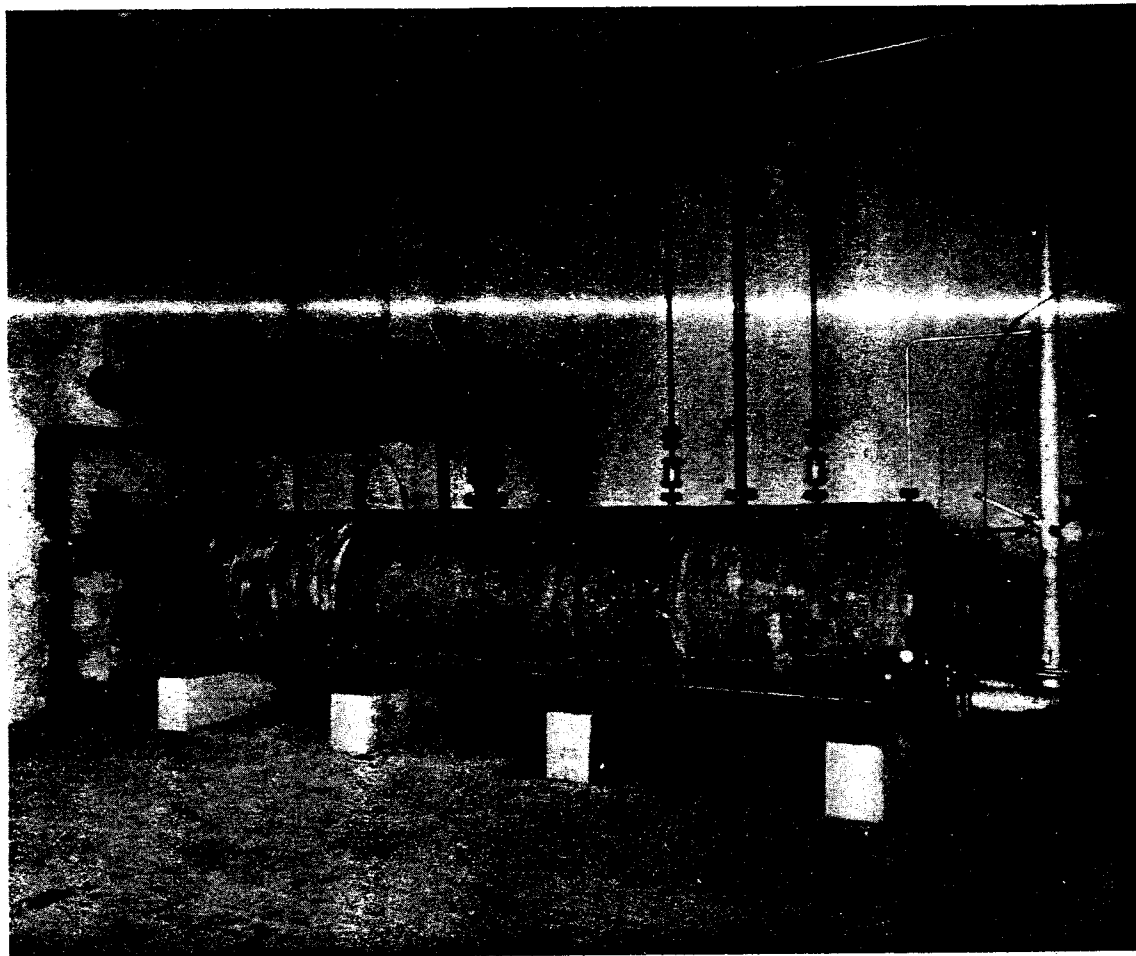
Tra i diversi procedimenti di trasformazione del carbone in combustibili liquidi volatili (idrogenazione, sintesi Fischer ecc.), quello basato sulla produzione di gas d'ac-

sintesi organica ha saputo produrre da materie prime nazionali. Ad esso è riservata una funzione di primo ordine per la autarchia e per la difesa del paese.

GLI IMPIANTI ITALIANI PER LA PRODUZIONE DELL'ALCOOL METILICO E DELLA FORMALDEIDE. — Il rapido sviluppo della fabbricazione sintetica del metanolo è dovuto alla semplicità

teorica della sintesi, basata sulla reazione tra due molecole di idrogeno ed una di ossido di carbonio. Si dovettero però superare delle difficoltà tecniche notevoli, prima che l'industria del metanolo raggiungesse la perfe-

dell'ammoniaca, ossido di carbonio ed idrogeno possono invece reagire in modo diversissimo, a seconda della composizione del catalizzatore e della purezza dei gas, per fornire metano, altri idrocarburi, acqua, alde-



S. A. Industrie Chimiche e Forestali - Impianto di Sesto S. Giovanni. Saturatore di metanolo.

zione e i rendimenti quantitativi oggi realizzati.

Si è spesso notata, ma non del tutto giustificatamente, la grande analogia tra la sintesi del metanolo e quella dell'ammoniaca. E' bensì vero che entrambi le sintesi corrispondono a reazioni catalitiche esotermiche tra gas fortemente compressi e sottoposti ad alta temperatura ad un equilibrio chimico, ma mentre azoto ed idrogeno non possono reagire che nel senso della sintesi

di, chetoni, acidi ed altre sostanze talvolta anche a peso molecolare elevato. Tracce di ferro presenti nei gas come ferrocobaltone promuovono la sintesi del metano, tracce di sostanze alcaline nel catalizzatore quella di alcoli superiori e di altre sostanze organiche ad elevata temperatura di ebollizione.

A causa del carattere più esotermico della reazione, la costante di equilibrio della sintesi del metanolo ha un maggiore coefficiente di temperatura di quella dell'ammoniaca e

quindi è più sensibile di questa alle variazioni di temperatura.

Evitare le corrosioni, per opera dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio, sul ferro e sui comuni acciai, produrre delle miscele gaseose pure, esenti completamente di composti solforati e di metalli carbonili e poveri

e la Francia, dove la industria del metanolo si è pure notevolmente sviluppata. La produzione di un gas d'acqua povero di azoto e la sua conversione catalitica richiede un consumo di circa 2 kg. di coke/kg. di metanolo. Tale consumo di carbone coke risulta eccessivo per un paese povero di carbone,



Società Terni - Nera Montoro. Impianto per la sintesi del metanolo. Sala compressori.

di inerti, preparare catalizzatori di alta resistenza e durata che non provochino reazioni secondarie, sono problemi che i nostri tecnici hanno risolto con procedimenti propri, spesso originali, adatti alle particolari condizioni nostre ed alla utilizzazione delle nostre materie prime.

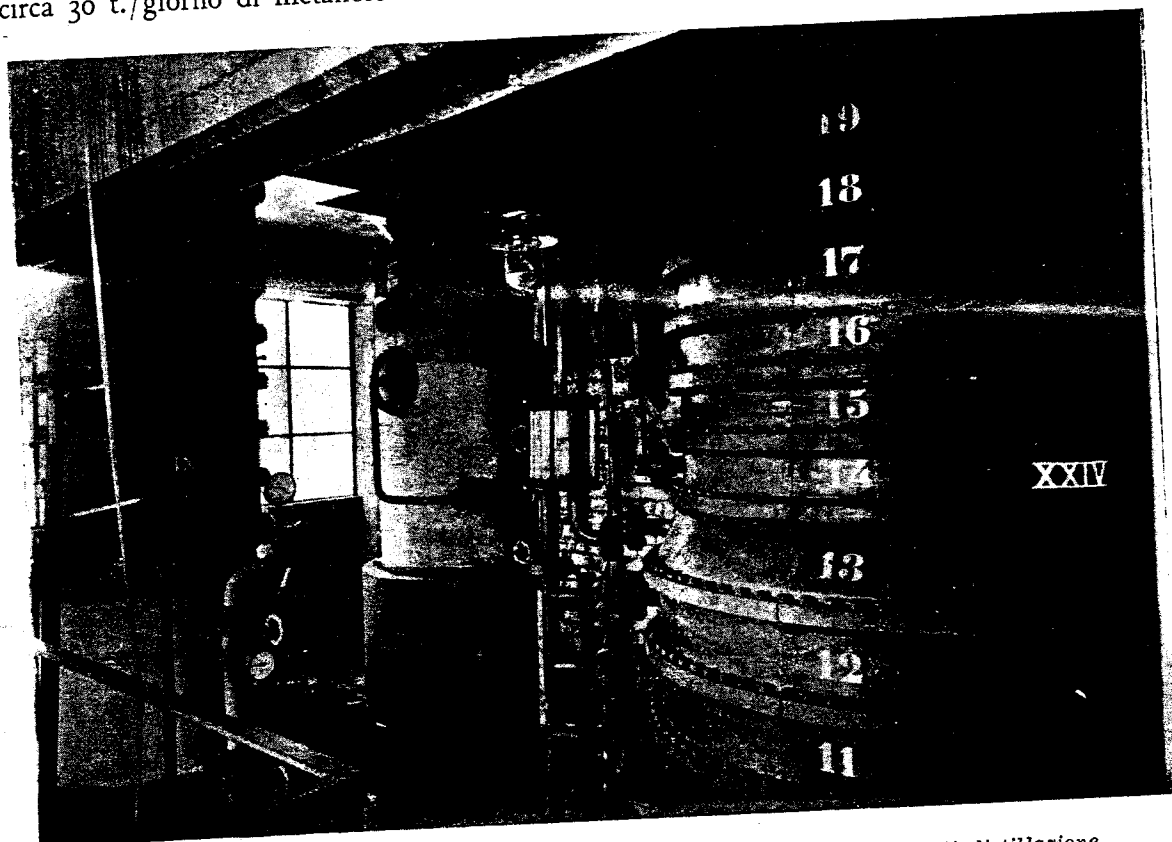
Il problema delle materie prime per la produzione della miscela di ossido di carbonio ed idrogeno, si presenta in Italia sotto un aspetto alquanto diverso da quello dei paesi ricchi di carbone, quali la Germania

quale è l'Italia, soprattutto qualora si voglia usare il metanolo come carburante. Per tale ragione i processi sviluppatasi in Italia hanno mirato a realizzare il minor consumo possibile di materie prime.

I primi impianti sorti in Italia sono quello di Terni, della Società S.I.R.I., e quello della Società Metanolo e Derivati al Coghinas in Sardegna. Entrambi sono entrati in funzione nel 1929 ed il primo ha raggiunto una produzione di 5.000 q.li nel 1930, il secondo una produzione di circa 8 q.li/giorno nel 1931.

Tali impianti sono serviti di guida per altri successivi più importanti, creati rispettivamente dalla Società Terni a Nera Montoro e dalla Società Montecatini a Merano, capaci di produrre complessivamente circa 30 t./giorno di metanolo di cui 20 t.

nel rapporto 1: 2 richiesto per la sintesi del metanolo. Per lavaggio con acqua sotto pressione veniva eliminato il CO₂ ottenendo così, in modo semplicissimo, una miscela gassosa pura, esente di zolfo, che per catalisi a 400 atm. su catalizzatori adatti forniva



Società Terni - Impianto di Nera Montoro. *Un particolare della colonna di distillazione.*

nell'impianto di Nera Montoro. Un ulteriore ampliamento dell'impianto di Merano, attualmente in corso, porterà la produzione di quell'impianto ad oltre 20 t./giorno.

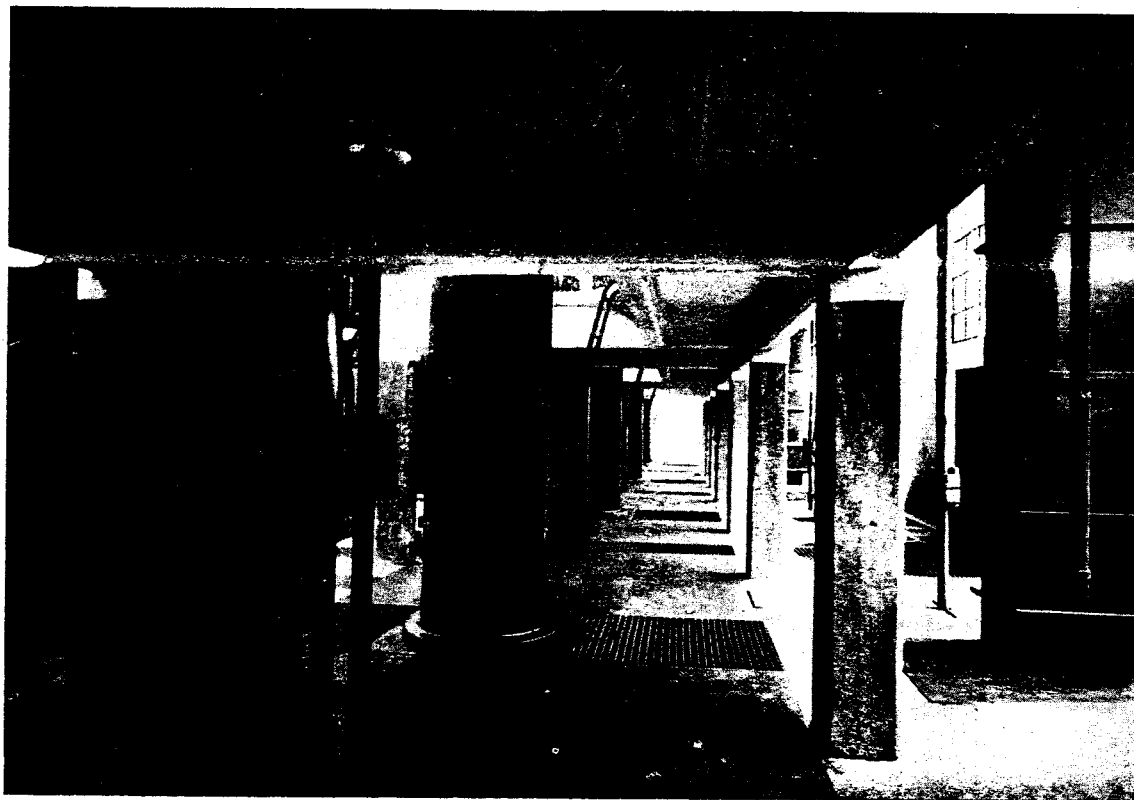
I procedimenti italiani sono ispirati al concetto di ridurre al minimo il consumo della materia fondamentale: il carbone. Questo scopo è stato raggiunto già nel 1929 nell'impianto del Coghinas mediante gasificazione continua del carbone di legna locale con ossigeno e vapore a bassa temperatura. Veniva così ottenuto un gas unico contenente ossido di carbonio ed idrogeno esattamente

dell'alcool metilico, esente, anche allo stato greggio, da composti solforati e da composti organici a peso molecolare superiore. Nell'impianto di Merano venne perfezionato lo stesso procedimento, con la differenza che la pressione di esercizio dell'impianto sintesi è stata ridotta a poco più di 200 atm. e che oltre al carbone di legna si è gasificato anche del carbone coke. L'ossigeno adoperato per la gasificazione è un sottoprodotto della fabbricazione dell'azoto per liquefazione dell'aria e dell'idrogeno elettrolitico, e ne viene consumato circa 1/2 m³ per ogni kg. di metanolo prodotto. Il consumo di gas

nella sintesi corrisponde oggi praticamente a quello teorico; le perdite di gas sono insignificanti e dello stesso ordine di grandezza di quelle che si verificano nella sintesi dell'ammoniaca, a parte un piccolo scarico continuo per eliminare i gas inerti N_2 e CH_4 ,

alla quale la presenza di notevoli quantità di inerti (azoto e metano) è meno dannosa.

La localizzazione degli impianti di Nera Montoro permette l'utilizzazione del coke e dei gas della vicina cokeria, l'utilizzazione di ligniti e l'impiego di idrogeno fornito dalla



Società Terni - Impianto di Nera Montoro. Tubi di sintesi.

contenuti inizialmente nel gas di partenza e concentrantisi nei gas di circolazione.

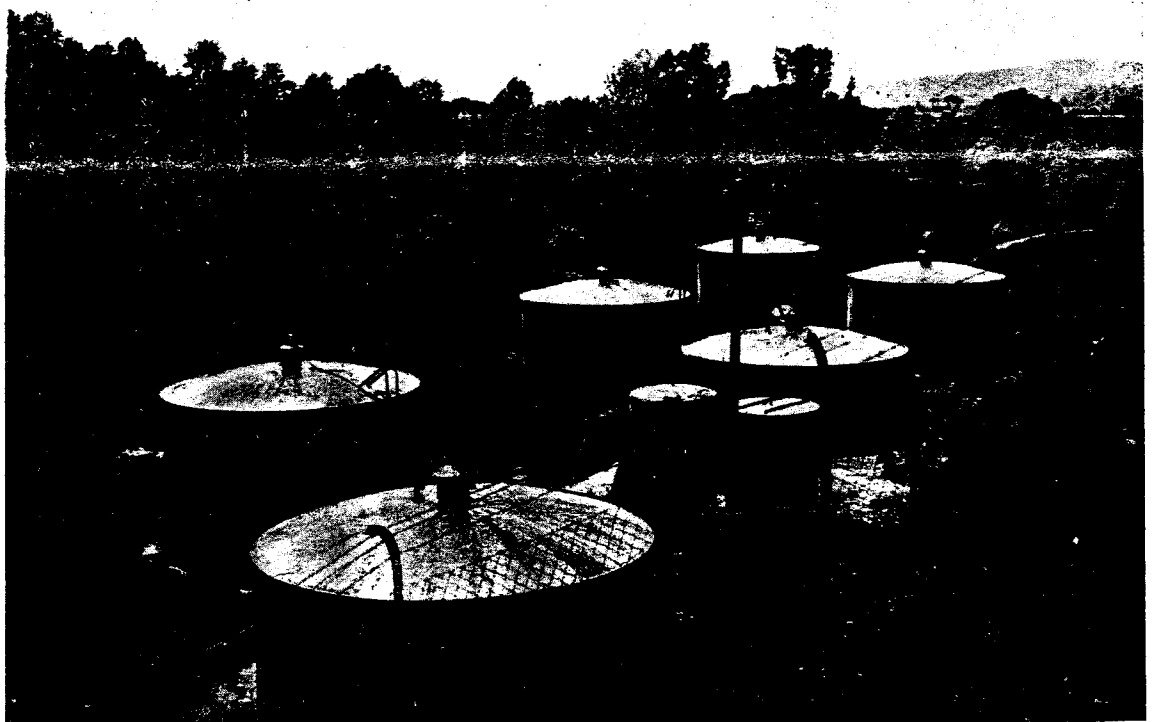
Il consumo di carbone, espresso come carbonio, è di poco superiore ad un kg. per ogni kg. di metanolo prodotto. Mentre gli impianti del Coghinas e di Merano hanno applicato i procedimenti Natta, quelli di Terni e di Nera Montoro sono stati ispirati ai brevetti Casale. Questi ultimi riguardano la produzione di ossido di carbonio per gassificazione del carbone con ossigeno ad alta temperatura o per crackizzazione del metano ed effettuano la sintesi del metanolo a pressione più alta (superiore alle 500 atm.)

conversione del gas d'acqua o da quella del metano con ossigeno e vapore. Tanto l'impianto di Merano quanto quello di Nera Montoro possono utilizzare delle colonne di sintesi originariamente costruite per la sintesi dell'ammoniaca, opportunamente modificate nella loro parte interna. Risulta perciò per essi facile trasformare delle unità del macchinario impiegato per la sintesi dell'ammoniaca, tanto più che entrambi gli stabilimenti posseggono impianti per la produzione del gas d'acqua e per la sua conversione catalitica, che possono venir utilizzati sia per la produzione di idrogeno puro ad integrazio-

ne di quello elettrolitico per la sintesi dell'ammoniaca, sia per la produzione di miscele di CO ed idrogeno per la sintesi del metanolo.

L'alcool metilico greggio ha un titolo che può raggiungere il 95-96 % e per certi usi

ammoniaca sintetica si supererà presto la crisi di insufficiente produzione, che si è avuta nell'ultimo anno, e quindi altre unità di ammoniaca potranno essere eventualmente utilizzate per la sintesi del metanolo. La tendenza nei nuovi impianti di ammoniaca



Società Terni. Depositi di alcool metilico sintetico presso Nera Montoro.

può essere impiegato direttamente. L'impianto di Merano dispone di due colonne di rettifica, di cui una continua capace di trattare tutta la produzione fornendo in una unica operazione alcool puro. Quello di Nera Montoro dispone di una colonna di disidratazione per ottenere alcool a 99 % e di due colonne di rettifica per la produzione di alcool di maggiore purezza.

A notevoli ulteriori sviluppi può perciò assurgere la sintesi del metanolo in Italia, dato che in seguito ai nuovi e grandiosi impianti ultimamente costruiti o in costruzione nel nostro paese per la fabbricazione di am-

a produrre idrogeno dal carbone o dai gas di cokeria mette a disposizione notevoli quantità di ossido di carbonio e di metano, che per conversione con vapor acqueo possono fornire ingenti quantità di gas adatti alla sintesi del metanolo.

Nuovi procedimenti, già in studio avanzato presso di noi, per la gasificazione delle nostre ligniti, potranno effettuare, attraverso la produzione di un adatto gas d'acqua e sua conversione in metanolo, la trasformazione di un combustibile solido povero in un combustibile liquido volatile e darci così la possibilità di produrre questo interessante

carburante succedaneo con materie prime povere interamente nazionali.

GLI IMPIANTI DI FORMALDEIDE. — L'industria della formaldeide si è sviluppata notevolmente in Italia soprattutto negli ultimissimi anni. Al primo impianto di Maccagno sul Lago Maggiore, costruito nel 1923 dalla S. A. Industrie Chimiche Forestali, che per alcuni anni coprì quasi interamente il fabbisogno italiano di formaldeide (2-3 t./giorno) e che ha oggi una potenzialità di 10-12 t. al giorno di soluzione al 40% in volume, seguì quello di Sesto S. Giovanni costruito nel 1931. Quest'ultimo è caratterizzato dall'essere quasi totalmente costruito in alluminio invece che in rame ed ha una potenzialità di 18-20 t./giorno di soluzione di formaldeide, ed è prossimo ad un'importante fabbrica di bakelite, quella della Società Italiana Resine.

Altri due piccoli impianti in Lombardia, uno costruito nel 1932 dalla A.C.S.A. di Melegnano per una produzione di 3 t./giorno di soluzione di formaldeide, alla quale erano interessate fabbriche di resine sintetiche e l'altro dalla Società Fermenti, a Carate Brianza, non hanno avuto che una scarsa e intermittente produzione.

Recentemente la Società Montecatini ha costruito tre nuovi importanti impianti, funzionanti in depressione, il primo nel 1933 a Cesano Maderno negli Stabilimenti della A.C.N.A., gli altri due nel 1937 a Castellanza ed a Avigliana negli Stabilimenti della Società Dinamite Nobel, per una complessiva produzione di circa 20 t./giorno di soluzione di formaldeide. Gli ultimi due impianti, rispettivamente aventi una produzione di 5 e di 10 t./giorno, sono stati costruiti allo scopo di produrre la formaldeide occorrente per la fabbricazione dei prodotti intermedi per la sintesi degli esplosivi.

La Società Industrie Chimiche e Forestali e quella Farmaceutici Italia hanno inoltre

in costruzione degli impianti per la produzione di triossimetilene, un polimero solido della formaldeide.

I perfezionamenti attualmente raggiunti nella preparazione dei catalizzatori e nel controllo delle reazioni che interessano la sintesi della formaldeide hanno permesso di realizzare delle elevate rese nella delicata ossidazione catalitica del metanolo, rese che hanno superato in uno degli impianti italiani il 90% del teorico.

Ulteriori studi sono in corso per il ricupero dell'idrogeno ottenibile dalla deidrogenazione dell'alcool metilico ad aldeide. Essi permetteranno, qualora venissero superate le difficoltà che incontra la loro realizzazione industriale, di ridurre il consumo delle materie prime per la produzione del metanolo e quindi della stessa formaldeide.

La produzione del metanolo non è che il primo gradino della lunga scala di prodotti organici che può fornire la catalisi sotto pressione dai componenti del gas d'acqua. Realizzata oramai questa prima sintesi in impianti che hanno raggiunto un notevole grado di perfezione, si presentano ora, prossime alla realizzazione, altre sintesi meno semplici, quelle dell'alcool propilico, dell'alcool isobutilico, ecc. per le quali è applicabile la stessa apparecchiatura usata per la sintesi del metanolo. Si schiudono così possibilità di nuove conquiste nella produzione di composti organici pregiati, partendo, come materie prime, esclusivamente dall'idrogeno e dall'ossigeno dell'acqua e dal carbonio dei combustibili più poveri.

Questo importante campo delle sintesi organiche sotto pressione, nel quale l'Italia non è seconda ad altri paesi, contribuisce a realizzare quella autarchia industriale ed economica, verso la quale si concentra oggi ogni sforzo della scienza e della tecnica nazionale.