

Prof. G. NATTA

135

# *Il problema della gomma in Italia*

ESTRATTO DALLA RIVISTA

G O M M A

VOLUME VII - 1942-XX N. 3

DIREZIONE E AMMINISTRAZIONE - MILANO

VIA SPONTINI, 5 - TELEF. 23 073

# *Il problema della gomma in Italia* <sup>(1)</sup>

Prof. G. NATTA

Poche materie prime presentano, quanto la gomma naturale, la caratteristica di essere prodotte quasi esclusivamente in un'unica parte del mondo.

Oltre il 90% della produzione della gomma naturale proviene dalla Malesia e dalle isole del suo arcipelago; comprendendo la produzione della vicina isola di Ceylon tale percentuale raggiunge il 95%. Non solo l'Europa, ma anche tutta l'America del Nord e tutta l'Africa, non hanno produzione propria di gomma naturale da Hevea, nè possono averla per ragioni climatiche. Le altre piante gommifere non hanno e non possono avere che una importanza molto secondaria.

Il problema della produzione sintetica presenta quindi anche al di fuori dei paesi europei, una importanza formidabile per ragioni economiche, militari, valutarie, ecc.

All'epoca della prima grande guerra europea la mancanza della gomma fu sentita gravemente dagli imperi centrali, e non mancarono sin d'allora tentativi di una produzione sintetica. Essa ebbe inizio in quel periodo in Germania su scala relativamente piccola e con procedimenti molto complessi e costosi per cui cessò interamente alla fine della guerra.

I primi tentativi di sintesi si orientarono verso la fabbricazione di un prodotto che risultasse il più possibilmente simile, come composizione chimica, alla gomma naturale e quindi si basarono

sulla produzione sintetica e polimerizzazione dell'isoprene ( $C_5H_8$ ) l'idrocarburo contenuto sotto forma polimera nel lattice di Hevea.

Solo più tardi si poté constatare che la proprietà di fornire dei polimeri ad ottime caratteristiche elastiche e vulcanizzabili, quali quelle della gomma naturale, non è una particolarità del solo isoprene, ma è proprietà generale degli idrocarburi alifatici aventi due doppi legami coniugati.

Il più semplice di essi è il butadiene che rappresenta la materia prima fondamentale dei più importanti tipi di gomma sintetica oggi prodotti, che comunemente prendono il nome di Buna.

E' bene precisare, per evitare equivoci tra i consumatori, che nessuno dei numerosi polimeri che vengono ottenuti con procedimenti diversi e da altre materie prime (che talvolta vengono indicati come surrogati della gomma o addirittura come tipi di gomma sintetica quali ad es. il tiocol, il cloruro di vinile, l'oppanol ecc.) pur rappresentando delle materie plastiche sotto certi punti di vista interessantissime non sono dal punto di vista dell'elasticità minimamente paragonabili alla gomma sintetica butadienica.

Anche il surrogato che più si avvicina alla gomma sintetica butadienica come composizione chimica, il duprene (polimero del clorobutadiene) che presenta ottime qualità di resistenza chimica e meccanica è nettamente inferiore come elasticità.

Molti altri prodotti sintetici possiedono una certa elasticità, ma nessuno presenta gli allungamenti dell'ordine di grandezza di 600-700% senza su-

(1) Conferenza tenuta in occasione della giornata della Chimica alla Fiera di Milano organizzata dal Sindacato dei Chimici di Milano.

bire sensibili deformazioni permanenti, nè fornisce rese elastiche che si avvicinino al 50%. Vari surrogati possono sostituire la gomma naturale e quella sintetica butadienica per guarnizioni, per rivestimenti, per impregnazione di tessuti ecc. e per certi usi come resistenza chimica ed ai solventi sono anche superiori; ma non possono sostituirla per gli usi più tipici e più nobili della gomma per i quali sono richieste tutte le sue qualità più pregiate come ad es. per la fabbricazione dei pneumatici e per quella del filo elastico. Solo la fabbricazione dei pneumatici assorbe il 71% del consumo mondiale della gomma. In Italia oggi quasi il 90%.

Certi polimeri ed in particolare certi copolimeri del butadiene presentano invece le stesse proprietà tipiche della gomma naturale. Alcune proprietà possono venire alquanto modificate a seconda del modo di polimerizzazione. E' appunto una caratteristica dei processi di sintesi quella di poter variare a piacere, entro larghi limiti, le proprietà dei prodotti.

Per sintesi, con il variare della composizione dei monomeri e con il variare delle condizioni in cui ha luogo la polimerizzazione, si possono ottenere prodotti di proprietà anche notevolmente diverse. In tale senso grande importanza hanno i procedimenti di polimerizzazione mista. Ad es. la resistenza ai solventi, già elevata per la Buna normale aumenta notevolmente polimerizzando il butadiene insieme con il nitrile acrilico.

La stessa Buna S (copolimero di butadiene e stirolo) varia le sue proprietà con l'aumentare della percentuale stirolo, ed a seconda del modo con cui viene condotta la polimerizzazione.

Tutta l'industria della produzione di oggetti finiti di gomma naturale si era sviluppata per trattare una determinata materia prima, quella esistente in natura.

L'industria della gomma sintetica si è dovuta perciò, in un primo tempo, adattare a questa situazione e sviluppare nel senso di fabbricare un prodotto il più possibile simile alla gomma naturale e tale da potersi lavorare con i macchinari già esistenti e che erano stati costruiti appositamente per trattare la gomma naturale.

Ne è derivata perciò in un primo tempo la necessità in alcuni casi di peggiorare certe caratteristiche della gomma sintetica ad es. attraverso processi di depolimerizzazione (ad es. plastificazione termica) per renderla lavorabile con i macchinari già esistenti.

Per la preparazione delle mescole si sono impiegati in un primo tempo gli stessi ingredienti usati per la gomma naturale, ossia quei tipi di nero fumo, di ossido di zinco, di acceleranti ecc. che attraverso decenni erano risultati più adatti per la gomma naturale.

Già con questi si sono ottenuti risultati ottimi, ma risultati anche migliori si avranno quando la

maggiore larghezza di impiego della gomma sintetica e soprattutto anni di applicazione consentiranno di adottare quegli ingredienti e quei mezzi di lavorazione che meglio si adattano per essa.

Una delle difficoltà maggiori che ha dovuto superare l'industria della gomma sintetica, è quella di produrre dei tipi assolutamente costanti. La stessa gomma naturale offre da questo punto di vista molti inconvenienti.

### I procedimenti di polimerizzazione.

Dai monomeri gassosi o liquidi volatili si giunge ai polimeri solidi più o meno plastici od elastici mediante i procedimenti di polimerizzazione.

Le reazioni di polimerizzazione sono tutte reazioni a catena. Una molecola reagisce con un'altra formando un dimero, che reagisce con altra molecola di monomero formando un trimero e così via, sino ad ottenere prodotti aventi un peso molecolare che può raggiungere le diverse centinaia di migliaia, risultante dalla reazione tra di loro di migliaia di molecole monomere. Anche se la reazione nell'insieme è lenta, ogni singola catena di reazione, appena iniziata, prosegue con grandissima rapidità. Una polimerizzazione lenta nel suo complesso, corrisponde non ad una lentezza di formazione della singola catena, ma alla scarsa frequenza dell'iniziarsi delle stesse.

Questa è una caratteristica di tutte le reazioni a catena. Se noi ad es. polimerizziamo in condizioni da ottenere un prodotto di peso molecolare 100.000 e se arrestiamo la polimerizzazione quando il 10% del prodotto è polimerizzato, noi non otteniamo un prodotto a peso molecolare 1/10 del finale, ossia 10.000, ma abbiamo il 90% di monomero ed il 10% di prodotto a peso molecolare 100.000.

Una polimerizzazione porta a pesi molecolari tanto più alti e quindi a prodotti meno fusibili, meno volatili e meccanicamente più resistenti, quanto più bassa è la temperatura di polimerizzazione e quindi più lenta la velocità di reazione e quanto più puro è il prodotto di partenza.

Dal butadiene (p. m. 54) ad es. otteniamo un dimero a peso molecolare 108 se la polimerizzazione si effettua a 300-400°, prodotti liquidi a peso molecolare di qualche migliaio a temperatura tra 100° ed i 200°, prodotti invece a peso molecolare di diverse decine o centinaia di migliaia a temperatura ambiente o di poche decine di gradi superiori. Solo questi ultimi hanno importanza pratica.

Vi è però un limite pratico nell'applicazione di questi criteri, per il fatto che a temperature molto basse la reazione è troppo lenta, non decorrebbe spontaneamente se non in tempi lunghissimi di mesi o di anni. Di qui la necessità di impie-

gare dei catalizzatori di polimerizzazione.

Ed occorrono dei catalizzatori speciali perchè i più noti catalizzatori di polimerizzazione degli idrocarburi non saturi (ad es. gli alogenuri metallici) causano la formazione di polimeri completamente diversi dalla gomma e precisamente di solidi fragili non elastici, non vulcanizzabili; paragonabili alla gomma ossidata o invecchiata.

I catalizzatori di polimerizzazione che invece vengono adoperati agiscono in modo da evitare la formazione di catene ramificate ma da ottenere catene lineari molto lunghe, probabilmente spiraliiformi a causa dell'attrazione reciproca dei doppi legami liberi. Tali catalizzatori agiscono solo su idrocarburi alifatici aventi doppi legami coniugati portando durante la loro polimerizzazione alla saturazione di uno solo dei due doppi legami presenti. Resta così nella molecola finale un grande numero di doppi legami (non più coniugati tra di loro) che non reagiscono ulteriormente nelle condizioni di polimerizzazione ma che rendono il prodotto finale capace di essere vulcanizzato. In tali condizioni non polimerizzano affatto o molto lentamente le comuni olefine, ma reagiscono anche altri idrocarburi non saturi che contengono il doppio legame carbonio-carbonio in vicinanza di un gruppo non saturo aromatico (ad es. benzenico) e di radicali contenenti legami multipli tra azoto-carbonio (ad es. nitrile acrilico). Ciò consente la copolimerizzazione in miscela col butadiene ed offre la possibilità di ottenere prodotti che pure essendo sempre elastici e vulcanizzabili, presentano proprietà chimiche notevolmente diverse e spesso molto superiori sotto certi punti di vista alla pura gomma butadienica.

Da ciò deriva una superiorità dei processi sintetici. Si può ottenere quello che si vuole, mentre il prodotto naturale è quello che è. Vi è una infinita possibilità di perfezionamenti, limitati solo da ragioni economiche.

E' un grande successo avere ottenuto già sin d'ora prodotti eguali e sotto certi punti di vista superiori alla gomma naturale. I sistemi di lavorazione della gomma naturale sono infatti il risultato di molti decenni di perfezionamenti, quello della gomma sintetica di solo pochi anni. E' quindi da ritenersi cosa certa che con lo sviluppo rapido ed imponente della tecnica moderna, si arriverà con il tempo a prodotti ancora più pregiati e quindi molto superiori a quelli naturali, soprattutto per certi impieghi speciali.

Già ad esempio per la fabbricazione dei pneumatici, si sono ottenute resistenze all'abrasione notevolmente superiori a quelle dalla gomma naturale, e per quanto riguarda la resa elastica (rapporto tra il lavoro recuperabile e quello assorbito in una deformazione elastica) le differenze tra gomma sintetica e gomma naturale sono già ridotte a limiti molto piccoli.

### Materie prime per la produzione della gomma sintetica.

Vediamo ora come si presenta per il nostro paese il problema delle materie prime per l'industria della gomma sintetica. Per la produzione di butadiene diversi sono i metodi applicabili.

Il più diretto e semplice sembrerebbe quello della deidrogenazione catalitica del butilene. Tale reazione, che corrisponde ad un equilibrio reversibile, ha luogo alle temperature che vengono impiegate nella piroschissione dei prodotti petroliferi.

Difatti i gas di piroschissione (cracking) possono contenere anche dall' 1 al 3% di butadiene nei casi più favorevoli. Particolare difficoltà presenta però l'estrazione e la purificazione di tale componente, contenuto in quantità così esigue ed accompagnato dai 3 buteni normali isomeri, dall'isobutene, dal butano e dall'isobutano, sostanze che bollono tutte a temperature vicinissime a quella di ebollizione del butadiene.

Per piroschissione ulteriore della frazione  $C_4$  dei gas di piroschissione, dopo separati gli isomeri per polimerizzazione selettiva, è possibile ottenere gas contenenti anche il 20 % di butadiene, ma resta sempre la difficoltà di giungere da tali gas a butadiene puro.

Tale procedimento potrà presentare interesse per gli S. U. A., dove si hanno a disposizione colossali quantità di gas di piroschissione e le frazioni  $C_4$  dei gas di stabilizzazione delle benzine. L'impiego di tali gas per la produzione della gomma sintetica riduce però la quantità di materia prima da impiegarsi per altri scopi, ad es. per la produzione di benzine di polimerizzazione per avio ad alto numero di ottano.

In Italia ed in Europa in generale, dato che i prodotti petroliferi non possono essere sottratti alla loro diretta utilizzazione come combustibili e come carburanti, questi procedimenti non presentano per ora interesse. In Italia, poi, dove le raffinerie più moderne di Bari e Livorno dell' ANIC basano il loro ciclo di lavoro sulla idrogenazione, le frazioni  $C_4$  sono prevalentemente sature e ramificate e non si possono assolutamente prestare alla produzione di gomma sintetica.

Siccome in natura esistono pochi altri composti aventi una catena a 4 atomi di carbonio e non in quantità tale da prestarsi a produzioni di grandi masse è necessario rivolgersi come materia prima a composti a catena più lunga e più breve.

L'alcole butilico di fermentazione di idrati di carbonio potrebbe rappresentare una fonte di butilene. Le basse rese in alcole butilico della fermentazione acetone-butilica e le rese non quantitative della trasformazione del butilene in butadiene fanno però scartare tale processo per il nostro Paese.

Due sono le materie che possono avere interesse per noi entrambi a 2 atomi di carbonio nella molecola: l'alcole etilico e l'acetilene.

#### La gomma sintetica dall'alcole etilico.

L'uso dell'alcole etilico come materia prima per la produzione di butadiene era già stato proposto da *Ostromislenski e Lebedev* in Russia.

Questo procedimento è stato applicato successivamente in tale paese in impianti di notevole potenzialità. Uno di essi, quello di *Yefremoff*, è stato raggiunto dai nostri alleati nell'avanzata della Russia meridionale.

Notizie avute su tale impianto confermano la sua grande potenzialità, ma rilevano una inferiorità nelle caratteristiche ed una incostanza nelle proprietà della gomma prodotta (rispetto alla produzione italiana e tedesca) dovute alla imperfezione dei metodi di purificazione ed al diverso metodo di polimerizzazione.

Il primo impianto italiano si basa pure sull'impiego di alcole etilico come materia prima, ed è stato realizzato in seguito a lunghe ricerche effettuate negli impianti pilota della Bicocca condotte in modo completamente indipendente dalle esperienze russe.

I sistemi di separazione dei numerosi prodotti, ottenuti nella catalisi in un'unica fase col processo a l'alcole da noi adottato, si devono ritenere del tutto originali. La qualità della nostra produzione di gomma dall'alcole non risulta inferiore a quella prodotta in Germania dalla polimerizzazione del butadiene purissimo ottenuto dall'acetilene.

Poche reazioni catalitiche presentano la difficoltà e la delicatezza della sintesi del butadiene dall'alcole. Dopo un imponente complesso di ricerche su scala di laboratorio e semi-industriale si è arrivati a rese molto soddisfacenti, ma si è ancora assai lontani dalle rese quantitative che corrisponderebbero alla produzione di una molecola di butadiene, una di idrogeno e due di acqua ogni due molecole di alcole etilico consumato ed è poco probabile che a tali rese quantitative si possa mai giungere.

La ragione è dovuta alla complessità del processo catalitico che porta alla produzione del butadiene dall'alcole e che non è ancora ben noto nel suo meccanismo intimo. In base alle nostre nozioni termodinamiche si deve prevedere che la reazione pur avvenendo in un tempo brevissimo, decorra nel seguente ordine: deidrogenazione, condensazione, disidratazione.

Ciò richiede al catalizzatore proprietà contemporaneamente deidrogenanti, condensanti, disidratanti, opportunamente graduate. Ad es. una eccessiva proprietà disidratante porta a formazione di etilene, invece di butadiene, una eccessiva azione condensante porta a formazione di

idrocarburi a peso molecolare elevato (olii) una eccessiva azione deidrogenante a formazione di aldeidi e loro prodotti di condensazione.

E' ben noto che nelle stesse condizioni di lavoro (temperatura e pressione) dalla stessa materia prima: alcole etilico, è possibile ottenere a seconda del catalizzatore impiegato:

- 1) Con catalizzatore disidratante: Etere etilico ed etilene con rese quasi quantitative.
- 2) Con catalizzatore blandamente deidrogenante: Acetaldeide e idrogeno con rese elevatissime quasi quantitative.
- 3) Con catalizzatore fortemente deidrogenante: Acetaldeide, ma anche metano e ossido di carbonio.
- 4) Con catalizzatore ad azione prevalentemente condensante: Alcole butilico, aldeide butirrica e crotonica, eteri sali, acetali, ecc.
- 5) Con altri catalizzatori ad azione contemporaneamente deidrogenante, condensante, disidratante: Butadiene, butilene e idrogeno.

Siccome il catalizzatore per la produzione del butadiene deve avere contemporaneamente proprietà disidratanti, deidrogenanti e condensanti, potrebbe apparire impresa ben ardua quella di giungere ad elevate rese in butadiene, evitando le reazioni dirette di sola disidratazione e condensazione dell'alcole che porterebbero a reazioni secondarie e nocive.

Si è giunti oggi a rese soddisfacenti dopo un decennio di ricerche se si tien conto dei lavori già effettuati presso i laboratori della *Soc. Pirelli*. Ma la soluzione industriale ha richiesto ancora ulteriori numerosi studi effettuati in laboratori e nell'impianto pilota alla Bicocca.

Passo a passo attraverso a piccoli continui perfezionamenti si è progrediti da rese irregolari, ottenute con catalizzatori di vita brevissima, a rese regolari con catalizzatori aventi una vita maggiore. Ci auguriamo che il miglioramento dei catalizzatori, che è sempre oggetto di studio di un gruppo di nostri chimici, consenta di spostare decisamente la bilancia a favore del processo all'alcole, che già oggi può risultare più vantaggioso di quello dal carburo, se si utilizzano completamente i sottoprodotti e se si parte da un prezzo dell'alcole sufficientemente basso.

L'impresa più ardua è stata forse quella della purificazione del butadiene, che è stata risolta con un processo tecnologicamente nuovo, merito dei nostri tecnici.

Nel prodotto greggio della catalisi dall'alcole si ottiene una miscela molto complessa di idrocarburi, impura per alcoli, per eteri, aldeidi, acetali, ecc. Si sono identificati oltre una trentina di componenti di cui una quindicina gassosi, gli altri presenti sotto forma di vapori.

Assai complesso è il ricupero dei sottoprodotti

che nell'impianto fatto in Italia Settentrionale rappresenta un reparto assai importante.

Altro problema non semplice è la polimerizzazione. Dai primitivi procedimenti di polimerizzazione al sodio si è passati alla polimerizzazione in emulsione che fornisce prodotti migliori e di tipo più costante.

I primi impianti pilota per la produzione di butadiene dall'alcole sono stati costruiti alla Bicocca. Essi hanno subito numerosi successivi perfezionamenti ed hanno fornito una piccola, ma regolare produzione di gomma sintetica, sebbene costosa a causa della loro piccola potenzialità.

Essi hanno permesso di risolvere i principali problemi tecnici, di elaborare apparecchi di catalisi molto razionali che hanno rese termiche e coefficienti di utilizzazione che sono notevolmente maggiori di quelli riscontrati ad es. nell'impianto russo di Yefremoff. La Bicocca è stata perciò la palestra per la messa a punto dei procedimenti e per la formazione dei tecnici per il più grande impianto ora funzionante nell'Italia settentrionale.

Per la produzione della Buna S (copolimero del butadiene con lo stirolo) occorre anche produrre lo stirolo. Tale lavorazione ci permette di utilizzare dei sottoprodotti della produzione del butadiene dall'alcole, rendendo più razionale il complesso della produzione stessa.

La seconda grande fabbrica per la produzione di gomma sintetica in Italia, è attualmente in costruzione, nell'Italia Centrale. Essa come grandiosità di impianti e come entità della produzione supererà notevolmente quella già in funzione.

#### **Gli impianti italiani.**

L'industria della gomma sintetica ed in particolare quella a partire dal carburo risulta dal lato chimico e tecnologico una fra le più complesse tra le grandi industrie chimiche organiche.

Basti pensare che per la produzione della Buna S dall'acetilene occorrono ben otto operazioni catalitiche distinte, a ciascuna delle quali corrisponde si può dire una fabbrica a sè. Se si tien conto che si opera su grandi masse e sempre in ciclo continuo, che alcune delle operazioni corrispondono a reazioni delicatissime che hanno luogo o ad alta temperatura (come la deidrogenazione catalitica dell'etilbenzolo a stirolo) o ad alta pressione (come la idrogenazione dell'aldolo a butilenglicolo) che ogni singola operazione si deve effettuare in modo quasi quantitativo, che alcune reazioni corrispondono ad equilibri, che richiedono perciò una ricircolazione di forti masse, che a ciascuna fase corrispondono operazioni di separazione e purificazione per avere tutti gli intermedi purissimi; che oltre alle tecniche delle grandi catalisi comprendenti idrogenazioni, dei-

drogenazioni, alchilazioni, disidratazioni, condensazioni catalitiche, ecc. appare una nuova tecnica della polimerizzazione in emulsione e della coagulazione continue, si può avere una idea del complesso dei problemi che l'industria della gomma sintetica ha dovuto affrontare. E' facile comprendere quale poderoso sforzo si è dovuto fare per la risoluzione di così vasti problemi e per la formazione dei tecnici e delle maestranze.

Mentre per l'impianto in costruzione per produrre gomma dall'acetilene ci si è valse della collaborazione della I. G., pure essendo la progettazione degli impianti opera dei nostri tecnici, per l'impianto che lavora a partire dall'alcole tutta la messa a punto industriale, dai laboratori di ricerca agli impianti pilota ed infine al grande impianto industriale per la produzione di butadiene puro dall'alcole, è tutta opera dei nostri tecnici.

Una delle fasi più difficili da risolvere è stata la separazione del butadiene per via fisica dai tre butileni che lo accompagnano e che bollono tutti entro pochi gradi e soprattutto la separazione del butene alfa dal butadiene poichè i punti di ebollizione di questi idrocarburi differiscono di un solo grado. Tale separazione, che se venisse effettuata per rettifica rappresenterebbe difficoltà dello stesso ordine di grandezza di quelle che si incontrerebbero nella separazione di due isotopi di medio peso atomico, è stata da noi risolta con un metodo originale, malgrado che fosse ritenuta anche dai tecnici stranieri praticamente irrealizzabile per via fisica. Una parte dell'impianto fatto in Italia settentrionale presenta delle analogie costruttive con impianti di stabilizzazione e raffinazione delle benzine, con la differenza che i problemi di separazione, che in quest'ultima industria vengono risolti in modo parziale ed incompleto, nell'industria della gomma sintetica sono stati invece sviluppati e perfezionati sino ad ottenere i singoli idrocarburi puri. Sono stati inoltre introdotti metodi di frazionamento completamente nuovi. La chimica italiana ha perciò preso in questo campo una posizione di avanguardia.

La delicatezza e la complessità della lavorazione è dimostrata dal fatto che per i nostri due impianti decine di milioni di lire vengono investiti nei soli apparecchi di misura e di controllo, necessari per la regolarità di esercizio e per l'ottenimento di prodotti costanti.

Dal punto di vista dei controlli fisici si può dire che l'industria della gomma sintetica sia all'avanguardia tra le industrie chimiche italiane ed avendo provveduto alla costruzione di notevole parte dei macchinari e dell'apparecchiature di controllo nel nostro paese, ha certamente molto contribuito a sviluppare e perfezionare il tipo di produzione dei fabbricanti nazionali di apparecchiature per l'industria chimica.

### La gomma sintetica dal carburo di calcio.

Come abbiamo già accennato l'altra materia prima che in Italia verrà impiegata per la produzione della gomma sintetica è l'acetilene, ossia il carburo di calcio.

E' merito della I. G. l'aver messo a punto uno dei numerosi possibili procedimenti per la produzione di gomma dall'acetilene, sul quale per ragioni ovvie non mi ritengo autorizzato a dire di più di quanto è già stato pubblicato su Riviste Tecniche.

Dall'acetilene è possibile giungere al butadiene attraverso diverse vie, tra esse quella apparentemente più complessa, detta a quattro stadi, è quella che hanno scelto i tedeschi, perchè la maggior complessità apparente è compensata dalle maggiori rese.

La via più semplice sarebbe naturalmente quella a due stadi, consistenti nella dimerizzazione dell'acetilene a vinil acetilene e nella idrogenazione selettiva di quest'ultimo; la bassa resa del primo stadio e le difficoltà di ottenere butadiene puro, lo hanno sconsigliato.

I processi usati oggi si basano sulla produzione di acetaldeide dall'acetilene, che ha luogo con rese praticamente quantitative, e sulla successiva condensazione aldolica, che pur corrispondendo ad un equilibrio chimico, può essere condotta con rese altissime riferendosi all'aldeide combinata.

Dall'aldeide si possono seguire due vie: la prima attraverso la trasformazione in crotonaldeide, alcole crotonico e butadiene. Tale processo risulterebbe a 5 stadi e sarebbe assai semplice se la quarta fase non presentasse difficoltà.

I tedeschi hanno preferito un altro processo a 4 stadi che dall'aldolo passa a glicol butilenico e da questo per disidratazione a butadiene.

Le rese complessive sono buone, superiori che con il processo all'alcole, tanto più se non si considera come perdita la quantità di aldeide che viene trasformata in alcole etilico durante la idrogenazione dell'aldolo.

Il fatto che il processo tedesco a 4 stadi fornisce dell'alcole come sottoprodotto, e che tale sottoprodotto è la materia prima della produzione della gomma sintetica, con l'altro processo da noi adottato, mentre il processo all'alcole fornisce come sottoprodotto l'etilene, che può venire impiegato per produrre lo stirolo necessario per la fabbricazione della gomma sintetica dal carburo, crea interessanti possibilità di rapporti tra i due diversi processi.

### Prospettive future dell'industria della gomma sintetica.

Può risultare ora interessante esaminare le prospettive future dell'industria della gomma sintetica. La necessità di una produzione sintetica di

gomma elastica in tempo di guerra è indiscutibile. Anche gli S.U.A. che hanno sempre svolto una politica basata sulla libertà degli scambi, si sono oggi e troppo tardi, lanciati in un grandioso, ma ancora insufficiente programma di produzione di gomma sintetica.

Molti però si domanderanno che cosa sarà della produzione della gomma sintetica nel dopo guerra, tenuto conto che la potenzialità produttiva delle piantagioni di gomma del medio estremo oriente era, prima della guerra, almeno del 50% superiore al consumo mondiale.

Tale sovrapproduzione è stata la causa del basso prezzo della gomma naturale nell'ultimo decennio che è sceso per un certo tempo al disotto della metà del costo di produzione. La difficoltà di proporzionare la produzione al consumo risulta evidente se si pensa che una piantagione richiede molti anni per entrare in produzione (la raccolta può essere iniziata razionalmente solo dopo 7 anni) ed una piantagione abbandonata a se stessa diventa rapidamente improduttiva.

Sebbene il costo della produzione sintetica sia oggi notevolmente superiore a quello della gomma naturale nel 1939, è necessario analizzare i costi per poter fare delle previsioni per il dopo guerra. Nel prezzo di costo della gomma sintetica entrano in grosso modo per il 20-30% il servizio del capitale investito, la mano d'opera per meno del 10%. Per la gomma naturale i prezzi dell'ultimo decennio hanno consentito nessuna o una modestissima retribuzione del capitale investito (mentre vi furono periodi corrispondenti alla prima guerra europea in cui le compagnie delle piantagioni distribuirono dei dividendi annui superiori al 100%!).

Il costo della gomma naturale negli ultimi anni era rappresentato per la quasi totalità dalla mano d'opera, ed i suoi bassi livelli sono dovuti alle condizioni di vita estremamente misere degli indigeni. Poichè due milioni e mezzo di indigeni lavorano sulle piantagioni (raggiungendo i 10 milioni con le famiglie) per produrre poco più di un milione di tonnellate, ne risulterebbe che ogni tonnellata/anno richiede da 2 a 2,5 lavoratori indigeni. Il prezzo della gomma naturale del porto di Colombo equivale in media al salario di 1200 giornate lavorative.

Se la mano d'opera indigena nel medio estremo oriente fosse retribuita come la mano d'opera europea, il prezzo della gomma naturale sarebbe notevolmente superiore a quello della gomma sintetica. D'altro lato l'inevitabile sia pur lento aumento di livello di vita col progredire della civiltà non potrà consentire sempre in avvenire una permanenza di bassissimi prezzi della gomma naturale.

Sebbene sia impossibile prevedere quale sarà il prezzo della gomma naturale nel dopo guerra, può nondimeno essere interessante a tale scopo

confrontare il costo di una nuova piantagione con il costo di una fabbrica di eguale potenzialità di gomma sintetica.

Sebbene si siano fatti molti progressi nelle nuove piantagioni condotte più razionalmente, cionondimeno la produzione media delle piantagioni si aggira sui 500 kg per ettaro: la trasformazione delle giungle in piantagioni costava nel 1939 in cifra tonda sulle 10 mila lire per ettaro. Ne risulta quindi un investimento di circa 20 mila lire per tonnellata di produzione annua con l'immobilizzo rispetto ad altre colture di 20 mila metri quadrati.

Riferendoci ai prezzi del 1939 l'investimento del capitale per una produzione di gomma sintetica in impianti molto grandi (della capacità di qualche decina di migliaia di T/anno) risulterebbe poco superiore a quello per una piantagione di eguale potenzialità, con la differenza che le superfici di terreno impegnate è come ordine di grandezza di un migliaio di volte minore!

Bisogna tener conto poi di fattori importantissimi di carattere valutario, anche se si vuol prescindere dalle necessità dell'attuale stato bellico.

La importazione della gomma naturale sul nostro bilancio commerciale inciderebbe per almeno 200 o 300 milioni di lire annue, e sarebbe sottoposta alle fluttuazioni, spesso fortissime ed inevitabili in un mercato internazionale libero, poco controllabile, soggetto a manovre speculative. Per la nostra produzione di gomma sintetica dal carburo di calcio la principale materia prima da importare è il carbone occorrente per la produzione del coke per il carburo. Esso incide per meno del 5% rispetto al valore della gomma naturale che si sostituisce con una corrispondente produzione sintetica. Incide fortemente sul costo l'energia, essa però è assicurata dalla produzione nazionale e per l'impianto dell'Italia centrale in gran parte dalla lignite di Gualdo Cattaneo e dall'energia geotermica di Larderello.

Nel caso della produzione dall'alcole, sebbene il costo di impianto per eguali produzioni sia minore che dal carburo, la situazione è un po' meno favorevole perchè la materia prima (alcole) vale già di per sè almeno quanto costerebbe una quantità di gomma naturale eguale a quella sintetica che da essa si può produrre. Il costo di lavorazione compresi i materiali accessori, il servizio capitale, la manutenzione, gli ammortamenti ecc. elevano notevolmente tale somma base. Si tratta però di una produzione totalmente nazionale con tutti i vantaggi diretti che ne derivano.

Possiamo però porci una domanda. Dato che il terreno destinabile alle coltivazioni agricole nel nostro paese è limitato e che quindi non è possibile aumentare in modo illimitato la produzione di

alcole, è dal lato valutario conveniente assegnare gran parte della produzione di alcole alla gomma sintetica piuttosto che ad altri scopi? La risposta risulta affermativa.

Basta confrontare l'impiego dell'alcole come carburante rispetto a quello per la produzione di gomma sintetica.

Un kg di alcole corrisponde a circa 0,7 kg di benzina come potere calorifico. Lo stesso kg di alcole permette di produrre circa 0,3 kg di gomma, oltre a certi sottoprodotti che hanno un valore non trascurabile e che possiamo per semplicità equiparare come valore alle altre materie prime accessorie (escluso carbone).

Se la gomma naturale costasse sul mercato internazionale non più di 3-4 volte che un equal peso di benzina, risulterebbe dal lato valutario indifferente usare l'alcole come carburante o per la produzione della gomma sintetica. Siccome però la gomma sul mercato internazionale valeva nel 1939 15-20 volte di più della benzina è evidente che conviene destinare la produzione nazionale di alcole alla produzione di gomma piuttosto che a quella dei carburanti.

Inoltre mentre la gomma sintetica butadienica ha oggi proprietà in complesso non inferiori alla gomma naturale, l'alcole invece è come carburante inferiore alla benzina e non è applicabile per gli usi bellici più importanti, ad es. per l'aviazione, se non a scapito dell'autonomia.

Ne risulta che nel dopo guerra sarà conveniente destinare l'alcole alla produzione di gomma sintetica piuttosto che all'uso come carburante, tanto più che per la produzione di carburanti lo sviluppo che tutti ci auguriamo delle nostre affinerie, ed in particolare dei nostri impianti di idrogenazione, potrà per altre vie coprire il consumo interno.

Oltre a ciò l'avvenire della gomma sintetica sarà dato dai miglioramenti delle caratteristiche e dalle possibilità di produrre per sintesi polimeri di proprietà superiori o addirittura diverse da quelle della gomma naturale. La resistenza ai solventi di certi tipi di buna, a maggiore resistenza all'abrasione di altri, ne sono un esempio.

L'Italia che è stata tra le prime grandi nazioni (dopo la Germania e la Russia) ad affrontare l'industria della gomma sintetica, che è forse la più complessa e tecnicamente più difficile tra le grandi industrie chimiche organiche, può quindi guardare con fiducia l'avvenire in questo campo, poichè ha saputo, ubbidendo agli ordini e seguendo le lungimiranti direttive del Duce, superando tutte le difficoltà, dotare il nostro paese di un complesso industriale, che la renderà, per circa due terzi del consumo nazionale di pace, indipendente da servitù straniere.

G. NATTA

# Il problema della gomma sintetica in Italia

# Il problema della gomma sintetica in Italia

Poche materie prime presentano, quanto la gomma naturale, la caratteristica di essere prodotte quasi esclusivamente in un'unica parte del mondo.

Oltre il 90 % della produzione della gomma naturale proviene dalla Malesia dalle regioni limitrofe e dalle isole del suo arcipelago; comprendendo la produzione della vicina isola di Ceylon tale percentuale raggiunge il 95 %.

Non solo l'Europa, ma anche tutta l'America del Nord e quasi tutta l'Africa, non hanno produzione propria di gomma naturale da Hevea, nè possono averla per ragioni climatiche. L'altre piante gommifere non hanno nè possono avere che una importanza molto secondaria.

Il problema della produzione sintetica presenta quindi, anche al di fuori dei paesi europei, una importanza formidabile per ragioni economiche, militari, valutarie ecc.

All'epoca della prima grande guerra europea, la mancanza della gomma fu sentita gravemente dagli imperi centrali, e non mancarono sin d'allora tentativi di una produzione sintetica. Essa ebbe inizio in quel periodo in Germania su scala relativamente piccola e con procedimenti molto complessi e costosi per cui cessò interamente alla fine della guerra.

I primi tentativi di sintesi si orientarono verso la fabbricazione di un prodotto, che risultasse il più possibilmente simile, come composizione chimica, alla gomma naturale e quindi si basarono sulla produzione sintetica e sulla polimerizzazione dell'isoprene ( $C_5H_8$ ), l'idrocarburo contenuto sotto forma polimerica nel lattice di Hevea.

Solo più tardi si poté constatare che la proprietà di fornire dei polimeri ad ottime caratteristiche elastiche e vulcanizzabili, quali quelle della gomma naturale, non è una particolarità del solo isoprene, ma è proprietà generale degli idrocarburi alifatici aventi due doppi legami coniugati.

Il più semplice di essi è il butadiene, che rappresenta la materia prima fondamentale dei più importanti tipi di gomma sintetica oggi prodotti, che comunemente prendono il nome di Buna.

È bene precisare, per evitare equivoci fra i consumatori, che nessuno degli altri numerosi polimeri che vengono ottenuti con procedimenti diversi e da altre materie prime (che talvolta vengono indicati come surrogati della gomma o addirittura come tipi di gomma sintetica, quali ad esempio il thiokol, il cloruro di vinile, l'oppanolo, ecc.), pur rappresentando delle materie plastiche sotto certi punti di vista interessantissime, non sono dal punto di vista dell'elasticità, minimamente paragonabili alla gomma sintetica butadienica.

Anche il surrogato che più si avvicina alla gomma sintetica butadienica come composizione chimica, il duprene, (polimero del clorobutadiene), che presenta ottime qualità di resistenza chimica e meccanica, è nettamente inferiore come elasticità.

Molti altri prodotti sintetici possiedono una certa elasticità, ma nessuno presenta la proprietà di fornire dopo vulcanizzazione degli allungamenti dell'ordine di grandezza di 600-700 %, senza subire sensibili deformazioni permanenti, e rese elastiche che si avvicinano al 50 %. Vari surrogati possono sostituire la gomma naturale e quella sintetica butadienica per guarnizioni, per rivestimenti, per impregnazione di tessuti ecc.; per certi usi come resistenza chimica ed ai solventi sono anche superiori, ma non possono sostituirla per gli usi più tipici e più nobili della gomma per i quali sono richieste tutte le sue qualità più pregiate, come ad es. per la fabbricazione di pneumatici e per quella del filo elastico. Solo la fabbricazione dei pneumatici assorbe il 71 % del consumo mondiale della gomma. In Italia oggi circa il 90 %.

Certi polimeri ed in particolare certi copolimeri del butadiene presentano invece le stesse proprietà tipiche della gomma naturale. Alcune proprietà possono venire alquanto modificate a seconda del modo di polimerizzazione. È appunto una caratteristica dei processi di sintesi quella di poter variare a piacere, entro larghi limiti, le proprietà dei prodotti.

Per sintesi, con il variare della composizione di monomeri e con il variare delle condizioni in cui ha luogo la polimerizzazione, si possono

ottenere prodotti di proprietà anche notevolmente diverse. In tale senso grande importanza hanno i procedimenti di polimerizzazione mista. Ad es. la resistenza ai solventi, già elevata per la Buna normale, aumenta notevolmente polimerizzando il butadiene insieme con il nitrile acrilico.

La stessa Buna S (copolimero di butadiene e stirolo) varia la sua proprietà con l'aumentare della percentuale stirolo ed a seconda del modo con cui viene condotta la polimerizzazione.

Tutta l'industria della produzione di oggetti di gomma naturale si era sviluppata per trattare una determinata materia prima, quella esistente in natura.

L'industria della gomma sintetica si è dovuta perciò, in un primo tempo, adattare a questa situazione e sviluppare nel senso di fabbricare un prodotto il più possibile simile alla gomma naturale e tale da potersi lavorare con i macchinari già esistenti e che erano stati costruiti appositamente per trattare la gomma naturale.

Ne è derivata perciò la necessità, in alcuni casi, di peggiorare certe caratteristiche fisiche della gomma sintetica ad esempio attraverso processi di depolimerizzazione (plastificazione termica) per renderla lavorabile con i macchinari e con gli ingredienti già esistenti.

Per la preparazione delle mescole si sono impiegati in un primo tempo gli stessi ingredienti usati per la gomma naturale, ossia quei tipi di nero fumo, di ossido di zinco, di acceleranti ecc. che attraverso decenni erano risultati i più adatti per la gomma naturale.

Già con questi si sono ottenuti risultati buoni, ma risultati anche migliori si avranno quando la maggiore larghezza di impiego della gomma sintetica e soprattutto anni di applicazione consentiranno di adottare quegli ingredienti e quei mezzi di lavorazione che meglio si adattano per essa.

Una delle difficoltà maggiori che ha dovuto superare l'industria della gomma sintetica è quella di produrre dei tipi assolutamente costanti; la stessa gomma naturale offre da questo punto di vista molti inconvenienti.

#### I PROCEDIMENTI DI POLIMERIZZAZIONE

Dai monomeri gassosi o liquidi volatili si giunge ai polimeri solidi più o meno plastici od elastici mediante procedimenti di polimerizzazione.

Le reazioni di polimerizzazione sono reazioni a catena. Una molecola reagisce con un'altra formando un dimero, che reagisce con un'altra molecola di monomero formando un trimero, e così via, sino ad ottenere prodotti aventi un peso molecolare, che può raggiungere le diverse centinaia di migliaia, risultante dalla reazione fra di loro di migliaia di molecole monomere. Anche se la reazione nell'insieme è lenta, ogni singola catena di reazione, appena iniziata, prosegue con grandissima rapidità. Una polimerizzazione lenta nel suo complesso, corrisponde non ad una

lentezza di formazione della singola catena, ma alla scarsa frequenza dell'iniziarsi delle stesse.

Questa è una caratteristica di tutte le reazioni a catena. Se noi ad es. polimerizziamo in condizioni di ottenere un prodotto di peso molecolare di 100.000 e se arrestiamo la polimerizzazione quando il 10 % del prodotto è polimerizzato, noi non otteniamo un prodotto a peso molecolare 1/10 del finale, ossia 10.000, ma abbiamo il 90 % di monomero ed il 10 % di prodotto a peso molecolare 100.000.

Una polimerizzazione porta a pesi molecolari più alti e quindi a prodotti meno fusibili, meno volatili e meccanicamente più resistenti, quanto più bassa è la temperatura di polimerizzazione e quanto più puro è il prodotto di partenza.

Dal butadiene (p.m. 54) ad es. otteniamo un dimero a peso molecolare 108, se la polimerizzazione si effettua a 300-400°, prodotti liquidi a peso molecolare di qualche migliaio a temperatura tra 100° ed i 200°, prodotti invece a peso molecolare di diverse centinaia di migliaia a temperatura ambiente o di poche decine di gradi superiore. Solo questi ultimi hanno importanza pratica.

Vi è però un limite pratico nell'applicazione di questi criteri, per il fatto che a temperatura molto bassa la reazione è troppo lenta, non decorrerebbe spontaneamente se non in tempi lunghissimi di mesi o di anni. Di qui la necessità di impiegare dei catalizzatori di polimerizzazione.

Ed occorrono dei catalizzatori speciali, perchè i più noti catalizzatori di polimerizzazione degli idrocarburi non saturi (ad es. gli alogenuri metallici) causano la formazione di polimeri completamente diversi dalla gomma e precisamente di solidi fragili non elastici, non vulcanizzabili, paragonabili alla gomma ossidata od invecchiata.

I catalizzatori di polimerizzazione che invece vengono adoperati agiscono in modo da evitare la formazione di catene ramificate ma di ottenere catene lineari molto lunghe, probabilmente spiralfornate a causa dell'attrazione reciproca dei doppi legami liberi. Tali catalizzatori agiscono solo su idrocarburi alifatici aventi doppi legami coniugati portando durante la loro polimerizzazione alla saturazione di uno solo dei due doppi legami presenti. Resta così nella molecola finale un grande numero di doppi legami (non più coniugati tra di loro) che non reagiscono ulteriormente nelle condizioni adottate per la polimerizzazione ma che rendono il prodotto finale capace di essere vulcanizzato. In tali condizioni non polimerizzano le comuni olefine, ma reagiscono anche altri idrocarburi non saturi, che contengono il doppio legame carbonio-carbonio in vicinanza di un gruppo non saturo aromatico (ad es. benzenico) o di radicali contenenti legami multipli tra azoto-carbonio (ad es. nitrile acrilico). Ciò consente la copolimerizzazione in miscela del butadiene ed offre la possibilità di ottenere prodotti, che, pur essendo sempre elastici e vulcanizzabili, presentano proprietà diverse e talvolta su-

periori, sotto certi punti di vista, alla gomma pura butadienica.

Da ciò deriva una superiorità dei processi sintetici. Si può ottenere quello che si vuole, mentre il prodotto naturale è quello che è. Vi è una infinita possibilità di perfezionamenti, limitati solo da ragioni economiche.

È un grande successo avere ottenuto già sin d'ora prodotti finiti praticamente equivalenti e sotto certi punti di vista superiori a quelli ottenibili dalla gomma naturale. I sistemi di lavorazione della gomma naturale sono infatti il risultato di molti decenni di perfezionamenti, quello della gomma sintetica di solo pochi anni. È quindi da ritenersi cosa certa che, con lo sviluppo rapido ed imponente della tecnica moderna, si arriverà con il tempo a prodotti ancora più pregiati e quindi molto superiori a quelli naturali, soprattutto per certi impieghi speciali.

Già ad es. per la fabbricazione di pneumatici, si sono ottenute resistenze all'abrasione notevolmente superiori a quelle della gomma naturale, e per quanto riguarda la resa elastica (rapporto tra il lavoro recuperabile e quello assorbito in una deformazione elastica) le differenze fra gomma sintetica e gomma naturale sono già ridotte a limiti molto piccoli.

#### MATERIE PRIME

##### PER LA PRODUZIONE DELLA GOMMA SINTETICA

Vediamo ora come si presenta per il nostro paese il problema delle materie prime per l'industria della gomma sintetica. Per la produzione di butadiene diversi sono i metodi applicabili.

Il più diretto e semplice sembrerebbe quello della deidrogenazione catalitica del butilene. Tale reazione, che corrisponde ad un equilibrio reversibile, ha luogo alle temperature che vengono impiegate nella piroschissione dei prodotti petroliferi.

Difatti i gas di piroschissione (cracking) possono contenere anche dall'1 al 3 % di butadiene nei casi più favorevoli. Particolare difficoltà presenta però l'estrazione e la purificazione di tale componente contenuto in quantità così esigue ed accompagnato dai tre buteni normali isomeri, dall'isobutene, dal butano e dall'isobutano, sostanze che bollono tutte a temperature vicinissime a quella di ebollizione del butadiene.

Per piroschissione ulteriore della frazione  $C_4$  dei gas di piroschissione, dopo separati gli isomeri «iso» per polimerizzazione selettiva, è possibile ottenere gas contenenti anche il 20 % di butadiene, ma resta sempre la difficoltà di giungere da tale gas a butadiene puro.

Tale procedimento potrà presentare interesse per gli S.U.A., dove si hanno a disposizione colossali quantità di gas di piroschissione e le frazioni  $C_4$  dei gas di stabilizzazione delle benzine. L'impiego di tali gas per la produzione della gomma sintetica riduce però la quantità di materia prima da impiegarsi per altri scopi ad es. per la produ-

zione di benzine di polimerizzazione per avio ad alto numero di ottano.

In Italia ed in Europa in generale, dato che i prodotti petroliferi non possono essere sottratti alla loro diretta utilizzazione, questi procedimenti non presentano per ora interesse. In Italia, poi, dove le raffinerie più moderne dell'ANIC basano il loro ciclo sulla idrogenazione, le frazioni  $C_4$  sono prevalentemente sature e ramificate e non si possono assolutamente prestare alla produzione di gomma sintetica.

Siccome in natura esistono pochi altri composti aventi una catena a 4 atomi di carbonio e non in quantità tale da prestarsi a produzioni di grandi masse è necessario rivolgersi come materia prima a composti a catena più lunga o più breve.

L'alcole butilico di fermentazione di idrati di carbonio potrebbe rappresentare una fonte di butilene. Le basse rese di alcole butilico della fermentazione acetone-butilica e le rese non quantitative della trasformazione del butilene in butadiene fanno però scartare tale processo per il nostro Paese.

Due sono le materie che possono avere interesse per noi, entrambe a 2 atomi di carbonio nella molecola: l'alcole etilico e l'acetilene.

#### LA GOMMA SINTETICA DALL'ALCOLE ETILICO

L'uso dell'alcole etilico era già stato proposto da *Ostromimislenski* e *Lebedev* in Russia.

Questo procedimento è stato applicato successivamente in tale paese in impianti di notevole potenzialità. Uno di essi quello di Yefremoff è stato raggiunto dai nostri alleati nell'avanzata della Russia meridionale.

Notizie avute su tale impianto confermano la sua grande potenzialità, ma rilevano una inferiorità nelle caratteristiche ed una incostanza nelle proprietà della gomma prodotta (rispetto alla produzione italiana e tedesca), dovute alla imperfezione dei metodi di purificazione ed al diverso metodo di polimerizzazione.

Il primo impianto italiano si basa pure sull'impiego di alcole etilico ed è stato realizzato in seguito a lunghe ricerche effettuate negli impianti pilota della Bicocca e condotte in modo completamente indipendente dalle esperienze russe.

I sistemi di separazione dei numerosi prodotti, ottenuti nella catalisi in un'unica fase col processo all'alcole da noi adottato, si devono ritenere del tutto originali. La qualità della nostra produzione di gomma dall'alcole non risulta inferiore a quella prodotta in Germania dalla polimerizzazione del butadiene purissimo ottenuto dall'acetilene.

Poche reazioni catalitiche presentano la difficoltà e la delicatezza della sintesi del butadiene dall'alcole. Dopo un'imponente complesso di ricerche su scala di laboratorio ed industriale si è arrivati a rese molto soddisfacenti, ma si è ancora lontani dalle rese quantitative, che corri-

sponderebbero alla produzione di una molecola di butadiene, una di idrogeno e due di acqua ogni due molecole di alcole etilico consumato ed è poco probabile che a tali rese quantitative si possa mai giungere.

La ragione è dovuta alla complessità del processo catalitico, che porta alla produzione del butadiene dall'alcole, e che non è ancora ben noto nel suo meccanismo intimo. In base alle nostre nozioni termodinamiche si deve prevedere che la reazione, pur avvenendo in tempo brevissimo, decorra nel seguente ordine: deidrogenazione, condensazione, disidratazione.

Ciò richiede al catalizzatore proprietà contemporaneamente deidrogenanti, condensanti, disidratanti, opportunamente graduate. Ad es. una eccessiva proprietà disidratante porta a formazione di etilene invece di butadiene, una eccessiva azione condensante porta a formazione di idrocarburi a peso molecolare elevato (oli), una eccessiva azione deidrogenante a formazione di aldeidi e loro prodotti di condensazione.

È ben noto che nelle stesse condizioni di lavoro (temperatura e pressione) dalla stessa materia prima: alcole etilico, è possibile ottenere a seconda del catalizzatore impiegato:

- |  |   |
|--|---|
| 1° catalizzatore disidratante:   | Etere etilico ed etilene con rese anche quantitative                  |
| 2° con catalizzatore blandamente deidrogenante:  | Acetaldeide e idrogeno con rese elevatissime quasi quantitative       |
| 3° con catalizzatore fortemente deidrogenante:   | Acetaldeide, ma anche metano ed ossido di carbonio.                   |
| 4° con catalizzatori speciali ad azione prevalentemente condensante:                               | Alcole butilico, aldeide butirrica e crotonica, eteri, sali e acetati |
| 5° con altri catalizzatori ad azione contemporaneamente deidrogenante, condensante e disidratante: | Butadiene, butilene e idrogeno  |

Siccome il catalizzatore per la produzione del butadiene deve avere contemporaneamente proprietà disidratanti, deidrogenanti e condensanti, potrebbe apparire impresa ben ardua quella di giungere ad elevate rese in butadiene evitando le reazioni dirette di sola disidratazione e condensazione dell'alcole che porterebbero a reazioni secondarie e nocive.

Si è giunti a rese soddisfacenti dopo un decennio di ricerche se si tiene conto dei lavori già effettuati presso i laboratori della Società Pirelli. Ma la soluzione industriale ha richiesto ancora ulteriori numerosi studi effettuati in la-

boratori e poi nell'impianto pilota della Bicocca.

Passo a passo attraverso piccoli continui perfezionamenti si è progrediti da rese irregolari, ottenute con catalizzatori di vita brevissima, a rese regolari con catalizzatori aventi una vita maggiore. Ci auguriamo che il miglioramento dei catalizzatori, che è sempre oggetto di studio di un gruppo di nostri chimici, ci consenta di portare ancora altri miglioramenti alle rese. Essi potrebbero spostare decisamente la bilancia a favore del processo dall'alcole, che già oggi può risultare più vantaggioso di quello dal carburo, se si utilizzano completamente i sottoprodotti e qualora si partisse da un prezzo dell'alcole sufficientemente basso.

L'impresa più ardua è stata quella della purificazione del butadiene, che è stata risolta con un procedimento tecnologicamente nuovo, merito dei nostri tecnici.

Nel prodotto greggio della catalisi dell'alcole si ottiene una miscela molto complessa di idrocarburi, impura per alcoli, eteri, aldeidi, acetali, ecc. Si sono identificati oltre trenta componenti di cui una quindicina gassosi, gli altri sotto forma di vapori.

Assai complesso è il ricupero dei sottoprodotti, che nell'impianto della S.A.I.G.S. costruito in Italia Settentrionale rappresenta un reparto assai importante.

Altro problema non semplice è la polimerizzazione. Dai primitivi procedimenti di polimerizzazione al sodio si è passati, già negli impianti pilota, alla copolimerizzazione in emulsione, che fornisce prodotti migliori e di tipo più costante.

I primi impianti pilota per la produzione di butadiene dall'alcole sono stati costruiti alla Bicocca. Essi hanno subito numerosi successivi perfezionamenti ed hanno fornito una piccola ma regolare produzione di gomma sintetica, sebbene costosa a causa della loro piccola potenzialità. Essi hanno permesso di risolvere i principali problemi tecnici, di elaborare apparecchi di catalisi razionali, che presentano rese termiche e coefficienti di utilizzazione notevolmente maggiori di quelli riscontrati ad es. nell'impianto russo di Yefremoff. La Bicocca è stata perciò la palestra per la messa a punto dei procedimenti e per la formazione dei tecnici per il grande impianto ora funzionante nell'Italia Settentrionale.

Per la produzione della Buna S (copolimero del butadiene con lo stirolo) occorre anche produrre lo stirolo. Tale lavorazione ci permette di recuperare dei sottoprodotti della produzione del butadiene dall'alcole, rendendo più razionale il complesso della produzione e permette di produrre stirolo in quantità eccedente il fabbisogno interno della fabbrica.

La seconda fabbrica per la produzione di gomma sintetica è attualmente in costruzione. Essa, come grandiosità dell'impianto e come entità della produzione supererà notevolmente quella già in funzione.

L'industria della gomma sintetica ed in particolare quella a partire dal carburo risulta dal lato chimico e tecnologico una fra le più complesse tra le grandi industrie chimiche organiche.

Basti pensare che per la produzione della Buna S dall'acetilene occorrono ben otto operazioni catalitiche distinte, a ciascuna delle quali corrisponde si può dire una fabbrica a sè. Se si tiene conto che si opera su grandi masse e sempre in ciclo continuo, che alcune delle operazioni corrispondono a reazioni delicatissime, che hanno luogo o ad alta temperatura (come la deidrogenazione catalitica dell'etilbenzolo a stirolo) o ad alta pressione (come la idrogenazione dell'aldolo a butilenglicolo); che ogni singola operazione si effettua in modo quasi quantitativo; che alcune reazioni corrispondono ad equilibri, che richiedono perciò una circolazione di forti masse; che a ciascuna fase corrispondono operazioni di separazione e purificazione per avere tutti gli intermedi purissimi; che oltre alle tecniche delle grandi catalisi comprendenti idrogenazioni, alchilazioni, disidratazioni, condensazioni catalitiche ecc. appare una nuova tecnica della polimerizzazione in emulsione e della coagulazione continue, si può avere un'idea del complesso dei problemi che l'industria della gomma sintetica ha dovuto affrontare. È facile comprendere quale poderoso sforzo si è dovuto fare per la risoluzione di così vasti problemi e per la formazione dei tecnici e delle maestranze.

Mentre per l'impianto di Terni ci si è valse della collaborazione della I.G., pur essendo la progettazione degli impianti opera dei nostri tecnici, invece per l'impianto che lavora a partire dall'alcole tutta la messa a punto industriale, dai laboratori di ricerca agli impianti pilota ed infine al grande impianto industriale per la produzione di butadiene puro all'alcole, è tutta opera dei nostri tecnici.

Una delle fasi più difficili da risolvere è stata la separazione del butadiene per via fisica dai tre butileni che lo accompagnano e che bollono tutti entro pochi gradi e soprattutto la separazione del butene alfa dal butadiene, poichè i punti di ebollizione di questi idrocarburi differiscono di un solo grado.

Tale separazione, che se venisse effettuata per rettifica presenterebbe difficoltà dello stesso ordine di grandezza di quelle che si incontrerebbero nella separazione di due isotopi di medio peso atomico, è stata da noi risolta con un metodo originale, malgrado che fosse ritenuto anche dai tecnici stranieri praticamente irrealizzabile per via puramente fisica.

Una parte dell'impianto costruito in Italia Settentrionale presenta delle analogie costruttive con impianti di stabilizzazione e raffinazione delle benzine, con la differenza che i problemi di separazione, che in quest'ultima industria vengono risolti in modo parziale ed incompleto, nel-

l'industria della gomma sintetica sono stati invece sviluppati e perfezionati sino ad ottenere i singoli idrocarburi puri. Sono stati inoltre introdotti metodi di frazionamento completamente nuovi. La chimica italiana ha perciò preso in questo campo una posizione di avanguardia.

La delicatezza e la complessità della lavorazione è dimostrata dal fatto che per i nostri due impianti decine di milioni di lire vengono investiti nei soli apparecchi di misura e di controllo, necessari per la regolarità di esercizio e per l'ottenimento di prodotti costanti.

Dal punto di vista dei controlli fisici si può dire che l'industria della gomma sintetica sia all'avanguardia delle industrie italiane ed avendo provveduto alla costruzione di notevoli parti dei macchinari e dell'apparecchiature di controllo nel nostro paese, ha certamente contribuito a sviluppare e perfezionare il tipo di produzione dei fabbricanti nazionali di apparecchiature per l'industria chimica.

#### LA GOMMA SINTETICA DAL CARBURO DI CALCIO

Come abbiamo già accennato l'altra materia prima, che in Italia verrà impiegata per la produzione della gomma sintetica è l'acetilene, ossia il carburo di calcio.

È merito della I.G. l'aver messo a punto uno dei numerosi possibili procedimenti per la produzione della gomma dall'acetilene, sul quale per ragioni ovvie non mi ritengo autorizzato a dire di più di quanto è già stato pubblicato su riviste tecniche.

Dall'acetilene è possibile giungere al butadiene attraverso diverse vie, tra esse quella apparentemente più complessa, detta a quattro stadi, è quella che hanno scelto i tedeschi, perchè la maggior complessità apparente è compensata dalle maggiori rese.

La via più semplice sarebbe naturalmente quella a due stadi, consistenti nella dimerizzazione dell'acetilene a vinilacetilene, e nella idrogenazione selettiva di quest'ultimo. La bassa resa del primo stadio e le difficoltà di ottenere butadiene puro nel secondo la hanno sconsigliata.

I processi usati oggi si basano sulla produzione di acetaldeide dall'acetilene, che ha luogo con rese praticamente quantitative e sulla successiva condensazione aldolica, che pur corrispondendo ad un equilibrio chimico, può essere condotta con rese altissime riferendosi all'aldeide combinata.

Dall'aldolo si possono seguire due vie: la prima attraverso la trasformazione in crotonaldeide, alcole crotonilico e butadiene. Tale processo risulterebbe a 5 stadi e sarebbe assai semplice se la quarta fase non presentasse difficoltà.

I tedeschi hanno preferito un altro processo a 4 stadi che dall'aldolo passa a glicol butilenico e da questo per disidratazione a butadiene.

Le rese complessive sono buone, superiori che

con il processo dall'alcole, tanto più se non si considera come perdita la quantità di aldeide che viene trasformata in alcole etilico durante la idrogenazione dell'aldolo.

Il fatto che il processo tedesco a 4 stadi fornisce dell'alcole come sottoprodotto, e che tale sottoprodotto è la materia prima della produzione della gomma sintetica con l'altro processo da noi adottato, mentre il processo all'alcole fornisce come sottoprodotto l'etilene, che può venire impiegato per produrre lo stirolo necessario per la produzione della gomma sintetica dal carburo, crea interessanti possibilità di rapporti tra due diversi processi.

#### PROSPETTIVE FUTURE DELL'INDUSTRIA DELLA GOMMA SINTETICA

Può risultare ora interessante esaminare le prospettive future dell'Industria della gomma sintetica. La necessità di una produzione sintetica di gomma elastica in tempo di guerra è indiscutibile. Anche gli S.U.A. che hanno sempre svolto una politica basata sulla libertà degli scambi si sono oggi e troppo tardi, lanciati in un grandioso, ma ancora insufficiente, programma di produzione di gomma sintetica.

Molti però si domanderanno che cosa sarà della fabbricazione della gomma sintetica nel dopoguerra, tenuto conto che la potenzialità produttiva delle piantagioni di gomma del medio estremo oriente era, prima della guerra, almeno del 50 % superiore al consumo mondiale.

Tale sovrapproduzione è stata la causa del basso prezzo della gomma naturale nell'ultimo decennio che è sceso per un certo tempo al disotto della metà del costo di produzione. La difficoltà di porzionare la produzione al consumo risulta evidente se si pensa che una piantagione richiede molti anni per entrare in produzione (la raccolta può essere iniziata razionalmente solo dopo 7 anni) ed una piantagione abbandonata a se stessa diventa rapidamente improduttiva.

Sebbene il costo della produzione sintetica sia oggi notevolmente superiore a quello della gomma naturale nel 1939, è necessario analizzare i costi per poter fare delle previsioni per il dopoguerra. Nel prezzo di costo della gomma sintetica entrano in grosso modo per il 20-30 % il servizio del capitale investito e l'ammortamento degli impianti, la mano d'opera per meno del 10 %. Per la gomma naturale i prezzi dell'ultimo decennio hanno consentito nessuna o una modestissima retribuzione del capitale investito, (mentre vi furono periodi corrispondenti alla prima guerra europea in cui le compagnie delle piantagioni distribuirono dei dividendi annui superiori al 100 %).

Il costo della gomma naturale negli ultimi anni era rappresentato per la massima parte dalla mano d'opera, ed i suoi bassi livelli sono dovuti alle condizioni di vita estremamente misera degli indigeni. Poiché due milioni e mezzo di indigeni lavorano sulle piantagioni (raggiungendo i 10

milioni con le famiglie) per produrre poco più di un milione di tonnellate, ne risulterebbe che ogni tonnellata richiede il lavoro di un anno di 2-2,5 lavoratori indigeni. Il prezzo della gomma naturale nel porto di Colombo equivale in media al salario di 1200 giornate lavorative.

Se la mano d'opera indigena nel medio estremo oriente fosse retribuita come la mano d'opera europea, il prezzo della gomma naturale sarebbe superiore a quello della gomma sintetica. Ma d'altro lato l'inevitabile sia pur lento aumento di livello di vita col progredire della civiltà non potrà consentire sempre in avvenire una permanenza di bassissimi prezzi della gomma naturale.

Sebbene sia impossibile prevedere quale sarà il prezzo della gomma naturale nel dopo guerra, può non di meno essere interessante a tale scopo confrontare il costo di una piantagione con il costo di una fabbrica di eguale potenzialità di gomma sintetica.

La produzione media delle piantagioni si aggira sui 500 kg. per ettaro: la trasformazione delle giungle in piantagioni costava nel 1939 in cifra tonda sulle 10.000 lire per ettaro. Ne risulta quindi un investimento di circa 20 mila lire per tonnellata di produzione annua con l'immobilità rispetto ad altre culture di 20 mila metri quadrati.

Riferendoci ai prezzi del 1939 l'investimento del capitale per una produzione di gomma sintetica dal carburo in impianti molto grandi (della capacità di qualche decina di migliaia di T/anno) risulterebbe poco superiore a quello per una piantagione di eguale potenzialità, con la differenza che la superficie di terreno impiegata è come ordine di grandezza di un migliaio di volte minore!

Solo nel caso della produzione della gomma sintetica dall'alcole la superficie di terreno agricolo necessaria per la produzione dell'alcole (supponendo di ottenere questo direttamente dalle barbabietole) risulta dello stesso ordine di grandezza, ma leggermente minore, a quello di piantagioni di eguale potenzialità.

Bisogna tener conto poi di fattori importantissimi di carattere valutario, anche se si vuol prescindere dalle necessità dell'attuale stato bellico.

La importazione della gomma naturale sul nostro bilancio commerciale inciderebbe per almeno 200 o 300 milioni di lire annui, e sarebbe sottoposta alle fluttuazioni, spesso fortissime ed inevitabili in un mercato internazionale libero poco controllabile soggetto a manovre speculative. Per la nostra produzione di gomma sintetica dal carburo di calcio la principale materia prima da importare è il carbone, occorrente per la produzione del coke per il carburo. Esso incide per meno del 5 % rispetto al valore della gomma naturale che si sostituisce con una corrispondente produzione sintetica. Incide fortemente sul costo l'energia, essa però è assicurata dalla produzione nazionale e per l'impianto dell'Italia Centrale in gran parte dalla lignite di Gualdo Cattaneo o dall'energia geotermica di Larderello.

Nel caso della produzione dall'alcole, sebbene il costo di impianto per eguali produzioni sia minore che dal carburo, la situazione è un po' meno favorevole perchè la materia prima (alcole) vale già di per sè quanto costerebbe una quantità di gomma naturale eguale a quella sintetica che da essa si può produrre. Il costo di lavorazione, compresi i materiali accessori, il servizio capitale, la manutenzione, gli ammortamenti ecc. elevano notevolmente tale somma base. Si tratta però di una produzione totalmente nazionale con tutti i vantaggi indiretti che ne derivano.

Possiamo però porci una domanda. Dato che il terreno destinabile alle coltivazioni agricole nel nostro paese è limitato e che quindi non è possibile aumentare in modo illimitato la produzione di alcole è dal lato valutario conveniente assegnare gran parte della produzione di alcole alla gomma sintetica piuttosto che ad altri scopi? La risposta risulta affermativa.

Basta confrontare infatti l'impiego dell'alcole come carburante rispetto a quello per la produzione di gomma sintetica.

Un kg. di alcole corrisponde a circa 0,7 kg. di benzina come potere calorifico. Lo stesso chilogrammo di alcole permette di produrre circa 0,30 kg. di gomma oltre a certi sottoprodotti che hanno un valore non trascurabile e che possiamo per semplicità equiparare come valore alle altre materie prime accessorie (escluso carbone).

Se la gomma naturale costasse sul mercato internazionale non più di 3-4 volte che un ugual peso di benzina, risulterebbe dal lato valutario indifferente usare l'alcole come carburante o per la produzione della gomma sintetica. Siccome però la gomma sul mercato internazionale valeva,

nel 1939, 15-20 volte di più della benzina è evidente che conviene destinare la produzione nazionale di alcole alla produzione di gomma piuttosto che a quella dei carburanti.

Inoltre mentre la gomma sintetica butadienica ha oggi proprietà in complesso non inferiori alla gomma naturale, l'alcole invece è come carburante inferiore alla benzina e non è applicabile per gli usi bellici più importanti, ad es. per l'aviazione, se non a scapito dell'autonomia.

Ne risulta che nel dopoguerra sarà conveniente destinare l'alcole alla produzione di gomma sintetica piuttosto che all'uso come carburante, tanto più che per la produzione di carburanti lo sviluppo che tutti ci auguriamo delle nostre raffinerie ed in particolare dei nostri impianti di idrogenazione potrà per altre vie coprire il consumo interno.

Oltre a ciò l'avvenire della gomma sintetica sarà dato dai miglioramenti delle caratteristiche e dalle possibilità di produrre per sintesi polimeri di proprietà superiori o addirittura diverse da quelle della gomma naturale. La resistenza ai solventi di certi tipi di Buna, la maggiore resistenza all'abrasione di altri, ne sono un esempio.

L'Italia che è stata tra le prime grandi nazioni (dopo la Germania e la Russia) ad affrontare l'industria della gomma sintetica, che è forse la più complessa e tecnicamente la più difficile tra le grandi industrie chimiche organiche, può quindi guardare con fiducia l'avvenire in questo campo, poichè seguendo le lungimiranti direttive del Duce, e superando tutte le difficoltà, si è pervenuti a dotare il nostro paese di un complesso industriale che lo renderà per oltre due terzi del consumo nazionale di pace, indipendente da servitù straniera.