

150 e 161

Roma

GIULIO NATTA

LEZIONI DI CHIMICA INDUSTRIALE

PARTE ORGANICA

a cura di CARMELO VACCARINO

II EDIZIONE



BIBLIOTECA CENTRALE

47075

EDIZIONI UNIVERSITARIE "CISALPINO"

Via Dante, 16 - MILANO - Telef. 14-075

1944

E. T. C.

I D R O C A R B U R I

Fonte principale degli idrocarburi sono i petroli naturali, dai quali essi vengono estratti mediante vari trattamenti fisici eventualmente accompagnati da trattamenti chimici. Una volta i petroli venivano sottoposti solo a processi di separazione delle varie frazioni che li costituiscono; oggi invece, accanto alla separazione vera e propria, si compiono altre operazioni che permettono di ottenere una maggiore quantità di prodotti pregiati a spese degli altri il cui valore è più limitato. Queste operazioni possono così suddividersi:

- 1°) processi di cracking e di idrogenazione che trasformano le frazioni pesanti in olii leggeri (benzine),
- 2°) processi di polimerizzazione che trasformano in benzine le frazioni più volatili.

A questi devono aggiungersi poi tutti i processi di raffinazione delle benzine e di nobilitazione (formazione di benzine antidetonanti) e i processi per la fabbricazione di lubrificanti partendo dalle frazioni più pesanti della distillazione del petrolio.

Oltre che dai petroli naturali possono ottenersi idrocarburi:

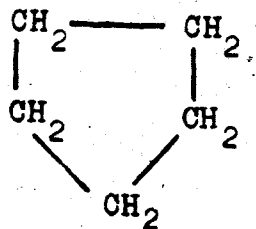
- 1°) per idrogenazione del carbone (processo Bergius)
- 2°) per sintesi del gas d'acqua (processo Fischer-Tropsch).

B
II
648

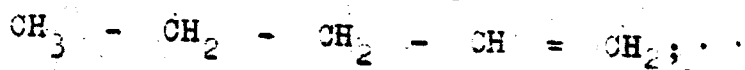
Esamineremo successivamente tutte queste lavorazioni; sarà bene però prima premettere un cenno sulla natura e sull'origine dei petroli.

COMPOSIZIONE DEI PETROLI NATURALI

I petroli hanno composizioni di differenza notevole. Si hanno petroli costituiti quasi esclusivamente da idrocarburi paraffinici (Pennsylvania); altri contengono idrocarburi del tipo $C_n H_{2n}$, però saturi e cioè del tipo naftenico (ciclo-paraffine) di cui il primo termine è il pentametilene, dalla formula di struttura:



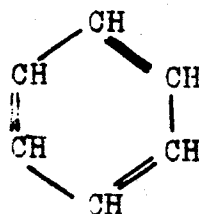
Questi non sono da confondere con gli idrocarburi della serie dell'etilene che hanno la stessa formula tipo $C_n H_{2n}$, ma che però sono non saturi (contengono un doppio legame). Così il pentametilene è isomero del pentene



quest'ultimo, però, ha un comportamento chimico del tutto diverso dovuto alla presenza del doppio legame.

Idrocarburi del tipo naftenico sono contenuti ad esempio nei petroli russi del Caucaso.

Si hanno poi petroli cosiddetti "aromatici" che contengono derivati del benzolo:



(petroli del Texas, Messico, Iraq).

Infine esistono petroli di tipo misto come quelli della Galizia.

Il seguente specchio comprende alcuni tipi di petrolio grezzo denominati a seconda dei tipi di idrocarburi che contengono.

Tipo del grezzo	paraffina soli da %	resine e asfalti	Composizione della frazione a.p.e. da 250° a 300°		
			paraf.	naft.	arom.
paraffinico	1,5-10	0 - 6	46-61	22-32	12-25
paraffinico-naftenico	1 - 6	0 - 6	42-45	38-39	10-20
naftenico	tracce	0 - 6	15-26	61-76	8-13
aromatico-naftenico	0,5 - 1	0 - 10	27-35	36-47	16-30
aromatico-paraffinico-naftenico	0 - 0,5	-	0-8	57-68	10-3

Nella classificazione dei petroli, in alcuni casi, conviene non considerare i componenti più volatili, i quali possono essere contenuti in quantità più o meno grande anche in petroli dello stesso tipo. La seguente tabella, ad e-

sempio, dà i valori dei pesi specifici di alcuni petroli dopo eliminate le parti volatili (residuo a 30°):

paraffinico	0,897 - 0,920
paraffinico-naftenico	0,807 - 0,908
aromatico-naftenico	0,921 - 0,940
naftenico	0,895 - 0,912
aromatico-paraffinico-naftenico	0,880 - 0,970

ORIGINE DEI PETROLI

Sull'origine dei petroli si sono avute molte ipotesi fra le quali non si è ancora stabilito se ne l'assorda. La più accreditata è quella che fa provenire i petroli dalla decomposizione di animali marini, e che è giustificata dalla presenza nei petroli di composti che li denoterebbero appunto la loro origine organica. Altri spiegano la formazione dei petroli con fenomeni di fermentazione di sostanze organiche decomposizione paraffinica.

In ogni caso però, è certo che per la loro formazione i petroli subiscono un riscaldamento a temperatura successivamente elevata, e che si si riscontra la presenza di composti caratteristici del tipo

e di altri composti che si decompongono.

L'origine organica dei petroli è dimostrata pure dalla presenza di composti caratteristici

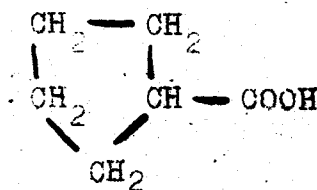
sempre, dà i valori dei pesi specifici di alcuni petroli dopo eliminate le parti volatili (residuo a 37°):

paraffinico	0,897 - 0,929
paraffinico-naftenico	0,897 - 0,908
aromatico-naftenico	0,921 - 0,940
naftenico	0,895 - 0,912
aromatico-paraffinico naftenico	0,980 - 0,970

ORIGINE DEI PETROLI

Sull'origine dei petroli si hanno diverse ipotesi fra le quali non si è ancora stabilito bene l'accordo. La più attendibile fra queste è quella che fa provenire i petroli dalla fossilizzazione di animali marini, ipotesi confermata dalla presenza nei petroli di porfirine, le quali denoterebbero appunto la loro origine organica. Altri spiegano la formazione dei petroli con fenomeni di fermentazione di alghe marine e di decomposizione termica.

In ogni caso però, è certo che durante la loro formazione i petroli non possono avere raggiunto temperatura eccessivamente alta, perchè in essi si riscontra la presenza di acidi naftenici del tipo



e di altri composti i quali a temperatura alta si decompongono.

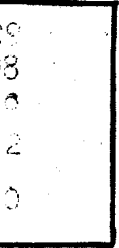
L'origine organogena dei petroli è confermata pure dalla presenza di azoto e zolfo.

Esistono poi altre teorie, oggi ritenute meno possibili, che danno ai petroli un'origine inorganica: Moissan e Sabatier immaginarono che i petroli si siano formati per azione dell'acqua sui carburi alcalini o alcalino terrosi che si trovano nella crosta terrestre. Sappiamo infatti che in tal modo il carburo d'alluminio dà metano, il carburo di calcio acetilene, i carburi di ferro, manganese, ecc. danno miscele di idrocarburi in parte liquidi ed in parte gassosi; da questi può pensarsi che si siano formati i petroli mediante processi di polimerizzazione e idrogenazione catalizzata.

COMPOSIZIONE MEDIA DI ALCUNI COMBUSTIBILI

	C	H ₂	O ₂ +N ₂ +S
Petrolio greggio	80-88	9,5-14	2,5
Olii pesanti (media)	85	10,5	3,5
pece	88	8	4
asfalto puro	91	4	5
catrame	87	6,5	6,5
catrame primario	88	7,5	9,5
catrame di lignite	83	5	8
metano	75	25	-
butano	82,8	17,2	-
benzina	85,5	14,5	-
petrolio lampante	84	14	-
gasoli	86,4	13,6	-
olio lubrificante	87,8	13,2	-

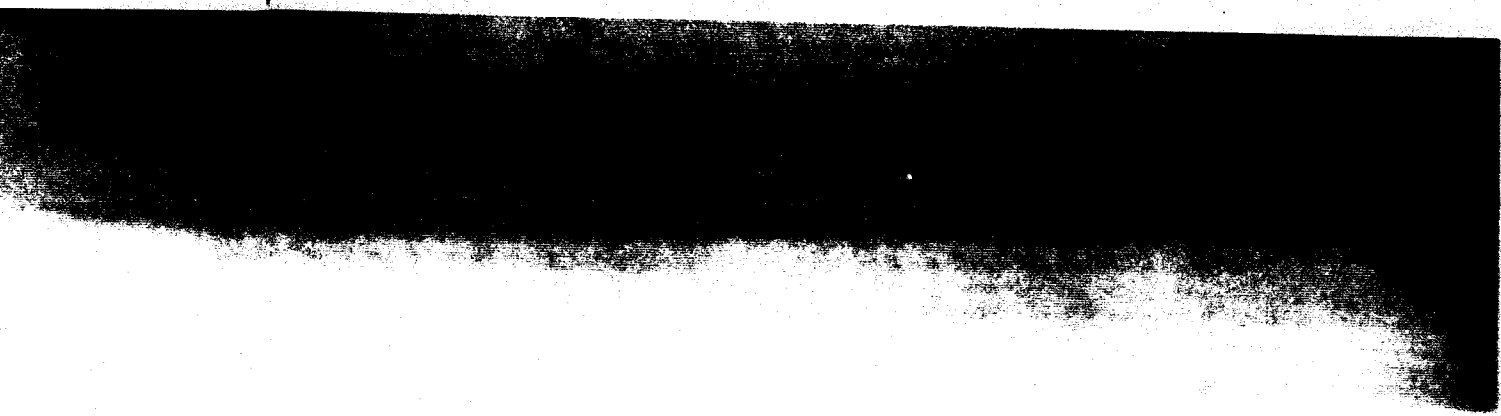
alcuni
resi-



erse i-
ito be-
te
ss
ata.
e qua-
rgani-
oli con
e di

e la lo-
raggiun-
in es-
nici

alta si
ferma-



SEPARAZIONE DEI DIVERSI ELEMENTI
DEL PETROLIO GREZZO

Il petrolio in natura si trova di solito contenuto in specie di sacche del terreno (fig.1) insieme con i gas che lo accompagnano e misto in parte a sabbie e acque salate.

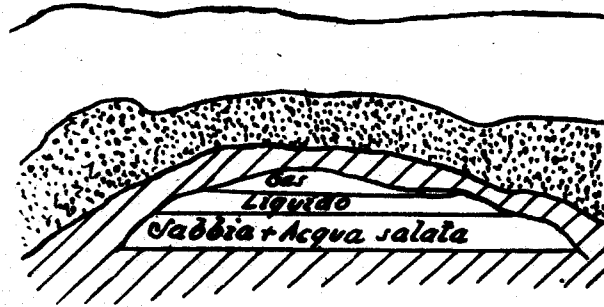


fig. 1

A seconda del punto in cui si fa la perforazione possono aversi in ordine o nell'altro i vari componenti che costituiscono il giacimento.

Quando il petrolio viene estratto si trova di solito sotto forma di emulsione con acqua e con parte del gas. Inoltre una porzione delle frazioni volatili si trova disciolta nel liquido; questa giungendo all'esterno, alla pressione atmosferica, viene in gran parte a liberarsi (il peso di un gas sciolto in un liquido è proporzionale alla pressione, mentre il volume è indipendente dalla pressione.)

Le frazioni liquide leggere si separano dalle pesanti per distillazione frazionata. Però in questo modo non si ha una separazione perfetta, perchè i vari distillati contengono sempre parti che hanno un diverso punto di ebollizione. Si ricorre perciò alla rettificazione che si esegue nelle "colonne di rettifica".

Lo studio di queste colonne è semplice quando ci si riferisce a miscele binarie (come nel caso esano-eptano); diventa invece molto complesso

quando i componenti sono in numero maggiore, ciò che avviene per i normali petroli greggi.

Consideriamo ad esempio la miscela binaria esano-eptano e rappresentiamo su di un diagramma

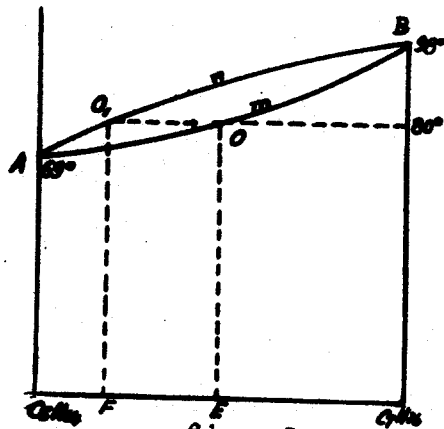


fig. 2

il modo in cui varia la temperatura di ebollizione al variare della composizione della miscela (fig.2). I punti delle ascisse rappresentano la composizione delle varie miscele (in A si ha esano puro, in B si ha eptano puro), sulle ordinate invece si portano le temperature.

La linea A m B rappresenta il variare della tem-

peratura di ebollizione al variare della composizione della miscela. Se si considera una certa temperatura, ad es. 80°, ad essa corrisponde il punto O sulla curva A m B, la cui proiezione E sull'asse delle ascisse ci dà la composizione della miscela liquida che bolle alla temperatura di 80°. Come è noto, nella evaporazione, i due componenti si liberano in proporzioni diverse da quelle in cui si trovano nella soluzione; il punto E, quindi, non rappresenta anche la composizione della fase gassosa. La composizione di questa è data da un altro punto, ad es. F a cui corrisponde il punto O1. La linea luogo dei punti O1 alle varie temperature è la linea A n B che, allo stesso modo che la A m B per la fase liquida, dà la composizione della fase gassosa alle varie temperature di ebollizione.

Supponiamo ora di evaporare una miscela di composizione E (fig.3). Il vapore avrà una composizione data dal punto O1, cioè sarà più ricco

lito con-
fig.1) in-
to in par-
ie e ac-
e.
del pun-
si fa
azione
versi in
nell'al-
i compo-
costi-
il

trova
qua e
alle fra-
ido;
ne atmo-
il peso
onale
idente.

no dal-
erò in
tetta,
parti
S
egue

e quan-
nel ca-
plesso

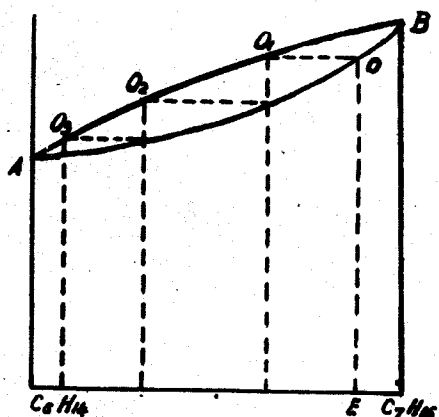


fig. 3

di esano che non il liquido di partenza. Se si considera questo vapore, e lo si ridistilla, il nuovo vapore avrà la composizione O_2 , cioè sarà ancora più ricco in esano. Eseguendo questa operazione diverse volte si riesce a ottenere uno solo dei componenti allo stato puro. (Da ciò deriva il significato alchimistico della parola "quintessenza" che è il risultato di cinque siffatte distillazioni).

Un tale procedimento di successive distillazioni e condensazioni, sarebbe costosissimo, richiedendo un numero notevole di apparecchi e forte impiego di combustibile e acqua per raffreddamento;

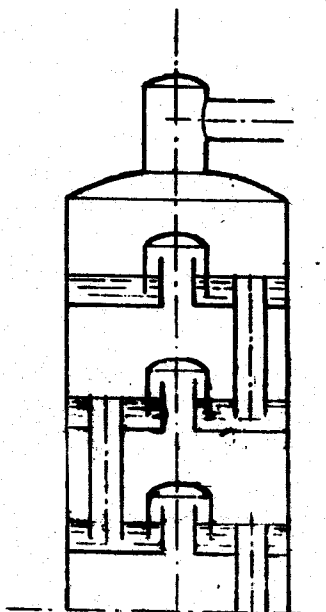


Fig. 4

quindi non è quasi mai adoperato nella pratica. Un risultato paragonabile si riesce ad ottenere più semplicemente usando le colonne di rettificazione (fig. 4). Queste sono scaldate dal basso; i vapori che salgono gorgogliano attraverso il liquido prodotto dalla condensazione dei vapori passati prima da questo contatto deriva una parziale condensazione in ognuno degli scompartimenti della colonna accompagnata dal-

l'evaporazione di una corrispondente quantità del componente più volatile. I vapori così a mano a mano che si spostano verso l'alto, diventano sempre più ricchi nel detto componente più volatile, e, se il numero dei piatti della colonna e la quantità di liquido che refluisce sono sufficienti, nell'ultimo piano si ha tale componente praticamente puro, che può essere fatto condensare a parte e raccolto.

Quando le due curve A m B, A n B sono molto discoste, basta un numero piccolo di piatti della colonna per avere una buona separazione. Ritourneremo sull'argomento parlando degli alcoli e ivi accenneremo al calcolo delle colonne di rettifica.

Vi sono casi, poi, in cui le dette curve non hanno l'andamento visto, ma presentano un punto di massimo o di minimo. Questi punti in cui le due curve si toccano segnano la composizione di una miscela per la quale i vapori hanno la stessa composizione del liquido. Questa miscela prende il nome di "miscela azeotropica" (Fig.)

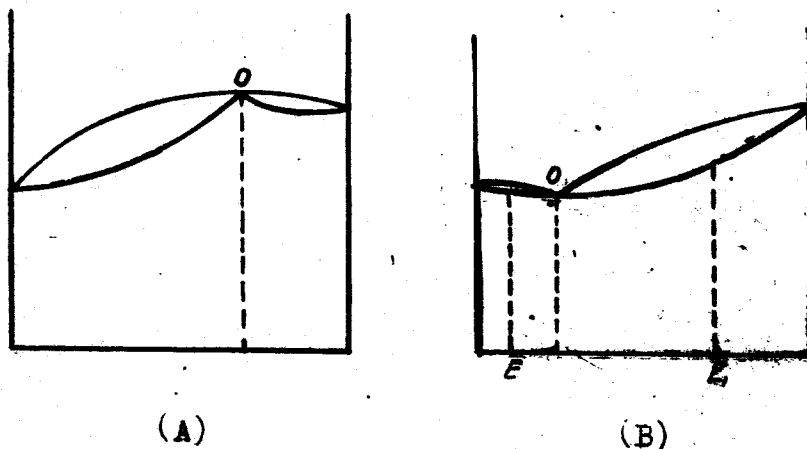


fig. 5

il li-
a. Se
sto va-
listil-
ore a-
ne O₂,
più
Esequen-
ione di-
lesce a
) dei
stato
riva il
intes-
tte di-

sttil-
simo, ri-
e for-
fredda-
n è qua-
nella
ultato
riesce
sempli-
e co-
ca (fig.
scalda-
vapori
voglia-
liqui-
a n-
vapori
la que-
riva u-
lensa-
degli
nella co-
ate dal-

Se si evapora una miscela binaria in cui i costituenti sono nelle proporzioni della miscela azeotropica, i vapori che si liberano hanno la stessa composizione del liquido e rimangono fino a che tutto il liquido non si sia esaurito. Si consideri una soluzione a cui corrisponda un diagramma del tipo B (ad es. la soluzione acqua-esano oppure acqua-benzolo). Se si prendono due miscele che abbiano ad es. le composizioni E ed E₁, evaporandole esse tendono a spostarsi entrambe verso il punto O a cui corrisponde la miscela azeotropica, dopo di che i vapori continuano a svolgersi sempre nelle proporzioni della miscela azeotropica.

Le soluzioni che contengono punti di minimo quindi non possono separarsi completamente nei loro componenti per semplice distillazione. In alcuni casi può aversi una separazione approssimata; questo avviene ad esempio per la miscela acqua-alcool etilico che presenta un punto di minimo molto prossimo alla composizione dell'alcool puro (fig.6). La rettificazione in questo caso dà alcool etilico abbastanza concentrato (96°).

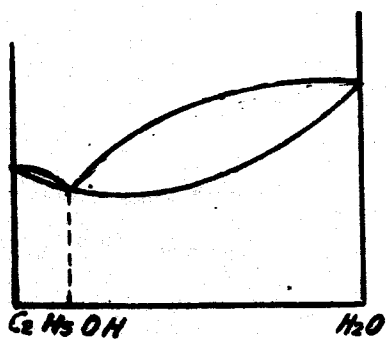


fig. 6

Quanto è stato detto per la distillazione e rettificazione di miscele binarie non vale per la separazione dei componenti dei petroli greggi, perchè questi sono miscele molto complesse a cui non possono semplicemente applicarsi i risultati ottenuti per le miscele binarie.

Infatti oltre ai termini normali della serie omologa degli idrocarburi, sono contenuti nei

petroli un gran numero di isomeri (a catena più o meno ramificata) i quali hanno punti di ebollizione più bassi di quelli dei corrispondenti termini normali e che sono caratteristici per ognuno degli isomeri.

Ora se si pensa che al crescere del peso molecolare il numero degli isomeri possibili cresce assai rapidamente (si hanno 2 butani, 5 esani, 18 ottani, 802 tridecani, ecc.) si capisce che mentre è ancora possibile separare per distillazione gli isomeri dei primissimi termini, per i termini superiori gli intervalli delle temperature di ebollizione sono così piccoli che, anche usando altissime colonne di rettificazione, ogni termine della serie omologa si separa sempre insieme con un gran numero di isomeri di esso e dei termini che lo seguono o lo precedono.

Oltre a questi si hanno poi idrocarburi naftenici olefinici e aromatici che hanno anch'essi punti di ebollizione poco distinti dai precedenti e che quindi potrebbero essere assai difficilmente separati.

E' da notarsi d'altra parte che una perfetta separazione dei singoli costituenti del petrolio ha piccola importanza nella pratica, potendoci accontentare, per gli usi comuni, di raccogliere delle frazioni che presentano analoghe caratteristiche fisiche (volatilità), cosa questa facilmente ottenibile con apparecchiature non troppo complicate.

Una volta la separazione si faceva, con processo discontinuo, in caldaie, facendo condensare frazionatamente i prodotti dell'evaporazione, mentre le parti meno volatili restavano al fondo costituendo residui catramosi o peci. In questo modo si avevano vari inconvenienti fra cui, soprattutto, quello derivante dal surriscaldamento

n cui i
misce-
hanno
angono
saurito.
onda un
e acqua-
ono due
ni E ed
i entram-
misce-
tinuano
la mi-

i minimo
te dei
ne. In
pprossi-
iscela
to di
dell'al-
questo
trato

etto per
e ret-
iscele
per la
compo-
i greg-
i sono
mp se
o sem-
carsi i
ti per
ie.

lla se-
enuti nei

delle lastre, che provocava una parziale decomposizione pirogenica del liquido con formazione di coke e di gas.

CARATTERISTICHE FISICHE
DEI PRINCIPALI IDROCARBURI

	Punto di ebollizione	densità (0° - 760 mm)
Metano	- 164°	0,555
Etano	- 84	0,446
Propano	- 44,5	0,524 (6°)
Butano-normale	- 2	0,600
Isobutano	- 17	0,6029
Butilene	- 5	--
Pentano normale	+ 36°,3	0,454
Pentene	+ 39	0,6499 (20°)
Ciclopentano	+ 51°	--
Esano	+ 69°	0,6583 (20°9)
Cicloesano	+ 81°	--
Benzolo	+ 80,1	0,8834 (18°)
Eptano	+ 98	0,6809 (23°)
Ottano	+ 125°	0,7019 (20°)
Decano	+ 173°	0,7342 (15°)
Esadecano n. (C ₁₆ H ₃₄)	p.fusione + 18°	

Oggi si usano processi continui basati sul principio della colonna di rettifica: il vapore attraversa, dal basso, delle colonne a piatti venendo a contatto per gorgogliamento in contro corrente con la parte liquida che scende dall'alto e che è ottenuta dalla parziale condensazione del vapore già passato. Si ha al solito un arricchimento sempre maggiore nelle frazioni maggiormente volatili. Invece delle colonne a piatti si possono usare colonne piene di anelli Rashig i quali presentano una grande superficie facilitando il contatto delle due fasi.

Le colonne ad anelli offrono minore perdita di carico di quelle a gorgogliamento; la loro efficacia è però molto minore. Esse sono relativamente di piccolo diametro: vengono calcolate ammettendo una velocità di vapore di 0,3-0,5 m/sec. riferendosi alla sezione lorda della colonna e ammettendo che il volume dei vapori sia doppio o triplo di quello corrispondente al distillato, per tener conto del reflusso.

Un inconveniente che si incontra nella distillazione del petrolio è che per la presenza in soluzione di frazioni poco volatili, che sciogliono le frazioni più volatili abbassando la loro tensione di vapore, per ottenere queste ultime bisogna elevare molto la temperatura; da ciò deriva formazione di coke che a sua volta provoca ulteriori aumenti locali di temperatura perchè depositandosi impedisce il passaggio del calore.

Per ovviare a questo inconveniente si ha il sistema a "pipe still". In questo processo l'olio greggio viene riscaldato dai fumi della combustione di nafta o di gas mentre passa ad altissima velocità in un sistema di tubi.

Data la velocità, nonostante la forte trasmissione di calore dovuta all'elevato salto ter-

e decom-
mazione

ità
(60 mm)

55

46

24 (6°)

00

029

54

499 (20°)

(20°9)

(18°)

(22°)

(20°)

2 (15°)

mico, la temperatura dell'olio non va oltre i 400 gradi e nello stesso tempo si evitano gli inconvenienti dovuti alla liberazione dei gas e al deposito di coke.

La fig.7 rappresenta uno schema d'impianto di distillazione frazionata secondo questo sistema. L'olio greggio preriscaldato in scambiatori

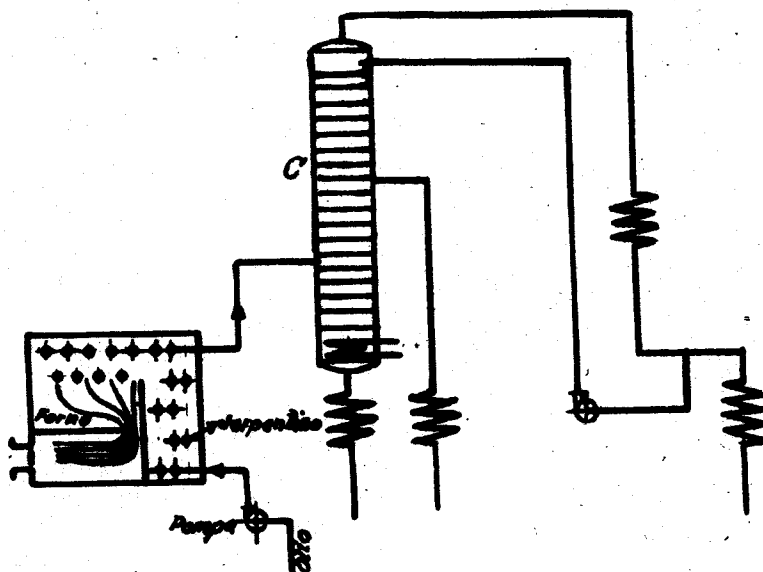


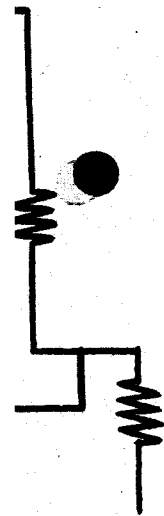
fig. 7

di calore viene inviato mediante la pompa P nei serpentine S (pipe - still) riscaldati nel forno F a fuoco diretto. Le pompe P sono comandate a vapore per ovviare agli inconvenienti che si avrebbero in seguito ad una eventuale interruzione di corrente qualora fossero comandate elettricamente. L'olio caldo passa nella torre a piatti C rivestita di materiali isolanti.

La fig. 8 rappresenta una sezione di questa torre in cui si vede la struttura di uno dei piatti. Il vapore sale passando dagli orifici e men-

a oltre i
tano gli in-
lei gas e al

d'impianto
questo siste-
scambiatori



pompa P nei
ti nel forno
omandate a
i si a-
interruzio-
date elettric-
re a piatti

ne di questa
uno dei piat-
tifici e men-

tre il liquido con-
densato scende me-
diante il sistema di
tubazioni a troppo
pieno f.

In genere alla base
della colonna si man-
da del vapore d'ac-
qua che permette di
ridurre la tempera-
tura di evaporazione,
perchè esso estrae

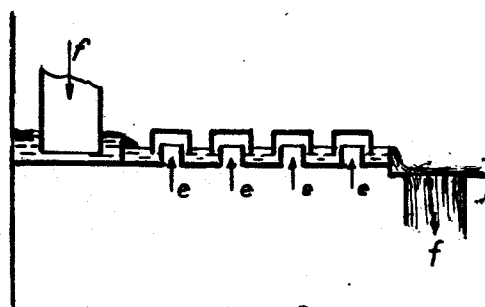


fig. 8

(e nelle percentuali corrispondenti alla tensione di vapore alla data temperatura) le frazioni meno volatili senza raggiungere la loro temperatura di ebollizione.

La fig. 9 mostra lo schema completo di lavorazione del greggio. Il greggio passa successivamente a traverso un separatore dell'acqua emulsionata, poi attraverso una serie di scambiatori di calore che lo preriscaldano a spese dei residui combustibili, e, dopo essere stato portato ad alta temperatura nei pipe-still, entra misto a vapor d'acqua surriscaldato nella torre a piatti. Le varie frazioni che si condensano vengono raccolte in modo continuo mediante tubazioni disposte a diverse altezze. Ognuna di queste frazioni passa poi in una piccola colonna di rettifica, dalle quali la frazione più volatile in essa disciolta viene separata e ritorna nella colonna principale.

Un altro sistema di lavorazione separa la distillazione in due parti; nella prima il greggio preriscaldato viene portato a temperature alle quali non si hanno decomposizioni mediante passaggio in serpentine scaldati e passando in una prima torre di distillazione abbandona i prodotti più leggeri. Il residuo può essere usato

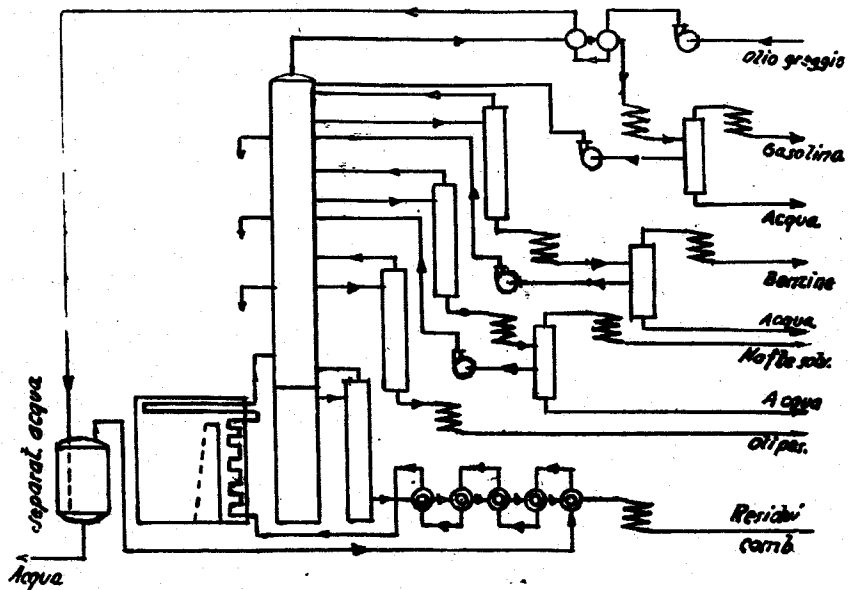


fig. 9

direttamente come combustibile o può essere distillato ancora sotto vuoto dopo riscaldamento a 420° . I prodotti di quest'ultima distillazione sono: oli pesanti, oli poco volatili adatti come lubrificanti e residui preziosi. Le torri di distillazione delle grandi raffinerie hanno di solito 1-3 m. di diametro e altezze fino a 30 metri.

In seguito alla sempre crescente richiesta di idrocarburi liquidi leggeri si è riscontrata la necessità di incrementare la loro produzione. Ciò si è ottenuto in tre modi:

- 1) provvedendo al loro recupero totale mediante processi sempre più affinati di separazione,
- 2) procedendo a decomposizione o trasformazione delle frazioni medie e pesanti di minor valore,
- 3) mediante processi di polimerizzazione dei sottoprodotti gassosi.

PROCESSI DI RICICLAGGIO DEI PETROLI.

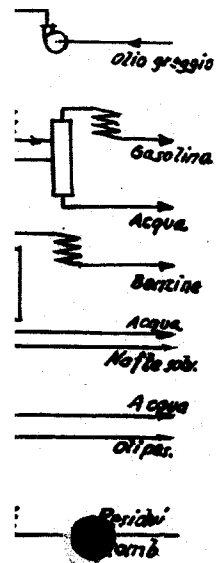
I gas che accompagnano i petroli hanno sempre un certo tenore in componenti liquidi, che si ritrovano sia allo stato di vapore sia sotto forma di nebbia. Il contenuto di questi varia con la natura del giacimento: i giacimenti torbosi forniscono gas con tenore bassissimo o nullo in prodotti liquidi, mentre, al contrario, questo tenore è alto per i gas provenienti dai giacimenti petroliferi propriamente detti e soprattutto per quelli che si sviluppano a pressione non molto elevata.

Da tempo si è cercato di recuperare queste frazioni che andavano perdute; all'uopo si sono seguiti diversi procedimenti.

Un metodo che oggi non è quasi più impiegato è quello di far passare i gas su carbone attivo, il quale ha la proprietà di assorbire le dette frazioni liquide. Il contatto si faceva in controcorrente in modo che, a mano a mano che diminuiva il contenuto di componente liquido nei gas, questi venivano a contatto con carbone meno saturato e quindi più efficiente. Il carbone attivo, saturo di idrocarburi, veniva trattato con vapore d'acqua e così i prodotti assorbiti venivano messi in libertà. Ciò avveniva per due ragioni: sia perchè il vapore avendo una pressione parziale più elevata, tendeva ad essere assorbito dal carbone spostando gli idrocarburi, sia perchè questi ultimi per l'alta temperatura in gran parte evaporavano. Il carbone attivo veniva successivamente rigenerato per essiccazione.

Per condensazione dei vapori ottenuti con l'ultimo trattamento era possibile recuperare gli idrocarburi che si separavano in uno strato più leggero galleggiante al di sopra dell'acqua.

Questo procedimento è oggi poco usato anche



essere distillamento a 420°.
ione sono: o-
ti come lu-
ri di distil-
di solito
a 30 metri.

e richiesta
riscontrata
produzione.

le mediante
operazione,
sformazione
miror valo-

ione dai sot-

perchè si tratta di un processo discontinuo, ma principalmente per il fatto che esso non può essere usato quando i gas contengono, oltre a idrocarburi liquidi leggeri, anche frazioni pesanti allo stato di nebbia. In questo caso gli olii pesanti si depositano sul carbone formando un velo più difficilmente eliminabile che ne pregiudica l'efficienza.

Oggi si usano processi a solvente. Come solvente si impiegano olii medi (p. si eboll. 250° + 300°) questi scendendo dall'alto entro colonne a piatti (o ad anelli Rashig.), vengono a contatto con i gas che provengono dal basso e sciolgono così i loro prodotti leggeri, la cui tensione di vapore è minore se si trovano in soluzione.

Questi ultimi vengono poi separati facendo passare la miscela in colonne di rettifica o mediante insufflazioni di vapore.

I processi per ottenere benzine del secondo tipo cioè a spese degli idrocarburi più pesanti si riducono a due tipi fondamentali

- 1) processi di piroscissione o cracking
- 2) processi di idrogenazione.

Questi ultimi forniscono rese più elevate e, a differenza dei primi non danno luogo a formazione di coke.

CRACKING DEI PETROLI.-

Vediamo anzitutto in che cosa consiste il fenomeno del cracking. Se si porta una miscela di idrocarburi ad alta temperatura (oltre i 400°) si osserva che si produce una rottura delle molecole degli idrocarburi più pesanti per dar luogo a composti più leggeri; nello stesso tempo si ha produzione di coke ed eventualmente liberazione di idrogeno. Oltre alla temperatura ha grande influenza la pressione.

tinuo, ma
on può es-
tre a idro-
i pesanti
gli olii
ando un ve-
e pregiudi-

. Come sol-
oll. 250° +
colonne a
a contatto
sciogliono
ensione di
lon

facendo
ica o me-

il secondo
pesanti

elevate e,
a forma-

ist il
mole
re i 400°)
elle mole
dar luogo
mpo si ha
erazione
grande

Se si considera che entrambi questi fatto-
ri agiscono sul numero degli urti fra molecola e
molecola del gas trattato e sull'energia d'urto,
scaturisce spontanea l'idea che il fenomeno del
cracking sia dovuto appunto a questi urti moleco-
lari, i quali, come è noto dalla Chimica Fisica,
sono i fattori determinanti di tutte le reazioni
chimiche in fase gassosa. Il cracking quindi non
consiste in altro che nello spostamento di un e-
quilibrio chimico: i termini di equilibrio sono
rispettivamente gli idrocarburi pesanti, quelli
leggeri e l'idrogeno che si libera per decomposi-
zione dei primi; agendo sulla temperatura e sul-
la pressione è possibile spostare il detto equi-
librio verso gli uni o verso gli altri composti.
Così a bassa temperatura i termini ad alto peso
molecolare sono stabili, mentre non lo sono più
a temperatura elevata.

Una tale visione del fenomeno è alquanto
semplificata; in realtà l'andamento è molto più
complesso, principalmente per il fatto che le rea-
zioni che avvengono, o che potrebbero avvenire,
sono in numero molto grande e che i fattori cine-
tici hanno una importanza non minore di quelli
termodinamici.

Diremo in seguito qualche cosa sull'argome-
to; però sarà bene prima, per meglio comprendere
questi fenomeni riferirsi ad una reazione parti-
colarmente semplice che studieremo dal punto di
vista termodinamico per determinare quale sia il
modo con cui influiscano su di essa la temperatu-
ra e la pressione. Sarà necessario premettere
qualche nozione chimico-fisica.

In un equilibrio, quando si variano le con-
dizioni esterne, fra le varie reazioni possibili
risulta termodinamicamente più favorita quella
per cui è massima l'affinità chimica, intendendo
si per affinità chimica il lavoro massimo otteni

bile durante la reazione, a prescindere dagli eventuali lavori esterni eseguiti (variazione di volume ecc.).

Quanto detto sopra può anche esprimersi dicendo che si ha equilibrio quando l'energia libera è nulla. Naturalmente una reazione termodinamicamente possibile può anche non avvenire o procedere molto lentamente per la concomitanza di fattori cinetici sfavorevoli.

Si abbia ora la reazione di equilibrio



in cui A, B, C, D sono quattro gas e q, r, s, t, il numero di molecole con cui essi intervengono nella reazione. Assegnati certi valori arbitrari alla temperatura e alla pressione, supponiamo che l'equilibrio della reazione si sposti verso destra e sia a l'affinità chimica di questa reazione.

Per a, qualora la reazione avvenga in fase vapore vale la seguente espressione:

$$a = R T \left[\ln \frac{P_A^q P_B^r}{P_C^s P_D^t} - \ln K_p \right] \quad (1)$$

doce P_A, P_B, P_C, P_D , sono le pressioni parziali iniziali di A, B, C e D, R è la costante dei gas e K_p è la costante di equilibrio della reazione riferita alla pressione:

$$K_p = \frac{P_A^q P_B^r}{P_C^s P_D^t}$$

in cui P_A, P_B, P_C, P_D sono le pressioni parziali nelle condizioni finali di equilibrio.

La precedente relazione è detta legge di
reazione di Van't Hoff ed esprime la relazione
fra l'affinità, la temperatura, la pressione e la
costante di equilibrio. Di essa riportiamo la di-
mostrazione:

Per detta dimostrazione ci si riferisce alla
cosiddetta "scatola di Van't Hoff" (fig.10) che per-
mette idealmente di condurre in maniera isoterma
e reversibile la trasformazione di A e B in C e D.

La scatola di Van't Hoff è costituita da un
recipiente di dimensioni grandissime, munito di
quattro imboccature e tenuto a temperatura costan-
te T. Supponiamo che esso sia riempito da una mi-
scela di quantità arbitrarie dei quattro gas A, B,
C, D (che si considerano come perfetti) i quali ab-

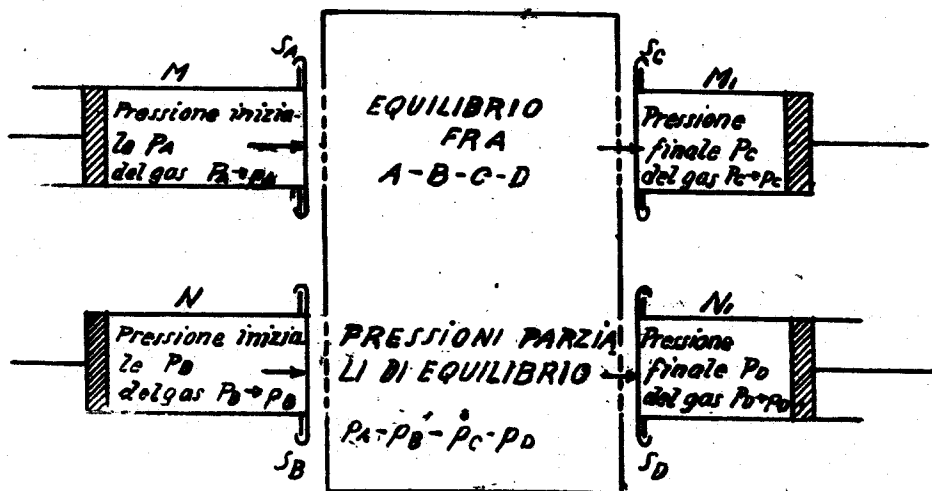


fig. 10

bianco raggiunto le condizioni di equilibrio ed ab-
biano delle pressioni parziali P_A, P_B, P_C, P_D . Im-
maginiamo ora che i due recipienti laterali M e N
contengano rispettivamente q gr. molecole di A al-
la pressione P_A e r gr. molecole di B alla pressio-

ne P_B . P_A e P_B in generale saranno diversa da p_A e p_B , ma spostando opportunamente gli stantuffi è possibile portare i gas A e B alle dette pressioni p_A e p_B corrispondenti alle pressioni parziali all'interno della camera. Con tali spostamenti degli stantuffi si sono compiuti i lavori:

$$A_1 = q R T \ln \frac{P_A}{p_A} \quad A_2 = r R T \ln \frac{P_B}{p_B}$$

Infatti il lavoro per una dilatazione isoterma infinitesima è dato dal prodotto $dA = p \, dV$, la quale, sostituendo a p il valore ottenuto dalla legge di Boyle

$$p = q \frac{RT}{V}, \text{ può scriversi } dA = q RT \frac{dV}{V}.$$

Per una trasformazione finita si ha il lavoro

$$\int_1^2 dA = q R T \lg \frac{V_2}{V_1}$$

ma poichè $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ si ottiene la formula precedente.

I gas A e B, raggiunte le pressioni p_A e p_B , vengono introdotti nella scatola di Van't Hoff. In tale operazione si compie il lavoro $p \, dV = R T$ per ogni grammolecola (p, date le grandi dimensioni della scatola, si ritiene invariato). In totale il lavoro sarà quindi:

$$A_{3,4} = (q + r) R T$$

Nella scatola avviene la reazione e si formano s mole di C e t mole di D in corrispondenza dell'eccedenza di A e B sulle concentrazioni di equilibrio. L'eventuale sviluppo di calore per la reazione non provoca aumento di temperatura perchè è assorbito dal recipiente, inoltre, es-

sendo V costante, il lavoro di questo processo è nullo. A mano a mano che si formano i gas C e D supponiamo di portarli nei recipienti di destra M₁ N₁. Il lavoro compiuto per questo trasporto sarà questa volta

$$A_{56} = (s + t) R T$$

Infine i gas entro i cilindri M₁ N₁ vengono portati dalle pressioni p_C, p_D alle pressioni p_C, p_D con la spesa dei lavori:

$$A_7 = s R T \ln \frac{p_C}{p_C} \quad A_8 = t R T \ln \frac{p_D}{p_D}$$

Con ciò si è compiuta in modo isoterma la trasformazione A + B = C + D. Sommando i lavori avuti e spesi nel processo si ha il massimo lavoro utile ottenibile dalla reazione. Supposto P > p è:

$$A = A_1 + A_2 + A_7 + A_8 + A_{34} + A_{56}$$

Non considerando gli ultimi due termini, il cui insieme corrisponde esclusivamente al lavoro dipendente dalla variazione del numero di grammi-molecole, si ha l'espressione annunciata del lavoro massimo:

$$A = R T \left(\ln \frac{p_A^q \cdot p_B^r}{p_C^s \cdot p_D^t} - \ln \frac{p_A^q \cdot p_B^r}{p_C^s \cdot p_D^t} \right)$$

Se le pressioni parziali iniziali dei gas reagenti sono tutte uguali a 1, l'affinità prende il nome di affinità normale e dipende soltanto dalla temperatura e da K_p e si avrà

$$a_{\text{norm}} = - R T \ln K_p \quad (2)$$

Ad ogni temperatura corrisponde un valore

diversa da p_A
i stantuffi
dette pres-
sioni par-
tali sposta-
i i lavori:

$$R \ln \frac{p_B}{p_B}$$

azione iso-
to d_A = p d v,
ottenuto

$$R T \frac{dV}{V}$$

il lavo-

ormula pre-

oni p_A e p_B,
an't Hoff.

o p V = R T
randi dimen-
siato). In

e e si for-
rispondenza
razioni di
calore per
temperatura
oltre, es-

determinato di K_p , dal quale si risale all'affinità normale.

Le predette relazioni (1) e (2) permettono di prevedere quali siano le reazioni che hanno tendenza ad avvenire per una assegnata condizione di pressione e temperatura. Infatti basta eseguire il calcolo delle affinità per le varie reazioni possibili e vedere per quale di esse l'affinità è massima.

E' inutile dire che previsioni di questo genere sono quanto mai ardue nel caso del cracking dei petroli in cui si trovano in presenza composti in numero grandissimo, in condizioni particolari e per i quali sono possibili un numero enorme di reazioni, delle quali del resto nessuna è in grado di raggiungere le condizioni di equilibrio dato il breve tempo di contatto.

Le reazioni che avvengono possono tuttavia ascrivarsi a due tipi fondamentali e cioè reazioni di deidrogenazione con liberazione di idrogeno e reazioni di piroscissione o rottura in cui si ha una frattura vera e propria delle molecole. Su queste reazioni hanno anche influenza i catalizzatori; così i metalli, in particolare nichel, stagno, molibdeno e tungsteno catalizzano la deidrogenazione mentre gli ossidi polivalenti fra cui specialmente quelli di alluminio e cromo favoriscono la piroscissione.

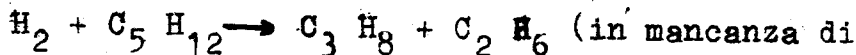
Per le reazioni di deidrogenazione si formano dei doppi legami - CH = CH - e forse anche dei radicali liberi = CH₂ di breve vita che tendono a reagire formando polimeri, olefine (idrocarburi non saturati) e cicloolefine. Se si spinge la temperatura a 600° - 700° la deidrogenazione è ancora più notevole e si formano idrocarburi aromatici (gruppo del benzolo).

Anche in seguito alla piroscissione vera e

propria si ha formazione di composti non saturi. Infatti si vede che, perchè una paraffina si possa rompere dando ancora due paraffine ad esempio secondo la reazione



dove $n = m + p$, occorre la presenza al primo membro di una molecola H_2 . Se ciò non si ha, uno dei due prodotti della reazione risulterà non saturo. Quanto detto può comprendersi meglio dall'esempio



H_2 uno dei termini del secondo membro sarà olefinico, si avrà per esempio $C_2 H_4$). Il caso in presenza di idrogeno è, come vedremo, quello che si ha nel processo di idrogenazione.

Durante il corso del cracking, poi, parte degli idrocarburi non saturi vengono nuovamente idrogenati dall'idrogeno liberato dalle reazioni di deidrogenazione (ciò avviene specialmente quando la temperatura si abbassa ed è anche in stretta relazione con la pressione).

Altri idrocarburi olefinici reagiscono fra loro dando idrocarburi saturi e separando carbone (coke).

La separazione di coke accompagna sempre i processi di cracking; essa è minore quando ci si limita ad un trattamento piuttosto blando per ottenere olii medi, mentre cresce se dal cracking si vogliono ottenere benzine o prodotti gassosi.

Si è già accennato all'influenza della pressione sulla reazione di deidrogenazione degli idrocarburi olefinici. Precisamente aumentando la pressione questi ultimi tendono a sommarsi idrogeno dando composti saturi, come del resto è natu-

ll'affini-

mettono di
nno ten-
zione di
seguire il
ioni pos-
sità è mas-

esto ge-
racking
a compo-
partico-
ro enor-
suna è
equi-

ttavia a-
reazioni
ogeno e
i si ha
e. Su
ataliz-
chel, sta-
deidro-
ra cui
favori-

i forma-
nche dei
endano a
arari
la tem-
è anco-
aromati-

vera e

rale perchè il processo corrisponde ad una diminuzione di volume. Per queste ragioni il cracking si esegue sempre sotto pressione. Regolando opportunamente la temperatura e la pressione è possibile condurre l'operazione in modo da giungere ad un prodotto contenente in grandissima maggioranza idrocarburi paraffinici e olefinici, oppure a temperatura molto alta, prodotti aromatici.

Abbiamo detto che la instabilità degli idrocarburi saturi alle alte temperature è la causa delle reazioni di rottura delle molecole. In modo analogo è possibile spiegare le reazioni di deidrogenazione che accompagnano le precedenti, in base alla maggiore stabilità delle olefine, rispetto alle paraffine, quando la temperatura è elevata.

Questa proprietà è illustrata nella fig. 11 che rappresenta un diagramma in cui sono riportati sulle ordinate i valori delle affinità, prese col segno negativo secondo l'uso americano e sulle ascisse le temperature.

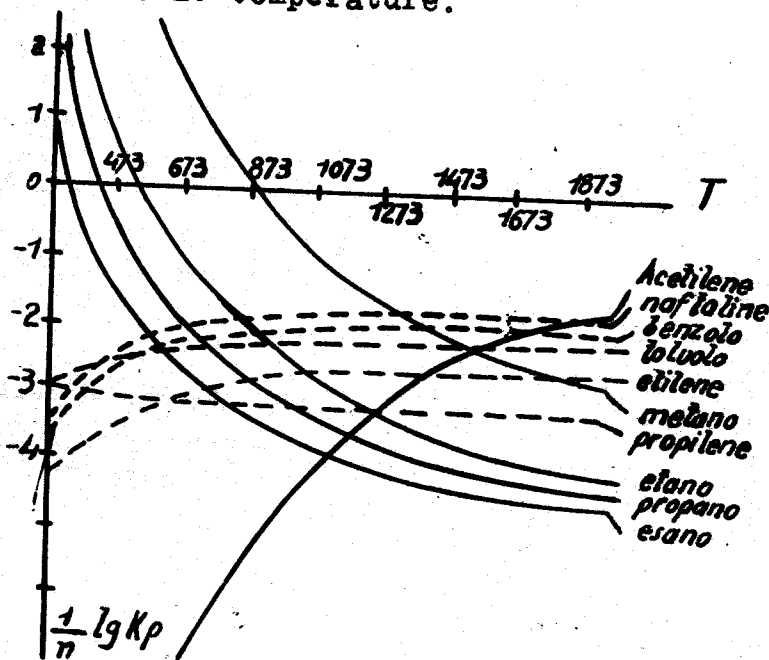


fig. 11

e ad una dimi-
oni il cracking
regolando oppor-
sione è possibi-
a giungere ad un
maggioranza i-
oppure a tem-
tici.

tà degli idro-
e è la causa
ecole. In modo
zioni di dei-
ecedenti, in
olefine, rispet-
atura è eleva-

nella fig. 11
sono riporta-
linità, prese
ricano e sul-

Per le paraffine si hanno curve discendenti, per le olefine cicloolefine e composti aromatici si hanno curve ascendenti con l'aumentare della temperatura. La figura mostra che a bassa temperatura le curve delle paraffine sono più alte di quelle dei secondi composti. Al crescere della temperatura, invece, risultano più basse. Ciò conferma come ad alta temperatura si abbia tendenza a formare composti non saturi.

Questo diagramma tuttavia ha solo un valore orientativo, perchè sugli equilibri, come si è detto, influisce la pressione e sul risultato pratico di una reazione anche il tempo. (Si tratta di reazioni per lo più non catalizzate che richiedono spesso un tempo notevole per essere complete.

Nelle reazioni di deidrogenazione, la tonalità termica varia poco al crescere del numero di atomi di carbonio come può vedersi dalla seguente tabella che è però riferita alle reazioni di idrogenazione. I dati indicati per i composti elencati possono quindi facilmente estrapolarsi a composti più complessi.

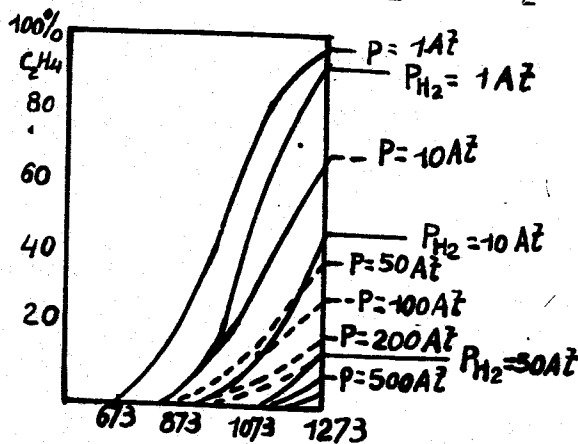
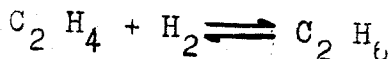
VALORI DEL CALORE DI REAZIONE E DI lg.K PER ALCUNE REAZIONI DI IDROGENAZIONE

	tonalità term. cal.	log K		
		a 200°	300°	400°
$C_6H_{13} + H_2 = C_6H_{14}$	32000	- 8,5	-6,1	-2,6
$C_{12}H_{24} + H_2 = C_{12}H_{26}$	36000	-10,6	-7,5	-4,1
$C_{16}H_{32} + H_2 = C_{16}H_{34}$	37000	-11,2	-8	-4,4
$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$	54000	- 5,2	-0,3	+4
$C_{10}H_8 + 2H_2 = C_{10}H_{12}$	70000	- 2,9	+3,9	+11,4
$C_{10}H_{12} + 3H_2 = C_{10}H_{18}$	44000	- 1,4	+1,3	+4,4
$C_{10}H_8 + 5H_2 = C_{10}H_{18}$	74000	- 1,6	+2,5	+7,1

acetilene
naftalene
benzolo
toluolo
etilene
metano
propene
etano
propano
etano

- T

La fig. 12 rappresenta l'andamento dell'equilibrio:



alle varie pressioni. Sulle ascisse sono portate le temperature assolute, sulle ordinate la concentrazione del C_2H_4 in %.

Si vede, come dianzi detto, che questa concentrazione cresce con la temperatura. Sono

fig. 12

rappresentate diverse curve ognuna delle quali corrisponde ad una pressione diversa. E' facile vedere come crescendo la pressione si hanno valori sempre minori per la concentrazione di C_2H_4 , cioè si tende a formare C_2H_6 . Le linee punteggiate rappresentano il grado di dissociazione di C_2H_6 .

L'andamento è diverso per la serie degli idrocarburi e naftenici.

Nella figura 13 è rappresentato l'andamento dell'equilibrio benzolo-cicloesano.

Col crescere della pressione si ha semplicemente una traslazione delle curve verso la zona delle temperature più elevate. Quindi al crescere della pressione, possono mantenersi le condizioni di equilibrio praticamente invariate, se contemporaneamente si provoca un aumento di temperatura.

Ritornando al cracking, abbiamo visto che conviene operare sotto pressione per impedire il più

possibile la formazione di composti non saturi.

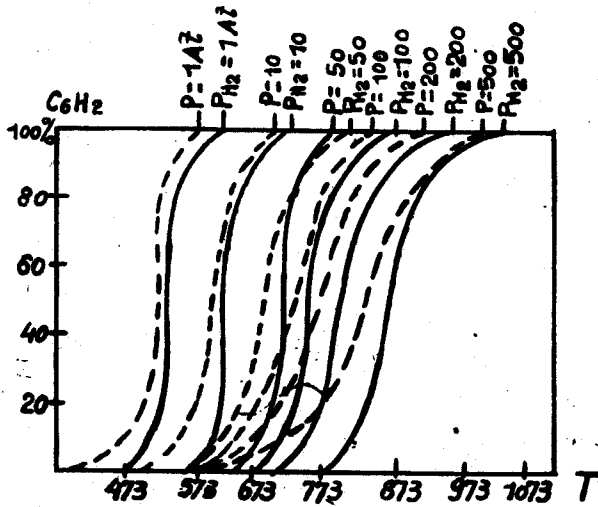
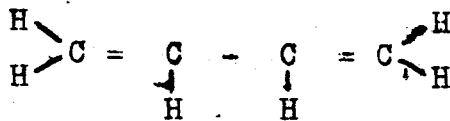
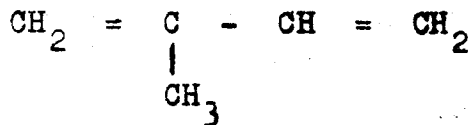


fig. 13

Le olefine, invero, non darebbero molti inconvenienti, quindi la loro presenza può essere tollerata; non così può dirsi delle diolefine (con due doppi legami) e in modo particolare di quelle coniugate del tipo del butadiene.



Infatti queste tendono a polimerizzarsi formando prodotti fortemente non saturi di natura gommosa (su questa proprietà è basata la produzione del caucciù sintetico partendo dal butadiene). La gomma naturale contiene invece un polimero dell'isoprene



IMPIANTI DI CRACKING.-

I processi di piroclasi vengono distinti di solito in "processi in fase liquida", e in "processi in fase vapore". In realtà però i primi non operano esclusivamente in fase liquida e la differenza fra i due metodi consiste soltanto nel fatto che nel primo caso non si superano mai i 500° e si hanno benzine prevalentemente paraffiniche, mentre nei processi in fase vapore si raggiungono anche i 700°-800° ottenendo prodotti etilenici e aromatici.

La fig. 14 rappresenta schematicamente l'apparecchiatura del processo Dubbs semplice, che è uno dei tipi maggiormente usati.

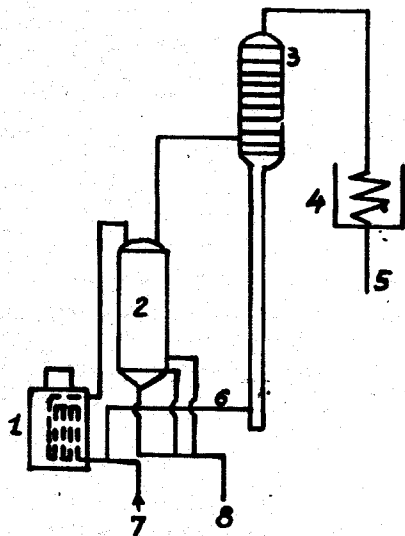


fig. 14

L'olio greggio viene introdotto nel forno 1 passando attraverso serpentine. Qui si ha il riscaldamento fino alla temperatura voluta perchè si abbia la piroclasi. Il passaggio dell'olio nel serpentino è rapidissimo, come nel caso della distillazione col sistema del "pipe-still" per impedire che la decomposizione abbia inizio nei tubi con deposito di coke. Ciò è facilitato dal fatto che la reazione di cracking non essendo catalizzata

è piuttosto lenta. Tuttavia si ha sempre un certo deposito nelle tubazioni per cui è necessario provvedere a una periodica pulitura di esse; per questa ragione bisogna disporre di molti forni, in modo di poterne fermare qualcuno a turno, senza so-

spendere la lavorazione.

Passando nel serpentino, il petrolio greggio viene portato di solito alla temperatura di 400°-500°, mantenendolo ad una pressione di 15-20 atmosfere. Di qua si passa ad una camera di reazione (non visibile in figura) in cui il processo di piroclasi è completo: dopo di che i gas entrano nella camera di espansione 2 a pressione minore, in cui si ha la separazione (flashing) dei prodotti leggeri dai pesanti. I primi vengono inviati nella colonna di rettifica 3 che separa le benzine dalle frazioni più pesanti; queste unitamente a quelle condensate nella camera 2 (private del coke) ritornano in ciclo.

In generale la resa in benzine di questo processo, partendo da greggi adatti, è del 45% circa. Volendo aumentare questa resa, aumenta la produzione di coke e spese delle frazioni pesanti, per cui in definitiva la resa complessiva in idrocarburi è minore.

Nel processo Cross si raggiungono pressioni anche di 50 At.

Il processo Gyro fa intervenire anche l'azione del vapor d'acqua su catalizzatori (ossidi di Fe).

Il coke di petrolio è una massa leggera, costituita di carbonio quasi puro. Esso è usato per la fabbricazione di carboni artificiali: elettrodi per forni, per lampade ad arco, per celle elettrolitiche ecc.; deve però subire prima un processo di degasificazione e di grafitizzazione.

Per evitare interruzioni nel funzionamento a causa della necessità di eliminare il coke che si deposita nella camera di flashing, le installazioni più recenti sono munite di due o più camere di deposizione del coke. Queste possono essere alter

nativamente inserite ed escluse dal circuito per la rimozione del coke.

Inoltre si hanno impianti a più stadi, in cui si fanno succedere, ad un primo riscaldamento più blando, altri a temperatura e pressione più elevate. Dopo ognuno di questi si ha una separazione dei prodotti leggeri formati, mentre i residui pesanti passano al trattamento successivo.

La fig. 15 mostra lo schema di lavorazione di un impianto Dubbs a tre stadi (lavorazione realizzata nelle raffinerie A.G.I.P. di Porto Marghera).

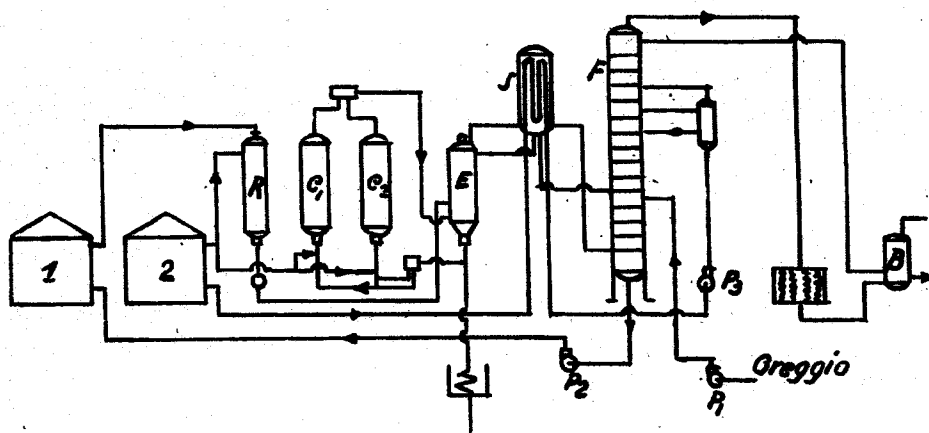


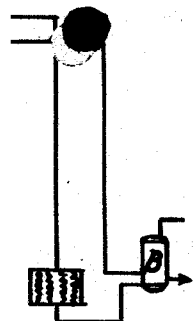
fig. 15

Il greggio viene inviato, mediante la pompa P_1 nella torre principale di frazionamento F. I residui misti alle frazioni pesanti di altre distillazioni, mediante la pompa P_2 vengono spinti sotto pressione nel forno tubolare 1 a cui segue la camera di reazione R. Qui avviene una prima piroclasi. Dalla colonna di frazionamento F viene ripresa anche una frazione intermedia la quale, mediante la pompa P_3 , dopo essere passata at-

cuito per

adi, in
caldamen-
essione
ha una se-
mentre i
successi-

razione di
one realiz
(Marghera).



Greggio

la pompa
nto F. I
alire di-
no spinti
cui segue
a prima
nto F vie-
a la qua-
assata at-

traverso lo scambiatore di calore S, entra in un secondo forno tubolare 2, raggiungendo anch'essa la camera di reazione R. Pressione e temperatura di questo secondo forno tubolare sono più elevate di quelle del forno 1. Dalla camera di reazione R si passa attraverso un regolatore di pressione nella camera di espansione E dove le frazioni più leggere si separano dalle più pesanti che condensano.

Le frazioni leggere allo stato di vapore attraversano lo scambiatore di vapore S e vanno alla colonna di frazionamento F. I condensati pesanti da E vengono inviati alternativamente in C1 e C2 dove viene separato il coke e ritornano poi in ciclo.

Le frazioni leggere (benzine) vengono estratte in maniera continua dalla sommità della colonna di frazionamento F. Esse vengono condensate e raccolte nel serbatoio B in cui si separano l'acqua e il gas.

Per chiudere l'argomento diciamo che è poi possibile governare l'operazione di cracking in modo da avere prevalentemente benzine a catena ramificata e quindi ad alto numero di ottano.

DEPURAZIONE DELLE BENZINE

Le benzine, che si ottengono dalla distillazione, richiedono generalmente degli ulteriori trattamenti di raffinazione per poter essere adoperate. Ciò vale, in maniera particolare, per le benzine di cracking, le quali contengono sempre idrocarburi non saturi, ciclici e aromatici (questi sono le cause del maggiore peso specifico delle benzine di cracking) e inoltre composti solforati che danno al liquido un colore giallastro e odore sgradevole.

Un metodo di raffinazione consiste nell'impiego di terre assorbenti, del tipo delle terre a follone (idrosilicati di alluminio), che hanno costituzione alquanto dissimile da quella del caolino, e spesso contengono anche altri silicati e es. di magnesio.

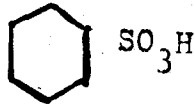
In generale tali terre sono di natura acida ed esercitano il loro potere assorbente in virtù della superficie derivante dalla loro porosità.

Le terre assorbono i prodotti ad alto peso molecolare ed in particolare quelli non saturi; dopo il trattamento vengono separate dal liquido, mediante centrifugazione e filtrazione e sottostanno ad un lavaggio acido per attaccare le sostanze basiche da esse trattenute.

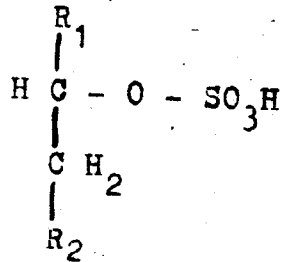
Esistono anche metodi di depurazione chimica.

Il più antico è quello che utilizza l'acido solforico (si usa acido solforico monoidrato, corrispondente alla formula stechiometrica H_2SO_4). Le reazioni che presenta l'acido solforico sono di vario tipo:

Così con il benzolo ed omologhi dà con eliminazione di acqua, derivati solfonici, solubili in acqua, del tipo dell'acido benzen-solfonico

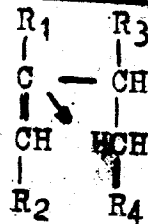
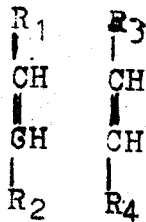


nei quali lo zolfo è legato al carbonio del nucleo. Con i composti non saturi può aversi rottura della molecola in corrispondenza del doppio legame, con formazione di derivati solfonici ed ossidati. Oppure può aversi somma diretta con trasformazione del doppio legame in legame normale e formazione di eteri solforici:



in cui R₁ e R₂ sono due radicali alchilici generici. Eteri dello stesso tipo possono ottenersi trattando con acido solforico gli alcoli, ed in tal caso la reazione è accompagnata da eliminazione di acqua. La reazione inversa di quest'ultima è utilizzata per preparare gli alcoli dalle olefine: ne parleremo più diffusamente nel capitolo degli alcoli.

Infine l'acido solforico può agire cataliticamente e provocare la somma di due olefine:



a distilla-
teriori
essere ado-
re, per le
no sempre
atici (que-
specifico
omposti sol
giallastro

n'im-
le terre
che hanno
la del cao-
ilicati a

ura acida
in virtù
rosità.

lto peso
saturi;
il liquido,
e sotto-
re le so-

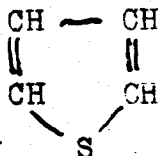
mi-

a l'acido
drato, cor-
H₂SO₄).
ico sono

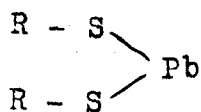
Come si vede, si ha la distruzione di uno dei due doppi legami e migrazione di un atomo di idrogeno dalla posizione 2 del 1° idrocarburo alla posizione 3 del 2°. (E' importante notare che, anche quando il doppio legame è in posizione 1 si ottengono composti ramificati dello stesso tipo).

L'acido solforico ha in questo caso azione puramente catalitica. Poichè la reazione può progredire, vengono a formarsi polimeri complessi che si separano.

Fra i composti solforati, presenti nelle benzine, si ha il tiofene:



Questo, pur contenendo solo cinque atomi in ciclo, è un composto stabile; la ragione è dovuta alla presenza dello zolfo, il cui atomo nello equilibrio della molecola, equivale all'incirca a due di carbonio. Il tiofene è anch'esso eliminabile con acido solforico; perchè dà luogo ad acido tiofen-solforico. Non così avviene di altri composti solforati, i mercaptani che hanno formule del tipo $R_1 - S - R_2$ questi vengono ossidati dall'acido solforico concentrato dando disolfuri $R_1 - S - S - R_2$ e acqua, ma in tal modo non vengono eliminati. Per eliminarli, si ricorre alla proprietà dei mercaptani di dare sali con i metalli pesanti come piombo e mercurio (la parola mercaptano deriva da questa proprietà: mercaptano = "mercurium captans"). Di solito la benzina da depurare si tratta con una miscela di idrato sodico più ossido di piombo (la soluzione contiene del piombite sodico); il piombo allora si sostituisce all'idrogeno del gruppo - SH dando composti del tipo



Dopo questo trattamento la benzina si separa dalla soluzione per decantazione. Quest'ultima può esser rigenerata per aggiunta di zolfo che precipita il piombo del mercaptano come solfuro di piombo dal quale si ottiene l'ossido per ossidazione.

La depurazione può essere eseguita in vasche munite di agitatori nelle quali le benzine vengono sottoposte ai trattamenti sopra menzionati. Di solito questi si eseguono nel seguente ordine:

- 1° trattamento con acido solforico
- 2° lavaggio con acqua
- 3° lavaggio con soda caustica
- 4° lavaggio con piombito
- 5° ultimo lavaggio con soda caustica.

Oggi si tende a semplificare il processo eliminando i trattamenti 2°) e 5°) facendo invece un lavaggio finale con acqua. Inoltre si preferiscono processi continui nei quali la benzina viene successivamente a contatto con i reagenti in recipienti diversi. Spesso le miscele benzina-depurante si fanno mediante pompe centrifughe a cui seguono decantatori; oppure mediante passaggio in colonnine (fig. 16) provviste di setti disposti come in figura, che obbligano i due liquidi a venire in contatto molto intimo fra loro. Abbiamo visto come per eliminare i composti olefinici si usi il trattamento con H_2SO_4 ; questo procedimento va molto bene finchè la quantità di acido da impiegare rimane al di sotto del 1-2 % rispetto alla benzina.

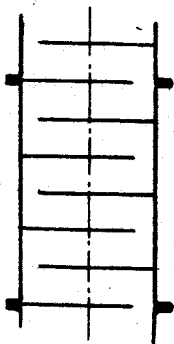


fig. 16

e di uno
1 atomo di
carburato al-
notare che,
zione 1 si
esso tipo).
so azione
ne può pro-
mplessi

i nelle ben-

e atomi in
ne è dovut-
tomo nello
l'incirca
esso elimi-
luogo ad a-
ne di altri
anno formu-
ossidati
disolfuri
o non ven-
orre alla
con i me-
l'arola
mercapta-
a benzina
di idrato
one contie-
ora si so-
dando com-

Vi sono però delle benzine, specialmente certe benzine di cracking, per cui sarebbe necessario un quantitativo molto maggiore di acido, perchè straordinariamente ricche di composti non saturi; queste benzine dopo il trattamento darebbero una diminuzione di quantità persino del 30-40%.

In questi casi si preferisce polimerizzare componenti non saturi secondo reazioni del tipo prima accennato. La polimerizzazione avviene senza acido solforico, in presenza di catalizzatori come $ZnCl_2$ e $AlCl_3$. Di recente si sono poi sperimentati altri catalizzatori come Al_2O_3 e Cr_2O_3 che oltre ad agire come polimerizzanti, hanno la caratteristica di isomerizzare gli idrocarburi da catena normale a idrocarburi a catena ramificata.

Quest'ultimo fatto ha grandissima importanza, perchè, come già accennato, la presenza di idrocarburi a catena ramificata permette di elevare il rapporto di compressione nei motori a scoppio senza che si provochi detonazione.

Questi procedimenti (reforming) possono farsi sia a bassa che ad alta temperatura (350°-500°); nel secondo caso si ha un parziale cracking con formazione di benzine aromatiche. Processi del genere vengono usati per le benzine sintetiche Fischer. Il trattamento può anche farsi in fase liquida mescolando il catalizzatore alla benzina, oppure sotto pressione.

Per raffinare olii molto impuri, come olii di scisto, e di bitume viene usato il seguente procedimento:

Si tratta prima con terra assorbente (terra di Florida) per eliminare i composti non saturi, indi con ossido di rame per eliminare i composti solforati (l'azione è analoga a quella vista per

l'ossido di piombo). Il reagente trascina con sé tutti i composti dannosi togliendoli dal liquido; la rigenerazione si esegue accendendo in corrente d'aria la massa separata per decantazione. In questo modo lo zolfo brucia con formazione di SO_2 insieme al resto dei composti separati, mentre si riforma ossido di rame che si può riadoperare.

DETONAZIONE e numero di ottano delle benzine

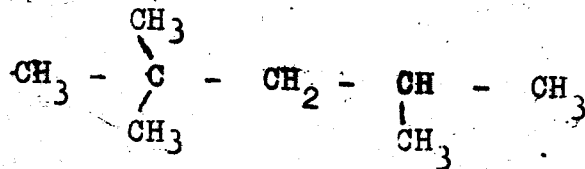
Il fenomeno della detonazione non deve confondersi con quello dell'autoaccensione. L'autoaccensione è infatti dipendente soltanto dalla temperatura e può essere provocata anche a bassa pressione dalla presenza di punti caldi. La detonazione dipende invece dalla pressione ed è di regola provocata dalla scintilla delle candele; per ciascuna miscela gassosa combustibile si ha una certa pressione che non si può sorpassare senza provocare la detonazione. Inoltre il fenomeno è molto più rapido di quello dell'autoaccensione; per quest'ultima è per la combustione normale prodotta dalle candele quando non vi è detonazione. L'ordine di grandezza della velocità di propagazione della fiamma è di 30-50 m/sec. (1) mentre per la detonazione si ha una velocità di 1000-2000 m/sec. La distinzione più importante fra detonazione e autoaccensione deriva però dal fatto che i due fenomeni sono nettamente diversi dal punto di vista cinetico. La

(1) Valore naturalmente più alto della propagazione della fiamma in condizioni di quiete che è di 10-20 m/sec. Nel cilindro la velocità è maggiore a causa dei moti vorticosi esistenti nell'interno.

detonazione, infatti, a differenza dell'autoaccensione, si propaga con un'onda esplosiva e la combustione ha luogo per lo più parzialmente in corrispondenza ai valori di massimo dell'onda di compressione.

Negli ultimi tempi, specialmente in Europa, è aumentata sempre più la richiesta di benzine antidetonanti, perchè il loro impiego, permettendo di raggiungere pressioni più elevate, consente di alzare il rendimento del motore. In alcuni Paesi anzi è imposto per legge un valore minimo di anti-detonabilità per ridurre il consumo di carburante.

L'antidetonabilità di una benzina si misura mediante il suo "numero di ottano": questo numero è quello che corrisponde alla percentuale di isottano che si ha in una miscela di isottano-eptano la quale detona alla stessa pressione della benzina data. L'isottano è un isomero ramificato dell'ottano, la sua formula di struttura è la seguente:



ad esso viene miscelato l'eptano normale e così è possibile ottenere tutta una serie di miscele a cui corrispondono rapporti massimi di compressione diversa. Così, ad esempio, si dice che una benzina ha un numero di ottano 45 quando una miscela formata dal 45 % di isottano e del 55 % di eptano, detona per lo stesso rapporto di compressione.

Le comuni benzine di distillazione hanno un numero di ottano variabile da 40 a 55. Le benzine aromatiche da 60 a 65. Le benzine di cracking vanno oltre il 65. Per le benzine di aviazione

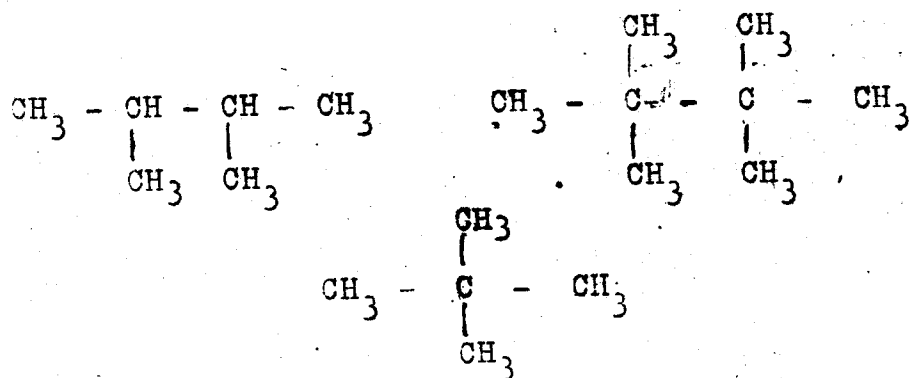
è prescritto un numero di ottano 88 (in America ed oggi anche dalle Aviazioni militari di alcuni Paesi europei, vengono usate benzine che stanno intorno al 100).

Non deve stupire che si abbiano benzine con numero di ottano superiore al cento: infatti l'isottano puro non corrisponde alla condizione di massima antidetonabilità possibile, essendovi degli idrocarburi che presentano una resistenza alla compressione ancora maggiore. Fra questi sono alcuni idrocarburi aromatici e cicloparaffine; anche i primi termini della serie delle paraffine hanno i numeri di ottano superiori al cento.

metano	125
etano	125
propano	125
butano	91
isobutano	99
pentano	64
esano	59

andando avanti si giunge ad idrocarburi con numero di ottano negativo, cioè che sono più detonanti dell'eptano normale puro. Così il nonano C_9H_{20} ha numero di ottano - 28 ecc.. Tutti questi valori sono ottenuti per estrapolazione,

Numeri di ottano particolarmente alti posseggono molti idrocarburi sintetici con catena molto ramificata, come i tre seguenti:



dell'autoac-
plosiva e la
zialmente in
dell'onda di
te in Europa,
di benzine
go, permetten-
vate, consen-
re. In alcuni
alore minimo
consumo di

ina si misura
questo nume-
reale di
i isottano-ep
essione della
ero ramifica-
struttura è la

CH₃

male e così
di miscele
di compres-
dice che u-
quando una
nel 55 %
orto di com-

one hanno un
5. Le benzi-
di cracking
i aviazione

a cui corrispondono i seguenti numeri di ottano:
dimetilbutano 124,
tetrametilbutano 130,
tetrametilmetano 116.

Anche i primi termini degli alcoli presentano un numero di ottano elevato:

metanolo	135
alcooletilico	99
alcoolisobutilico	91

per tale ragione essi vengono usati in miscela con benzina per migliorarne la qualità: di ciò parleremo più diffusamente in seguito a proposito degli alcoli.

Il benzolo ed altri idrocarburi aromatici presentano l'inconveniente di avere una elevata temperatura di solidificazione, quindi sono poco adatti di essere usati in miscela per carburanti di aviazione che vanno soggetti a basse temperature.

Il numero di ottano di una benzina può essere infine elevato mediante l'impiego di particolari sostanze solubili nella benzina e volatili, le quali a temperatura non molto alta si decompongono con separazione di particelle solide molto suddivise, che impediscono la propagazione dell'onda esplosiva. Si tratta per lo più di sostanze a carattere riducente che forse agiscono anche nel senso di impedire la formazione in seno al carburante di perossidi organici a cui si attribuisce una particolare tendenza alla detonazione.

Accenniamo ai due più importanti di questi antidetonanti:

Piombo tetraetile $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

Ferropentacarbonile $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Il piombo tetraetile è un liquido che bolle

a 83° e si decompone facilmente. Esso si prepara con la reazione di Grignard o, più economicamente, per azione della lega piombo-sodio sugli alogenuri alchilici.

In genere il piombo tetraetile è messo in commercio in miscele col 5-6 % di cloruro o bromuro di carbonio e prende il nome di "Etilfluid". La presenza di composti organici alogenati favorisce la eliminazione con i gas di scappamento del piombo, che altrimenti si depositerebbe sulle superfici interne (candele, cilindri, ecc.).

Il ferrocobonile si ottiene per azione dell'ossido di carbonio sul ferro ridotto ad alta pressione (50-200 atm. e più) e a temperatura piuttosto bassa (200°), perchè altrimenti sarebbe facilitata la reazione di decomposizione (v. in seguito: sintesi dell'alcool metilico). La costante della reazione di formazione del ferrocobonile è

$$K_p = \frac{P(\text{CO})^5}{P_{\text{Fe}(\text{CO})_5}}$$

in essa non compare come variabile la pressione parziale del ferro, che nell'equilibrio eterogeneo è presente allo stato solido, pressione che risulta evidentemente costante.

I valori che assume $\lg K_p$ a temperature superiori ai 200° sono riportati qui di seguito:

T	$\lg K_p$
250	10,6
300	12,37
350	13,81

si vede che, come si era già annunciato, per ta-

li temperature il ferrocobonile tende a decomporsi.

Il ferrocobonile è stato molto usato in Germania in passato e fornisce buoni risultati quando si ha a che fare con carburanti a numero di ottano iniziale molto basso.

Il piombo tetraetile è più efficace, ma è molto tossico. L'1 % di Pb (C₂H₅)₄ eleva il numero di ottano di una benzina di 15-20 punti.

Per le viste ragioni, la trasformazione di benzine a basso numero di ottano in benzine antidetonanti ha assunto un carattere di eccezionale interesse. Si capisce quindi che, oltre a limitarsi all'azione isomerizzante che si ha contemporaneamente alla depurazione col processo sopra accennato, si eseguono anche trattamenti specifici per ottenere questa trasformazione al massimo grado.

DEPURAZIONE DEGLI OLII PESANTI (Lubrificanti) -

La prima operazione della raffinazione è una distillazione per eliminare le impurezze a carattere asfaltico e solforato. Per non andare molto in alto con la temperatura, con che si avrebbe cracking, la distillazione viene eseguita sotto vuoto, spesso anche spinto.

Dopo questa operazione e una successiva leggera depurazione, alle volte si ottengono già dei prodotti discreti come lubrificanti. Di solito ciò non avviene, perchè per ottenere buoni lubrificanti bisogna che siano verificate un gran numero di condizioni, quali stabilità, resistenza alle alte temperature (minima facoltà a crackizzarsi), minima tendenza a dare polimeri vischiosi (non devono quindi essere presenti componenti non saturi, in particolare diolefine) e principalmente deve aversi vischiosità elevata e che

vari di pochissimo al variare della temperatura. Perchè tutte queste condizioni siano soddisfatte si eseguono trattamenti speciali.

Così gli idrocarburi aromatici e molti dei paraffinici normali presentano gradi di viscosità notevolmente variabili con la temperatura; ciò non avviene invece per gli idrocarburi paraffinici ramificati. Per avere dei lubrificanti ottimi si fa uso di solventi, che sciolgono i detti idrocarburi dannosi e lasciano inalterati gli altri.

Per questo scopo si è usata SO_2 liquida e più recentemente solventi aromatici, come fenoli, cresoli ecc. che hanno un notevole potere solvente per le frazioni aromatiche. Il metodo più moderno consiste nell'uso di miscele di due solventi, come propano-cresolo, propano-furfurolo ecc. Un metodo di questo genere viene seguito nella raffineria dell'AGIP di Porto Marghera.

Oltre a questi sistemi per l'eliminazione degli idrocarburi aromatici, se ne hanno altri per eliminare gli idrocarburi a due doppi legami e le altre impurità, e per assicurare tutte le caratteristiche fisiche e chimiche volute. In complesso si tratta di operazioni molto delicate e costose che spiegano l'alto prezzo degli olii lubrificanti rispetto alle comuni benzine.

nde a decon-

o usato in
i risultati
nti a numero

icace, ma è
eleva il nu-
-20 punti.

ormazione di
benzine an-
di eccezio-
ne, oltre a
che si ha con-
l processo so-
attamenti spe-
azione al mas-

rificanti) -

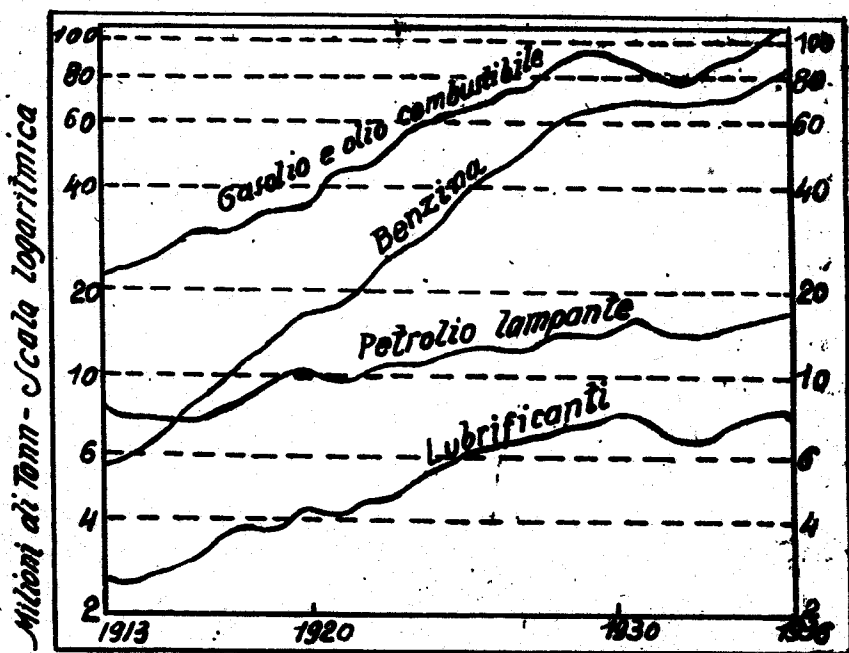
inazione è u-
mpurezze a ca-
non andare
on che si a-
iene eseguita

ccessiva leg-
engono già dei
. Di solito
e ni lubri-
e un gran nu-
, resistenza
tà a crackiz-
neri vischio-
ti componenti
e) e princi-
evata e che

PRODUZIONE PETROLIFERA MONDIALE

Si è già accennato alla sempre crescente richiesta mondiale dei prodotti leggeri del petrolio, che è stata la causa dei processi di ricupero e di cracking delle frazioni pesanti. D'altra parte anche il diretto consumo di dette frazioni pesanti è di molto cresciuto con l'impiego dei motori Diesel su scala sempre più vasta.

Un'idea della crescita del consumo mondiale dei derivati del petrolio è data dalla fig. 17, che mostra una ascesa pressochè continua per tutti i prodotti petroliferi.



CONSUMO MONDIALE DEI DERIVATI DEL PETROLIO

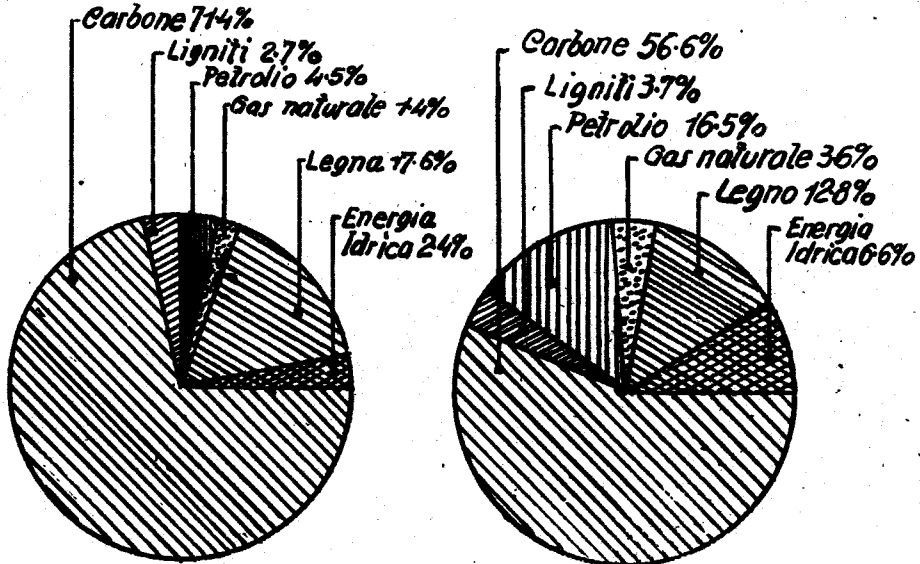
fig. 17

Ciò, oltre che allo sviluppo della locomozione industriale, è dovuto al fatto che il petrolio ha soppiantato nelle sue applicazioni molti altri combustibili e soprattutto il carbone, come è chiaramente indicato nella fig. 18

ALE

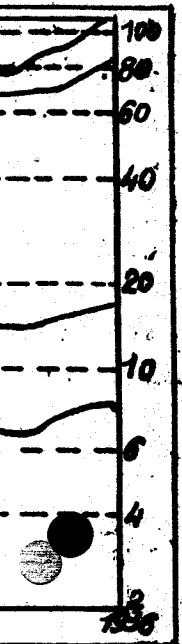
crescente ri-
i del petro-
si di ricu-
santi. D'al-
i dette fra-
on l'impiego
ù vasta.

ume mondiale
la fig.17.
inua per tut-



Sfruttamento mondiale delle fonti di energia
fig. 18

Se si confronta la produzione annuale del petrolio, che scende a 270 milioni circa di tonnellate, con le riserve previste dei giacimenti conosciuti, riserve che ammontano a circa 4 miliardi di tonnellate, si vede che queste sarebbero esaurite in meno di una ventina di anni. È vero che nuovi giacimenti possono essere scoperti, ma occorre tener conto anche del fatto che i giacimenti, per essere sfruttabili, devono essere sufficientemente ricchi, facilmente accessibili e inoltre devono fornire prodotti di qualità non troppo scadente. Quindi le pro-



PETROLIO

babilità di accrescere di molto la cifra prevista per le riserve petrolifere mondiali non sono molto grandi.

Prima di parlare dei processi di idrogenazione e di sintesi che permettono ormai di guardare senza timore ad un più o meno rapido esaurirsi delle disponibilità petrolifere mondiali, diamo uno sguardo alla attuale posizione dei veri Stati produttori di petrolio nel quadro della produzione mondiale e alla situazione dell'Italia.

La tabella che segue dà la potenzialità dei giacimenti e la produzione di petrolio dei principali Paesi produttori.

Il seguente quadro fornisce le cifre relative alla produzione petrolifera Italiana, che è però molto limitata. In compenso il prodotto che si ottiene è di ottima qualità essendo ricco di componenti leggeri e con poche impurezze:

Anni	1933	1934	1935	1936	1937	1938
Tonn.	26.500	20.200	16.000	16.000	14.300	13.200

La produzione non rappresenta neppure l'1% del fabbisogno nazionale che è in continua crescita e nel 1938 ha sorpassato la cifra di 3 milioni di tonn.; la situazione è migliore se si tiene conto dei giacimenti albanesi, che rappresentano una riserva di qualche centinaio di milioni di tonn. e che quindi, (a parte la questione qualità) possono, per qualche decina d'anni, alimentare almeno una parte dei nostri impianti.

Le importazioni italiane sono costituite quasi esclusivamente da greggi che vengono lavorati in Italia sottoponendoli, sia a processi di distillazione, sia a processi di cracking e idrogenazione come vedremo fra breve.

Abbiamo visto che le riserve mondiali petro-

P A E S E	Riserve petrolio milioni di t.	Produzione 1938
U.R.S.S.	550	28,9
Romania	113	6,6
Colonia	69	0,5
Altri Paesi	10	0,8
Totale Europa	742	36,8
Irak	395	4,3
Iran	299	10,7
India Olandese	138	7,4
Giappone	60	0,4
Altri Paesi	19	3,4
Totale Asia	911	26,2
Stati Uniti	2029	166,3
Venezuela	235	25,8
Columbia	50	3,0
Messico	50	4,5
Trinità	12	2,5
Perù	15	2,1
Argentina	11	2,5
Altri Paesi	7	1,9
Totale Americhe	2409	208,1
TOTALE MONDIALE	4064	274,4

cifra previ-
iali non so-

di idrogena-
rmai di guar-
rapido esau-
re mondiali,
zione dei ve-
quadro del-
zione dell'I-

enzialità dei
lio dei prin-

ci e relati-
iana, che è
prodotto che
ndo ricco di
rezze:

937 1938
.300 13.200

neppure l'1%
ontinua cre-
cifra di 3 mi-
liore se si
, che rappre-
inaio di mi-
te la questio-
cina d'anni,
str impianti.

costituite
vengono lavo-
a processi di
acking e idro-

mondiali petro-

liferé, dato l'odierno consumo, non sono molto forti, non raggiungendo i cinque miliardi di t. nella migliore delle ipotesi. Le riserve di combustibili fossili sono invece di gran lunga maggiori potendosi contare su duemila miliardi di tonn. di carbone e su cinquemila miliardi di tonn. di lignite. Si tratta come si vede di valori oltre 1000 volte superiori dei precedenti. Da queste considerazioni è sorta l'idea di cercare di utilizzare i combustibili solidi per ottenere benzina. Abbiamo già detto che lo scopo è stato raggiunto mediante due tipi di processi: il processo di idrogenazione del carbone (Bergius) e il processo Fischer-Tropsch che realizza la sintesi degli idrocarburi partendo dal CO e da idrogeno.

Questi processi oggi si sono diffusi in tutto il mondo e per quanto riguarda la idrogenazione degli olii pesanti, anche negli Stati Uniti, nonostante la loro fortissima produzione di benzina naturale. L'Italia possiede due modernissimi impianti di idrogenazione a Bari e a Livorno in cui vengono ora idrogenati greggi petroliferi e potrebbero essere idrogenati anche, come è in programma, olii asfaltici o catrami di lignite.

PROCESSI DI IDROGENAZIONE -

Le prime esperienze di idrogenazione del carbone risalgono a Berthelot nel secolo scorso; i primi risultati conclusivi sono però dovuti a Bergius (1910) il quale riuscì ad idrogenare della polvere di carbone sospesa in olio minerale per trattamento a 400°-500° con idrogeno sotto pressione (200-300 atm.). Questi primi risultati, che in un primo tempo sembravano di interesse puramente teorico, diedero luogo a successive ricerche (specie ad opera del grande Consorzio Chimico Tedesco I.G. Farben-Industrie) le quali portarono all'attuale imponente sviluppo su scala industriale.

io molto
di di t.
e di com-
lunga mag-
ardi di
di di tonn.
alori ol-
. Da que-
ercare di
tenere ben
stato rag-
l. processo
e il pro-
sintesi de-
drogeno.

usi tut-
lro nazio-
i Uniti,
e di ben-
modernissi-
a Livorno
etroliferi
come è in
lignite.

one del car-
scorso; i
vuti a Ber-
are della
erale per
ti pres-
alati, che
sse puramen-
ricerche
chimico Te-
rtarono al-
industriale.

Successivamente, oltre al carbone si è pen-
sato di idrogenare per ottenere prodotti leggeri
anche i catrami di carbone e di lignite e i resi-
dui pesanti dell'industria petrolifera. Non tut-
ti questi prodotti sono ugualmente adatti per ta-
le lavorazione: ad es. la presenza in essi di im-
purezze contenenti S, O, N, si riflette in un par-
ziale consumo di idrogeno per dare luogo a H_2S ,
 H_2O , e NH_3 ; inoltre carboni pochissimo ricchi di
idrogeno come l'antracite danno bassi rendimenti,
mentre sono più adatti carboni bituminosi e ric-
chi di resina. Vanno abbastanza bene i catrami,
ma non tanto quelli ottenuti nella fabbricazione
del gas illuminante o nelle cokerie, quanto quel-
li che si hanno per distillazione a basse tempe-
ratura, che sono assai ricchi di idrogeno (per
quanto anche molto ricchi di ossigeno).

Più difficile risulta idrogenare anche cer-
ti residui di distillazione, come le peci, le
quali presentano una struttura molto simile a
quella degli asfalti.

La seguente tabella dà il contenuto in idro-
geno in $\%$ rispetto al carbonio dei prodotti otte-
nuti nelle varie fasi di idrogenazione, usando
come materie prime rispettivamente: olio greggio,
catrame di lignite, catrame di cokeria:

	Olio grezzo	Catrame di lignite	Catrame di cokeria
Contenuto di idrogeno nella materia prima	13,5	11,8	7,6
Olio medio di distil- lazione	15	12,1	7,7
Prodotto di idrogena- zione in fase liquida	14,5	13	9,5
Benzina di fase gassosa	17,9	17,6	17

I processi di idrogenazione sono di due tipi: processi in fase liquida e processi in fase vapore. I due sistemi si applicano per produrre rispettivamente olii medi e prodotti leggeri. Di solito però, quando si parte da prodotti pesanti, si esegue l'idrogenazione successivamente nei due modi.

I due sistemi differiscono totalmente anche per ciò che riguarda il catalizzatore: nella fase liquida il catalizzatore è disperso entro il liquido che reagisce, nella fase vapore si ha invece catalizzatore fisso. Nel primo caso il catalizzatore viene scaricato insieme ai prodotti residui e quindi è in gran parte perduto, nel secondo invece esso ha una durata notevole, che va da qualche mese fino a qualche anno.

Per quanto i catalizzatori usati nei processi in fase liquida siano di solito poco costosi, la loro perdita rende il processo in fase liquida economicamente meno conveniente che quello in fase vapore. Tuttavia non è sempre possibile eseguire l'idrogenazione in fase vapore, perchè ad essa è posto un limite quando la tensione di vapore del prodotto da trattare è troppo bassa. Così è impossibile idrogenare in fase vapore dello asfalto, perchè questo alla temperatura di idrogenazione presenterebbe una pressione parziale basissima; mentre l'idrogenazione avviene alla pressione totale di circa 400 atm. Già con un olio che bolla sui 400° (e che a 450°-480° ha una tensione di vapore da 4 atm. circa) si avrebbe una pressione parziale dell'idrogeno 100 volte maggiore di quella del prodotto da idrogenare.

La fig. 19 mostra lo schema di un impianto di idrogenazione del carbone. In a si esegue la miscela del carbone in polvere con olio minerale; la miscela, aggiunta del catalizzatore e preriscaldata in uno scambiatore di calore d, giunge

no di due ti-
essi in fase
per produrre
i leggeri. Di
dotti pesanti,
amente nei due

almente anche
re: nella fa-
re: entro il
pore si ha in-
caso il cata-
i prodotti re-
uto, nel secon-
le, che va da

ti nei proces-
poco costosi,
n fase liqui-
che quello in
possibile ese-
e, perchè ad
nsione di va-
ppo bassa. Co-
vapore dello
tura di idro-
ne parziale
viene alla
Già con un o-
-480° ha una
si avrebbe u-
volte
idrogenare.

un impianto di
si esegue la
olio minerale;
ore e preri-
re d, giunge

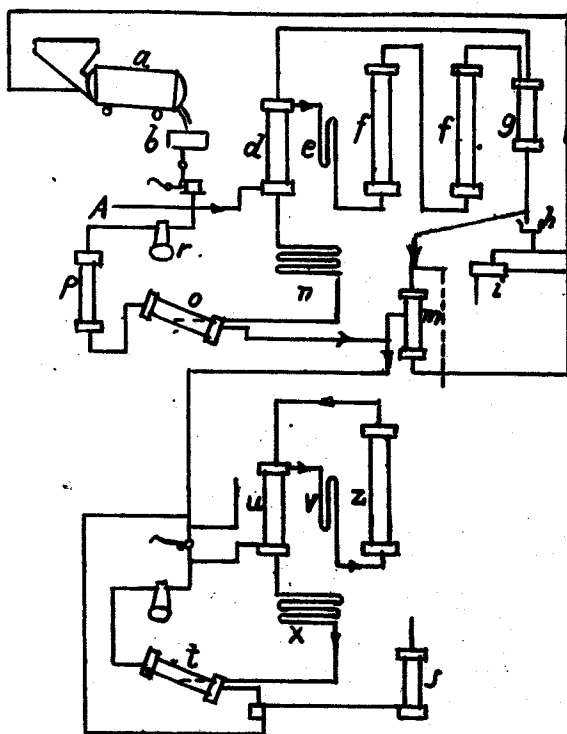


fig. 19

nelle due colonne di idrogenazione f. Queste colonne sono interamente riempite dal liquido nel quale gorgoglia l'idrogeno sotto pressione. In g si ha separazione dei prodotti dell'idrogenazione dall'idrogeno e dai prodotti volatili formati. Questi gas passano attraverso lo scambiatore di calore d dove si raffreddano e depositano per condensazione nei separatori n ed o gli idrocarburi leggeri. Infine si ha una colonna di lavaggio p contenente olio medio che scioglie le ultime frazioni di idrocarburi. L'idrogeno così depurato torna in ciclo ed una parte viene scaricata per eliminare gli inerti (N₂) e il metano. I prodotti idrogenati separati in g subiscono in m un frazionamento, da cui si ottengono benzine, olii medii (che tornano in parte in a per

riprendere il ciclo) e olii pesanti. Questi ultimi subiscono una seconda idrogenazione in fase vapore. Perchè ciò sia possibile, come già detto, non deve trattarsi di prodotti a temperatura di ebollizione troppo alta (non oltre 350°). Si ha al solito uno scambiatore di calore u da cui la miscela gassosa passa alla colonna di idrogenazione z. I prodotti risultanti condensano in K e in t, i prodotti medi tornano in ciclo, le benzine vengono accolte in S.

Se, invece che carbone, si vogliono idrogenare residui di petrolio, non è necessaria la mescolanza con olio greggio. Il procedimento è per il resto identico. La fig. 20 mostra un tale impianto di costruzione americana, la parte inferi

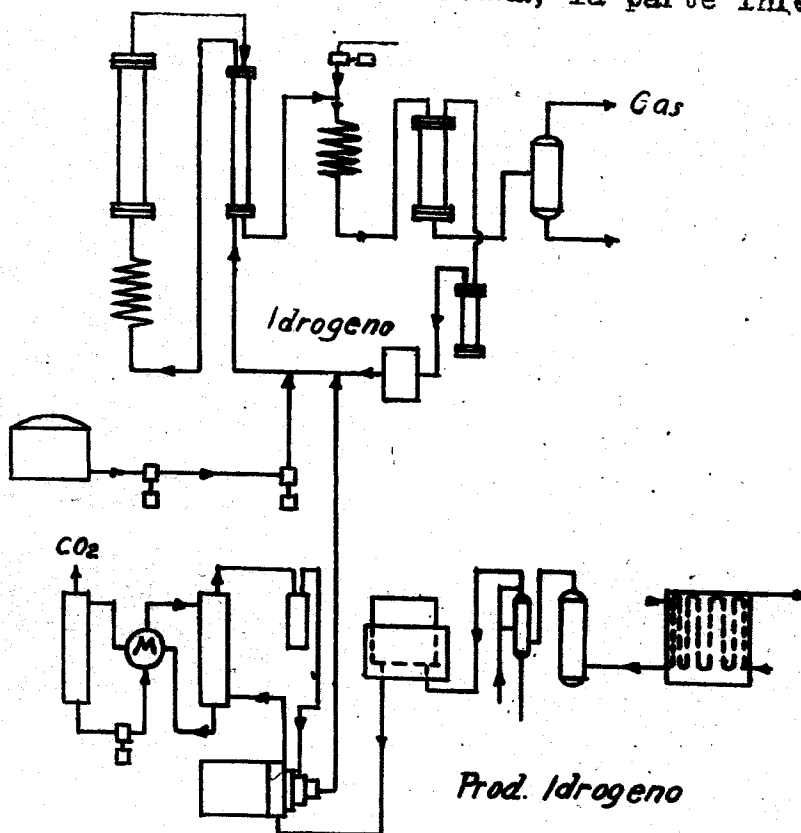


Fig. 20

Questi ultimi in fase
le già detto, temperatura di
eratura di (0°). Si ha
u da cui a di idroge-
ndensano in in ciclo, le

ono idroge-
saria la me-
mento è per
un tale im-
art. inferi

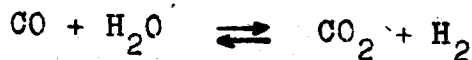
riore della figura rappresenta le apparecchiature per la produzione di idrogeno.

PRODUZIONE DI IDROGENO -

Di solito si utilizzano, o gas naturali, o i prodotti gassosi della raffinazione degli stessi petroli. I primi sono costituiti quasi esclusivamente da metano, nei secondi invece si riscontrano anche etano, propano ecc. Questi gas che contengono (specialmente i naturali) dell'H₂S e altre impurità, debbono essere prima depurati, quindi vengono mandati in una camera di reazione in cui vengono a contatto con vapore di acqua ad alta temperatura. Qui avviene la reazione:



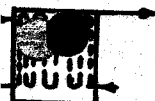
Si ha quindi passaggio in una seconda camera a temperatura inferiore in cui si ha ancora contatto con vapor d'acqua. Il CO passa a CO₂, secondo la reazione:



Mediante catalizzatori adatti si evita che questo processo sia accompagnato da quello di sintesi del metano.

Ritorniamo in seguito su queste reazioni che discuteremo dal punto di vista teorico. Complessivamente per ogni molecola di metano si otterrebbero teoricamente 4 molecole di idrogeno e una di anidride carbonica. In pratica il rendimento di queste reazioni può giungere al 90-95%. Il CO₂ viene in seguito separato coi metodi descritti nel corso Chimica Ind. I e l'idrogeno compresso viene inviato nelle colonne di idrogenazione.

Nell'impianto di Livorno dell'A.N.I.C. l'idrogeno viene ottenuto dai gas residui che si ot-



tengono nei processi di distillazione e pirosoluzione degli altri prodotti petroliferi.

Con idrogenazione in fase vapore a bassa temperatura si ottengono benzine auto con numero di ottano di circa 60. Ad alta temperatura e con catalizzatori isomerizzanti si ottengono benzine auto ad alto numero di ottano e ad alto numero di anilina.

Inoltre i prodotti di idrogenazione contengono sempre pochissimo zolfo perchè, come già detto, questo viene quasi interamente idrogenato a H_2S .

L'idrogenazione in fase liquida è invece di regola accompagnata da cracking, anzi essa stessa è principalmente un processo di cracking, in cui soltanto non viene a formarsi coke per la presenza di idrogeno.

Infatti il tenore in idrogeno dei prodotti ottenuti in fase liquida, come mostra la tabella riportata a pag. 23 non è eccessivamente alto ed è poco diverso da quello dei prodotti iniziali.

Come si è già detto, la presenza di componenti ossigenati e solforati ha una grande influenza sul rendimento dell'idrogenazione; per questa ragione in condizioni di mercato libero non sarebbe conveniente lo sfruttamento di certi catrami di origine fossile, come quelli di lignite che oggi per ragioni autarchiche si progetta di utilizzare nei nostri impianti di Livorno e di Bari.

Catalizzatori -

In questo processo non è possibile utilizzare i catalizzatori classici di idrogenazione (ossidi di Fe, Ni, Co, ecc.) perchè la presenza inevitabile di zolfo li trasforma in solfuri inattivi. Questa è stata la ragione per cui in un primo tempo il Bergius aveva concluso che il processo

ne e pirosolforici.

re a basse temperature con numero di tura e con carico benzine a alto numero di

zione contenente, come già detto, idrogenato a

a è invece di zi essa steaming, in oke per la pre

dei prodotti nella tabella seguente alto ed iniziali.

za di composizione; per il costo libero di certi tipi di lignite si progetta di Livorno e

bile utilizzazione (ossia presenza inattiva in un primo momento il processo

fosse poco influenzabile cataliticamente e riteneva utile l'aggiunta di ossido di ferro per la sua azione depurante rispetto ai composti solforati; solo in seguito si comprese il suo errore quando vennero scoperti altri catalizzatori i quali danno solfuri che permangono attivi.

Questi sono gli ossidi di molibdeno, tungsteno, stagno e titanio che possono dare solfuri con diverse valenze (6,4 e inf. i primi, 4,2 il terzo); nel corso della reazione si hanno passaggi da una forma all'altra, con formazione di prodotti intermedi che permettono di spiegare secondo la teoria puramente chimica della catalisi, la azione accelerante sulla reazione. Per l'idrogenazione in fase liquida di questi catalizzatori si suole utilizzare l'ossido di molibdeno oppure per il fatto che, come detto, gran parte del catalizzatore va perduto, SnO che è meno costoso per quanto meno attivo. Quando si vogliono avere contemporaneamente prodotti aromatici e naftenici si aggiungono catalizzatori a carattere crackerizzante e isomerizzante (Al_2O_3 ; Cr_2O_3).

I detti catalizzatori per la fase liquida possono impiegarsi allo stato di ossidi, che vengono trasformati in solfuri nel corso della reazione; per la fase gassosa si introducono invece direttamente come solfuri, perchè in questo caso il catalizzatore deve avere una struttura ben determinata per poter presentare una resistenza meccanica sufficiente e non deve quindi subire eccessive trasformazioni chimiche. Un'altra ragione per cui nel processo in fase gassosa è necessario usare come catalizzatori dei solfuri, è dovuta al fatto che la trasformazione ossido-solfuro è accompagnata da aumento di volume, che produce diminuzione della porosità e quindi della superficie del catalizzatore; questo fenomeno ha invece importanza limitata nel processo in fase

liquida in cui il catalizzatore si trova in uno stato di finissima suddivisione. Il contrario avviene nella sintesi dell'ammoniaca in cui per il catalizzatore si ha riduzione da ossido a metallo; questa volta la reazione di formazione del catalizzatore risulta favorevole perchè produce una diminuzione di volume e quindi un aumento della porosità.

Per concludere tuttavia, è necessario osservare che data l'alta temperatura, a cui corrisponde una grandissima reattività delle molecole, nel processo di idrogenazione in fase liquida il catalizzatore, pur avendo notevole influenza, non presenta un'importanza così decisiva come nel caso di reazioni a bassa temperatura. Il problema della ricerca del catalizzatore è invece molto importante per le reazioni a bassa temperatura, come si vedrà a proposito della sintesi Fischer, per la quale la catalisi è il fattore capitale da cui dipende il verificarsi stesso della reazione.

Prima di chiudere l'argomento dell'idrogenazione accenneremo alle notevolissime difficoltà tecnologiche che si sono dovute superare nella messa a punto del processo, riferendoci particolarmente a quelle derivanti dalla necessità di impiegare materiali che presentino contemporaneamente elevata resistenza meccanica ed elevata resistenza alla corrosione. A queste difficoltà sono da aggiungersi quelle dovute alla necessità di avere un processo continuo, (obbligo ad es. di introdurre continuamente del materiale entro recipienti lavoranti sotto pressione di 300-400 atm. ecc.).

Intanto diremo qualche cosa dei processi che permettono di ottenere l'idrogeno impiegato negli impianti di idrogenazione. A questo scopo vengono utilizzati gli stessi idrocarburi leggeri contenuti nei gas sottoprodotti della idroge-

trova in uno
contrario av-
in cui per il
sido a metal-
lizzazione del
chè produce
un aumento del

ssario osser-
cui corrispon-
molecole, nel
quida il ca-
luenza, non
come nel ca-
Il problema
ve molto im-
peratura, co-
i Fischer, per
pitale da cui
reazione.

ell'idrogena-
difficoltà
rare nella
oci partico-
cessità di
ontemporanea-
d elevata re-
difficoltà so-
necessità di
ad es. di in-
entro reci-
300 atm.

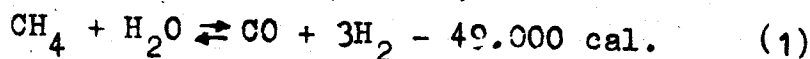
processi che
piegato ne-
sto scopo
rburi legge-
ella idroge-

nazione che sono costituiti essenzialmente da me-
tano; perciò in seguito al posto di questi gas
considereremo sempre il metano come materia pri-
ma.

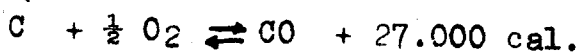
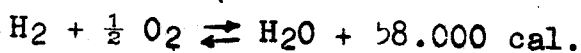
Considerazioni sulle reazioni che permettono di produrre idrogeno dal metano

Abbiamo parlato già della produzione di idro-
geno da metano e si sono viste le due reazioni
che avvengono nella prima fase di questo proces-
so: una prevalentemente ad alta temperatura in
cui il metano dà luogo a CO e l'altra a tempera-
tura meno elevata con produzione di CO₂. Entram-
be queste reazioni sono fortemente endotermiche,
e ciò spiega l'influenza della temperatura.

Precisamente per la prima si ha:



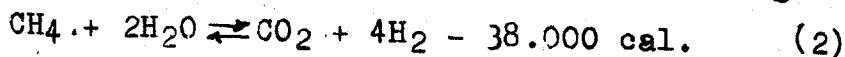
La tonalità termica della reazione si ottiene ap-
plicando la legge di Hess, cioè sottraendo dalla
somma dei calori di formazione di CH₄ e di H₂O il
calore di formazione di CO.



$$\text{Quindi } 18.000 + 58.000 - 27.000 = 49.000 \text{ cal.}$$

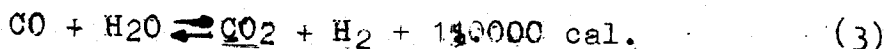
La tonalità termica deve prendersi col se-
gno meno perchè le prime due di dette reazioni
nel nostro caso vanno verso sinistra.

La seconda reazione possibile è la seguente:



La sua tonalità termica si ottiene come so-
pra, ricordando che il calore di formazione di
CO₂ è di 96.000 cal. Il calore assorbito in que-

sta reazione è minore di quello assorbito nella (1) e ciò spiega perché a temperatura non eccessivamente elevata si tende a produrre CO₂ invece che CO. CO₂ e CO si trovano fra loro in equilibrio; questo equilibrio viene spostato a destra o a sinistra dalla temperatura:



relazione già vista. La (2) può immaginarsi ottenuta in due tempi passando attraverso la (1) e la (3). Questi equilibri sono tutti perfettamente noti; per ciascuna reazione è possibile calcolare la composizione di equilibrio per una data temperatura se si conosce il modo di variare delle affinità chimiche con la temperatura stessa. Abbiamo già visto che l'espressione dell'affinità chimica è la seguente:

$$A = \Delta F = - RT \lg. K_p$$

in cui K_p (costante di equilibrio riferita alle pressioni) ha nel nostro caso (reazione (1)) l'espressione:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

(le p rappresentano le pressioni parziali finali delle parti reagenti, mentre gli esponenti corrispondono al numero di molecole con cui esse compaiono nell'equazione rappresentante la reazione.

La fig. 21 dà la variazione di lg K_p in funzione della temperatura, per le reazioni che interessano il processo di ossidazione del metano con CO₂.

Sulle ascisse sono portate le temperature in senso decrescente mentre sulle ordinate si hanno i valori di lg K'_p (K'_p è qui espresso secondo l'uso americano, cioè non è uguale alla frazione scritta sopra, ma al suo inverso $K'_p = \frac{1}{K_p}$) In tal

modo al crescere di $\lg K_p'$, cresce nello stesso senso l'affinità della reazione): si vede così ad esempio, che l'affinità della reazione $C + 2H_2 = CH_4$, cioè della reazione di sintesi di CH_4 , decresce con l'aumentare della temperatura in accordo con la già notata tendenza al cracking (con l'aumentare della temperatura si avrebbe tendenza invece a formare ad es. acetilene). Al contrario, dall'alta temperatura sono favorite tutte le reazioni che trasformano CO_2 in CO e fra queste quella che dal

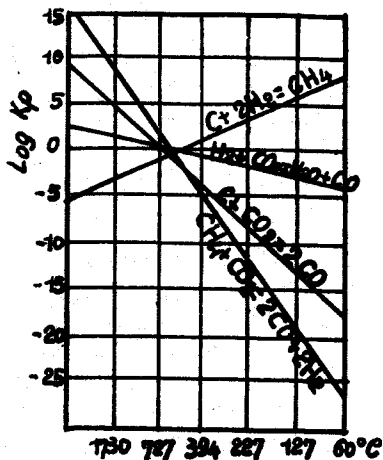
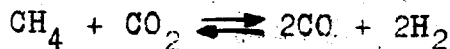


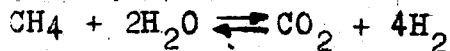
fig. 21

metano dà luogo a CO e idrogeno. Tutte le linee si intersecano all'incirca in un punto che corrisponde alla temperatura di $600^\circ-700^\circ$. A questa temperatura tutte le dette reazioni presentano press'a poco la medesima affinità chimica; crescendo la temperatura, la reazione che ha luogo è quella per cui l'affinità ha valore maggiore; questa è la reazione di ossidazione del metano:



Al di là di 700° quindi la miscela $CH_4 + CO_2$ tende a reagire per dare unicamente CO e idrogeno.

La fig. 22 rappresenta invece i diagrammi relativi alla reazione di ossidazione del metano mediante vapore d'acqua. Come nel caso precedente si ha un punto in cui le affinità delle varie reazioni possibili si equivalgono approssimativamente; tale punto corrisponde alla temperatura di circa 500° . Per temperature di poco superiori la reazione che avviene è la seguente:



orbito nella
a non eccesse
e CO_2 invece
in equilibrio
to a destra

(3)

ginarsi otte-
o la (1) e
perfettamen-
sibile calco-
er una data
variare del-
ura stessa.
dell'affini-

ferita alle
one (1) l'e-

arziali fina-
esponenti cor-
cui esse com-
la reazione.

$\lg K_p$ in fun-
ioni che in-
del metano

emperature in
ate si hanno
secondo l'u-
frazione

$= \frac{1}{K_p}$) In tal

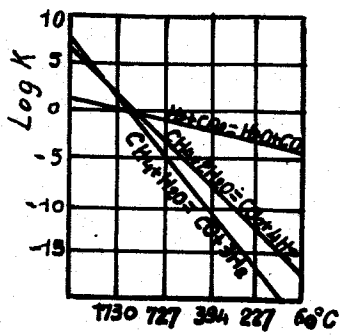
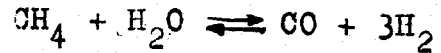


fig. 22

a temperatura ancora maggiore si ha quasi esclusivamente la reazione che dà luogo a CO:



in accordo a quanto è stato detto a proposito della tonalità termica. La prima di queste reazioni in realtà non differisce dalla seconda se non in quanto in essa il CO formatosi nell'ossidazione si

trasforma in CO₂ per effetto della temperatura non eccessivamente elevata. Questo fatto viene confermato, com'è logico, se ci riferiamo ai valori delle costanti K_p' (scritte ancora secondo l'uso americano) per le dette tre reazioni:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_p' = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_p'' = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Si vede facilmente che $K_p'' = K_p \cdot K_p'$, o, cioè che lo stesso, riferendoci alle rispettive affinità:

$$A'' = A \cdot A'$$

Si è già accennato come nella pratica si sfruttino queste reazioni per la produzione di idrogeno. Per accelerarle se si opera a temperatura inferiore agli 800°, si usano catalizzatori che non devono essere però troppo sensibili ai composti solforati. A temperature superiori si potrebbe evitare l'uso del catalizzatore, ma le difficoltà tecnologiche sono tali che di solito si usano processi a bassa temperatura. Come catalizzatore si usa generalmente del nichel per quanto sia notevolmente avvelenabile (in particolare dallo zolfo organico).

Il riscaldamento della miscela gassosa si

ancora maggiore
usivamente la
luogo a CO:



ento è stato
o della tona-
a prima di
in realtà non
seconda se
essa il CO
ossidazione si
temperatura
fatto viene
eriamo ai va-
ora secondo
reazioni:

$$\frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}$$

K_p , o, cioè
pette affi-

pratica si
duzione di
ra a tempera-
catalizzato-

o sensibili
e superiori
tore, ma
che di so-
eratura. Co-
e del nichel
abile (in par-

gassosa si

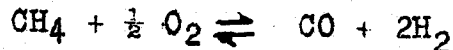
esegue in apparecchi di dimensioni limitate, facendola passare attraverso molti tubi di piccolo diametro (50-100 mm.) riscaldati all'esterno dai fumi prodotti dalla combustione di materiali petroliferi residui. Questi tubi si eseguono di solito in acciaio ad alto tenore di cromo (30-40%) e basso tenore di nichel perché quest'ultimo non resiste bene alle azioni solforanti. Le pareti di tali tubi devono raggiungere temperature sino a 1000° per poter realizzare nell'interno, a causa degli assorbimenti di calore la temperatura di 750°.

Se si opera con forti masse di vapori (sino a 10-20 volte il volume del gas), il tenore di metano inalterato nel gas convertito si riduce a meno dell'1-2 %.

Reazione in presenza di ossigeno -

Allo scopo di migliorare le condizioni tecnologiche di funzionamento si è pensato di aggiungere alla miscela piccole quantità di ossigeno. In tal modo si ha, è vero, una perdita di idrogeno per formazione di H₂O, ma regolando opportunamente le proporzioni è possibile rendere esotermica la reazione complessiva, in modo che il riscaldamento esterno risulti superfluo, e sia possibile l'uso di apparecchi di maggior dimensioni.

Si potrebbe pensare che in tali condizioni la presenza di vapor d'acqua si renda inutile perché regolando la temperatura si potrebbe far avvenire ad esempio esclusivamente la seguente reazione:



in cui non si ha presenza di H₂O. Detta reazione è leggermente esotermica, dando uno sviluppo di 9.000 cal. com'è facilmente controllabile.

Senonchè, a parte il fatto che il calore svolto non è sufficiente per mantenere la temperatura all'altezza necessaria, questa reazione risulterebbe impossibile ad eseguirsi in maniera soddisfacente, data la sua estrema sensibilità alla variazione di temperatura e di composizione della miscela (un eccesso di ossigeno porterebbe alla formazione di CO_2 , un difetto darebbe carbonio elementare.) Inoltre il CO , in assenza di vapore acqueo, si decompone parzialmente in carbonio e CO_2 secondo l'equilibrio di detta reazione. Per tali ragioni la reazione deve essere fatta sempre in presenza di vapore, che oltre alla detta azione chimica, ha importanza dal punto di vista fisico funzionante da volano termico.

Il diagramma ternario della fig.23 esprime le composizioni delle miscele iniziali $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ che permettono di ottenere temperature di reazione fra $800-1400^\circ \text{C}$.

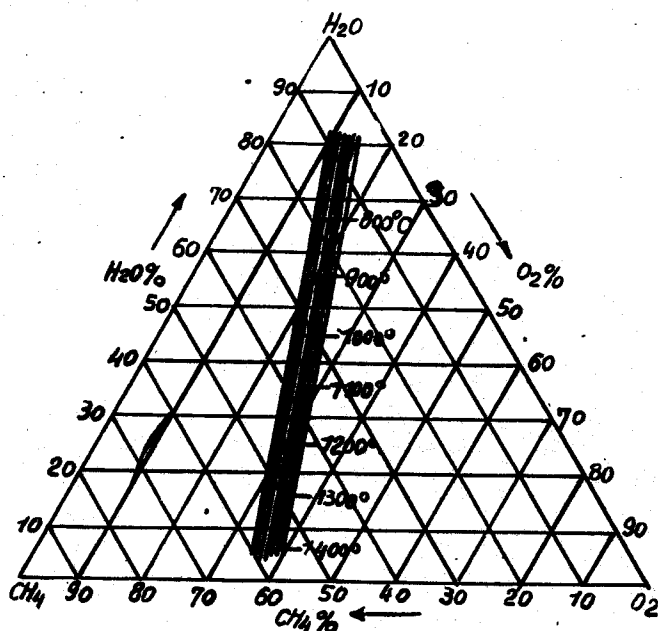


fig. 23

Sui lati del diagramma si leggono in % le concentrazioni dei 3 componenti; ad es. per cono-

alore svolto
temperatura
ione risulterà
aniera soddis-
bilità alla
posizione del-
porterebbe al-
rebbe carbo-
assenza di va-
nte in carbo-
etta reazione.
essere fatta
ltre alla det-
punto di vi-
mico.

g.2 esprime
ali $CH_4 - O_2$ -
rature di

scero quale sia la composizione della miscela iniziale contenente il 20% di H_2O che permette di raggiungere i 1000° si trova l'intersezione della retta orizzontale mandata dal punto corrispondente al 20% di H_2O , con la curva isoterma a 1000° . Da questo punto si mandano le parallele agli due lati del triangolo; queste definiscono su detti due lati le percentuali richieste di metano ed ossigeno. Nel nostro caso si ottiene all'incirca 32% O_2 , 48% CH_4 . Usando il 70% di H_2O , O_2 e CH_4 devono essere nelle proporzioni rispettive del 14% e 16%.

Quindi se si aumenta il contenuto in vapore la temperatura voluta viene ottenuta con un minor consumo di metano. E' chiaro però che a tali variazioni corrisponde anche una variazione nella quantità di idrogeno prodotto.

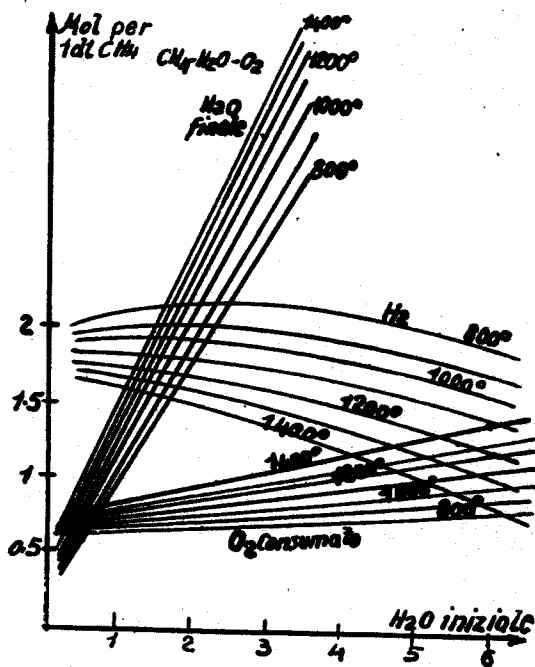


fig. 24

La fig.24 rappresenta le composizioni finali di equilibrio e il consumo di ossigeno per di-

no in % le
es. per cono-

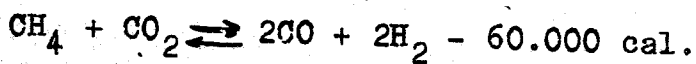


verse temperature al variare del contenuto in vapore.

Si hanno 3 serie di curve corrispondenti all'idrogeno prodotto, all'ossigeno consumato e al contenuto finale in vapore. Sulle ascisse è riportato il numero di grammimolecole di vapore presenti nella miscela iniziale (variabile indipendente). Sulle ordinate possono leggersi il numero di grammi molecole di H₂ e H₂O finali e di O₂ consumate, riferite a una grammi-molecola di CH₄. E' evidente come aumentando di molto il contenuto iniziale di vapore, la produzione di idrogeno riferita al metano diminuisce, mentre al contrario aumenta l'ossigeno consumato e il contenuto finale in vapore. Potrebbero anche costruirsi altre due schiere di curve rappresentanti il contenuto finale in CO e in CO₂. Per CO₂ risulterebbe un andamento crescente mentre per CO questo sarebbe decrescente.

d.f.

Azione analoga a quella del vapore in questi equilibri ha la anidride carbonica. Possono così usarsi, con risultati paragonabili a quelli visti delle miscele CH₄-CO₂-O₂ che si basano sulla seguente reazione endotermica:



Come per le reazioni con H₂O essendo la reazione endotermica, l'equilibrio è spostato a destra solo ad alta temperatura. In miscela con ossigeno anche questa volta la reazione può diventare esotermica. Questo secondo metodo dà una percentuale di idrogeno minore ed una maggiore produzione di CO. Esso può essere preferibile in certe sintesi chimiche.

Il procedimento per produrre idrogeno dalla miscela CH₄-H₂O-O₂ è già stato applicato in Germania dalla Linde dove si è usato un apparecchio del tipo schematicamente indicato nella fig. 25.

La miscela $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ viene introdotta nella prima camera, contenente del coke e già calda per l'operazione precedente. La miscela gassosa preriscaldata a spese del calore sensibile del coke, passa nella seconda camera in cui viene a contatto coll'ossigeno. Qui avviene la reazione; i gas si scaricano e l'apparecchio è pronto per una successiva operazione che si esegue in senso inverso, cioè introducendo i gas iniziali nella seconda camera e facendoli reagire nella prima. Il coke presente nelle camere ha anche l'ufficio di assorbire l'eccesso di calore che si avrebbe nel caso di un contenuto troppo grande di ossigeno. Il coke così riscaldato, scompone parte del vapore d'acqua dando gas d'acqua. In questo modo vengono contemporaneamente evitati i pericoli di esplosione dovuti ad una errata composizione della miscela ossigeno-metano.

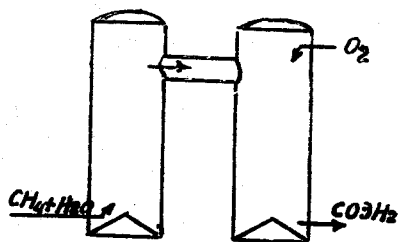


fig. 25

Processi del genere sono oggi economicamente convenienti data la disponibilità sul mercato di ossigeno ad alta purezza a prezzo abbastanza basso. Ciò si è ottenuto con l'impiego di moderni processi di distillazione frazionata dell'aria liquida a bassa pressione (4,5 atm.).

CENNO SUI MATERIALI IMPIEGATI NELLA COSTRUZIONE DEGLI IMPIANTI DI IDROGENAZIONE

Questo argomento merita una considerazione particolare, data l'importanza assunta per detti impianti dal problema dei materiali, specialmente per ciò che riguarda la costruzione delle torri di idrogenazione. Le difficoltà incontrate derivano dalla necessità di avere un materia-

le di elevata resistenza meccanica (data l'elevatissima pressione di lavoro di dette torri) e che nello stesso tempo presenti una grande resistenza all'azione chimica dell'idrogeno e dei composti solforati che vengono a contatto con esso nel corso della reazione.

L'idrogeno produce una decarburazione dello acciaio con formazione di metano (particolarmente sensibile negli acciai perlitici e martensitici); in seguito a ciò la superficie metallica assume un aspetto poroso e diminuisce di resistenza. Tale processo di decarburazione avviene solo a temperatura elevata e basterebbe tenere il metallo al disotto dei 200° perchè la corrosione sia pressochè nulla. Per tale ragione le pareti delle torri di sintesi dell'ammoniaca sono rivestite internamente di uno strato di materiale isolante che impedisce l'eccessivo riscaldamento del tubo di forza; questa soluzione non può però adattarsi alle torri di idrogenazione perchè in esse la cannicia isolante dovrebbe venire a contatto con gli idrocarburi liquidi ad alta temperatura e sarebbe quindi danneggiata; non resta altro che ricorrere a materiali metalli speciali di alta resistenza dei quali parleremo in seguito.

Nella scelta di detti materiali bisogna tener conto inoltre dell'azione dell'idrogeno solforato che viene liberato dai composti solforati presenti.

Per impedire l'attacco dell'idrogeno basta che siano presenti nell'acciaio piccole quantità di cromo e di molibdeno e che sia basso il tenore di carbonio.

La ragione di ciò pare sia dovuta al fatto che in tali acciai il carbonio si trova allo stato di carburo di cromo e di molibdeno, condizione corrispondente ad una minore attaccabilità.

ica (data l'eleva-
dette torri) e che
grande resisten-
geno e dei compo-
tatto con esso nel

carburatione dello
) (particolarment-
ici e martensiti-
cie metallica as-
sce di resisten-
one avviene solo
be tenere il me-
la corrosione
gione le pareti
niaca sono rive-
di materiale i-
o riscaldamento
one non può però
zione perchè in
e venire a con-
i ad alta tempe-
ata; non resta
metalli speciali
leremo in segui-

ali bisogna te-
l'idrogeno sol-
posti solforati

idrogeno basta
piccole quantità
basse il teno-

ovuta al fatto
trova allo sta-
deno, condizio-
ttaccabilità.

Spesso vengono usati, qualora si operi ad alta temperatura (400°), acciai austenitici ad alto tenore di cromo e nichelio (18% Cr, 8% Ni, 0,08% C) i quali però sono di difficile lavorazione e richiedono adatti trattamenti termici; così questi acciai non possono essere collegati mediante saldatura ossiacetilenica perchè questa provoca una locale carburazione che facilita la successiva corrosione (quindi è sempre necessario usare la saldatura elettrica). In sostituzione degli acciai austenitici, ricchi di nichelio si sono usati in Germania, specialmente per ragioni autarchiche, delle leghe contenenti prevalentemente cromo e molibdeno che, come già detto, presentano buona resistenza chimica. D'altra parte il minor contenuto in nichelio è sotto certi aspetti vantaggioso perchè il nichelio se dà una buona resistenza alle alte temperature, abbassa però il limite di elasticità dell'acciaio dandogli una certa plasticità con tendenza a scorrimento viscoso e lo rende inoltre attaccabile in parte da H₂S con formazione di solfuro di nichelio.

Per migliorare le proprietà di detti acciai possono essere anche aggiunte piccole quantità di vanadio e di silicio.

Dato l'alto costo di tutti questi materiali, di recente sono state costruite colonne di idrogenazione in acciaio comune o debolmente legato, foderate internamente con una camicia spessa pochi millimetri di acciaio speciale ad alto tenore di cromo, che resiste alle azioni chimiche preservando il rimanente metallo.

Acciai assai usati resistenti all'idrogeno hanno le seguenti composizioni:

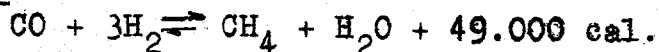
Cr	=	2 - 5 %
Mo	=	0,5 %
C	=	0,2 %

Per ciò che riguarda la resistenza meccanica dei materiali, occorre ricordare che nel progetto delle torri di idrogenazione, ed in generale, di recipienti che devono sottostare per lungo tempo ad alte pressioni e ad alte temperature, bisogna tener conto del pericolo di deformazioni "per scorrimento viscoso". Queste deformazioni non sono rivelabili con le ordinarie prove sui materiali, perchè si verificano dopo un tempo molto lungo: una deformazione dell'1 % in un anno è da considerarsi già pericolosa.

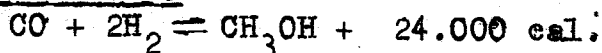
SINTESI DEGLI IDROCARBURI - PROCESSO FISCHER

Questo processo, come già accennato, realizza la sintesi degli idrocarburi partendo da ossido di carbonio e idrogeno. Questi due gas reagendo fra loro possono dar luogo a moltissimi composti come ad esempio:

metano:

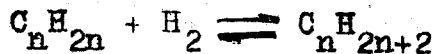
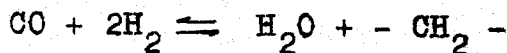


alcool metilico:



ecc. le varie reazioni possono essere ottenute agendo sulla temperatura e sulla pressione e usando speciali catalizzatori.

A bassa temperatura in presenza di particolari sostanze, di cui parleremo, si può avere la reazione di sintesi Fischer, che può così schematizzarsi:



Cioè per azione dell'idrogeno su CO si formano dei radicali metilenici liberi, i quali si sommano dando dei composti di natura olefinica, da cui infine per idrogenazione, si hanno le paraffine. Complessivamente la reazione è accompagnata dallo sviluppo di circa 40.000 Cal. per molecola di CO.

Questo processo ha il pregio di non richiedere combustibili di alto valore per la produzione del CO, potendosi gasificare della lignite o altri combustibili anche molto ricchi di ceneri.

~~Per questo aspetto esso sarebbe molto interessante dal punto di vista italiano. Finora in Italia però ci si è orientati esclusivamente verso i processi di idrogenazione e ciò per varie ragioni: possibilità di lavorazione del greggio albanese che, essendo di natura asphaltico, non può essere sottoposto convenientemente al cracking ma deve essere idrogenato, comodità di importazione di greggi a prezzo basso da idrogenare, entità non eccessiva dei giacimenti di lignite italiana, impenenza di capitali necessari per installare un impianto Fischer, ecc. Oggi tuttavia data la crescente difficoltà di approvvigionamenti dei greggi da idrogenare, è in progetto anche da noi una installazione di sintesi Fischer della potenzialità di 25.000 tonn. annue che utilizzerà le ligniti della Toscana.~~

Abbiamo visto che per la reazione di sintesi occorre un volume di CO per 2 volumi di H₂, quindi per avere delle buone rese non è possibile usare direttamente del gas d'acqua comune, il cui contenuto in CO è molto maggiore, come si vede dalla sua reazione di produzione:



Da questo fatto dipendono in gran parte le difficoltà incontrate nella messa a punto del

enza meccaniche nel procedimento in generale per ostare per alte temperature di deformazione. Queste deformazioni straordinarie producono dopo un certo tempo un'usura eccessiva.

PROCESSO FISCHER

ottenuto, realizzato da ossidazione di gas reattivi moltissimi com-

di cal.

al.

ere ottenute a pressione e usate

za di particolari può avere la seguente schema-

2 -

processo. E' inoltre necessario provvedere ad una assoluta eliminazione dello zolfo che avvelena i catalizzatori. Per questa eliminazione non sono sufficienti gli ordinari processi di depurazione impiegati per il gas illuminante, i quali lasciano sempre almeno un contenuto del 0,2% di S e non sono inoltre in grado di eliminare alcuni composti solforati dannosi, come l'ossisolfuro di carbonio COS. Infatti perchè il processo sintetico sia possibile, la depurazione deve essere molto spinta, fino ad un contenuto in zolfo non superiore a 0,002 gr/me. Infine è dannosa la presenza dei gas reagenti di componenti inerti i quali abbassano le pressioni parziali delle parti reagenti rendendo la reazione incompleta.

L'impiego diretto dei gassogeni del tipo normale per produrre gas d'acqua è inoltre impossibile anche per il fatto che il gas prodotto in essi è sempre inquinato dai prodotti delle distillazioni che il combustibile in essi subisce (per lo più di metano).

Dato che la gassificazione del carbone per produzione del gas d'acqua e sua conversione viene trattata nel corso I (produzione di idrogeno per la sintesi di ammoniaca), rimandiamo a tale argomento per quanto riguarda i principi generali della gasificazione. Qui ci limitiamo ad esaminare i principali tipi di gassogeni usati per produrre gas adatti per la sintesi Fischer.

GASSOGENI A FASI DISTINTE -

Si distaccano poco dai normali gassogeni da gas d'acqua da cui differiscono per la crackizzazione delle materie volatili che permette di ottenere rapporti elevati fra H₂ e CO.

Il combustibile (lignite) preessiccato, viene introdotto dall'alto in una camera riscaldata dai gas della distillazione e distilla in parte,

vedere ad u-
che avvele-
nazione non
ssi di depura-
te, i quali
del 0,2% di
iminare alcu-
l'ossisolfu-
il processo
one deve es-
nto in zolfo
è dannosa la
enti inerti i
i delle par-
ompleta.

del tipo nor-
tr impossibi-
ro otto in
delle di-
ssi subisce

carbone per
versione vie-
di idrogeno
liamo a tale
ncipi genera-
iamo ad esa-
i usati per
fischer.

gassogeni da
la crackizza-
mette di ot-

ssicato, vie-
a riscaldata
la in parte,

mentre il semicoke passa nella camera inferiore di gasificazione, nella quale avviene alternativamente il contatto con vapor d'acqua e aria secondo il solito sistema usato per produrre gas d'acqua. I gas di distillazione, insieme con il gas d'acqua vengono convogliati in una camera di gassificazione, dove per l'alta temperatura si scompongono pirogenicamente in CO e H₂ che restano mescolati al gas d'acqua.

Il sistema dà dei gas più ricchi di idrogeno del gas d'acqua comune; tuttavia per aumentare ancora il contenuto percentuale in idrogeno, si può far seguire una successiva "conversione" cioè uno speciale trattamento con vapore d'acqua. Parleremo di ciò più diffusamente a proposito della sintesi dell'ammoniaca; tuttavia è da notare che si tratta di un processo che richiede impianti costosi ed elevate spese di esercizio per il rilevante consumo di vapore. Esso è realizzato, con coke, nell'impianto di Holten nella Ruhr.

la fig. 26 rappresenta un convertitore Koppers che utilizza gas di cokeria. Il gas viene mescolato con vapore, preriscaldato e quindi introdotto in una prima torre. A ripiena di materia-

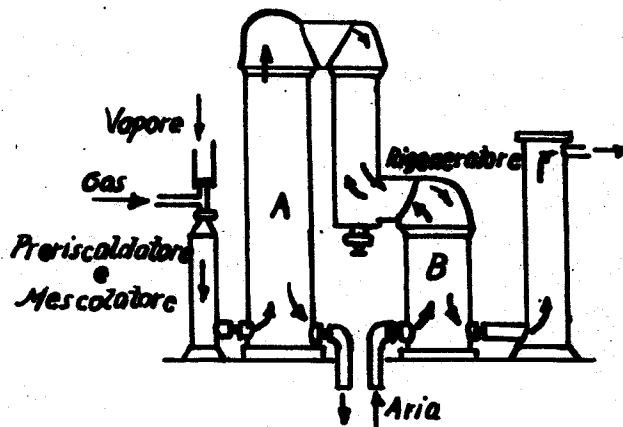


fig. 26

le refrattario e calda. Qui avviene la reazione di "conversione" in seguito alla quale si ha un più elevato contenuto di idrogeno. Il gas ottenuto passa nella seconda colonna B e quindi va allo scarico.

A questa fase si fa seguire una fase di riscaldamento in cui viene introdotta aria dall'esterno dal basso della colonna B.

Il processo non richiede impiego di catalizzatori tanto più che questi tendono a combinarsi con i componenti dei refrattari.

Processi del genere utilizzando gas di coke-ria, sono poco convenienti in Italia in cui la produzione di detti gas non è molto abbondante e è completamente assorbita per altri scopi (produzione di idrogeno per la sintesi dell'ammoniaca, ecc.).

GASSOGENI A MARCIA CONTINUA -

Questi gassogeni sono certamente preferibili per la semplicità e regolarità di funzionamento e per la costanza del prodotto. E' però da osservare che essi non possono essere alimentati con aria perchè ciò provocherebbe la presenza di azoto nei gas finali. Quindi deve ricorrersi al riscaldamento dall'esterno (gassogeni Didier), oppure deve impiegarsi dell'ossigeno o aria arricchita di ossigeno.

Processo Didier - Accoppia i concetti della distillazione e della gassificazione. L'impianto è costituito da camere di piccole dimensioni, non molto alte, di cui una è rappresentata assai schematicamente in fig.27. Tali camere sono caricate dall'alto in maniera continua con carbone mentre dal basso viene introdotto del vapore. Il riscaldamento avviene dall'esterno bruciando del gas

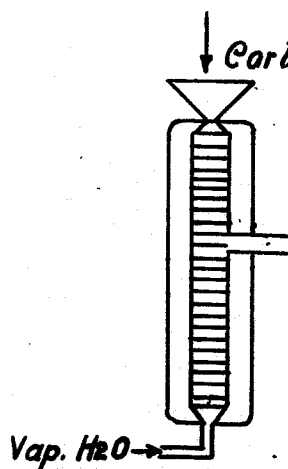


fig. 27

Carbone d'acqua, ottenuto ad esempio gasificando a parte il coke ottenuto come residuo. A mano a mano che il carbone scende distilla, il gas di distillazione scende anch'esso verso il basso e si crakizza; infine il vapor d'acqua venendo dal basso a contatto col coke, dà luogo a gas d'acqua. Entrambi i gas vengono aspirati da una zona mediana della camera di distillazione.

I processi endotermici di preriscaldamento, di crakizzazione e di gasificazione con vapore, vengono compensati dal calore trasmesso dall'esterno attraverso le pareti di refrattario delle camere, calore che è fornito, come detto, dai gas di combustione del gas d'acqua. Perché questa trasmissione risulti sufficiente, la superficie riscaldante deve essere grande ed è quindi necessario eseguire le camere di dimensioni limitate. Impianti di notevole produzione devono perciò possedere anche delle centinaia di tali camere.

La tabella che segue dà le composizioni dei gas di acqua da lignite ottenuti rispettivamente mediante gassificazioni a fasi distinte e mediante il processo continuo Didier.

La tabella mostra come il processo Didier dia un tenore di idrogeno poco elevato, mentre risulta maggiore rispetto al processo discontinuo la resa in gas per tonnellata di combustibile.

Anche col processo Didier si possono ottenere elevati rapporti $H_2 : CO$ (sino al 1,7 - 1,8), se si riduce la quantità di vapore introdotto dal

basso delle camere ed elevando la proporzione di gas proveniente dalla distillazione e crakizzazione.

	Gassificazione a fase distinta	Gassificazione Didier
	Lignite essicata 4500 cal.	Mattonelle lignite 4800 cal.
Composizione del gas		
CO ₂	10 - 12	9,4
O ₂	0,1 - 0,2	0,2
CO	35 - 35	30,5
H ₂	47,2 - 50	36,5
CH ₄	3 - 4,5	1
N ₂	3 - 4,5	2,2
C _m H _n .	-	0,2
mc. di gas per t. di lignite	700	1000
prod. CO+H ₂ in mc/t.	500	870
Sottoprodotti:		
Scorie vetrine	45	-
- vapore	2000	-

Gassogeni ad ossigeno -

Questi gassogeni sono quelli che hanno dato i risultati migliori per la purezza dei prodotti e il minor consumo dei combustibili; inoltre essi sono completamente continui e non danno impurità di azoto. Anche le spese di impianto sono

proporzione di
e e crakizza-

notevolmente minori, tanto da compensare il costo di un eventuale impianto per la produzione di ossigeno.

classificazione Didier
Mattonelle lignite 4800 cal.
9,4
0,2
0,5
36,5
1
2,2
0,2
1000
870
-
-

I processi oggi in uso possono classificarsi in tre categorie:

- 1) gassogeni funzionanti a temperatura relativamente alta, che producono gas ricchi in CO e H₂ atti alla conversione;
- 2) gassogeni a bassa temperatura che danno direttamente miscele di CO e H₂ nella proporzione 1 : 2;
- 3) gassogeni ad altissima temperatura per combustibile minuto con crakizzazione delle materie volatili (Winkler) e completa fusione delle ceneri.

La fig. 28 mostra un gasogeno della prima categoria: in esso la temperatura che si raggiunge è molto alta e le ceneri sono quasi completamente fuse. Per evitare temperature eccessivamente alte si introduce dal basso del vapore insieme all'ossigeno, mentre il gas di sintesi è raccolto dall'alto.

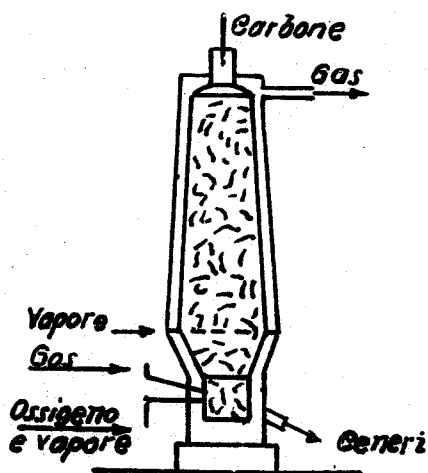


fig. 28

Per la fusione delle ceneri e per l'elevato consumo di ossigeno questo processo non risulta molto conveniente e si applica per lo più per sintesi diverse (ammoniacale) usando, invece che ossigeno, aria arricchita di ossigeno. Inoltre il gas ottenuto non contiene idrogeno e CO nel rapporto richiesto per la sintesi Fischer, quindi per tale scopo si renderebbe necessaria la conversione.

che hanno dato
a dei prodotti
i; inoltre es-
on danno impu-
impianto sono

Ben più conveniente risulta la gassificazione a bassa temperatura sviluppata in Italia (Natta) per la produzione di metanolo, che dà direttamente un gas adatto alla sintesi pur consumando un quantitativo di ossigeno all'incirca uguale al precedente, mentre il maggior consumo di vapore è largamente compensato dalla eliminazione della conversione.

Tale processo applicato alle ligniti, dà come residuo il 6-7 % di catrame idrogenabile. Per produrre una tonnellata di benzina in un impianto su scala industriale occorrerebbe circa 7 t. di lignite.

I gassogeni Winkler infine, si prestano per gassificare carboni polverulenti e ricchi in materie volatili: richiedono però un più elevato consumo di ossigeno (da 0,27 fino a 0,30 mc. per mc. di gas prodotto).

Essi sono costituiti da una camera di forma emisferica o cilindrica raccordata con una calotta sferica; i gas hanno una velocità molto elevata in modo da mantenere in vivace movimento la polvere del combustibile il cui letto è paragonato ad uno strato di liquido in ebollizione. Le particelle di combustibile vengono sollevate dalla miscela gassosa e le ceneri trasportate coi fumi.

Nel quadro seguente sono confrontati i dati di produzione e consumo relativi alla gassificazione col processo Winkler, ai processi a bassa temperatura Natta e al processo Lurgi ad alta pressione (10-20 atm. e temperatura relativamente bassa). In queste condizioni il CO reagisce con H₂ formando in parte metano e quindi gas ad alto potere calorifico più adatti come gas illuminante che per la sintesi Fischer.

Dal punto di vista economico può dirsi che

a gassificazione
in Italia (Nati-
che dà diret-
pur consuman-
incirca ugua-
consumo di
la eliminazio-

ligniti, dà co-
ogenabile. Per
in un impian-
e circa 7 t.

li prestano per
ricchi in ma-
pi elevato
a 0,30 mc.per

amera di forma
a con una ca-
pacità molto e-
ace movimento
letto è para-
ebollizione.
ono sollevate
trasportate

rontati i dati
lla gassifica-
cessi a bassa
rgo d alta
relativamente
reagisce con
di gas ad alto
gas illuminan-

può dirsi che

Procedimenti di gassificazione con Ossigeno e Vapore

Combustibile	Gasog. Winkler		Gasogeni Matza gas unico		Gasog. a 2 gas Matza Rigamonti		Gasif. sotto pres. Lurgi
	Lignite	Semicoke Lignite	coke cordone di antracite reniz	coke cordone di antracite Legna	carb. di Bagn. Seville	carb. di Bagn. Adis	
Composizione gas							
CO ₂ H ₂ S	17.5	16.5	21.3	25.3	27	33	19.3
CO	41.6	42.6	22.23	23.24	23.4	15.9	21.9
H ₂	37.2	39	45	46	45	44	44
CH ₄	0.9	0.7	1	2	0.5	1.9	3.8 ¹
Ne	1	0.7	1	1	2.7	3.5	1.5 ⁰⁰
Rapporto CO/H ₂		1 : 0.9		1 : 2	1:2	1:2.7	7:2 ¹
Produzione COH ₂ per t. carb.	1160	1450	1900	2000	1300	850	
sottoprodotti	calore					80 Kg	
Consumo per m ³ gas						550 m ³	
carbone	0.68	0.56	0.34	0.36	0.55	0.75	
ossigeno	0.27	0.27	0.17	0.15	0.16	0.20	
vapore	0.24	0.36	1.3	0.8	1.5	1.2	

la gassificazione con ossigeno risulta conveniente in modo particolare quando il costo del combustibile è elevato perchè si ottiene una maggiore resa in gas ad alto valore chimico e ad elevato potere calorifico.

E' quindi logico che tali processi tendano a svilupparsi nel nostro Paese, essendo preferibile consumare energia elettrica per la produzione d'ossigeno, che non carbone per ottenere il gas povero consumato nella fase di soffiamento dei gasogeni.

Tecnologia della sintesi -

Abbiamo già accennato alla necessità che i gas di sintesi siano depurati dalle tracce di zolfo. L'assorbimento si fa facendoli passare su catalizzatori a base di ZnO (questo assorbimento non è necessario per i gas provenienti da conversione che risultano sufficientemente depurati). Segue poi una depurazione più fina, per eliminare le ulteriori tracce di zolfo (come già detto non devono sorpassarsi i 2 milligrammi per mc. altrimenti si produce avvelenamento dei catalizzatori di sintesi).

Abbiamo già avvertito che le reazioni possibili di sintesi sono parecchie e possono dar luogo a gran numero di composti e che su di esse agiscono, oltre al catalizzatore, anche la temperatura e la pressione.

Influenza della temperatura: Per avere degli idrocarburi costituiti prevalentemente da benzine, qualora si agisca a pressione atmosferica, la temperatura deve essere tenuta rigidamente sui 185°: già la semplice oscillazione tra i 180-190° produce delle sensibili variazioni nella costituzione del prodotto.

A temperature inferiori ai 180° si hanno polimeri solidi (paraffine), a temperature non molto superiori ai 190° si ha maggior proporzione di prodotti leggeri, sopra i 250° si ottiene principalmente metano, con raggiungimento di rese quasi quantitative a 400-500°. A temperature superiori si fa sentire lo spostamento della costante di equilibrio nel senso della reazione inversa. Precisamente, agendo a bassa temperatura si ottengono dei polimeri $C_n H_{2n}$, in cui n può assumere valori di 30-40 e anche più.

A 180-190° n assume il valore medio di 7-8 (benzina), a 220-250° si ha propano, butano, ecc. Una tale influenza della temperatura, sul peso molecolare dei prodotti finali, è generale, e vale per tutte le reazioni di polimerizzazione.

Abbiamo già detto che la reazione di sintesi è accompagnata dallo sviluppo di circa 40.000 cal.; poichè il calore specifico della miscela gassosa di partenza è di circa 21 cal. per grado, risulterebbe in seguito alla reazione un aumento teorico della temperatura di quasi 2.000° (non contando gli scambi di calore che si avrebbero in seguito alle reazioni secondarie che in tal caso avrebbero luogo). Si vede quindi che è necessario scaldare la miscela fino a che questa raggiunga la temperatura necessaria per la sintesi, ma che una volta iniziata la reazione, bisogna produrre un energico raffreddamento.

Nell'impianto tedesco di Olten, che produce da diversi anni oltre 30.000 t. di benzina all'anno, si usano tubi di reazione piuttosto sottili pieni di catalizzatore, (Ni e CO metallici) immersi in acqua sotto pressione (7-8 atmosfere). Il gas (fig. 29) entra dal basso a pressione atmosferica e si preriscalda a spese dell'acqua fino a raggiungere la temperatura di reazione; giunto a questa temperatura, la reazione ha inizio e

ta convenient-
to del combu-
una maggiore
ad elevato

ssi tendano
ndo preferi-
la produzio-
ottenere il
soffiamento

essità che i
tracce di zol
passare su ca-
ssorbimento
nti da conver-
e depurati).
per elimina-
me già detto
mmi per mc.al-
ei catalizza-

reazioni possi-
ssono dar luo-
su di esse a-
che la tempe-

verdegli i-
te da benzine,
sferica, la tem-
mente sui 185°:
180-190° pro-
lla costituzio-

l'eccesso di calore viene ceduto all'acqua stessa che bolle dando vapore. Tali apparecchi hanno una capacità produttiva piuttosto limitata.

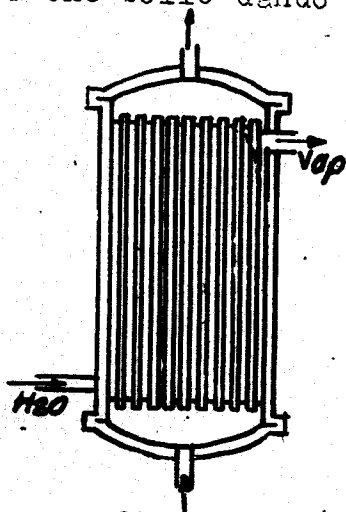


fig. 29

Influenza della pressione - L'influenza della pressione si manifesta con la tendenza a formare composti di maggior peso, com'è facilmente comprensibile. Inoltre aumentando la pressione, aumenta la quantità di gas che reagisce per unità di volume; per questa ragione, oltre ai normali impianti che lavorano alla pressione atmosferica

se ne sono costruiti altri che lavorano a pressione media (10 atm.) nonostante il maggior costo di esercizio che ne deriva.

Le due linee del grafico riprodotto nella fig. 30 mostrano la composizione dei prodotti ottenuti per sintesi

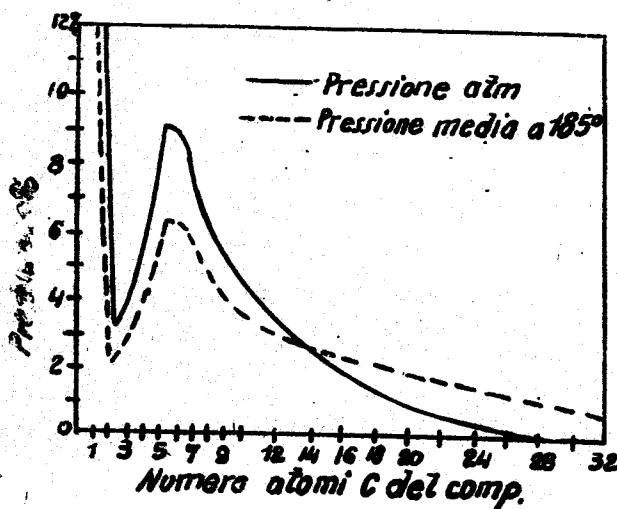


fig. 30

ottenuti per sintesi a 185°, rispettivamente a pressione normale, e alla pressione di 10 atm.. Sulle ordinate sono riportate le percentuali in peso, mentre le ascisse indicano la composizione degli idrocarburi prodotti. Si vede che per entrambe le curve si ha un massimo corrispondente ai composti pentano epta-

no, ragione per cui viene scelta la temperatura di 185° per eseguire la sintesi. La curva corrispondente alla pressione maggiore mostra come in questo caso si abbia un contenuto maggiore in idrocarburi pesanti.

La fig. 31 rappresenta invece la composizione che si ha a pressione media e alle temperature di 220° e 165°. Si vede che a 220° si ha una elevatissima produzione di idrocarburi leggeri, da etano a butano e relativamente poche benzine, mentre a 165° si ha un massimo per il pentano.

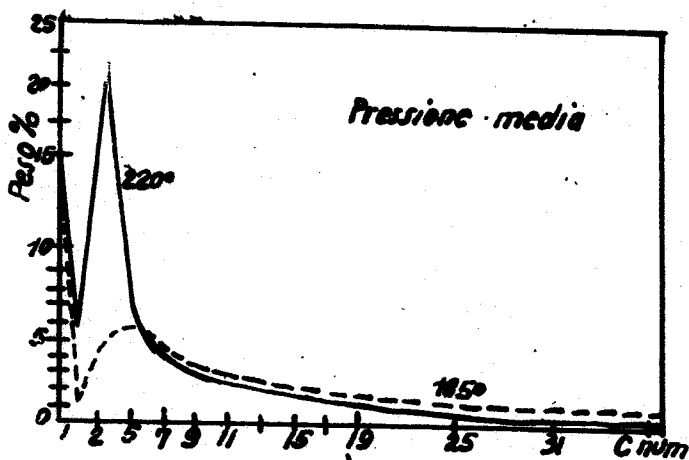


fig. 31

I prodotti ottenuti mediante la sintesi Fischer sono delle miscele di paraffine e di olefine. Una caratteristica assai notevole di questo processo è quella di dare quasi esclusivamente prodotti a catena normale. La mancanza di isomeri ramificati rende le benzine Fischer poco adatte per l'impiego come carburanti, dato il loro numero di ottano troppo basso. E' quindi quasi sempre necessario sottoporle ai trattamenti di isomerizzazione dei quali abbiamo parlato, oppure addizionale di prodotti antidetonanti (fer-

rocarbonile, piombo tetraetile).

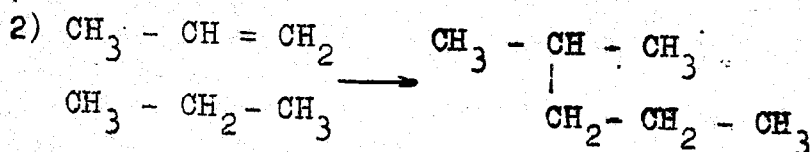
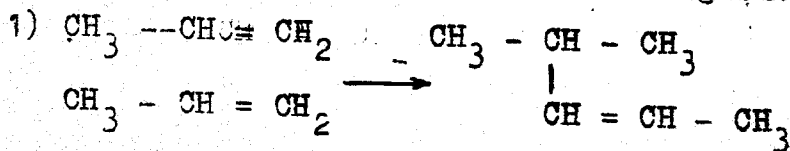
Nel processo Fischer i gas introdotti non reagiscono completamente per dar luogo ad idrocarburi ma resta sempre una certa percentuale di idrogeno e CO liberi. Perchè la reazione fosse completa bisognerebbe aumentare di molto la quantità del catalizzatore, ciò che risulterebbe poco conveniente. Di solito non si va mai al di là del 60-70 % di CO trasformato.

PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE -

Oltre che mediante i processi di distillazione, cracking, idrogenazione e sintesi possono prodursi benzine per polimerizzazione dei componenti olefinici contenuti nei sottoprodotti gassosi di tutte le precedenti operazioni.

Abbiamo già accennato al fenomeno della polimerizzazione a proposito della depurazione delle benzine e a proposito del processo sintetico. La polimerizzazione può definirsi come il fenomeno chimico per cui due o più molecole si sommano per dar luogo a un nuovo composto che ha una composizione percentuale identica alle composizioni primitive.

La somma può avvenire mediante diverse reazioni; fra queste sono di maggiore importanza quelle appartenenti ai due schemi seguenti:

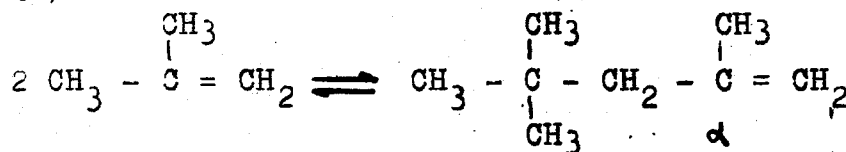


La (1) era già stata scritta a proposito del-

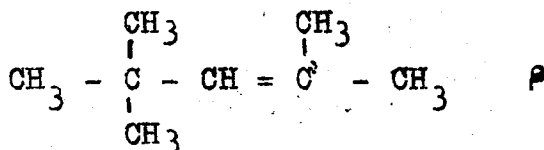
le reazioni di depurazione. In entrambi i casi il legame di polimerizzazione avviene in seguito alla facilità di distruzione di uno dei doppi legami che si trasforma in legame semplice. La seconda reazione viene chiamata "alchilazione" ed ha notevole importanza dal punto di vista pratico per la produzione di benzine ad alto numero di ottano.

Entrambe le reazioni vengono usate ad esempio per la sintesi dell'isottano.

Nel primo modo questo può essere ottenuto per polimerizzazione dell'isobutilene e successiva idrogenazione. La polimerizzazione può dar luogo a due isomeri (2 - 4 - 4 trimetilpenteni α e β).

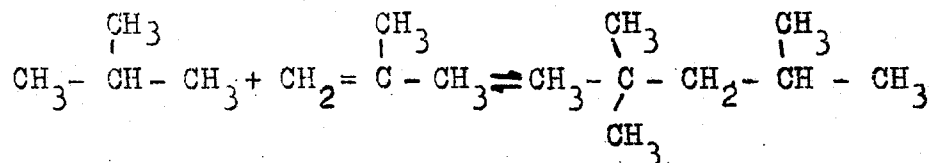


oppure



Dai quali per idrogenazione si ottiene isottano.

Secondo il processo di alchilazione, questo può ottenersi direttamente da isobutano ed isobutilene.



Per la prima reazione si ha un valore di $\lg K_p$ dato da

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_8}^2}{P_{\text{C}_8\text{H}_{16}}} = \frac{3920}{T} + 9,24$$

ti non
d idro-
tuale di
fosse
la quan-
ebbe po-
al di là

stilla-
possono
i compo-
tti gas-

ella po-
zione del-
ntetico.
I fenome-
sommano
una com-
osizioni

rse rea-
tanza
ti:

l₃

H₃

posito del-

per la seconda:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{C_4H_{10}} P_{C_4H_8}}{P_{C_8H_{18}}} = - \frac{6250}{T} + 8,6$$

cioè per essa si hanno valori anche più favorevoli, però la reazione è cineticamente più difficile.

La prima reazione può eseguirsi in fase gassosa oppure in fase liquida. La fig. 32 dà un esempio delle rese con catalizzatore solido, come Al_2O_3 attivato in presenza di HCl in fase gassosa (Natta) e a pressione ordinaria.

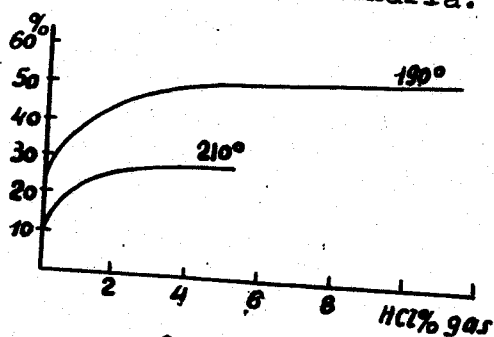
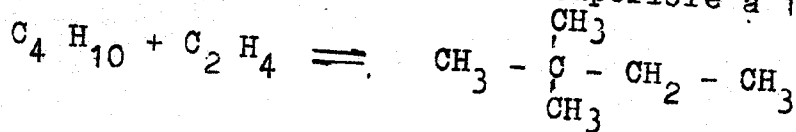


fig. 32

In America si usano catalizzatori costituiti da acido fosforico o solforico e si opera a pressione elevata. In tal modo si incontrano degli inconvenienti a causa delle reazioni secondarie e del consumo di acido, ma si ha il vantaggio (nel caso di H_2SO_4) di potersi avere contemporaneamente l'alchilazione.

Un processo degno di nota è quello di alchilazione dell'isobutano con etilene a pressione elevata, perchè in tal modo si ottiene un esano (neoesano) con n° di ottano superiore a 100:



Tale procedimento è molto interessante perchè l'idrocarburo ottenuto è molto volatile (a differenza dell'isottano che ha un punto di ebollizione maggiore di 100°) e si presta perciò ad essere usato da solo come carburante.

Queste reazioni di polimerizzazione per lo più si eseguono direttamente sui gas di cracking o di reforming, facendo assorbire le olefine contenute in essi da H_2SO_4 relativamente freddo. Per riscaldamento si hanno i prodotti di polimerizzazione. L'acido solforico deve essere ricambiato spesso.

Oggi si costruiscono anche impianti di idrogenazione termica e catalitica delle paraffine gaseose per ottenere olefine o gas ricchi in olefine da impiegare nei processi di polimerizzazione o alchilazione. Usando delle miscele greggie di olefine di ottengono carburanti con numero di ottano circa 30 che, per aggiunta del 0,5-0,8% di piombo tetraetile possono essere portati a N.O.100.

La polimerizzazione avviene già in misura ridotta, per semplice riscaldamento dei gas olefinici sotto pressione oltre i 300°. Inoltre si hanno processi con agenti condensanti (fra questi abbiamo già visto: H_2SO_4 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$ ed anche certe terre contenenti idrosilicati di alluminio: terre di Florida). A bassa temperatura si producono polimeri elevati, mentre ad alta temperatura si formano polimeri leggeri, sempre in accordo con il principio generale già annunciato.

Tra i processi che utilizzano il semplice riscaldamento, il più semplice è quello che fa passare i gas sotto pressione attraverso un sistema di tubi riscaldati dall'esterno alla temperatura di circa 640°. Subito dopo si ha un serpentina nel quale avviene la reazione di polime-

0 + 8,6

in favore-
e più dif-

in fase gas-
2 dà un e-
solido, co-
in fase gas-

costitui-
opera a
atranò de-
ni secon-
il van-
avere con-

alchi-
essione e-
in esano
100:

H_3

rizzazione; il serpentino è raffreddato esternamente per impedire che la temperatura si elevi ulteriormente, essendo la reazione notevolmente esotermica. Segue un separatore delle sostanze pesanti, dal quale i prodotti di polimerizzazione, passando attraverso a scambiatori di calore, vengono introdotti in una colonna di stabilizzazione in cui vengono separate le benzine, che condensano, dalle frazioni volatili che tornano in ciclo.

Si hanno poi processi in fase unica in cui la polimerizzazione avviene nello stesso forno di riscaldamento. Le reazioni che avvengono in questo caso sono contemporaneamente di cracking e di successiva condensazione. I prodotti della polimerizzazione passano poi ad una prima ed a una seconda distillazione (stabilizzazione).

Le rese, in generale, risultano leggermente inferiori che nel primo processo; in compenso si ha una maggiore semplicità d'impianto. E' però necessario far uso di pressioni leggermente superiori, perchè non siano eccessivamente facilitate le reazioni di cracking.

Processo catalitico - Questo terzo procedimento che tende a soppiantare i due precedenti è denominato di solito col nome di "processo U.O.P."

I gas di polimerizzazione passano a temperatura minore, ma a pressione più elevata che non nei due precedenti (a 200° e 400 atm.), attraverso delle colonne contenenti il catalizzatore su supporto (pomice, farina fossile). Per la catalisi non si usa di solito $AlCl_3$ che sarebbe troppo energico e costoso, ma acido fosforico. I tubi sono disposti in serie in modo che una o più colonne possano essere temporaneamente tolte dal ciclo per le operazioni di pulitura e di rigenerazione del catalizzatore. La rigenerazione del

catalizzatore si rende di tempo in tempo necessaria perchè esso nel corso della lavorazione si impregna di sostanza ad alto peso molecolare difficili a volatilizzare, per eliminare le quali è necessario riscaldare la massa in correnti d'aria. Alla fine i prodotti della polimerizzazione vengono separati dai gas residui, in una delle solite colonne di stabilizzazione (colonne a piatti).

E' chiaro che i gas che si impiegano nella polimerizzazione non possono trasformarsi interamente in benzine, in quanto essi sono solo in parte costituiti da olefine. Per impiegarli in pieno, oggi si suole sottoporli a un parziale cracking (abbiamo visto che nel cracking la temperatura e la pressione possono essere regolati in modo da produrre essenzialmente deidrogenazione); i prodotti ottenuti in tal modo sono costituiti in gran parte da idrocarburi non saturi che vengono polimerizzati nel solito modo.

sterna-
elevi-
mente
stanze
zzazio-
calore,
ilizza-
che
ornano

in cui
forno
no in
acking
i del-
ima ad
one
ermente
enso si
però
te supe-
cilita-

imento
è deno-
O.P."

tempera-
he non
ttraver-
re su
ca ali-
troppo
tubi
più co-
e dal
rigene-
one del

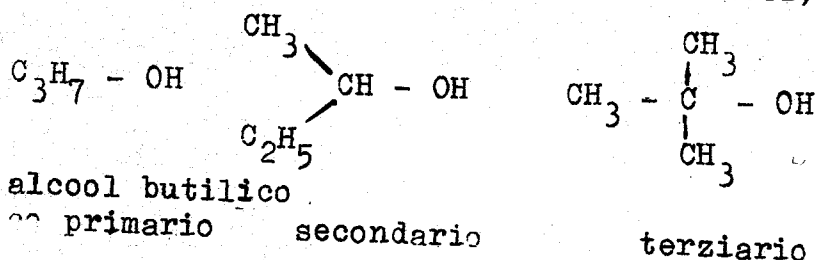
Capitolo II

A L C O O L I

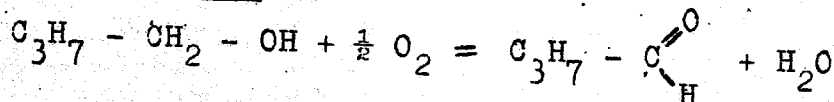
Nozioni fondamentali -

Gli alcoli sono composti della formula generale $C_n H_{2n+2}O$ che posseggono il gruppo caratteristico ossidrilico - OH legato ad un radicale alchilico (radicale che si ottiene da un idrocarburo togliendo un atomo di H).

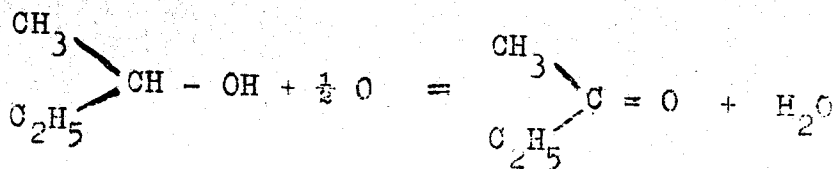
Gli alcoli si dicono primari, secondari e terziari a seconda che il gruppo ossidrilico sia legato ad un atomo di carbonio primario, secondario o terziario (cioè un atomo di carbonio legato ad uno, due o tre radicali alchilici).



La differenza fra alcoli primari secondari e terziari si riscontra nel loro diverso comportamento all'ossidazione: gli alcoli primari danno aldeidi:

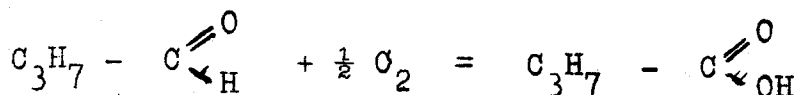


che contengono il gruppo aldeidico caratteristico $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$ * gli alcoli secondari danno chetoni:



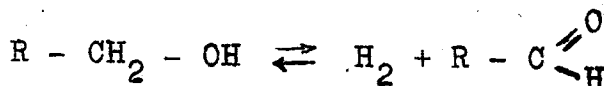
questi sono caratterizzati dal gruppo C = O (carbonile). Gli alcoli terziari, invece, non danno prodotti di ossidazione, ma per azione di ossidanti energici si spezzano dando chetoni o acidi a minor numero di atomi di C.

Per ossidazione più spinta, gli alcoli primari danno acidi, come mostra la seguente reazione in cui si parte dall'aldeide butilica (formata per ossidazione blanda sull'alcool butilico):



Gli acidi sono caratterizzati dal gruppo $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH$ che prende il nome di carbossile. Gli alcoli secondari per ossidazione spinta danno anche essi acidi, ma a minor numero di atomi di carbonio, avendosi rottura della molecola.

Le reazioni di ossidazione che da alcoli portano ad aldeidi o chetoni sono effettivamente reazioni di deidrogenazione in quanto l'ossigeno che viene sommato, ma tende a formare acque privando l'alcool di due atomi di idrogeno. Le dette reazioni possono quindi avvenire anche senza ossidanti, purchè si operi a temperatura sufficientemente alta ed in presenza di un catalizzatore deidrogenante (ad es. con Ag metall. a 250-300°).



(dove R indica un qualsiasi radicale alchilico).

Analogamente dicasi per gli alcoli secondari che danno luogo a chetoni. La reazione inversa è sfruttata ad es. per produrre alcool isopropilico a partire dall'acetone (dimetilchetone) per idrogenazione:

mula ge-
po carat-
radicale
idrocarr-

ndari e
le sia
se n-
onio le-
i).

H

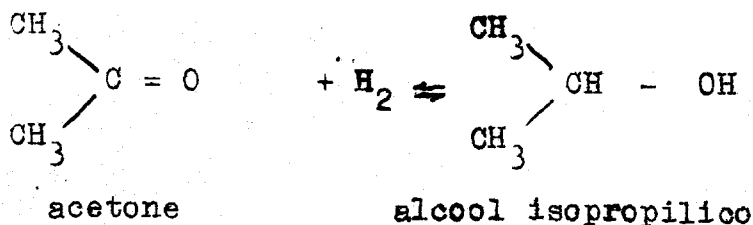
o

seconda-
so com-
primari

H₂O

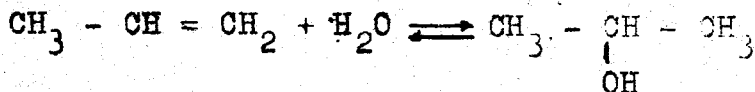
eristi-
etoni:

H₂O



è chiaro che il processo sarà favorito dall'alta pressione.

Un processo per ottenere degli alcoli è quello che parte dalle olefine per aggiunta di acqua in presenza di catalizzatori. L'acqua si scompone in H e in OH che si sommano rispettivamente ai due atomi di carbonio legati dal doppio legame (che così diventa semplice):



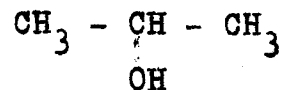
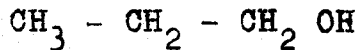
è da notarsi che l'ossidrile si somma sempre a quello dei due atomi di carbonio che è meno idrogenato. Questo procedimento è stato sfruttato in America per ottenere alcoli dalle olefine ottenute dal cracking del petrolio. Come abbiamo già detto, queste olefine si usano anche in parte per produrre benzine di polimerizzazione; gli stessi catalizzatori che si usano per la polimerizzazione (acido solforico, acido fosforico) servono anche per la produzione degli alcoli. Per la polimerizzazione si opera, come già visto, ad alta pressione; a bassa pressione ed eseguendo un trattamento con acqua si ottengono invece alcoli.

Ritourneremo su questo processo parlando dell'alcol etilico sintetico.

E' possibile d'altra parte far avvenire la reazione inversa, cioè produrre olefine a spese degli alcoli. Anche per questa ragione si può

usare l'acido solforico concentrato come catalizzatore (non si diluisce però poi con acqua). Ciò non deve meravigliare se si pensa che la funzione del catalizzatore nella maggior parte dei casi, è solo quella di accelerare la reazione e non di orientarla in un senso o nell'altro. Accenneremo in seguito alla funzione catalitica che esplica l'acido solforico in questa reazione funzione che si esercita con la formazione di un prodotto intermedio. Altri catalizzatori che possono usarsi invece dell'acido solforico sono alcuni ossidi, come l'ossido di rame e, meglio ancora, il caolino, che dà una reazione completa.

Come per gli idrocarburi anche per gli alcoli si ha il fenomeno della isomeria, anzi in questo caso il numero di isomeri possibili è ancora maggiore, perchè, oltre all'isomeria dovuta alla diversa disposizione della catena, si ha quella dovuta alla posizione del carbossile: si hanno già due alcoli propilici isomeri.



il numero cresce poi rapidamente: 4 per il butano, 17 per l'esano, 38 per l'eptano ecc..

La tabella a pagina seguente dà i punti di ebollizione dei principali alcoli.

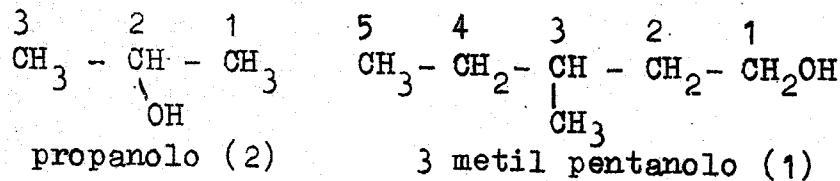
Dalla seguente tabella si vede che gli alcoli ramificati hanno punti di ebollizione inferiori ai corrispondenti normali e che inoltre il punto di ebollizione cresce al crescere del peso molecolare (gli alcoli con più di 10 atomi di carbonio sono solidi alla temperatura normale).

OH
 lico
 all'alta
 oli è
 nta di
 acqua si
 spettiva-
 il doppio
 OH
 sempre a
 neno idro-
 attato in
 ine otte-
 ciamo già
 parte
 e; gli
 a polime-
 rrico)
 lcooli.
 già visto,
 eseguen-
 o vece
 lando del-
 enire la
 a spese
 e si può

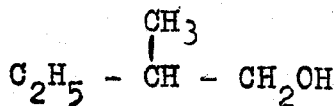
p. eboll.		p. eboll.	
Alcool metilico	67°	Alcool amilico	137
" etilico	78,3	norm.	
" propilico	97	" isobutil car	131
" butilico n.	116,8	binolo	
" isobutilico	108,4	" butilcarbi-	112
" butilico sec.	99	nolo ter.	
" " ter.	83	" dimetilettil	102,5
		carbinolo	
		" esilico nor	157
		male	
		" ottilico nor	199
		male	
		" cetilico	340
		" cerilico	-P.F.79°

NOMENCLATURA -

Gli alcoli normali prendono il nome dello idrocarburo corrispondente, si ha così alcool metilico; alcool etilico, ecc. che possono anche chiamarsi: metanolo, etanolo, ecc. Per distinguere i vari isomeri si assegnano dei numeri decrescenti ai vari atomi di carbonio che costituiscono la catena più lunga nella molecola, così la posizione dei radicali laterali può essere designata mediante il numero dell'atomo di carbonio a cui sono attaccati, mentre per indicare il punto in cui è legato l'ossidrile, tale numero vien messo alla fine fra parentesi. Esempio:



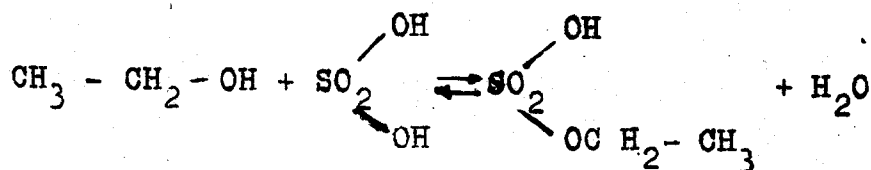
Altro sistema è quello di considerare tutti gli alcoli come derivati dall'alcool metilico, chiamato da Kolbe carbinolo. Così il propanolo(2) può anche chiamarsi dimetilcarbinolo; il butilcarbinolo secondario ad es. ha la formula di struttura:



Come si vede si tratta di un composto contenente un atomo di carbonio asimmetrico (cioè legato a 4 radicali diversi); si sa che ciò corrisponde alla possibilità di esistenza di due isomeri ottici.

Gli alcoli finora considerati contengono soltanto un gruppo ossidrilico - OH. Se ne hanno però di quelli che ne contengono due o più; questi vengono detti rispettivamente alcoli bivalenti o polivalenti. Fra gli alcoli bivalenti si ha il glicol, tra i trivalenti la glicerina, fra gli esavalenti la mannite, la dulcete ecc. che hanno notevole importanza nello studio degli zuccheri.

Accenniamo ora brevemente al comportamento chimico degli alcoli. Anzitutto deve notarsi una certa somiglianza che essi hanno con le basi e che è dovuta alla presenza dello stesso gruppo - OH. Per tale ragione gli alcoli reagiscono con gli acidi inorganici per dare composti paragonabili ai sali; così l'alcool etilico con acido solforico dà luogo alla reazione



il composto che si forma è instabile e si decompone per riscaldamento in presenza di acqua in

p.eboll.
137
131
112
102,5
157
199
340
-P.F.79°

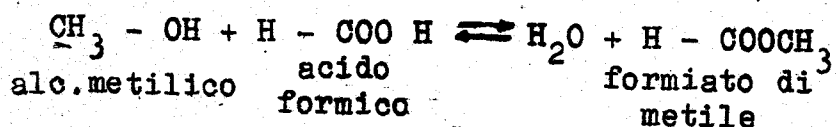
ne dello alcool me-
o anche
distin-
umeri de-
costitui-
a, così
essere de-
i carbonio
re pun-
men vien

H₂OH

(1)

alcool e acido solforico. Composti dello stesso tipo si formano quali termini intermedi nella reazione di preparazione degli alcoli dalle olefine, già vista a pag. 104 che è catalizzata da H_2SO_4 : l'acido solforico si somma nel doppio legame dell'olefina dando il composto precedente che si decompone per azione dell'acqua nel senso da destra a sinistra. Questo fatto spiega quale sia l'azione catalitica che esercita l'acido solforico in questa occasione.

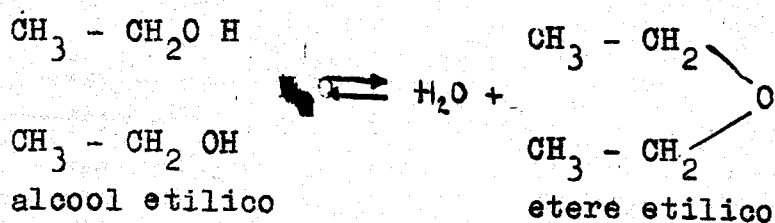
Anche con gli acidi organici gli alcoli danno composti con eliminazione di acqua e questi prendono il nome di eteri-sali o esteri.



La reazione verso destra prende il nome di eterificazione, quello verso sinistra di saponificazione.

Oltre a questo carattere basico, gli alcoli in certi casi presentano anche un comportamento di deboli acidi. Così l'idrogeno del loro ossidrile viene costituito dai metalli alcalini già a temperatura ordinaria con formazione di alcolati alcalini. Gli alcolati trattati con acqua ridanno immediatamente l'alcool e idrato alcalino.

Per disidratazione degli alcoli si ottengono dei composti che prendono il nome di eteri-ossidi.



La reazione avviene distillando un miscuglio di alcool e acido solforico, ragione per cui all'etere etilico è stato dato anche il nome di etere solforico. L'acido solforico agisce cataliticamente perchè dà luogo o formazione di composti intermedi. Invece che acido solforico possono usarsi altri acidi (H_3PO_4) o sali disidratanti.

La reazione può essere anche condotta cataliticamente in fase vapore con catalizzatori solidi (ad es. ossidi o idrossidi di metalli polivalenti: idrossido di cromo (alluminio, torio, certi silicati come il caolino, bentonite, ecc.).

I primi termini della serie omologa degli alcoli presentano una certa affinità con l'acqua in cui sono solubili; per i termini più elevati si ha invece un comportamento simile a quello degli idrocarburi; (ciò dipende dalla predominanza che assume nella costituzione molecolare il radicale alchilico rispetto all'ossidrile). Gli alcoli metilico, etilico e propilico si sciolgono in H_2O in tutte le proporzioni, i termini successivi sono solubili solo parzialmente, gli elevati completamente insolubili. La solubilità negli idrocarburi varia in senso contrario e cresce con il peso: alcool metilico quasi insolubile, etilico solubili solo se assolutamente anidro, i successivi tutti solubili. Rispetto alla distillazione si ha un comportamento corrispondente: lo alcool metilico non dà con acqua miscela azeotropica: la soluzione di alcool etilico presenta invece un punto di minimo nella curva composizione temperatura di ebollizione, molto prossimo alla composizione dell'alcool puro (il suo diagramma è già stato rappresentata in fig.6); gli alcoli superiori poi presentano delle miscele azeotropiche sempre più spostate verso destra e corrispondenti a temperature ed a percentuali di acqua sempre più elevate. Ciò è mostrato chiaramente dal-

stesso
nella rea-
le olefi-
ta da
oppio le-
cedente
nel senso
ga quale
acido sol-

lcooli dan
questi

OCH,
di

nome di
i saponi-

li alcoo-
mportamen-
o loro os-
calini già
di alcoo-
n acqua
o alcali-

si ottengo-
eteri-os-

ico

la fig. 33 che rappresenta i diagrammi relativi al l'alcool metilico, etilico, butilico (p.e. 97°) e isobutilico (p.e. 116°).

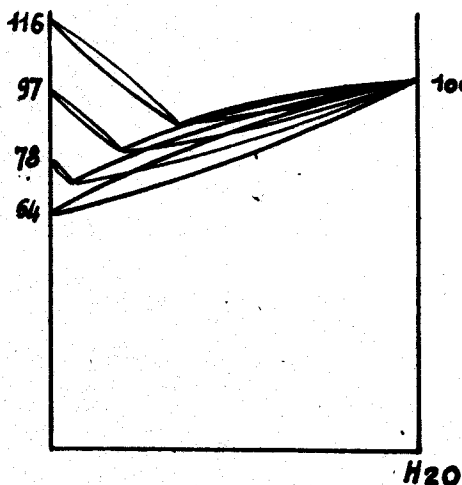


fig. 33

Gli alcoli superiori al l'etilico pur possedendo una composizione azeotropica simile a quella del l'etilico possono essere ottenuti puri per distillazione perchè, data la loro scarsa solubilità, per raffreddamento si separano in due strati, di cui uno superiore più ricco di alcool e l'altro più acquoso. Il primo strato può essere rettificato ancora dando in testa miscela azeotropica da mettere in ciclo e alcool praticamente puro come residuo. Ciò, come abbiamo già detto, non è possibile per l'alcool etilico miscibile con acqua in tutti i rapporti; vedremo in seguito a quali mezzi si ricorre per ottenere alcool etilico assoluto.

Il valore di combustione degli alcoli cresce con il crescere del peso molecolare e si avvicina a quello dei corrispondenti idrocarburi, pur restando sempre inferiore, data la presenza nella molecola di un atomo di ossigeno.

Fino a pochi anni fa gli alcoli venivano fabbricati mediante processi fermentativi o di distillazione di sostanze naturali, Oggi su usano processi fermentativi solo per preparare l'alcool etilico e butilico, tutti gli altri alcoli vengono invece preparati quasi esclusivamente per sintesi.

ALCOOL METILICO

E' il primo termine della serie degli alcoli ed ha la formula CH₃OH. Fino al 1924 esso veniva prodotto esclusivamente dalla lavorazione delle acque ottenute dalla distillazione del legno dopo la separazione del catrame.

Questa industria aveva quindi potuto svilupparsi in maniera particolare solo in regioni ricche di boschi, come certe parti dell'ex Impero Austro-Ungarico, Romania, Germania e in America.

Il processo porta contemporaneamente a produzione di carbone e di altri sottoprodotti di distillazione. Il carbone rappresenta circa 1/3 in peso del legno impiegato; i gas di distillazione contengono CO₂, metano, idrogeno e i seguenti composti liquidi oltre ad acqua:

6,8 %	acido acetico
1-1,5 %	alcool metilico
0,1-0,4 %	acetone
7 %	catrame

(l'alcool metilico e l'acido acetico sono in parte combinati sotto forma di acetato di metile).

I prodotti liquidi sono accompagnati da piccole quantità di altri acidi (formico, proprionico, butirrico, valerianico, capronico ecc.) ed altri alcoli (particolarmente allilico); l'insieme prende il nome di acido pirolegnoso. Il catrame è diviso in due strati uno che galleggia sul liquido ed un altro più pesante che va al fondo; la separazione si opera agevolmente per semplice decantazione; nel catrame sono contenuti in massima componenti aromatici (fenoli, cresoli ecc.) e terpenici (trementina), a seconda del legno distillato.

relativi al p.e. 97°) e

uperiori al possedendo one azeotro quella del sono essere per distil è, data la olubilità, mento si se strati, di iore più ric e l'altro Il primo serretti dando in azeotropi- amente pu- à detto, non bile con ac guito a qua l etilico

cooli cre- e e si av- ocarburi, presenza

venivano ivi o di gi su usa- arare l'al- ri alcoli vamente per

Separato il catrame, il resto del liquido si distilla facendo gorgogliare i vapori in latte di calce che trattiene l'acido acetico. Per distillazione delle acque così ottenute si ha l'alcool metilico greggio, che è largamente usato come denaturante dell'alcool etilico. Per avere lo alcool puro si distilla su calce per scindere lo acetato di metile, poi si tratta con ossidanti e si distilla ancora frazionatamente per eliminare l'acetone e gli altri componenti minori. La distillazione può indicarsi schematicamente come segue:

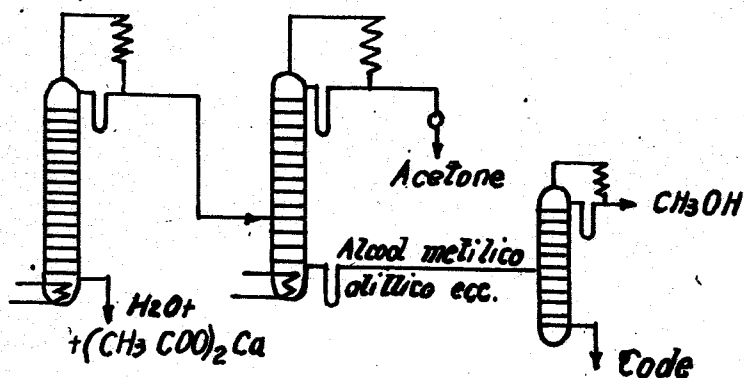


fig. 34

Le colonne di rettifica rappresentate nella figura sono di quelle a processo continuo, che separano il liquido in due componenti di diverse volatilità ("teste" e "code"). Parleremo di esse in seguito.

Per avere alcool perfettamente puro si devono eseguire ulteriori depurazioni allo scopo di eliminare i componenti solforati sempre contenuti.

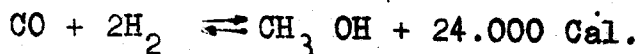
L'alcool metilico ottenibile con questo sistema è, come è chiaro, in quantità estremamente scarsa rispetto all'enorme consumo di legno necessario.

Questa è stata la ragione principale della poca diffusione di questa industria in paesi poco boscosi come l'Italia. All'estero invece si sono costruiti impianti colossali, come quello della Kodak Co. capace di lavorare 1.000.000 di tonn. all'anno, allo scopo di ottenere l'alcool necessario come solvente nella preparazione dei film fotografici.

ALCOOL METILICO SINTETICO -

Oggi il procedimento di distillazione è completamente superato potendosi produrre sia alcool metilico sia gli altri sottoprodotti della distillazione del legno (acetone, acido acetico) per via sintetica in quantità enormemente maggiori con una spesa senza confronti inferiore.

La sintesi dell'alcool metilico si basa sulla reazione:



Come si vede per produrre una grammolecola di alcool metilico (corrispondente a 32 gr.), occorrono due grammolecole di idrogeno e una di CO, cioè 67,2 litri di gas. Vale a dire occorrono 2,1 mc. di gas d'acqua per Kg. di alcool metilico. Per produrre tale quantitativo di gas occorre un consumo di carbone di 1,4-2 Kg., quantitativo molto basso che dà ragione dell'enorme convenienza economica d'impiego del procedimento sintetico in confronto a quello già descritto di distillazione del legno (che richiede da 70 a 100 Kg. di legna). Per dare un esempio, al posto del milione di tonnellate di legno consumato annualmente dal grande impianto di distillazione della Kodak, qualora lo stesso quantitativo di alcool fosse prodotto per sintesi, basterebbe usare poco più di 10.000 tonn. di carbone. Senza parlare poi di altri vantaggi come quello di non avere sottoprodotti non sempre

liquido si
latte
Per di-
ha l'al-
usato co-
avere lo
ndere lo
identi e
liminare
La di-
e come

H₂OH

le

ate nella
io, che
i diverse
di esse
si devo-
scopo di
contenuti.
uesto si-
remamente
egno ne-

smerciabili come il carbone di legna e l'acido acetico ecc..

La reazione di sintesi in se stessa è molto semplice, tuttavia la sua realizzazione industriale ha presentato grandi difficoltà. I primi brevetti della Farbenindustrie risalgono al 1913 e a quell'epoca press'a poco appartengono anche i primi lavori di Fischer. In entrambi i casi però non si giunse a risultati soddisfacenti perchè il prodotto era costituito da miscele di prodotti eterogenei (alcooli, acidi, chetoni, aldeidi ecc.) che corrodono i metalli e richiedono notevoli spese per la separazione e inoltre per il fatto che il catalizzatore usato veniva rapidamente avvelenato.

Per avere un deciso progresso in questo campo si deve giungere al periodo dal 1924 al 1930, epoca in cui cominciarono ad essere introdotti i primi processi di sintesi ad alta pressione (Farbenindustrie, Patart, Natta, Casale). Per merito dei suoi processi l'Italia oggi si trova all'avanguardia in questo campo.

Una delle maggiori difficoltà incontrate nella messa a punto del processo sintetico è quello derivante dall'attacco dell'acciaio per opera del CO con formazioni di ferro-pentacarbonile $Fe(CO)_5$. Questo attacco avviene in maniera sensibile solo nell'intervallo di temperatura fra i 100° e 250° (ad altissima pressione avverrebbe anche a temperatura superiore).

Giacchè la temperatura nell'apparecchio di sintesi è sempre superiore ai 350° , è chiaro che in esso questa reazione non è possibile, ma che può però verificarsi in zone precedenti dell'apparecchiatura che siano a temperatura più bassa (come le tubazioni, apparecchi di compressione, ecc.). Il composto $Fe(CO)_5$ giungendo nella torre

di sintesi si decompone per l'alta temperatura, separando ferro metallico che si deposita sulle pareti e sul catalizzatore.

La costante di equilibrio è data dal rapporto:

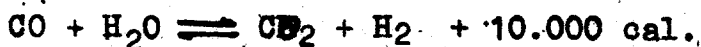
$$K_p = \frac{(P_{CO})^5}{P_{Fe(CO)_5}}$$

in essa non compare la concentrazione del ferro non entrando nella fase gassosa (equilibrio eterogeneo).

Esso assume i valori:

t.	Kp
250	10,6
300	12,37
400	13,81

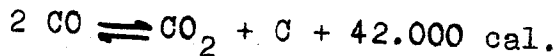
Il ferro così separato produce inconvenienti gravissimi nel corso della sintesi, perchè esso, trovandosi in uno stato di estrema sutfissione, esercita un'azione catalitica favorendo le seguenti reazioni:



complessivamente si ha uno sviluppo di 58.000 cal. in confronto alle 24.000 cal. che si avrebbero con la normale reazione di sintesi sull'alcool metilico. Quindi oltre al danno di consumare una parte del gas d'acqua, per dare metano e CO₂ si ha un notevole aumento di temperatura da 400° a oltre 700° e ciò anche in tempo brevissimo. Ciò rende pericolosissimo l'esercizio, perchè a tal temperatura la resistenza meccanica del ferro e di tutti gli acciai è notevolmente ridotta.

Alle due precedenti reazioni già menzionate

si deve aggiungere una terza reazione esotermica catalizzata dalle tracce di ferro:



il ferro agisce cataliticamente favorendo il raggiungimento dell'equilibrio, dando CO_2 e separando carbone. A conferma di ciò in molti casi si sono trovati insieme al catalizzatore dei pezzi di carbone formati intorno a tracce di limatura o trucioli di ferro casualmente caduti nella massa catalitica.

Per ovviare a questi inconvenienti, è assolutamente necessario che la torre di reazione e tutte le tubazioni e le apparecchiature che la precedono, non contengano parti in ferro metallico libero (sono ammissibili solo certe leghe di ferro); inoltre bisogna stare molto attenti che anche il catalizzatore non sia impuro di ferro. In queste condizioni le lamentate elevazioni improvvise di temperatura sono completamente eliminate.

Altre difficoltà di cui si è parlato a proposito dell'idrogenazione dei petroli, sorgono dalla necessità di depurare perfettamente i gas reagenti dai composti solforati (H_2S , ossisolfuro di carbonio, COS ecc.), che oltre a comunicare al prodotto un caratteristico odore sgradevole, attaccano energicamente le apparecchiature metalliche.

Abbiamo già accennato che questo attacco è particolarmente notevole per gli acciai al nichelio perché si forma solfuro di nichelio; la presenza di nichelio nel caso della sintesi del metanolo è però ancora più dannosa, perché questo metallo è attaccato pure da CO dando un tetracarbonile $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Tale inconveniente è molto ridotto se nella lega è contenuto anche del cromo, perché in

questo caso si formano soluzioni solide in cui il nichel e cromo sono atomicamente dispersi nella lega o combinati con carburi e non separati sotto forma di cristalli di metalli liberi.

Quando però si ha la presenza contemporanea di zolfo che dà luogo a NiS si altera la struttura intima della massa, per cui anche il CO è in grado di reagire. E' preferibile quindi usare acciai al cromo-molibdenu molto poveri in Ni.

Se il catalizzatore contiene prodotti di natura alcalina (idrato o carbonato potassico, idrato di bario ecc.), si formano durante la sintesi del metanolo prodotti di condensazione elevati, alcoli superiori ecc..

Questi prodotti superiori si ritrovano quasi sempre anche quando si procede per avere esclusivamente alcool metilico ed è quindi necessario separarli. Solo con i processi italiani usanti forme di ZnO particolarmente attive si riesce ad ottenere esclusivamente alcool metilico puro.

INFLUENZA DELLA TEMPERATURA -

La fig.35 dà il modo di variare di $\lg K_p$ al variare della temperatura, essendo:

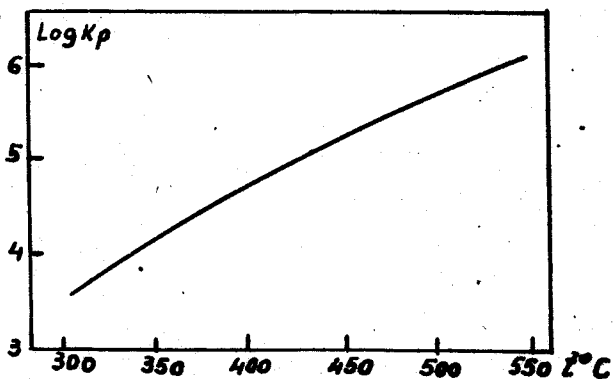


fig.. 35

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_3 OH}}$$

Ricordando l'espressione dell'affinità: $A = - R T \lg K_p$, è facile vedere che l'affinità della reazione di produzione di metanolo da CO e H₂ decresce con la temperatura, perchè in corrispondenza ad un aumento di questa cresce il valore di $\lg K_p$.

Sarà bene avvertire che quanto ora detto non è in contrasto con ciò che si è visto a proposito delle reazioni di produzione di idrogeno dal metano (pag.63), dove al crescer del valore di $\lg K'_p$ si aveva un aumento dell'affinità. La discordanza è dovuta al fatto che, come si è avvertito, allora è stato usato al posto di K_p il valore americano K'_p inverso del presente per il quale quindi l'espressione dell'affinità risulta:

$$A = R T \lg K'_p, \text{ essendo: } - \lg K_p = \lg K'_p$$

Ritornando alla nostra reazione, dalla figura precedente si vede che non si ha convenienza ad elevare molto la temperatura perchè in tal modo diminuisce la resa in metanolo. Perchè la reazione abbia inizio bisogna tuttavia che sia raggiunta una certa temperatura limite inferiore, dopo di che non è più necessario scaldare essendo la reazione stessa esotermica. A queste temperature relativamente basse però si riscontra l'inconveniente di avere una velocità di reazione molto limitata e tale da non compensare il maggior rendimento in prodotto finale.

Quanto detto sopra è illustrato assai chiaramente nella fig.36 che riporta una serie di linee corrispondenti alle varie temperature di reazione, in cui sulle ascisse è rappresentato il tempo di reazione e sulle ordinate le pressioni par-

ziali del metanolo prodotto (proporzionali al peso di questo). Si vede che le reazioni ad alta

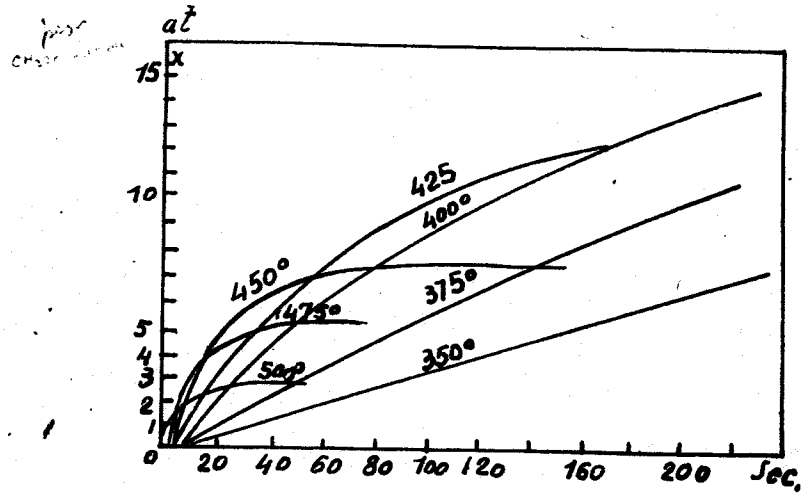


fig. 36

temperatura (ad es. quella a 475°) raggiungono assai rapidamente il valore di equilibrio, mentre quelle a temperature minori (ad es. quella a 400°) sono molto più lente ma permettono di ottenere quantità finali di metanolo ben più elevate, pur non raggiungendosi il tenore di equilibrio.

In pratica per ottenere una reazione sufficientemente rapida e con buon rendimento si inizia il contatto a temperatura sufficientemente alta ~~compatibilmente coi mezzi di preriscaldamento di cui si dispone (usando ad es. scambiatori di calore interni alla camera di catalisi).~~

La temperatura tende ad aumentare ancora per il calore di reazione, che deve venire man mano sottratto, ed infine si raffredda ulteriormente per far uscire i gas a temperature relativamente più basse.

La curva che dà il tenore in metanolo in funzione del tempo di contatto di un processo di tal genere potrebbe ottenersi raccordando opportuna-

A= F= --
nità del-
la CO e H₂
corrispon-
valore di

detto non
a proposito
no dal meta
di lgK'p
discrepanza
sit, allo-
re ameri-
tale quindi

= lg K'p
dalla figu-
venienza
in tal mo-
chè la rea-
sia rag-
feriori, do-
essendo
e temperatu-
ra l'incon-
ione molto
agor ren-

ssai chia-
erie di li-
ure di rea-
ntato il tem
ssioni par-

mente le curve che corrispondono alla velocità di reazione alle varie temperature.

INFLUENZA DELLA PRESSIONE -

La pressione favorisce la sintesi; quindi di essa, oltre che della temperatura, bisogna tener conto nello studio della reazione.

La fig. 37 mostra come varii con la pressione la produzione percentuale del metanolo. In essa sono riportati gli andamenti a temperature diverse. Si vede come il metanolo prodotto cresce con la pressione, ma diminuisce con la temperatura.

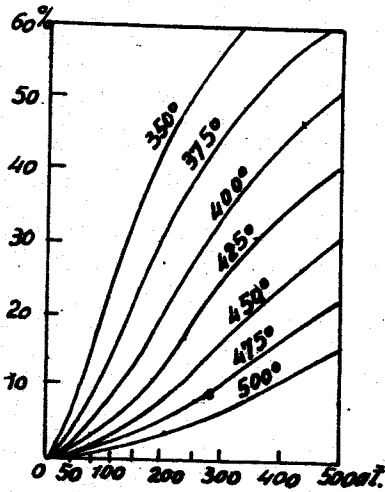


fig. 37

una concentrazione del 10 % di metanolo, si possa andare a pressioni e temperature diverse: a 400 atm. e 500°; a 200 atm. e 430° ecc. Si conclude che teoricamente diminuendo nello stesso senso e in opportuna proporzione sia la pressione che la temperatura è pos-

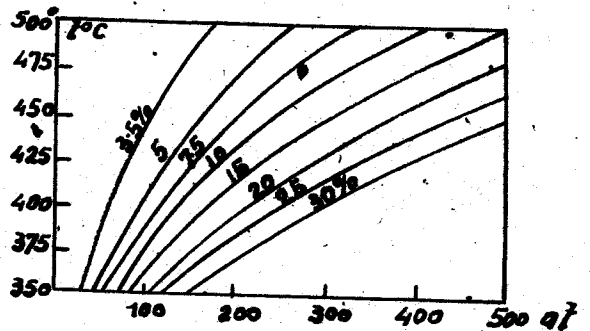
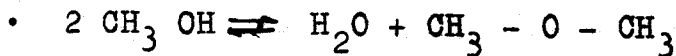


fig. 38

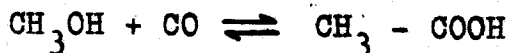
velocità

sibile tenere invariata la produzione. Un limite a ciò è dato dal fatto già accennato che a basse temperature la reazione diventa troppo lenta per quanto a questo inconveniente si ovvia in parte con l'uso del catalizzatore che accelera la reazione.

I valori sopra riportati sono teorici e non è possibile raggiungerli in pratica per diverse cause. Fra queste la più importante è che, per ragioni economiche, si è di solito obbligati ad arrestare il processo prima che la reazione sia completa, dato che quando ci si avvicina al punto di equilibrio, la velocità di reazione diminuisce di molto. Un contatto molto lungo è d'altra parte da evitarsi anche perchè in tal modo si correrebbe il rischio di avere in modo sensibile delle reazioni secondarie più lente, come quella che dà luogo ad etere metilico (gas solubilissimo in alcool metilico) che bolle a circa -20°),



(reazione non influenzabile per pressione); oppure quella che dà luogo ad acido acetico:



Questa reazione viene favorita da catalizzatori a proprietà basiche (carbonato sodico o potassico).

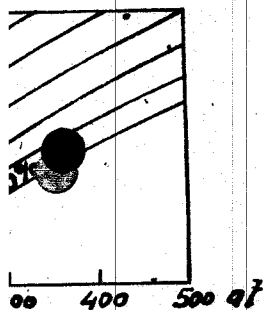
TECNOLOGIA DEL PROCESSO -

La fig. 39 rappresenta lo schema di lavorazione di un impianto di sintesi Natta. Anzitutto si ha l'apparecchiatura per la produzione del gas di sintesi, costituita dal generatore 3 in cui viene iniettata la miscela H₂O + O₂ al quale segue un separatore di cenere ed un recuperatore di calore.

i; quindi
bisogna te-

la pressio-
nolo. In es-
ati gli an-
erature di-
come il me-
o cresce
ne, ma di-
a tempera-

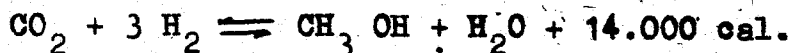
analoga al
in essa pe-
ate invece
ale di me-
portate le.
3' facile ve-
avere la
izione fina-
rio, ad es.
olo, si pos-



Il gas prodotto viene quindi lavato in una torre di lavaggio e raccolto nel gasometro 6. Di qua esso passa al compressore 7; di solito si usano allo scopo compressori a 5 stadi, con gradi di compressione variabili da 2,5 a 3,5 (per grado di compressione si intende la $\sqrt[n]{}$ della pressione finale, essendo n il numero degli stadi).

Dopo la seconda fase si hanno pressioni di 9-12 atm., dopo la terza di 25-35 atm.; a tale pressione intermedia si esegue un lavaggio per eliminare il CO_2 nelle colonne 8 e 10 visibili in figura. Durante tale lavaggio viene eliminato anche l' H_2S presente che è 5 volte più solubile in acqua del CO_2 e parte del COS (la cui solubilità è metà di quella del CO_2).

Il gas lavato viene ripreso dalle fasi successive del compressore e portato a 200-300 atm. (Natta) o a 400-500 atm. (Casale). In certi procedimenti si ha anche una depurazione finale del COS con ossidanti (bicromato, permanganato) che distruggono anche il ferrocarbonile eventualmente presente. Il lavaggio del CO_2 può anche essere incompleto senza che porti ad inconvenienti, perchè anche il CO_2 è in grado di dare metanolo per quanto con maggior dispendio di idrogeno:



Il ferrocarbonile, come già detto, si forma preferibilmente a temperature di 150-200° ed a pressione elevata di CO . A tali temperature la concentrazione di equilibrio si può elevare a parecchi grammi di ferrocarbonile per mc., mentre a temperature più elevate la concentrazione di equilibrio corrisponde a frazioni di milligrammo (v. pag.).

Negli impianti moderni la formazione di detto composto è molto limitata perchè gli apparec-

ato in una
metro 6. Di
olito si u-
, con gradi
5 (per gra-
della pres-
egli stadi).

essioni di
.; a tale
aggio per
visibili
e elimina-
più solu-
(la cui so-

e si suc-
200-300 at.
erti proce-
finale del
ganato) che
eventualmen-
anche esse-
nvenienti,
are metanolo
idrogeno:

000 cal.

to, si forma
-200° ed a
erature la
elevare a pa-
mo mentre
razione di
milligram-

zione di det-
gli apparec-

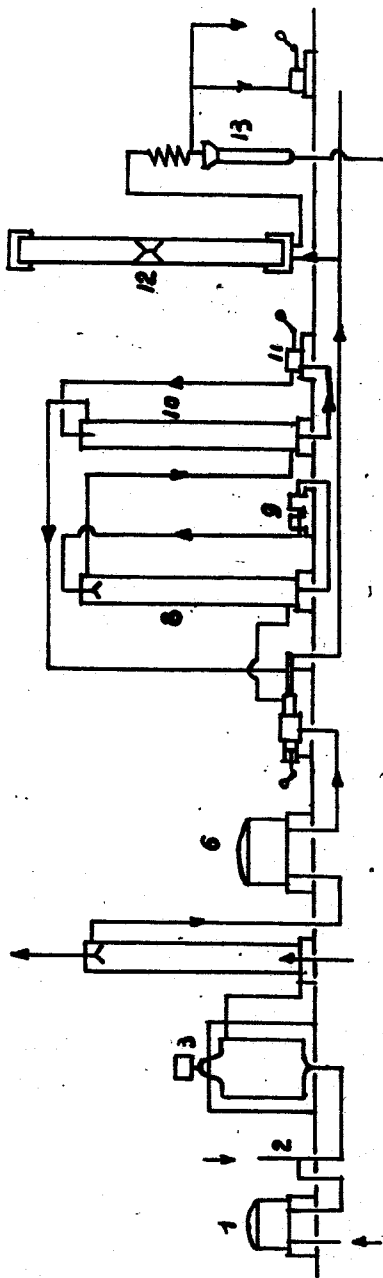


Fig 39

chi a temperature e pressione elevate sono tutti in acciaio speciale non attaccabile dal CO. Le piccole quantità di ferropentacarbonile che dovessero formarsi dopo la torre di reazione non danno noia perchè vengono sciolte dal metanolo e portate all'esterno.

Il gas purificato passa alla torre di reazione 32 di cui parleremo brevemente in seguito, quindi si ha un serpentino refrigerante e un separatore 13 in cui si condensa l'alcool metilico. Il gas, di cui solo una parte ha reagito, torna in ciclo mediante una pompa di circolazione di portata variabile 10-12 volte maggiore di quella del compressore. Una parte del gas di circolazione (5-10% del gas fresco) si scarica continuamente all'esterno perchè nel ciclo si ha sempre un graduale arricchimento in composti inerti come CH_4 e N_2 , che risultano dannosi perchè diluiscono il gas facendone abbassare le pressioni parziali delle parti reagenti. Lo scarico si fa mediante la diramazione visibile in figura.

La torre di catalisi è simile, anche nelle dimensioni a quelle usate nella sintesi dell'ammoniaca; differisce solo nei materiali e nella costruzione delle parti interne.

Abbiamo già detto che la reazione di sintesi è esotermica, ma che è necessario raggiungere una certa temperatura perchè la reazione si inizi: è quindi necessario che i gas siano preriscaldati prima di venir a contatto col catalizzatore. Ciò avviene nella parte A della colonna di catalisi (fig. 40). I gas entrano dal basso e attraversano un sistema di tubi esternamente riscaldati dai gas che hanno già reagito. In B si trova il catalizzatore e qui avviene la reazione. Con questo sistema il catalizzatore viene ad essere continuamente raffreddato; il preriscaldamento dei gas avviene a spese del calo-

e sono tutti
dal CO. Le
ile che do-
azione non
l metanolo e

re di rea-
in seguito,
nte e un se-
ool metilico.
gito, torna
lazione di
re di quella
li circolazio-
continuamen-
la mpres un
nerti come
chè diluisc-
essioni par-
ico si fa me-
gura.

anche nelle
tesi dell'am-
ali e nella

one di sinte-
o raggiungere
zione si ini-
siano preri-
col cataliz-
el colonna
o dal basso
sternamente
agito. In B
iene la rea-
zzatore vie-
lato; il pre-
se del calo-

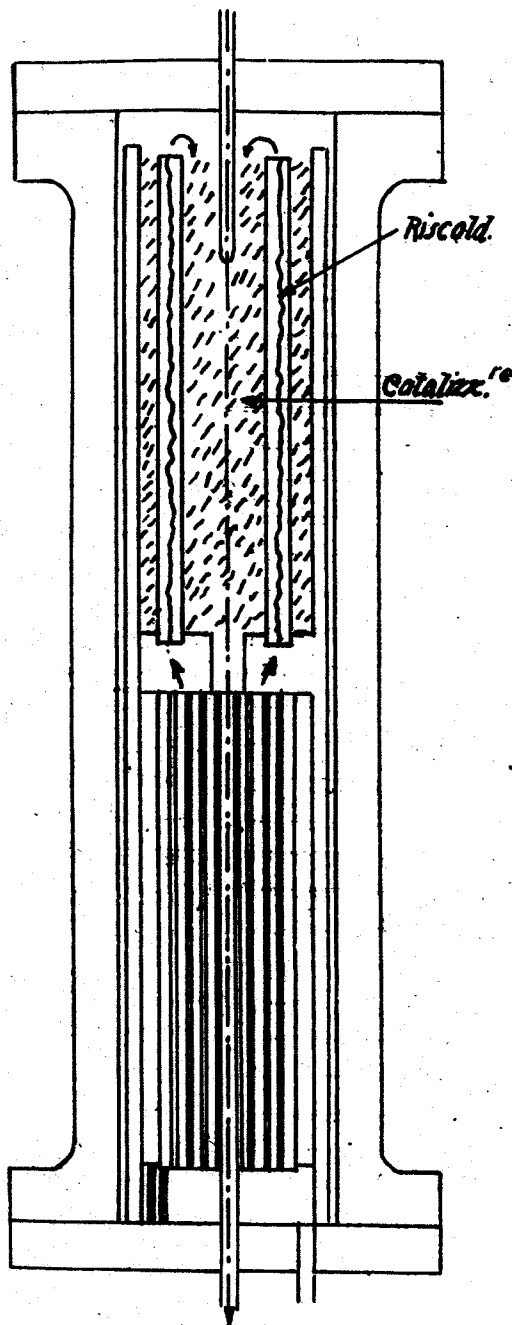


fig. 40

re sviluppato dalla
reazione stessa. Per
l'avviamento della
reazione alla messa
in marcia dell'implan-
to si impiegano delle
resistenze elettriche
interne ai tubi di pre-
riscaldamento dei gas.

Il diametro ed il
numero dei tubi è stu-
diato in modo che la
trasmissione di cal-
ore sia tale da rende-
re inutile qualsiasi
riscaldamento dall'e-
sterno. Durante la
condotta dell'opera-
zione però si possono
verificare talvolta
delle cadute di tempe-
ratura, per ovviare
alle quali si può ri-
correre ad un apporto
sussidiario di calore
mediante le dette re-
sistenze. Ciò si fa
di regola anche in al-
tre sintesi, ad esem-
pio in quella di NH_3 .
Si può ricorrere però
pure al seguente arti-
ficio:

Abbiamo già notato
che lo sviluppo di ca-
lore che accompagna
la sintesi del metano-
lo è notevole (24.000
cal. per grammi-mole-
cola); se la reazio-

ne avvenisse al completo, questo calore, tenuto conto del calore specifico della miscela dei gas, sarebbe sufficiente ad elevare la temperatura fin oltre i 1000°. In realtà però la reazione non è completa e quindi il calore sviluppato è minore; esso però cresce se operiamo in modo di far aumentare il tenore di metanolo formato. Abbiamo con ciò in mano un comodo metodo per far aumentare la temperatura quando sia necessario: per far crescere la velocità di reazione infatti, basta aumentare la pressione dei gas prodotti così automaticamente aumenta la quantità di gas che reagisce e quindi la temperatura dell'insieme.

Con questo accorgimento è possibile regolare la temperatura solo mediante la regolazione della pressione dei gas introdotti nel ciclo.

CATALIZZATORI -

I catalizzatori usati per la sintesi del metanolo sono di solito a base di ossido di zinco. Potrebbe essere usato anche il rame metallico o miscele di ossido di zinco e di rame che posseggono una attività elevatissima; però in presenza di rame i gas devono essere molto puri, essendo il rame facilmente avvelenabile per opera di tracce di composti solforati che trasformano il rame in solfuro inattivo; inoltre esso resiste meno bene alle alte temperature, perchè tende a perdere facilmente la sua struttura microcristallina e, in conseguenza, a diminuire di superficie. La perdita della struttura microcristallina del catalizzatore e quindi della sua attività col tempo, è stato uno dei maggiori inconvenienti che si sono dovuti affrontare per la messa a punto del processo.

Anche per l'ossido di zinco, per quanto in forma meno marcata, si presenta tale fenomeno con la conseguenza di una rapida diminuzione della

produzione di alcool metilico anche al disotto del terzo rispetto alla produzione iniziale.

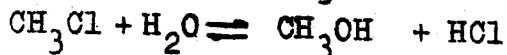
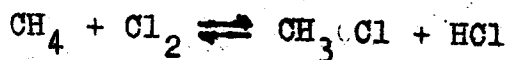
Per ovviare a questo inconveniente al catalizzatore possono essere aggiunte piccole quantità di promotori ad es. di Cr_2O_3 . Questi promotori non sono dei catalizzatori ~~si~~ per sè, ma per la loro natura quasi colloidale si interpongono facilmente tra i cristalli dell'ossido di zinco in modo che viene resa difficile la loro riunione ad opera dell'alta temperatura.

Sulle caratteristiche che deve avere un catalizzatore industriale (porosità, resistenza meccanica, conduttività termica, resistenza all'invecchiamento) e sui metodi generali per ottenere tali caratteristiche è stato trattato nella parte inorganica del corso.

ALTRI METODI DI PREPARAZIONE DELL'ALCOOL METILICO

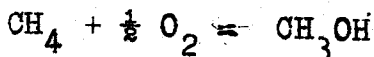
Si hanno altri metodi per produrre sinteticamente alcool metilico; nessuno di questi ha però avuto finora realizzazione industriale. Ricordiamo fra questi due che partono dal metano:

1°) Per clorurazione:



Il metodo presenterebbe il vantaggio di usare direttamente metano però presenta anche l'inconveniente di richiedere consumo di cloro.

2°) Per ossidazione blanda:



USI DELL'ALCOOL METILICO -

L'alcool metilico è largamente usato nell'industria chimica, (vedi albero del metanolo): come

e, tenuto
la dei gas,
eratura
eazione non
to è mino-
do di far
o. Abbia-
r far au-
ssario: per
infatti, ba
dotti così
i gas che
insieme.

ile regola-
zione
l ciclo.

tesi del me
o di Zingo.
metallico o
che posse-
in presenza
i, essendo
opera di trac-
mano il ra-
resiste me-
è tende a
microcristal-
di superfi-
ro cristalli-
sua attività
inconvenien-
la messa a

r quanto in
fenomeno con
zione della

solvente (per vernici, lacche, ecc.), in varie sintesi chimiche fra cui principalmente per la fabbricazione della formaldeide nell'industria dei coloranti come metilante, ad es. per la preparazione della metilanilina; un suo impiego caratteristico è come anticongelante, come mostra la seguente tabella riferita a miscele con acqua:

composizione miscela %	punto di congelamento
10	- 6,8
15	-10,5
20	-16,2
25	-21,2
30	-28,-
35	-35,2
40	-42,-

Un impiego sviluppato di recente è quello come carburante: non vi è dubbio che dato il suo scarso potere calorifico, l'alcool metilico usato da solo, non può considerarsi un buon carburante; esso però presenta alcune buone proprietà, fra cui la più importante è quella di possedere un numero di ottano molto alto (120). Inoltre l'alcool metilico presenta un elevato calore di evaporazione (se venisse evaporato totalmente durante la carburazione crescerebbe teoricamente la temperatura dell'aria di un centinaio di gradi) naturalmente ciò non è possibile e quindi quando viene introdotto nel motore non è che in parte allo stato di vapore, ed in parte allo stato di minute goccioline le quali evaporano entro il cilindro provocando un certo raffreddamento. Si eleva così il rendimento volumetrico delle fasi di aspirazione del motore introducendosi un peso di miscela maggiore del normale.

Si sono sperimentate delle miscele alcool metilico-benzina contenenti 10-20% di metanolo le quali hanno dato ottimi risultati perchè posseggono un numero di ottano elevato, e la potenza sviluppata dal motore può risultare superiore che con benzina pura.

Per ottenere una miscela omogenea che non si smista per raffreddamento, data la piccola solubilità dell'alcool metilico nella benzina è necessario aggiungere dei "leganti". A tale scopo si possono impiegare, specialmente piccole quantità di alcool etilico e alcoli superiori, particolarmente alcool isobutilico. Ritorniamo sull'argomento parlando dell'alcool etilico.

ALCOOL ETILICO

L'alcool etilico viene preparato quasi esclusivamente per via biologica. Le sostanze atte a darlo per fermentazione sono numerosissime, però quelle usate a tale scopo industrialmente appartengono solo alla classe dei così detti "idrati di carbonio" che sono composti aventi una formula grezza del tipo: $C_n (H_2O)_m$, fra i quali si annoverano tutti gli zuccheri, l'amido, il glicogeno e la cellulosa.

Diamo qui un rapido accenno alla costituzione degli idrati di carbonio.

Essi si dividono in tre categorie principali: monosi, diosi e poliosi.

Sono monosi i composti che si ottengono dalla formula generale ponendo $n = m = 6$; la loro formula grezza è quindi $C_6H_{12}O_6$. Ad essi appartengono alcuni zuccheri contenuti nella frutta come il glucosio (zucchero d'uva), il fruttosio, il galattosio ecc.. Questi differiscono fra di loro solo per la diversa disposizione spaziale

in varie
te per la
industria
per la pre-
impiego ca-
ome mostra
e con acqua:

i
nto

e è quello
dato il suo
etilico usa-
buon carbu-
ne proprie-
la di posse-
(120). Inol-
evato calo-
rato total-
rebbe teori-
un centina-
possibile e
motore non è
ed a parte
quali evapo-
a certo raf-
mento volume-
motore intro-
re del norma-

delle molecole.

I diosi $C_{12}H_{22}O_{11}$ (si hanno ponendo nella formula generale $n = 12$, $m = 11$). Possono essere immaginati come ottenuti per somma di due molecole di monosi con eliminazione di una molecola di acqua. Così una molecola di glucosio più una molecola di fruttosio danno una molecola di saccarosio o zucchero comune; una molecola di glucosio più una di galattosio danno una molecola di lattosio e così via. Altri diosi notevoli sono il maltosio e il cellobiosio.

I poliosi infine possono considerarsi come i risultati della condensazione di un gran numero di molecole di monosi accompagnata da eliminazione di acqua. La loro formula grezza può scriversi: $(C_6H_{10}O_5)_n$ dove il numero n non è ben noto, ma certamente molto elevato superiore a 100. In realtà non si ha eliminazione di una molecola di acqua per ogni molecola di monoso e la formula precedente dovrebbe scriversi più rigorosamente $n(C_6H_{12}O_6) - (n-1)H_2O$; però, dato che il numero n è molto elevato, fra le due formule non si ha differenza sensibile.

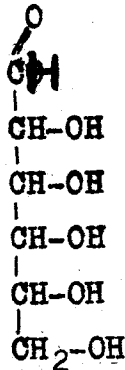
I seguenti poliosi corrispondono a valori di n crescenti: destrina, glicogeno, amido, cellulosa.

Oltre agli idrati di carbonio menzionati se ne hanno di altri tipi per es.; i pentosi di formula $C_5H_{10}O_5$ che possono anch'essi dar luogo a prodotti di condensazione. Tutti questi però hanno importanza molto limitata perchè sono difficilmente fermentescibili.

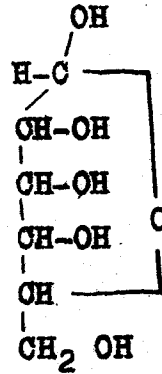
Tutti i poliosi hanno la proprietà di idrolizzarsi, cioè di assorbire acqua per dare luogo ai composti leggeri (monosi). Questo processo può avvenire sia mediante attacco per via chimica che per azione di fermenti. Di questa proprie-

tà si approfitta nell'industria dell'alcool e dello zucchero per ottenere monosi o diosi a basso prezzo usando come materia prima prodotti amidacei o anche recentemente cellulosa. Ottenuti i monosi, mediante un secondo processo fermentativo può ottenersi alcool. In alcuni casi di natura biologica, come vedremo, i due processi non avvengono separatamente ma in parte contemporaneamente per il fatto che gli enzimi che li favoriscono si trovano spesso insieme.

Per capire come possa avvenire l'idrolisi sarà bene accennare alla natura del legame dei polisaccaridi (poliosi). I monosi possono ammettersi esistenti sotto due forme fra loro in equilibrio.



forma aldeidica



forma idropiranica

La seconda forma si rappresenta più comodamente con un nucleo esagonale. Da due molecole di monoso in forma idropiranica si ha formazione del dioso secondo lo schema seguente:

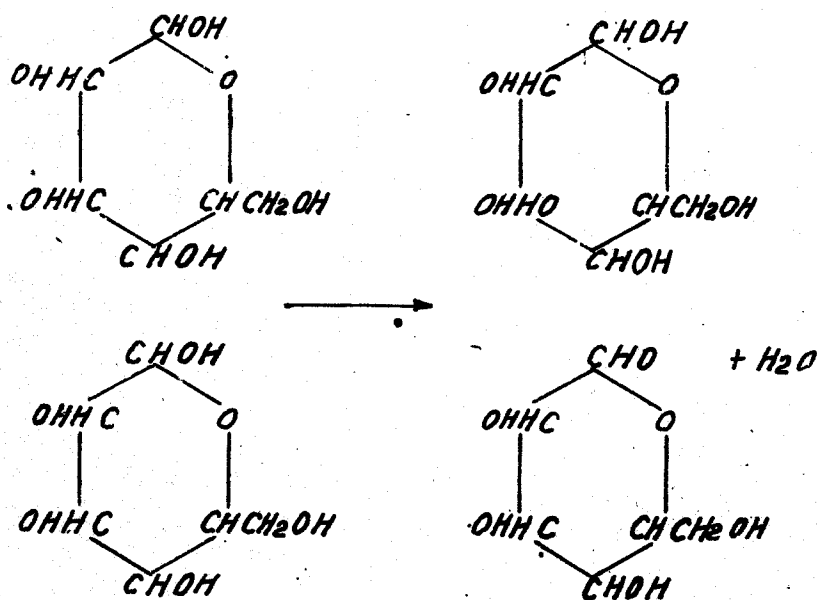
do nella for
essere im
e molecole
cola di ac
una mole-
i saccaro-
glucosio
la di lat-
sono il

rarsi come
gran nume-
da elimi-
zza può
n non è
superiore
one di una
i monoso e
rsi più ri-
rò, dato
a le due
e.

a valori
, amido, cel

enzionati se
ntosi di for
ar luogo a
sti però han
sono diffi-

età di idro-
r dare luogo
o processo
er via chimi-
esta proprie-



La reazione inversa è quella di idrolisi menzionata, per la quale introducendo una molecola di acqua nel punto di legame si ha la rottura del polioso con formazione di derivati zuccherini (saccarificazione).

Vediamo ora come si ottiene praticamente questa rottura, e come si giunga in definitiva al prodotto finale: l'alcool.

PRODUZIONE DI ALCOOL DA SOSTANZE AMIDACEE -

Per descrivere lo schema completo di lavorazione, ci riferiremo ad un processo che utilizza come materia prima dei prodotti amidacei (ad es. cereali, patate ecc.). In Italia però sono di gran lunga più diffusi per ottenere alcool gli impianti che sfruttano direttamente dei sottoprodotti zuccherini di varie industrie (melasse, vinacce, sorgo, ecc.): per questi quindi non occorre procedere alla prima operazione per ottenere i mosti.

A tale scopo si fa subire un primo trattamento di idrolisi o cottura con acqua per otte-

nere una sospensione acquosa adatta ad una rapida azione degli agenti idrolizzanti che trasformano l'amido negli zuccheri più semplici.

La materia prima, dopo un trattamento preliminare per eliminare tutte le impurità, bucce, ecc. viene caricata in autoclavi cilindro-conici (fig. 41) in cui viene introdotto del vapore diretto da vari punti. La pressione è di circa 3 atm. la temperatura di 140°C. La massa continuamente agitata dal vapore, si rigonfia e si scioglie formando con l'acqua di condensazione una sospensione.

Questo trattamento è accompagnato da una parziale saccarificazione dell'amido che forma in gran parte dei prodotti più solubili a peso molecolare intermedio (dextrine).

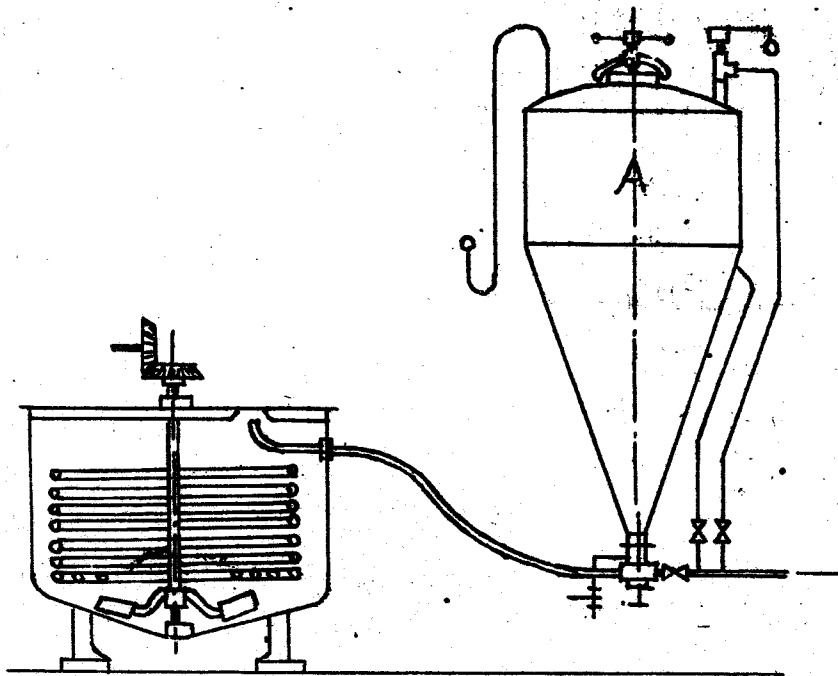


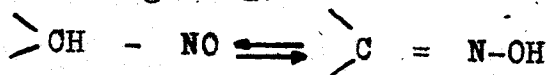
fig. 41

7H
+ H₂O
OH
olisi
a co-
rottura
zuccheri-
mente
nitiva
E -
i lavo-
e utiliz
cei (ad
rò sono
lcool
dei sot-
las-
uindi
one per
tratta-
r otte-

Il liquido viene scaricato nel saccarificatore rappresentato a sinistra della figura. Come si vede chiaramente, si tratta di un recipiente metallico provvisto di un serpentino refrigerante e di un agitatore.

Qui si aggiunge l'agente di fermentazione che è costituito dal cosiddetto "malto" prodotto ottenuto dalla germinazione dell'orzo. Questa germinazione si fa avvenire in apposite camere a 15-20° molto arieggiate; quando le radichette sono abbastanza sviluppate vengono staccate ed il resto del seme si tritura e si impiega per formare un mosto che costituisce il "malto". La azione del malto deriva dal fatto che in esso è contenuto un enzima, la diastasi, che provoca la trasformazione dell'amido in glucosio.

Sono a tutti note, e qui non occorrerà ricordarle, quali siano le proprietà degli enzimi e come essi siano i fattori specifici delle reazioni provocate da microorganismi animali. Sulla loro struttura si sa ancora ben poco, per quanto siano stati oggetto di studi molto approfonditi. Ciò che pare assodato è che essi siano costituiti da molecole di alto peso e molto complesse, a cui sono fissati dei radicali di altissima attività chimica, (per lo più azotati), i quali siano in grado di dar luogo a trasformazioni tautomere, ad es. sul tipo della seguente, molto comune in chimica organica:



Questi radicali che hanno la possibilità di oscillare continuamente fra due posizioni di equilibrio, si prestano a funzionare da veicolo intermedio per molte reazioni che altrimenti non avrebbero luogo.

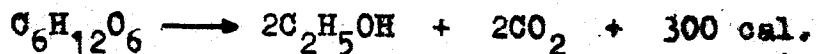
A conferma di ciò sono stati preparati in laboratorio dei composti contenenti radicali del

tipo suaccennato i quali hanno proprietà molto simili a quelle degli enzimi. Un meccanismo di questo tipo, si è voluto attribuire alle attività della materia vivente; gli enzimi unitamente ad alcune altre sostanze presenti nel mondo animale e vegetale, rappresenterebbero il punto di passaggio fra sostanza inerte e sostanza viva.

FERMENTAZIONE ALCOLICA -

I mosti ottenuti per saccarificazione delle sostanze amidacee col processo precedente, od i mosti iniziali se si parte direttamente da sostanze zuccherine, devono subire un secondo processo di fermentazione per dar luogo ad alcool. La fermentazione avviene spontaneamente per semplice contatto con l'aria, ma a causa delle diverse specie di batteri presenti, in tal modo non si avrebbe soltanto fermentazione alcolica, ma anche fermentazioni secondarie nocive come l'acetica, la lattica, e la butirrica. Dopo molti studi è ormai ammesso che l'agente principale della fermentazione alcolica è il "saccharomyces cerevisiae" fungo che si moltiplica per germinazione e ha dimensioni e aspetto diverso a seconda che si sviluppa alla superficie o sul fondo dei tini (grandezza dell'ordine di 2-10 micron). Questo microorganismo contiene un enzima, "zimasi", che è il fattore specifico della reazione.

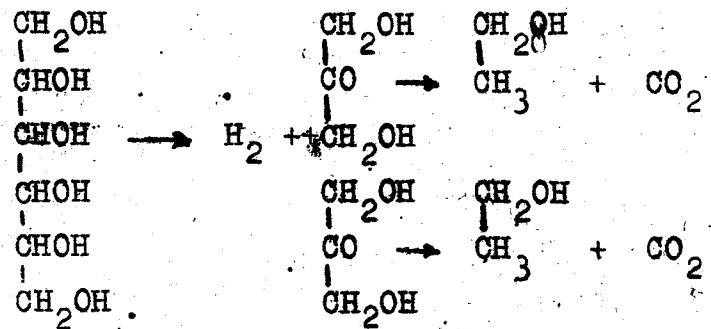
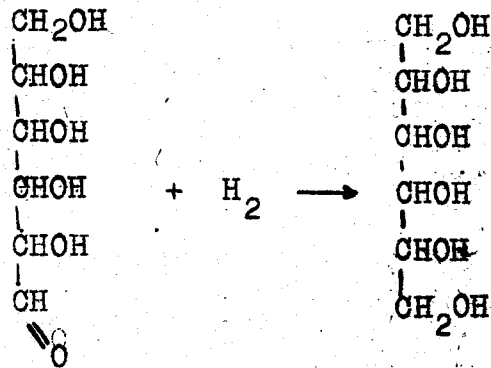
La formazione dell'alcool dal glucosio si può esprimere come segue:



In realtà le cose non vanno semplicemente come potrebbe apparire dalla suaccennata reazione, ma si ottengono molti prodotti intermedi.

Le reazioni che hanno luogo nel corso della fermentazione sono molto complesse e non ancora ben chiarite. Si può ammettere che per azione

dell'enzima, venga sottratto un atomo di O dall'acqua, in modo che l'H dell'acqua stessa provochi la riduzione da glucosio all'alcool esavalente corrispondente. Questo a sua volta si scomporrebbe subito in H₂ e 2 molecole di diossiacetone, il quale darebbe CO₂ e alcool. L'H₂, liberato prima, servirebbe a trasformare del nuovo glucosio in alcool e così via.



Un'altra ipotesi forse più attendibile, è quella che ammette la scissione della molecola di glucosio in due molecole di acido piruvico CH₃ - CO - COOH e la successiva trasformazione di questo in CO₂ e aldeide acetica, la quale idrogenata sarebbe alcool. Anche qui si hanno con temporaneamente reazioni di ossidazione e di riduzione che possono spiegarsi ammettendo l'opera dell'enzima nella formazione di composti intermedi labili.

Questa seconda ipotesi è convalidata dal fatto che se alla fermentazione si aggiunge solfito sodico neutro, questo fissa l'aldeide acetica, e inoltre dalla circostanza che fra i prodotti della reazione si riscontra sempre acido piruvico. Oltre a questo composto della fermentazione si ottengono molti altri sottoprodotti quali la glicerina, l'acido succinico, alcoli superiori ecc. che vengono separati per rettifica e la cui formazione può spiegarsi ammettendo l'esistenza di altre reazioni secondarie su cui non ci soffermiamo.

E' da notarsi che se si usano speciali fermenti o enzimi, è possibile accelerare alcune di queste reazioni rispetto alle altre, in modo da avere delle percentuali anche elevate di questi sottoprodotti. Così ad esempio si è riusciti ad orientare la fermentazione verso la produzione di glicerina; il processo ha anche avuto applicazione industriale, come diremo in seguito trattando delle glicerine.

E' da notarsi inoltre che la zimasi non è in grado di provocare la fermentazione di alcuni zuccheri (lattosio, saccarosio ecc.) i quali devono essere prima "invertiti" cioè trasformati in monosi. L'operazione si chiama inversione, pur trattandosi di una semplice idrolisi, perchè nel caso del saccarosio il miscuglio finale risulta levogiro mentre prima era destrogiro. L'inversione è provocata da alcuni enzimi specifici: l'invertasi per il saccarosio, l'emulsina per il lattosio ecc.. Questi sono contenuti insieme alla zimasi nei comuni saccaromiceti, cosicchè il processo di fermentazione ad opera dei saccaromiceti procede bene con molti zuccheri detti "fermentescibili". Vengono chiamati zuccheri "non fermentescibili" quelli (ad es. i pentosi: xilosio ecc.) che non fermentano per opera dei saccaromiceti, pur potendo fermentare con altri fermenti.

di O dal-
essa provo-
l esavalen-
si scompor-
ssiacetone,
liberato pri
glucosio

2 OH
3 + CO₂

2 OH
3 + CO₂

ndibile, è
la lecola
piruvico
sformazione
la quale i-
si hanno con
ione e di ri
tendo l'ope-
composti in-

ti, ad es. con quelli della fermentazione aceto butirrica.

La fermentazione industriale si fa avvenire in grandi vasche della capacità di 10-90 hl. che vengono riempite per 9/10 di mosto (chiamasi mosto qualunque soluzione zuccherina adatta alla fermentazione). Nei tini vi sono serpentini nei quali può circolare acqua fredda che serve a refrigerare la massa di fermentazione. Anticamente la fermentazione veniva iniziata aggiungendo al liquido un po' di mosto precedentemente fermentato; con questo metodo si producevano delle fermentazioni secondarie che abbassavano il rendimento. Oggi si usano invece fermenti già selezionati che danno risultati notevolmente migliori, sia per la qualità del prodotto che per la resa. E' da notarsi che, anche se l'aumento di rendimento è piccolo, per esempio dell'ordine dell'1%, data l'enorme quantità di materia trattata, il vantaggio economico che ne deriva è sempre molto elevato.

PREPARAZIONE DEI LIEVITI PURI SELEZIONATI -

Per queste colture si impiegano brodi di gelatina che vengono riscaldati a 30-36°. A questa gelatina, introdotta in palloni appositi, si aggiunge una goccia di liquido già fermentato e si lascia raffreddare. Dopo poco tempo si notano delle muffe che sono localizzate in punti nettamente distinti. (L'ambiente deve essere tenuto perfettamente sterilizzato, perciò lo scambio di aria del pallone deve avvenire attraverso un batuffolo di cotone aderente al collo della bottiglia per evitare che con la polvere possano giungere spore di altri batteri).

Per esaminare l'andamento della coltura si preleva con un filo di platino, sterilizzato alla fiamma, una goccia di gelatina contenente i fer-

ione aceto

fa avvenire
-90 hl. che
chiamasi mo-
atta alla
entini nei
serve a re-
Anticamente
lungendo al
te fermenta-
delle fer-
il rendi-
già selezio-
e migliori,
per resa.
di rendimen
e dell'1%, da
tata, il van-
pre molto e-

ONATI -

brodi di ge-
6°. A questa
siti, si ag-
mentato e si
si notano del-
ti nettamente
nuto perfetta
lo di aria del
baffolo di
glia per evi-
gere spore di

a coltura si
rilizzato alla
enente i fer-

menti e si guarda al microscopio sopra un vetro micrometrico (che porta segnate anche linee incrociate per poter eventualmente contare il numero delle cellule).

Una o più gocce di questa gelatina vengono portate nella cosiddetta "camera umida" che è una vaschetta sterilizzata a vapore e poi coperta sul fondo con acqua pura che serve a mantenere l'ambiente umido. Il vetrino porta-oggetti che porta le gocce di gelatina viene disposto sopra la vaschetta in modo che le gocce siano attaccate alla sua faccia inferiore. La camera umida viene posta in termostato a 25° per due o tre giorni finché i fermenti si siano sufficientemente sviluppati e col microscopio si cerca se fra le diverse colonie visibili nelle gocce ve n'è una o più che siano pure, cioè costituite da cellule omogenee di un unico fermento. Trovate le colonie pure si toccano con un filo di platino sterilizzato e questo si porta poi rapidamente in un matraccino di Pasteur di 125 cmc. con 2/3 di gelatina e sostanza fermentescibile (vedi fig.42), introducendo dal tubo a dal quale si stacca momentaneamente la gomma. In questo matraccino si svilupperà la colonia pura. Il pallone chiuso si porta in termostato a 25-28°. I fermenti prodotti si moltiplicano molto rapidamente ed in capo ad un paio di giorni la coltura può dirsi completa. Ognuno di questi matracci rappresenta una coltura che può essere direttamente impiegata.

Questa è la preparazione eseguita in laboratorio; oggi essa si eseguisce industrialmente in apparecchi continui. La fig.43 illustra uno di questi apparecchi: si ha anzitutto un serbatoio metallico C per l'aria sterilizzata; esso è munito di valvola di sicurezza e di un manometro e viene riempito, a mezzo della pompa U, con aria filtrata attraverso un filtro di cotone T e com-

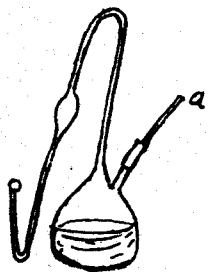


fig. 42

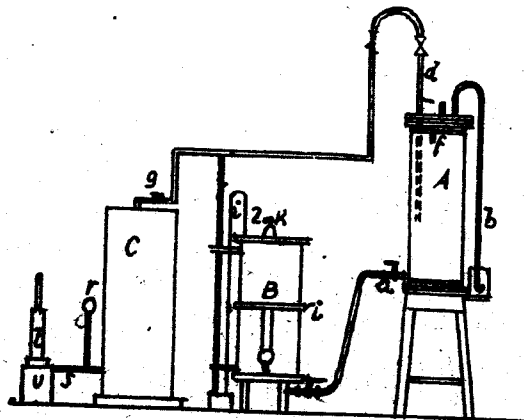
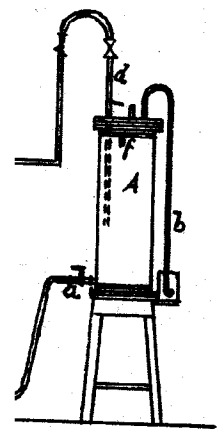


fig. 43

pressa a tre o quattro atmosfere. A è il serbatoio per il mosto usato come materia prima per avere i fermenti. Esso viene prima sterilizzato con vapore sottopressione, (scacciandone l'aria col tubo b che pesca in una vaschetta di mercurio che forma chiusura idraulica) e poi viene riempito con aria sterile proveniente da C e nuovamente filtrata. Ciò fatto, viene introdotto in A il mosto caldo, lo si porta all'ebollizione per sterilizzarlo, e poi lo si raffredda con una pioggia di acqua che esce da un tubo anulare e. La fermentazione avviene nel serbatoio B. Questo è sterilizzato come si è fatto per A ed è pure munito di filtro a cotone h, di tubo a chiusura idraulica i per lo sfogo di CO_2 , e di un tubo segnalatore del livello del liquido. Nell'interno porta inoltre un agitatore verticale mosso dalla manovella K per mescolare intimamente il mosto ed i fermenti, i quali vengono introdotti dal piccolo rubinetto l. Tanto in A quanto in B si mantiene sempre leggera pressione d'aria per impedire che dall'esterno entri aria inquinata.

In questo modo in B si può lavorare anche per un anno e più, lasciando ad ogni operazione un residuo di fermenti che servono a far fermentare...



43
è il serbatoio per aver-
lizzato con
l'aria col
mercurio che
è riempito
nuovamente
in A il mo-
to per steri-
la pioggia
e. La fer-
mento è ste-
pure munito
tura idrauli-
o segnalato-
rno porta i-
alla manovel-
to d i fer-
piccolo ru-
mantiene sem-
di che dal

are anche
operazione
far fermenta-

tare il mosto della lavorazione successiva e senza che avvengano mai inquinazioni. All'inizio dell'operazione il mosto sterilizzato e raffreddato a 15° da A passa in B; prima che arrivi al livello del rubinetto l si aggiunge con precauzione da questo rubinetto il contenuto di una bottiglia Pasteur (fermenti puri), poi si riempie B per tre quarti col mosto proveniente da A e si mescola con l'agitatore K. A fermentazione finita (dopo 3 o 4 giorni) si lascia depositare; il vino formato si scarica da m fino a quando comincia a uscire torbido per i fermenti sospesi. A questo punto si chiude m e si fanno arrivare circa 30 litri di mosto da A, si agita e si prelevano da B 30 litri di vino + mosto torbido saturo di fermenti che costituiscono la coltura da utilizzarsi per le fermentazioni che si voleva ottenere. L'operazione può ripetersi ancora una volta, infine ciò che rimane in B serve per l'operazione successiva.

Il vino saturo di fermenti viene filtrato e i fermenti vengono collocati in carta sterilizzata e fuori dal contatto dell'aria e messi in commercio.

FERMENTAZIONE INDUSTRIALE -

Da 100 Kg. di amido si dovrebbe ottenere 56,8 Kg. di alcool, ma siccome nella fermentazione si ha sempre un residuo di amido (0,7-2 %) e destrina (5-8 %) non fermentate, e in più si forma il 2-3 % in glicerina, la resa viene diminuita. Tenendo conto di queste perdite, nelle migliori condizioni, da 100 Kg. di amido si ottengono 63 litri di alcool, corrispondenti a circa 50 Kg. in condizioni medie si ottengono 58 litri, e nelle peggiori condizioni 55.

La fermentazione avviene con sviluppo di calore come si è già visto e procede in tre fasi successive.

- 1) Fermentazione preliminare nella quale il lievito si sviluppa e cresce;
- 2) Fermentazione principale: fermenta il maltosio e il glucosio;
- 3) Fermentazione secondaria: fermentano le destri-ne.

In totale dopo 4-5 giorni la fermentazione è terminata. La prima fase dura circa 3-4 ore, la seconda 2 o 3 giorni, la terza un giorno.

Una volta la fermentazione si faceva avvenire in tini aperti; oggi si esegue in tini chiusi e i gas (CO₂) che si svolgono vengono lavati con acqua, per liberarli dai vapori di alcool trascinati.

Per aumentare il rendimento si cerca di impedire le fermentazioni nocive; a tale scopo ai mosti si aggiungono sostanze antisettiche che non nuocciono ai fermenti selezionati che sono stati abituati attraverso successive riproduzioni in ambienti via via più concentrati, a resistere a tali sostanze anche per concentrazioni che risultano micidiali per i fermenti non selezionati. Tali sostanze sono costituite da soluzioni di bisolfito di calcio, fluoruro d'ammonio o dall'alluminio. I mosti fermentati vengono poi passati alle colonne di rettifica e distillati.

PROCESSO AMYLIO

Si è trovato che alcune muffe sono capaci di esercitare contemporaneamente la funzione della diastasi e della zimasi, cioè trasformano direttamente l'amido in alcool passando attraverso maltosio e destrina. Di queste muffe ha importanza industriale particolarmente l'"amylomices rouxii" che viene preparato in laboratorio in colture pure. La materia prima da trattare con questo processo deve essere perfettamente sterile, quindi la salda d'amido preparata nel solito modo viene

mandata in grandi autoclavi dove viene a contatto con corrente di vapore. Questi autoclavi vengono raffreddati con acqua dall'esterno e quindi la temperatura è giunta sui 38° si introduce il fermento; dopo tre o quattro giorni la fermentazione è completa.

I vantaggi di questo processo sono parecchi: grande economia di malto perchè ne occorre solo l'1%, mentre nell'altro processo se ne consumava il 12-15%; aumento del rendimento fino a 65 a 66 litri di alcool per 100 Kg. di glucosio; qualità migliore per l'assenza di fermentazioni secondarie e infine spesa minore di mano d'opera e di tempo.

RETTIFICAZIONE DELL'ALCOOL

CALCOLO DELLE COLONNE DI RETTIFICA

Parlando dei diagrammi di evaporazione delle miscele binarie abbiamo già più volte accennato alla caratteristica della soluzione acqua-alcool etilico di possedere un punto azeotropico situato molto vicino alla composizione dell'alcool puro (precisamente, in corrispondenza al 95,57% di alcool); abbiamo detto pure che questa è la ragione per la quale non è possibile ottenere alcool etilico assoluto con processi di semplice distillazione.

La seguente tabella dà le composizioni dei vapori che si liberano in equilibrio con soluzioni alcoliche di varia composizione (esprese come percentuali in volume dei componenti misurati allo stato liquido):

ale il lie-

il maltosio

no le destri

mentazione è
3-4 ore, la
orno.

aveva avveni-
tini chiusi
lavati con
alcool trascin-

cer di im-
le scopo ai
tiche che non
e sono stati
duzioni in am
sistere a ta-
che risulta-
zionati. Ta-
zioni di bisol
dall'allumi-
passati alle

sono capaci di
azione della
no diret-
attraverso mal
ha importanza
omices rouxii"
in colture pu-
on questo pro-
rile, quindi
to modo viene

<u>soluzione</u> contenuto in alcool in %	<u>vapori</u> contenuto in alcool in %
20	66,2
40	73,45
60	78,17
80	86,49
95,57	95,57

E' facile vedere da essa come in corrispondenza della miscela azeotropica la composizione dei vapori è uguale a quella del liquido. La temperatura di evaporazione sul punto di minimo è di $78^{\circ},15$ più bassa che non per l'alcool puro ($78^{\circ},5$). Il grafico di evaporazione è stato già rappresentato in fig.6.

Descriviamo ora un'altra rappresentazione simile alla precedente, ma in cui non compaiono direttamente le temperature, che ci sarà utile in seguito per il calcolo delle colonne di rettificazione. Essa è rappresentata in figura 44. Sull'asse delle ascisse è riportata la composizione del liquido, sulle ordinate, la composizione del vapore;

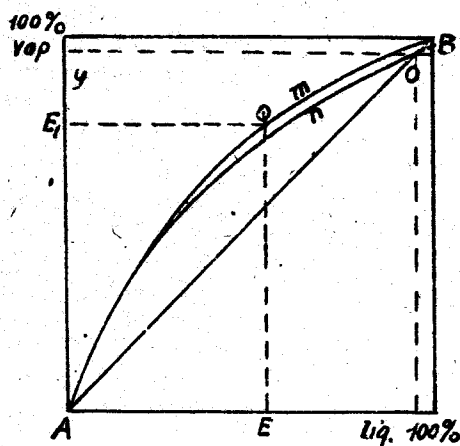


fig. 44

tali composizioni vengono di solito espresse in % del componente più volatile (alcool). Fissati i punti E ed E₁ che rappresentano rispettivamente la composizione del liquido che bolle e del vapore che si sviluppa per una data temperatura, resta indivi

duato corrispondentemente il punto Q. L'insieme di tutti i punti Q che si ottengono al variare della temperatura costituisce la curva AmB rappresentata in figura che definisce le composizioni del liquido che bolle in corrispondenza delle composizioni dei vapori sviluppati; essa nel caso di una miscela binaria normale (del tipo alcool metilico-acqua) è situata tutta al disopra della diagonale AB, perchè i vapori sono sempre più ricchi nel componente più volatile che non il liquido che bolle.

Se però si è in presenza di una miscela con un punto di minimo (caso dell'alcool etilico), l'andamento sarà diverso e precisamente si avrà una curva AnB che interseca nel punto O la diagonale AB. Il punto O corrisponde alla miscela azeotropica; infatti trovandosi sulla diagonale del quadrato, per esso si avrà una composizione del liquido uguale alla composizione del vapore. Al di là del punto O la curva continuerà al disotto della diagonale avendosi in corrispondenza vapori meno ricchi di alcool che non il liquido.

Se invece di un punto di minimo si ha un punto di massimo, l'andamento è perfettamente il contrario; la curva comincia al disotto della diagonale e passa in alto quando si oltrepassa la composizione azeotropica.

Soluzioni che presentano punti azeotropici di massimo sono ad esempio quelle: acido cloridrico-acqua, acido acetico-acqua ecc. Caratteristica di queste soluzioni è che la composizione della miscela azeotropica corrisponde alla composizione che tende ad assumere una miscela liquida di qualsiasi composizione dopo un certo tempo che evapora. Ciò significa ad es. che se si distilla rettificandola una soluzione di acido cloridrico di concentrazione qualsiasi, dopo

ori in alcool %
,2
,45
,17
,49
,57

corrispon-
composizione
ido. La tem-
il minimo è
co puro è
è stato già

sentazione
n compaiono
sarà utile
nne di ret-
tura 44. Sul-
composizio-
quido, sul-
e la compo-
al vapore;
posizioni ven-
plito espres-
el componen-
la (al-
ssi i pun-
1 che rappre-
rispettivamen-
posizione del
he bolle e
e che si svi-
una data tem
resta indivi

aver distillato una certa frazione si trova nel recipiente la miscela azeotropica corrispondente. Il contrario avviene per le soluzioni presentanti punti di minimo, per le quali la composizione del liquido tende a differire sempre più da quella azeotropica.

La pressione agisce sulla posizione dei punti corrispondenti alle miscele azeotropiche; facendo aumentare o diminuire la pressione sarebbe quindi possibile fare spostare tali punti verso composizioni di maggiore o minore concentrazione. Tali spostamenti sono però molto piccoli a meno di non usare delle pressioni o depressioni grandissime; questa proprietà non è quindi suscettibile di applicazioni economicamente convenienti che in casi particolarissimi.

Tale variazione continua della composizione azeotropica con la pressione dimostra che la miscela azeotropica non è dovuta ad un composto chimico tra i componenti del sistema.

CALCOLO DELLE COLONNE DI RETTIFICA

Abbiamo già descritto prima il principio di funzionamento delle colonne di rettifica. Queste si dividono in due tipi: colonne a processo discontinuo e colonne a processo continuo.

Colonne di rettifica a processo discontinuo -

Lo schema dell'apparecchio è rappresentato in fig.45; dalla colonna a piatti (di cui è stata data una sezione in fig.4) i vapori passano al condensatore. Qui essi condensano in gran parte e tornano indietro nella colonna costituendo il riflusso; la parte non condensata viene inviata ad un refrigerante successivo nel quale si raccoglie allo stato liquido. Manovrando il rubinetto C il condensato (alcool) può essere estrat-

trova nel
rispondente.
presentan-
composizione
più da quel-

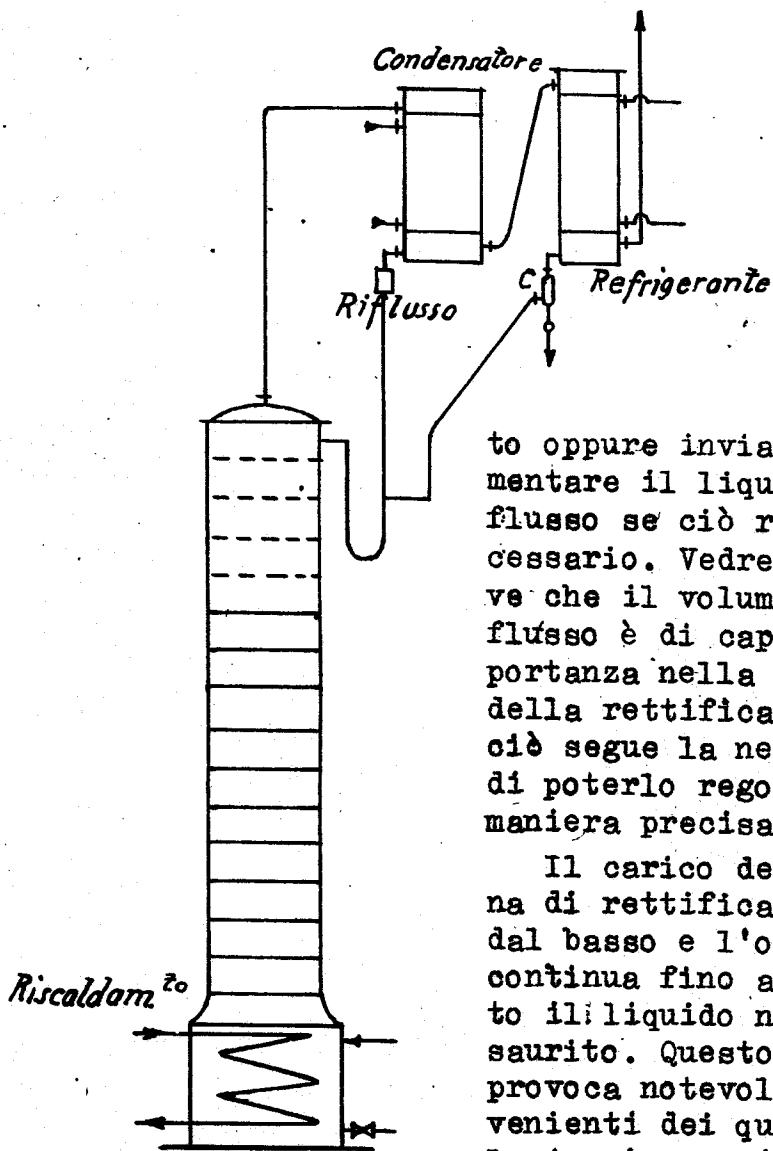
one dei pun-
opiche; fa-
one sarebbe
unti verso
centrazione.
oli a meno
sioni gran-
i suscetti-
onvenienti

on sizione
che la mi-
composto chi

FICA

Il principio
rtifica. Que-
a processo
tinuo.

ontinuo -
ppresentato
i cui è sta-
ri passano
i gran par-
costituendo
viene invia-
quale si rac-
do il rubi-
essere estrat-



to oppure inviato ad au-
mentare il liquido di ri-
flusso se ciò risulta ne-
cessario. Vedremo fra bre-
ve che il volume del ri-
flusso è di capitale im-
portanza nella condotta
della rettificazione; da
ciò segue la necessità
di poterlo regolare in
maniera precisa.

Il carico della colona
di rettifica avviene
dal basso e l'operazione
continua fino a che tut-
to il liquido non sia e-
saurito. Questo fatto
provoca notevoli incón-
venienti dei quali par-
leremo in seguito, dovu-
ti prevalentemente al
fatto che la composizio-
ne nei diversi piatti va-
ria continuamente duran-
te il procedere della di-
stillazione.

fig. 45

Prima di far vedere come si imposti il calcolo di una colonna di rettifica, riferiamoci ad un generico piatto della colonna stessa che chiameremo, per fissare le idee, piatto n . A questo piatto giunge dal basso un volume V_n di vapore, di composizione y_n (la composizione qui ed in seguito verrà intesa come contenuto nel componente più volatile), mentre da esso si allontana, diretto verso il piatto successivo $n + 1$ un volume di vapore V_{n+1} di composizione y_{n+1} . Nello stesso tempo il piatto n riceve dal piatto $n+1$ un volume v_{n+1} di liquido di riflusso che ha la composizione x_{n+1} e ne perde a sua volta un volume v_n di composizione x_n . In definitiva nel piatto n entra un volume V_n di vapore ed un volume v_{n+1} di liquido, mentre ne esce un volume V_{n+1} di vapore e un volume v_n di liquido.

Poichè la quantità totale di alcool contenuta ad ogni istante nel piatto è costante, bisogna che il volume di alcool entrante sia uguale a quello dell'alcool uscente. Ora il volume di alcool può ottenersi moltiplicando i volumi di miscela per le relative composizioni, quindi si ha:

$$V_n y_n + v_{n+1} x_{n+1} = V_{n+1} y_{n+1} + v_n x_n \quad (1)$$

questa è l'equazione del bilancio materiale del piatto. Bisognerebbe ora scriverne un'altra in cui si tenesse conto degli scambi termici fra piatto e piatto (trascurando gli scambi con l'esterno, non molto grandi essendo le colonne di solito rivestite di materiale isolante). Questa seconda equazione è però in generale assai difficile a scriversi, perchè gli scambi termici sono di valutazione difficoltosa e risultano influenzati da un gran numero di fattori che renderebbero estremamente complesse le formule.

In un calcolo di prima approssimazione, qual'è quello generalmente richiesto nella pratica,

si suppone che lo scambio termico sia nullo; in questo caso risulta

$$v_n = v_{n+1} = v, \quad V_n = V_{n+1} = V$$

cioè i volumi di liquido e di vapore che si spostano lungo la colonna sono costanti. La formula (1) si semplifica:

$$V y_n + v x_{n+1} = V y_{n+1} + v x_n$$

da cui

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{x_{n+1} - x_n} = \frac{v}{V} \quad (2)$$

che è l'equazione di una retta. Questo significa che il processo di rettificazione del diagramma della fig.44 è rappresentato da un segmento rettilineo. Vedremo ora che la conoscenza di tale retta è sufficiente a caratterizzarne in modo preciso l'andamento.

L'inclinazione della retta in questione è definita dal rapporto $\frac{v}{V}$ (coefficiente angolare). Osserviamo che il volume che sale V è uguale alla somma del volume che scende v e del volume di alcool estratto: se consideriamo unitario questo ultimo volume si ha $V = v + 1$; allora la (2) può scriversi

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{x_{n+1} - x_n} = \frac{v}{v+1}$$

L'inclinazione della retta che rappresenta il processo di rettificazione dipende quindi unicamente dal volume v del reflusso. Al crescere di v , il secondo membro tende ad 1, cioè si tende ad assumere l'inclinazione di 45°.

Alla testa della colonna di rettifica nel caso di miscela acqua-alcool, si avrà la composizione della miscela azeotropica. Ciò significa

che la nostra retta, che indichiamo con PO (fig. 46) incontra la diagonale AB del punto O che definisce detta miscela. Ne risulta che assegnato il valore del riflusso v , per ottenere la retta PO basta mandare dal punto O corrispondente alla miscela azeotropica, una retta di inclinazione $\frac{v}{v+1}$.

Fissata la retta PO si possono determinare la composizione dei vapori e dei liquidi di riflusso corrispondente ad ogni piatto ed il numero di piatti della colonna. Consideriamo ad es. il piatto n : in esso si avrà un liquido di composizione x_n ed un vapore (proveniente dal piatto precedente) di composizione y_n (fig.46).

Il liquido del piatto evapora svolgendo dei vapori, la cui composizione y_{n+1} si ottiene mandando il segmento $P_n R_n$ fino ad incontrare la curva AnB. Questi vapori sono quelli che giungono dal basso nel piatto successivo $n+1$ quindi mandando da R_n un tratto orizzontale fino ad incontrare in P_{n+1} la

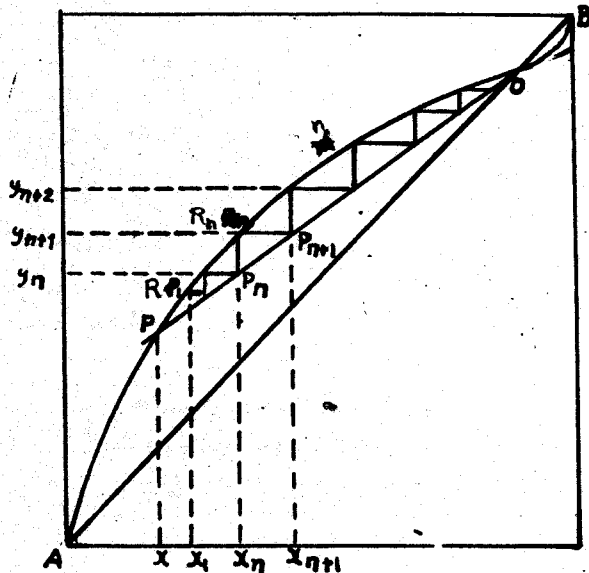


fig. 46

retta PO; si può individuare la composizione x_{n+1} del liquido che si trova nel piatto $n+1$. Ripetendo il procedimento per tutti gli altri piatti, si individuano le composizioni del liquido di riflusso e dei vapori per ciascun piatto, è in conseguenza, il numero dei piatti.

In generale quindi per calcolare una colonna di rettifica con cui si vuole separare nei suoi componenti una miscela binaria definita dalla percentuale x_n del componente più volatile, si assegna anzitutto il valore v del riflusso e in base a ciò si conduce la retta PO; quindi, partendo dalla posizione corrispondente all'ascissa x_n si traccia il sistema di linee a gradini visibile in figura, di cui ogni gradino corrisponde ad un piatto della colonna. Il numero dei piatti che così si ottiene è quello teorico, in pratica tale numero viene sempre maggiorato, per diverse ragioni. Un piatto reale dà una resa in genere del 60-70 % rispetto a quello teorico. Occorre quindi almeno il 50% di piatti in più del teorico.

Sull'assegnazione del riflusso influiscono vari fattori. E' chiaro anzitutto che ad esso non può darsi un valore piccolo a piacere, dato che la linea PO deve essere inclinata almeno tanto da giungere in R_1 , punto corrispondente alla composizione x , iniziale del liquido da rettificare. Per inclinazioni minori la rettificazione non può portare alla composizione finale desiderata. In pratica poi non è possibile mantenere neppure l'inclinazione OR_1 , perchè, dato che i gradini si addensano alle estremità, bisognerebbe usare un numero di piatti teoricamente infinito. D'altra parte l'inclinazione di PO non deve essere neanche troppo grande perchè quanto più grande è il volume del liquido di riflusso tanto minore è la produzione di alcool a parità di vapori distillati; ossia per ottenere la produzione desiderata bisognerebbe aumentare la quantità di vapori, quindi bisognerebbe produrre una maggiore quantità di calore alla base della colonna. Di solito quindi si usa una inclinazione media abbastanza vicina a quella di OR_1 e variabile da caso a caso.

PO (fig. che designato a retta ante allinazio-

terminare di ri- il nume- ad es. di com- dal piat- to).

gendo dei le man- are la cur- iungono ndi man- ad incon- P_{n+1} la si può re la com- x_{n+1} del che si tro- atto n+1. il procé- per tutti i piatti, iduano le oni del li flus- vapori cun piatto, sequenza, o dei piat-

Trattandosi poi di un processo discontinuo bisogna tener conto di un'altra circostanza e cioè del fatto che durante la distillazione la composizione del liquido nella colonna è variabile, avendosi un graduale impoverimento di alcool. Questo significa che il punto x_1 si sposta col tempo verso sinistra e che dopo un certo periodo verrebbe a raggiungere la posizione x corrispondente al punto P. A questo punto (in realtà un po' prima) la rettificazione non può più aver luogo, a meno che non si aumenti il volume del reflusso. L'aumento del reflusso, a parte la minor resa, in alcool non è però un rimedio sempre consigliabile, perchè, essendo i piatti calcolati per il primo valore, la rettificazione non avviene più in maniera perfetta e si ottiene in alto non più uno solo dei due componenti ma una miscela di varie composizioni.

Per tale ragione spesso economicamente più conveniente fermare la distillazione nell'ultimo periodo e perdere quindi le frazioni di alcool ancora contenute nella colonna, oppure raccogliere le separatamente per rimetterle in ciclo in una operazione successiva. Ciò costituisce un grave inconveniente dei processi di rettificazione discontinua, inconveniente superato con l'introduzione dei processi continui.

PROCESSI CONTINUI DI RETTIFICAZIONE -

Caratteristica degli apparecchi continui è che il liquido da rettificare viene introdotto non dal basso della colonna, ma a media altezza; esso quindi scende verso il basso insieme al liquido di reflusso mentre contemporaneamente evapora in parte cedendo il componente più volatile ai vapori che salgono e arricchendosi man mano che scende del componente meno volatile.

Nella colonna di rettifica sono da distin-

guersi due parti: quella al di sopra e quella al di sotto del punto di introduzione della miscela. Detta x_n (fig.47) la composizione di questa miscela, per i piatti superiori si ha un diagramma del tipo solito fino ad arrivare nel punto O; alla sinistra di x_n però il diagramma non cessa, perchè bisogna tener conto di tutta la parte inferiore della colonna alimentata dal liquido che scende; anche qui si ha un segmento rettilineo O_1P_n che caratterizza le composizioni del liquido e del vapore per ciascun piatto; questo taglia la diagonale in un punto O_1 che corrisponde al piatto più basso della colonna nel quale di hanno i residui di scarico ("code").

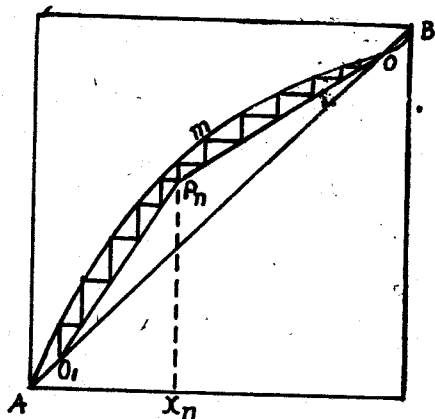


fig. 47

Dalla figura si vede che nella parte inferiore i piatti hanno in certi casi un rendimento molto più elevato che non nella superiore; ciò è dovuto al fatto che in essi si ha maggiore differenza di composizione fra liquido di riflusso e vapore sviluppato. Bisogna osservare inoltre che il piatto in cui viene introdotta la soluzione esterna deve contenere un liquido di riflusso di composizione quanto più possibile simile a quella della soluzione stessa. In alcuni casi, nella zona di ammissione si ingrandiscono i piatti aumentando le distanze rispettive per avere un maggior tempo di contatto, per equilibrare la temperatura se il liquido introdotto è freddo.

Per non avere un numero di piatti eccessivo non conviene fare dei reflussi troppi piccoli. Abbiamo visto infatti che per piccole inclinazio-

scontinuo
tanza e
zione la
è variabi-
di alcool.
osta col
to periodo
corrispon-
ealtà un
iù aver
lume del
rte la mi-
dio sempre
si calcola-
ione non av-
tie in al-
i ma una mi-

amente più
nell'ultimo
di alcool
e raccogli-
clo in una
ce un gra-
ificazione
on l'intro-

continui è
in dotto
dia altezza;
sieme al li-
eamente eva-
più volati-
dosi man ma-
latile.

da distin-

ni della retta PO aumenta il numero dei piatti e diminuisce il riflusso. Inoltre una vicinanza eccessiva dei piatti che risulta necessaria per un numero notevole di essi, provoca perdite dovute a spruzzi e a gocce trascinate dai vapori da un piatto all'altro. Per dette ragioni fra i piatti non si tengono mai distanze inferiori ai 12 cm. (di solito 15); (in grosse colonne industriali di 1,5-2 m. di diametro si sale anche a 30-40 cm.); per la velocità di passaggio dei vapori si ammette di solito il valore di 30-40 cm/sec.

Le colonne continue per la semplicità ed automaticità di funzionamento, per la maggiore economia di riscaldamento e per la mancanza di perdite, sono certamente preferibili alle colonne discontinue, specialmente per impianti di una produzione piuttosto rilevante. Inoltre la continuità di funzionamento permette di trattare delle quantità grandi di liquido in apparecchi di dimensioni anche modeste.

Un inconveniente degli apparecchi continui è che essi non permettono mediante una sola operazione di separare miscele costituite da più di due componenti. Infatti tali apparecchi separano la miscela in due frazioni che si separano una dall'alto e una dal basso della colonna e prendono rispettivamente il nome di "teste" e di "code". Se i componenti sono più di due, si può avere uno solo puro e cioè o il più volatile od il meno volatile, che costituirà rispettivamente le teste e le code, mentre gli altri componenti si avranno sempre mescolati insieme. Ciò non avviene nei processi discontinui in cui la raccolta si fa solo dall'alto ed il prodotto della distillazione varia di composizione col tempo; quindi separando successivamente le varie frazioni che così si ottengono è possibile raccogliere tutti i componenti dai più volatili ai successivi, fino all'esaurimento quasi totale

del liquido.

Volendo separare continuamente più di due componenti si devono adoperare diverse colonne continue disposte in serie. Supponiamo ad es. che i componenti siano tre; possono usarsi due disposizioni e cioè: 1°) regolare la prima colonna in modo da avere dall'alto di essa il componente più volatile puro e le code essenzialmente costituite dalla miscela degli altri due che vengono separati in una seconda colonna. 2°) Può regolarsi invece la 1ª colonna in modo da ottenere pure il componente meno volatile ed inviare alla seconda colonna di rettifica le miscele degli altri due.

Si usa una disposizione piuttosto che l'altra a seconda della facilità con cui si separano dalla miscela i componenti più volatili e a seconda delle quantità di detti componenti.

Le moderne colonne di rettificazione continue per l'alcool sono costruite in maniera diversa da quelle descritte. Un tipo abbastanza diffuso è quello rappresentato in fig. 48. L'apparecchio è composto di due distinte colonne. La parte superiore della colonna B funge da scaldavini; il liquido in essa preriscaldato viene inviato nella colonna di esaurimento A; dal basso di A si scaricano le code, mentre dall'alto si estraggono i prodotti di testa che passano nella colonna B. In basso di B si accumula l'olio di flemma (fuselol) mentre l'alcool rettificato viene condensato a parte e raccolto.

In realtà lo schema è molto più complicato perchè sono da aggiungere tutte le apparecchiature sussidiarie: deflegmatori per il riflusso, condensatori dei prodotti di testa, separatori delle code, ecc..

Per la condotta della rettifica sono usati degli apparecchi automatici di controllo. Oltre

i piatti e vicinanza ec
aria per un
te dovute
pòri da un
ca i piatti
ai 12 cm.
ustriali
a 30-40 cm.);
ri si ammet
c.

icità ed au-
aggiore eco-
nza di per-
e. Colonne
ti di una
tre la con-
trattare
apparecchi

hi continui
na sola ope-
te da più di
chi separano
eparano una
onna e prendo-
a" e di "co-
e, si può a-
volatile od
spettivamen-
lt. compo-
nsieme. Ciò
i in cui la
prodotto del
one col tem-
te le varie
ossibile rac-
i volatili ai
uasi totale

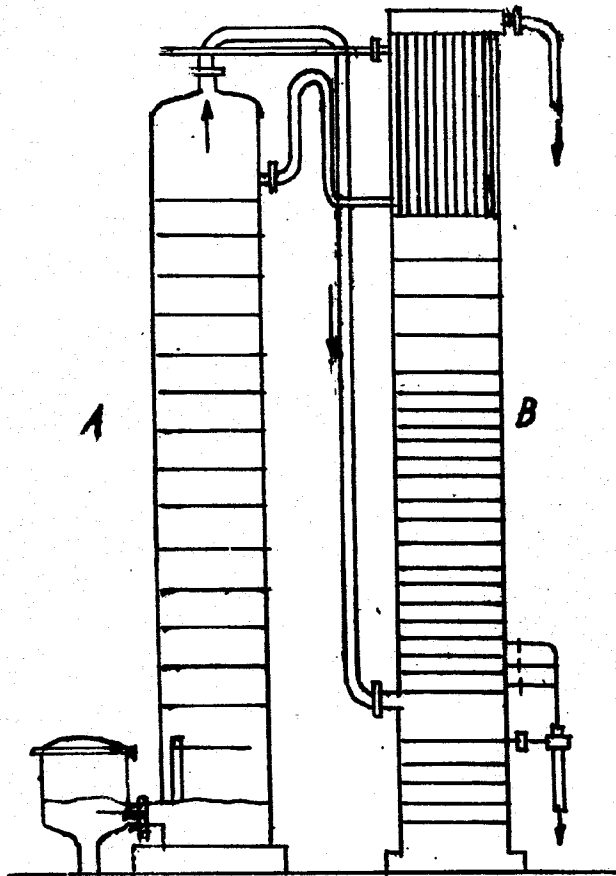


fig. 48

di contatori per l'alcool prodotto (di solito piombati per il controllo della finanza) si hanno degli altri strumenti di regolazione e di misura. La fig. 49 mostra un regolatore automatico del vapore di riscaldamento (regolatore di Savalle) che ha l'ufficio di impedire aumenti improvvisi di temperatura: F è il tubo che porta il vapore nell'apparecchio; quando la pressione del vapore aumenta, l'acqua contenuta nella parte inferiore della camera A sale lungo il tubo B facendo innalzare il galleggiante C che, essendo in comunicazione con la valvola E del vapore, pro

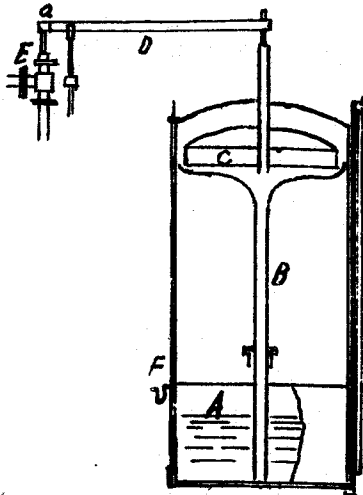


fig. 49

voca una diminuzione di vapore introdotto.

Per misurare la gradazione dell'alcool prodotto possono usarsi misuratori continui di varie fogge che fanno uso generalmente di densimetri ad immersione.

ALCOOL ETILICO ASSOLUTO -

In questi ultimi tempi è andata assumendo sempre maggiore importanza la produzione di alcool etilico anidro, principalmente per il suo impiego come carburante. Per ciò che riguarda la convenienza di tale impiego, si deve ripetere quanto è stato già detto a proposito dell'alcool metilico, e cioè che l'alcool etilico per sè stesso non costituisce un buon carburante, dato il suo basso potere calorifico (del 30 % minore di quello della benzina), ma che le miscele di esso con benzina e con altri carburanti sono raccomandabili perchè presentano un elevato numero di ottano.

La tabella che segue dà i numeri di ottano delle miscele di una benzina avente inizialmente un numero di ottano di 66 con varie quantità di antidetonanti:

n.ottano	metanolo %	etanolo %	benzolo %	P _b tetraetile cc/1
75	7	17	35	0,17
80	10	26	60	0,37
85	30	40	78	0,60

solito
a) si han-
e di mi-
automatico
e Saval
ti improv-
orta il va
ione del
a parte in
ubo B fa-
essendo
vapore, pro

Non tutte le benzine si comportano nello stesso modo perciò la tabella ha un significato solo qualitativo.

Usando miscele alcool etilico-benzina, come visto per l'alcool metilico, dato l'alto calore di evaporazione di questi composti si produce un forte raffreddamento durante la carburazione. Questo raffreddamento presenta il vantaggio di provocare un aumento apparente della cilindrata del motore: infatti, dato il minor volume occupato dai gas, se questi sono freddi, la quantità in peso di carburante aspirato risulta maggiore. La tabella che segue dà i calori di vaporizzazione relativi al metanolo, all'etanolo e alla benzina e la diminuzione teorica della temperatura dell'aria durante l'evaporazione del carburante

	metanolo	etanolo	benzina
calore di vaporizzazione	290	220	75
dimin. temperatura aria	121°	76°	20°

Abbiamo già visto che l'alcool metilico, per sciogliersi nella benzina, richiede la presenza di cosiddetti "leganti". A tale scopo può usarsi alcool etilico o, più efficacemente, alcoli superiori. La seguente tabella, insieme con i poteri calorifici ed i punti di ebollizione di alcuni dei più importanti alcoli, dà i rispettivi "indici di legame" dove per indice di legame ad una data temperatura, si intende la quantità (in vol.) del legante occorrenti per disciogliere, a quella temperatura, 10 parti di metanolo in 100 di benzina.

o nello
gnificato

zina, come
o calore
roduce un
zione. Que
o di pro-
drata del
occupato
tità in
giore. La
zzazione
a benzina
ura del-
ran

benzina
75
20°

ilico, per
presenza
o usarsi
cooli su-
on i po-
le di al-
spettivi
game ad
tità (in
lia, a
in 100

indice di potere punto di
legame calorifico ebollizione
- 10°

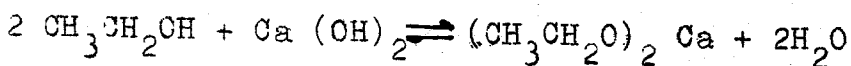
alcool etilico	10,3	7140 cal.	78°,3
" propilico	4	8000	97°,2
" isopropilico	5	7950	82°,3
" butilico	3,5	8625	117°,7
" isobutilico	4	8600	107°,9
" amilico	3,3	9023	137°,8

Come per l'alcool metilico, la solubilità dell'alcool etilico normale in benzina è scarsa e si ha formazione di due strati distinti di diversa composizione. Se però esso è perfettamente anidro, la soluzione avviene in modo completo. Questa è la ragione per cui è sorta la necessità di produrre su scala industriale alcool assoluto.

I metodi che possono usarsi sono due:

1° MEDIANTE DISIDRATANTI-Era il metodo usato in passato: come disidratante si usava ossido di calcio che si spegneva in seno all'alcool, o carburo di calcio che assorbiva l'acqua dell'alcool per dare acetilene. Altro disidratante usato era il solfato di rame anidro che si idrata a spese dell'alcool (l'assorbimento di acqua in questo caso però riesce incompleto).

Fra i precedenti il metodo più razionale è quello della calce; anche esso però non era privo di inconvenienti. Fra questi uno derivava dalla tendenza che si ha in parte per la reazione reversibile fra l'alcool e l'idrato di calce per la produzione di alcoolato quando la concentrazione dell'alcool è alta.



Inoltre il precipitato voluminoso di idrato di calcio impediva la separazione completa dell'alcool anidro per filtrazione, mentre per le sue

proprietà coibenti rendeva difficile la distillazione.

2° PROCESSI CON TERZO LIQUIDO - Questo metodo si basa sulla formazione di una miscela azeotropica ternaria. Una tale miscela azeotropica ternaria fra tre liquidi si verifica solo quando essi presi a due a due sono tali da dare tutte e tre le miscele azeotropiche binarie. Come terzo liquido si usa il benzolo che dà con l'alcool e con l'acqua una miscela che bolle a 62°, temperatura più bassa di quelle corrispondenti alle miscele azeotropiche binarie acqua-alcool, acqua-benzolo e benzolo-alcool. La miscela ternaria acqua-alcool-benzolo ha un contenuto percentuale di acqua maggiore di quello corrispondente alla semplice miscela azeotropica acqua-alcool. E' precisamente su questo fatto che si fonda il processo di disidratazione che descriviamo: mettendo a contatto i vapori provenienti da una soluzione acqua-alcool al 92-96% con del benzolo in una colonna di rettifica, nella parte superiore di questa si tenderà a formare la miscela azeotropica ternaria corrispondente che essendo più ricca in acqua della miscela di partenza provoca la disidratazione della soluzione acqua-alcool che resta in basso.

Avviata la rettificazione, è possibile separare successivamente la miscela azeotropica ternaria che contiene tutta l'acqua poi la miscela azeotropica binaria alcool-benzolo ed infine ottenere l'alcool assoluto.

Oggi si usano processi continui. Uno fra i più moderni di questi è illustrato nella fig. 50. Si ha in principio una colonna di esaurimento A in cui vengono introdotti i vini preriscaldati; qui si esegue una prima rettifica molto blanda in modo di avere una soluzione di alcool al 40-50%. Questa soluzione viene inviata nella torre di di

distilla-

metodo si
 eotropica
 ternaria
 essi pre-
 e tre le
 zo liqui-
 l e con
 mperatura
 miscele
 a-benzolo.
 cqua-al
 e di ac-
 il sem-
 E' pre-
 il proces
 ettendo a
 luzione
 in una
 icre di
 azeotro-
 o più ric
 rovoca la
 cool che

bile sepa
 pica ter-
 a miscela
 n fine ot-

fra i più
 g. 50. Si
 nto A in
 dati; qui
 nda in mo
 40-50%.
 rre di di

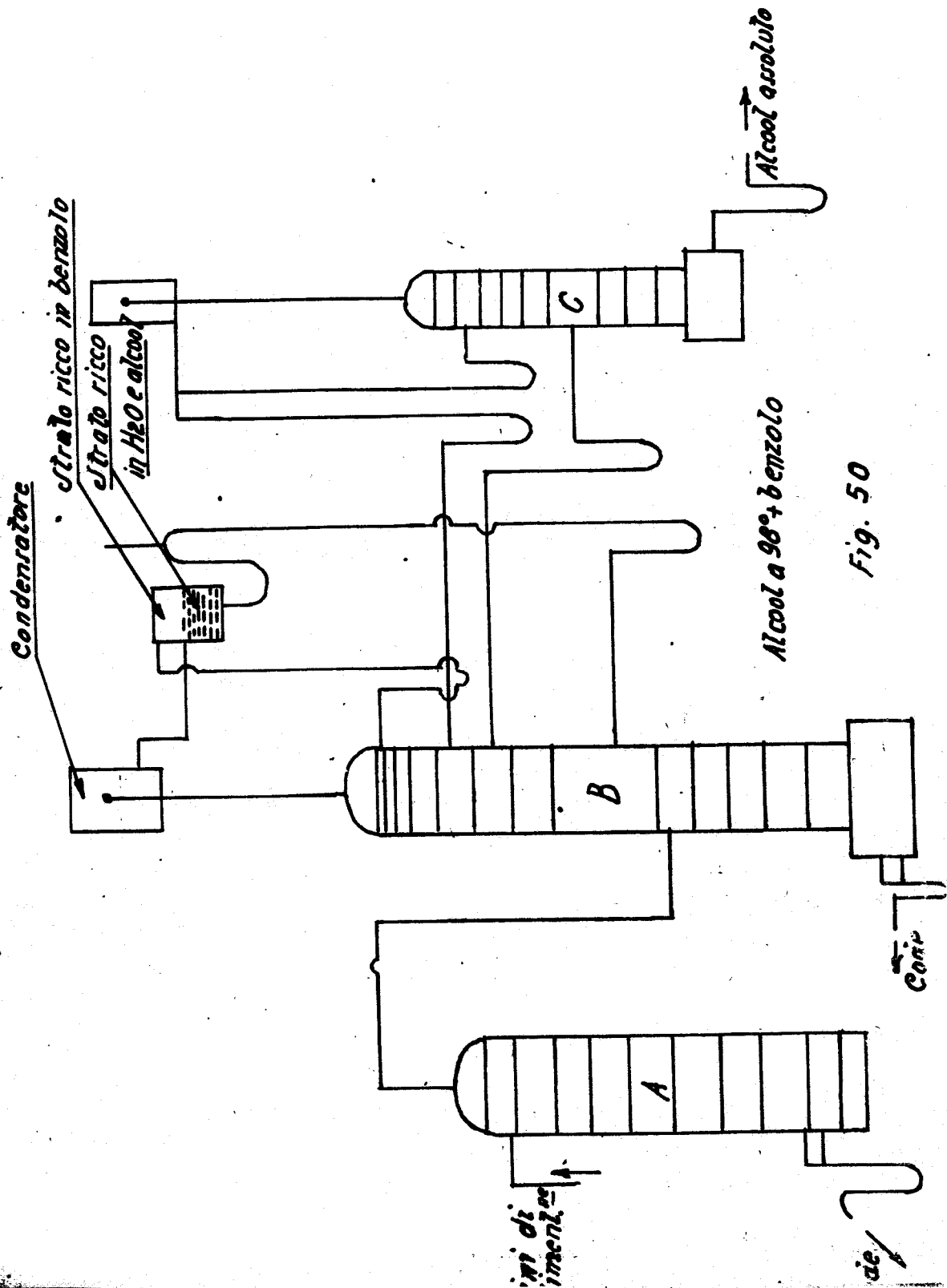


Fig. 50

si introduce, introducendola dal basso, mentre dall'alto scende continuamente il benzolo. Nella parte bassa della colonna, in cui non giunge il benzolo, si ha la rettificazione della miscela acqua-alcool: le code sono costituite da acqua pura, mentre i vapori a mano a mano che si spostano verso l'alto tendono ad assumere la composizione della miscela azeotropica binaria corrispondente. Con tali vapori viene a contatto il benzolo che rifluisce dalla colonna e viene così costretto ad evaporare. Nella parte più alta si forma la miscela terziaria acqua-alcool-benzolo che vien fatta condensare e ritorna in parte nella torre costituendo il riflusso. A $2/3$ circa della colonna si ha invece una miscela contenente circa il 20% di benzolo e l'80% di alcool a 98° , cioè quasi anidro a causa della vista disidratazione prodotta dalla formazione della miscela terziaria. Al di sotto si ha, come detto, acqua-alcool ed infine acqua pura nelle code. La miscela benzolo-alcool a 98° viene estratta continuamente ed inviata nella colonna finale di disidratazione C. Qui in alto si forma nuovamente l'azeotropica acqua-alcool-benzolo che contiene la piccola quantità di acqua ancora presente, mentre dal basso si estrae l'alcool assoluto.

Questo processo presenta notevoli pregi rispetto agli altri processi continui che partono da soluzioni di alcool a 95° , perchè permette di ottenere dai vini alcool assoluto in una unica operazione. Ciò oltre alla maggiore semplicità di impianto, è fonte di notevole economia di combustibile, per il fatto che si impiega direttamente l'alcool in fase vapore. Inoltre la prima rettificazione che conduce solo ad un alcool a 50° risulta molto a buon mercato, mentre l'operazione per portare l'alcool a 95° ha un costo talmente elevato da non essere compensato neanche lontanamente dalla maggiore facilità della disid-

dratazione successiva. Usando apparecchi del primo tipo risultava discutibile la convenienza di impiegare l'alcool assoluto come carburante; con questo particolare sistema continuo invece il consumo di vapore per riscaldamento è di circa 5 Kg. di alcool, quantità di vapore che corrisponde circa al consumo di 0,6-0,7 di carbone. Dal punto di vista valutario bisogna tener conto di questo consumo di carbone di importazione se si vuole confrontare l'impiego dell'alcool invece di altri carburanti sintetici o di idrogenazione, e del fatto che se non si vuole sottrarre dei terreni ad altre colture si deve limitare la produzione di alcool solo ai sottoprodotti (melasse, ecc.).

In Germania, come si è già accennato, l'alcool etilico viene usato come carburante in miscela con il metilico e la benzina. In Italia ciò non è stato finora possibile che in parte anche perchè la produzione alcolica negli ultimi anni è andata gradatamente diminuendo, a causa, fra l'altro, dell'enorme aumento che si è verificato nel consumo nazionale di zucchero, aumento che ha sottratto all'industria dell'alcool gran parte della materia prima che doveva essere ad essa destinata (barbabietole ecc.).

Anche questo si è cercato di rimediare con i nuovi impianti in progetto che lavoreranno il sorgo e materiali cellulosici. Grandi speranze vengono riposte da taluni nell'utilizzazione del sorgo, che si vorrebbe sostituire anche alla barbabietola perchè oltre a dare un materiale zuccherino adatto per ottenere alcool (o zucchero) è in grado di fornire delle fibre cellulosiche che sarebbero utilizzabili nell'industria tessile. In quanto alla produzione di alcool da legno, lo argomento è diventato ormai tanto importante che merita una trattazione particolare.

SACCARIFICAZIONE DEL LEGNO

Abbiamo già detto che la cellulosa possiede una costituzione centesimale simile a quella dell'amido e come anche da essa sia possibile ottenere per idrolisi degli idrati di carbonio. Però mentre questa idrolisi per l'amido, le destrine, ecc. è abbastanza facile, per la cellulosa essa si presenta piuttosto difficile, data la maggior resistenza di questa agli agenti chimici, resistenza dovuta in parte alla sua struttura fibrosa.

L'idrolisi per quanto con difficoltà, potrebbe ottenersi per semplice azione batteriologica; però questo sistema è da scartarsi senz'altro perchè porta a prodotti di demolizione o di ossidazione diversi dal glucosio.

Usando invece agenti idrolizzanti energici come H_2SO_4 e HCl concentrato a temperatura elevata, la scissione e idrolisi a glucosio avvengono con sufficiente facilità.

PROCESSO BERGIUS - Il Bergius trovò che la saccarificazione avviene facilmente anche a bassa temperatura, usando come agente idrolizzante acido cloridrico estremamente concentrato al 40% (concentrazione normale dell' HCl : 30%). L'impiego di acido così concentrato non è però scevro da inconvenienti in particolare per il fatto che nessun materiale metallico usuale (escluso il tantalio) è in grado di resistere alla sua azione corrosiva, specialmente nelle fasi di recupero in cui esso si trova allo stato di vapore. La difficoltà è stata superata dal Bergius impiegando per la costruzione delle parti fredde dell'apparecchiatura resine sintetiche e per le parti molto riscaldate materiali ceramici. Le prime però hanno l'inconveniente di un elevato costo, me

tre i materiali ceramici, a loro volta, possono dare delle noie per la loro scarsa conduttività termica e fragilità.

possiede
ella del-
le otte-
io. Però
estrine,
sa essa
maggior
, resi-
a fibro-

Il legno da impiegarsi deve essere prima fortemente essiccato (non deve aversi oltre il 5% di umidità, contro il 25 % del legno stagionato). Successivamente si ha un trattamento con solventi per estrarre le resine contenute e, se sono presenti sostanze tanniche (legno di quercia, castagno ecc.) deve farsi precedere prima dell'essiccamento da una estrazione con acqua calda.

à, po-
ter lo-
se, al
ne o di

Il legno così trattato essiccato e ridotto in trucioli, viene introdotto in diffusori, nei quali passa in controcorrente l'HCl concentrato. Avvenuta l'idrolisi, la soluzione ricca di zucchero viene evaporata per eliminare l'acido. Per semplice evaporazione può essere eliminato circa l'80% di esso, il rimanente lo si allontana mediante trattamento in un essiccatore a spruzzo; la soluzione polverizzata viene investita da una corrente di aria calda che provoca l'evaporazione dell'HCl e dell'acqua, segue un ciclone in cui lo zucchero si deposita allo stato solido.

nergici
ca ele-
avven-

Il glucosio così ottenuto contiene ancora 1-2 % di HCl e 8 % di H₂O. Per eliminare le ultime tracce di acido si deve eseguire una neutralizzazione con soda e con calce.

la sac-
bassa
ante a-
al 40%
l'impie-
scivro
atto che
so il
la lo-
recupe-
ore. La
mpiegan
dell'ap
parti
rime pe
osto, me

Dall'idrolisi non si ha direttamente glucosio, ma un tetramero (C₆H₁₀O₅)₄. H₂O; questo però si idrolizza facilmente per semplice riscaldamento con acqua.

Il legno non è costituito da cellulosa che per il 60-65% sul secco, un terzo circa del suo peso è dato poi dalla lignina a cui si aggiungono quantità variabili di altre sostanze fra cui più importanti sono i pentosani (C₅H₈O₄)_n (con-

tenuti particolarmente nelle paglie, foglie, pannocchie di granturco, sanse di olivo, ed anche in certi legni bianchi). Questi ultimi si idrolizzano insieme colla cellulosa dando i corrispondenti monomeri, i pentosi di formula $C_5H_{10}O_5$. Questi zuccheri però non possono utilizzarsi per dare alcool perchè non subiscono la fermentazione alcolica.

La lignina non viene attaccata dall'acido cloridrico e si ottiene alla fine del processo sotto forma di una polvere nera costituita da lignina quasi completamente esente da ceneri, proprietà preziosa che la renderebbe adatta ad esempio per l'alimentazione di autoveicoli a gassogeno.

Inoltre nel processo sopra descritto si ottiene come sottoprodotto dell'acido acetico; quando esso raggiunge un valore piuttosto elevato (2-3 %) il suo recupero può presentare un certo interesse.

Anzichè per ottenere alcool il processo Bergius può anche usarsi per ottenere direttamente il glucosio allo stato puro dai liquidi di saccharificazione. La separazione non può farsi però in maniera diretta, perchè il glucosio in tal modo si otterrebbe impuro di pentosi. Occorre invece eseguire in maniera diversa tutta l'operazione di saccharificazione e cioè far precedere all'attacco con acido concentrato un primo attacco blando.

In questo modo i pentosani si idrolizzano e si separano mentre la cellulosa resta intatta. Eseguendo poi la saccharificazione in maniera più energica si ottiene glucosio pressochè puro, che si può fare cristallizzare.

Il glucosio trova impiego nell'industria dolciaria in alcuni casi particolari (ad es. per biscotti da tè) ma tale uso è piuttosto limitato, dato il suo scarso potere dolcificante (circa la

metà di quello dello zucchero). Più esteso è il suo consumo nell'industria chimica, particolarmente per la concia delle pelli e nell'industria tessile. Le soluzioni contenenti glucosio possono essere usate per altre fermentazioni, come la citrica per produrre acido citrico, glicerina per dare glicerina, butirrica per dare acido butirrico (quest'ultima che avviene assai facilmente, è usata in Francia per ottenere dei chetoni che trovano impiego come antidetonanti.

Un'altra utilizzazione del glucosio che, oltre ad avere una straordinaria importanza dal punto di vista teorico, appare suscettibile di notevoli sviluppi anche pratici, è quello sulla cosiddetta "sintesi sull'albumina" già sperimentata in Germania nella scorsa guerra. Il glucosio (e così pure i pentosi) in soluzione, per aggiunta di solfato ammonico e fosfati e in presenza di particolari fermenti, può dar luogo a formazioni di sviluppatissime flore batteriche, che provocano la sintesi di sostanze di natura proteica, utilizzabili per l'alimentazione del bestiame. L'aggiunta di solfato ammonico e di fosfato è necessario per fornire l'azoto, lo zolfo e il fosforo necessari per la formazione dei liquidi protoplasmatici. L'energia occorrente per la sintesi (che nel mondo vegetale è fornita dal sole) in questo caso è data dalla demolizione delle molecole di una porzione di glucosio presente. E' questo uno dei pochi casi in cui si sia realizzata la sintesi di proteine da vegetazione che non utilizzano l'energia solare mediante la sintesi clorofilliana.

PROCESSO SCHOLLER - Questo processo ha avuto più fortuna del processo Bergius, per la sua maggiore semplicità ed economia, nonostante che le rese con esso ottenute siano inferiori per il fatto che solo una parte delle cellulose viene idro-

lizzata a glucosio.

Come idrolizzante si usa acido solforico in soluzione diluita al 2-3 %, si lavora alla pressione di 5-6 atm. ed a temperatura superiore a quella del processo Bergius.

Anche in questo caso per evitare corrosioni non è possibile usare apparecchi in ferro. Il semplice rivestimento interno con piombo non è sufficiente perchè lo strato di piombo risulta poco resistente alle azioni meccaniche di carico e scarico sugli autoclavi e perchè viene attaccato dall'acido acetico che si forma come sottoprodotto della reazione. Per tale ragione si fanno degli autoclavi (di solito della capacità di circa 50 mc.) in ferro rivestito di piombo, con all'interno uno strato di mattonelle di materiale ceramico antiacido che impedisce il contatto diretto del materiale interno col piombo. Questa soluzione non è però priva di inconvenienti, specialmente dovuti al diverso coefficiente di dilatazione del materiale ceramico e dei metalli esterni, ed al pericolo di infiltrazione fra mattonelle e mattonelle in seguito a screpolature del mastice speciale che riunisce le medesime.

All'inizio della lavorazione i trucioli vengono caricati negli autoclavi; siccome essi occupano un volume molto grande, per avere una buona resa è necessario comprimerli; per tale scopo si sottopongono a successivi "colpi di vapore", cioè chiuso l'autoclave, si apre improvvisamente il vapore dall'alto, in modo che esso eserciti repentinamente la sua pressione sulla massa dei trucioli.

Dopo di ciò si introduce la soluzione acida che esegue un lavaggio attraverso la massa (tale operazione è chiamata "percolazione" e gli autoclavi "percolatori"). Perchè questo lavaggio risulti omogeneo bisogna che le dimensioni dei tru-

cioli siano tutte uguali, altrimenti si corre il rischio che si formino nella massa delle vie di passaggio che impediscono al liquido di venire ugualmente bene a contatto con tutto il materiale. Nei primi trattamenti si estraggono i pentosi, in seguito si forma glucosio. Il liquido finale viene neutralizzato con calce. Questo procedimento non richiede una previa essiccazione del legno.

Esiste infine un metodo di saccarificazione italiano: il processo Giordano-Leoni che darebbe delle rese maggiori. Non si hanno ancora stabilimenti in funzione lavoranti secondo questo processo, ma ve ne sono in corso di costruzione (Bolzano).| Esso merita un breve cenno particolare:

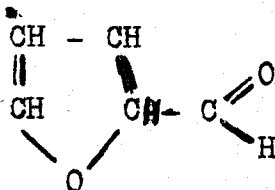
PROCESSO GIORDANO-LEONI - Si usa come idrolizzante ancora acido solforico. Il trattamento però è diviso in due fasi distinte: nella prima si usa una soluzione diluita al 2% con la quale si tratta la massa legnosa per 30 minuti a 135°. Con questo trattamento si idrolizzano i pentosani, le pectine, le emicellulosa ecc.; alla fine dell'operazione il liquido viene separato dalla parte solita e viene impiegato per il recupero del furfurolo per distillazione (si hanno 2-3 litri di furfurolo per 100 Kg. di secco). Questo primo procedimento di idrolisi, essendo molto rapido, richiede apparecchi di piccole dimensioni e poco costosi. La parte solida rimasta contiene tutta la lignina e ancora gran parte della cellulosa inalterate, essa viene raccolta e pressata in modo da ridurre il suo contenuto in acqua a meno del 30% e si lascia maturare lasciandola per 12 ore a 80-100°. Con questo trattamento la cellulosa si trasforma in idrocellulosa più attaccabile. Il materiale che così si ottiene viene infine impastato con H₂SO₄ concentrato a 60° Bè e idrolizzato per ottenere monosaccaridi.

Si cerca ora di utilizzare il solfato di cal

plito
si han-
e di mi-
tomico
di caval
improv-
ta il va
ne del
parte in
o B fa-
essendo
apone, pro

cio che si ottiene dalla neutralizzazione dei liquidi zuccherini finali per produrre acido solforico. Per tale scopo esso verrebbe impastato con argilla e carbone e portato in forni da cemento. In tali condizioni si ha decomposizione con sviluppo di SO_2 che viene usata per ottenere H_2SO_4 che ritorna in lavorazione.

Abbiamo detto che dalla saccarificazione del legno può ottenersi come sottoprodotto del furfurolo. Questo composto ha la formula di struttura



Esso può assumere notevole importanza nella industria dei coloranti e in quella delle resine sintetiche. Il suo impiego in quest'ultima industria deriva dalla sua facoltà di dare facilmente polimeri (data la presenza nella sua molecola di una funzione aldeidica).

Finora la sua produzione su larga scala viene eseguita solo in America; in Italia nel nuovo impianto di Bolzano potrà aversene 1-1½ tonn. al giorno. Il furfurolo può essere ottenuto con maggiori rese da sostanze ricche di pentosani (tuboli di granturco, sanse, lolla di riso, ecc.) che possono fornire anche il 8-12% in furfurolo per trattamento con acidi diluiti e distillazione. La separazione del furfurolo è facile, sebbene la miscela azeotropica bolla a 98° perchè la curva delle tensioni di vapore è eccezionalmente favorevole.

La miscela azeotropica contiene il 2% di acqua e il 98% di furfurolo e si smista per raffreddamento in due strati: l'inferiore di furfurolo contenente il 3,5-4 % di acqua, quello superiore contenente l'8 % di furfurolo. Il furfurolo puro bolle a 166°.

le dei li-
do solfo-
tato con
cemento.
con svi-
ce H₂SO₄

azione del
del furfu-
struttura

nza nella
le resine
ima indu-
facilmen-
a molecola

scala vie-
nel nuovo
tonn. al
to con mag-
sani (tubo-
ecc.) che
urolo per
lazione. La
bbene la mi-
a va del
e avorevole.

l 2% di ac-
per raffred-
furfurolo
superiore
furolo puro

Sono attualmente in costruzione in Italia di-
versi impianti per la produzione del furfurolo.

Per concludere è bene chiarire che i processi
di saccarificazione di cui si è parlato risulta-
no economici solo per lavorazioni su larga scala
(almeno 50 tonn. al giorno di secco) e possono
essere impiantati solo in luoghi in cui la mate-
ria prima risulti a buon mercato e di facile tra-
sporto (prezzo del legno: 10 lire al quintale).

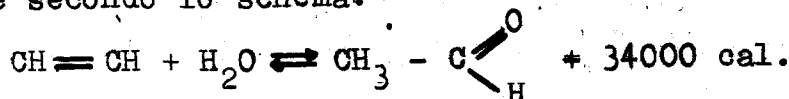
In tali condizioni essi rappresentano uno sfrut-
tamento molto razionale del legno e di gran lun-
ga superiore a quello di semplice carbonizzazio-
ne; infatti dalla carbonizzazione del legno non
si ha mai più del 30% di carbone mentre con que-
sto processo può ottenersi circa il 30 % di li-
gnina combustibile ed in più tutto il glucosio o
l'alcool. Per ciò che riguarda la qualità del le-
gno, risultano più adatti i legni di bosco ceduo
e cioè di quercia, betulla ecc. piuttosto che quel-
lo di conifere, anche perchè le prime sono pian-
te di più rapido sviluppo che permettono tagli
più frequenti.

ALCOOL ETILICO SINTETICO -

Oltre che con i processi fermentativi visti,
l'alcool etilico può prepararsi per sintesi. I
processi finora impiegati sono due:

- 1°) a partire dall'acetilene per idratazione e
successiva idrogenazione;
- 2°) per idrogenazione dell'etilene.

ALCOOL ETILICO DA ACETILENE: Questo sistema è
già stato impiegato in Germania durante la scor-
sa guerra. Esso si basa sulla formazione inter-
media di acetaldeide, che si ottiene dall'aceti-
lene secondo lo schema:



Della fabbricazione di acetaldeide per questa via parleremo nel capitolo delle aldeidi.

L'acetaldeide viene poi idrogenata per produrre l'alcool. Su questa reazione non occorre intrattenersi in modo particolare, avvenendo essa assai facilmente anche alla temperatura di appena 200°.

Essa risulta esotermica; la sua tonalità termica è facilmente calcolabile.

Il calore di combustione dell'acetaldeide liquida è 279.000 calorie, quella dell'alcool 327.000 cal. per grammi/molecola. I calori di evaporazione sono rispettivamente $136 \times 44 = 6000$, e $204 \times 46 = 9400$ cal. Il calore della reazione risulterà dalle seguenti operazioni:

$$\begin{array}{r} 279.000 + \text{cal.comb. acetaldeide} \\ \underline{68.000} \quad \text{calore combustione H}_2 \\ 347.000 \\ \text{meno } \underline{327.600} \text{ (cal.comb.alcool).} \end{array}$$

= 19.400 calorie che sono la tonalità termica della reazione qualora questa avvenisse in fase liquida. Poichè essa avviene in fase gassosa bisogna tener conto dei calori di vaporizzazione:

$$19.400 + 6000 - 9400 = 16.000 \text{ cal.}$$

Naturalmente il calore di reazione varia con la temperatura crescendo col crescere di questa per il maggior calore specifico delle miscele idrogeno più acetaldeide rispetto all'alcool solo. Ne risulta che la reazione essendo esotermica è favorita dalle basse temperature e che avvenendo con riduzione di volume è favorita dalle alte pressioni:

Questo processo, come abbiamo già detto, è stato impiegato in Germania durante la guerra. In condizioni normali la sua convenienza economica per produrre alcool è molto discutibile; in

questa
li.
a per pro-
occorre
enendo es-
tura di ap-

onalità ter
aldeide li
lcool
lori di e-
44 = 6000,
reazione

alità ter-
enisse in
ase gasso-
aporizza-

cal.
e varia
ere di que
lle misce-
ll'alcool
do sotter-
e che
avorita dal-

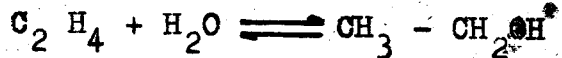
a detto, è.
a guerra.
za econo-
atibile; in

generale, condizione necessaria per la sua rea-
lizzazione è la possibilità di ottenere del car-
buro di calcio a basso prezzo, vale a dire occor-
re disporre di energia elettrica molto a buon mer-
cato.

Oggi si produce ancora alcool etilico dalla
acetaldeide in alcune fabbriche tedesche dove si
idrogenano dei prodotti di condensazione dell'ae-
cetaldeide (aldolo) per la produzione di sostan-
ze intermedie per la sintesi del caucciù (vedi
gomma sintetica). L'aldolo essendo impuro di al-
deide si ottengono così notevoli quantità di al-
cool.

ALCOOL ETILICO DALL'ETILENE - Molto più interes-
sante del precedente è il processo di produzione
dell'alcool etilico dall'etilene. Esso è impiega-
to su larga scala in America usando come materia
prima i derivati olefinici del petrolio.

La reazione di produzione è la seguente:



Fino a poco tempo fa si sfruttava invece la
reazione inversa che dava produzione di etilene
dall'alcool. Come catalizzatore in entrambi i ca-
si può usarsi alluminio, caolino, ecc.

L'affinità della reazione inversa (verso si-
nistra) è data dall'espressione:

$$A = - RT \ln \frac{P(C_2H_5OH)}{P(C_2H_4) P(H_2O)} = - 7,780 + 26,2 T$$

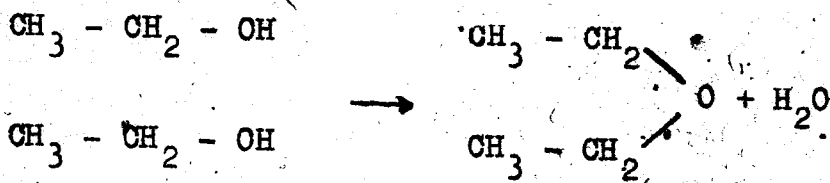
Dal precedente valore si vede che detta af-
finità è praticamente sempre positiva, anche per
temperature molto basse; ciò vuol dire che la
reazione tende sempre verso la formazione di eti-
lene. Usando però pressioni elevate, dell'ordine
di 100-200 atm. è possibile spostare l'equilibrio

verso l'alcool.

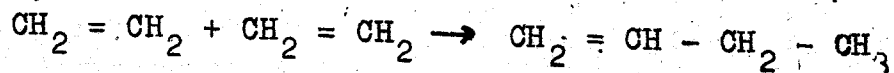
L'alcool etilico da C_2H_4 può ottenersi però anche mediante impiego di H_2SO_4 concentrato a bassa temperatura: si forma un composto intermedio, il solfato acido di etile $CH_3-CH_2-O-SO_3H$ che si idrolizza per aggiunta di acqua dando l'alcool e H_2SO_4 . Di questa reazione abbiamo già parlato.

Questo processo presenta un notevole consumo di H_2SO_4 che si può recuperare solo diluito mentre lo si impiega concentrato. Si perde quindi la spesa di concentrazione; d'altra parte tale concentrazione per riutilizzare l'acido, generalmente non viene eseguita perchè sono sempre presenti delle impurezze di sostanze organiche che danno fastidio. Di solito invece si usa l'acido diluito direttamente per altri usi, come ad es. per produrre solfato ammonico.

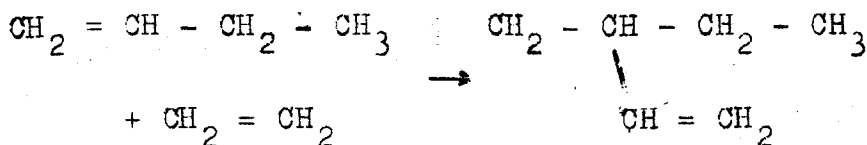
Risultati migliori si dovrebbero ottenere col primo processo impiegando vapor d'acqua sotto pressione. In difetto di acqua può ottenersi anche etere etilico (il comune etere usato come anestetico).



Il precedente processo ha l'inconveniente di essere accompagnato dalla formazione di polimeri superiori. Così per somma di due molecole di etilene può aversi del butilene.



Questo, reagendo con un'altra molecola di etilene può dare ancora un composto di somma, ad es.:



che è ancora in grado di reagire con l'etilene, cosicché la molecola può continuare ad allungarsi. Questi processi di polimerizzazione sono facilitati dalla pressione; l'ottenimento di polimeri è sempre dannoso, pur trattandosi di prodotti di un certo valore.

Per queste ragioni si usa oggi ancora il processo all'acido solforico pur presentando rese non alte e consumi di acido.

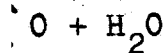
Poichè le olefine impiegate contengono oltre all'etilene anche del propilene, butilene, ecc. l'alcool etilico che si ottiene è sempre accompagnato da alcoli superiori. (E' da notarsi che in tale processo si ottengono sempre i termini isomeri a catena ramificata, alcool isopropilico, isobutilico, ecc.).

In Italia è in corso di costruzione presso gli stabilimenti di Porto Marghera un impianto per produrre alcool etilico dei gas olefinici di cokeria. Lavorando 2000 tonn./giorno di carbone si possono ottenere 600.000 mc. di gas cokeria che vengono utilizzati come segue: il 40 % viene impiegato nello stesso impianto di produzione per riscaldamento; dal rimanente per frazionamento col processo Linde (vedi Idrogeno) viene separato l'idrogeno che si impiega per sintesi di NH₃ e il metano che si impiega in parte per rifornire una annessa vetreria, in parte per riscaldamento ed in parte viene inviato a Venezia come gas illuminante. Restano infine i composti non saturi, costituiti prevalentemente da etilene (circa 2 % in volume sul totale), ma impuri di etano, metano e poco propilene; questi, come detto, saranno utilizzati per la produzione di al-

nersi però
trato a
interme-
-o-SO₃H
di acqua
ione ab-

le consu-
diluito
erde quin-
parte ta-
cido, ge-
ono sempre
rganiche
i-u l'a-
i, come ad

ottenere
acqua sot-
ottenersi
sato come



veniente
è di poli-
mole



molecola di
somma, ad

cool sintetico, col processo all'acido solforico.

Supposto di utilizzare 6000 mc. di etilene al giorno, la corrispondente produzione di alcool si ottiene come segue:

$$\begin{aligned} \text{Peso di 1 mc. etilene a } 0^\circ \text{ e } 760 \text{ mm.} &= \\ &= \frac{28 \cdot 1000}{22.4} \text{ gr.} = 1,25 \text{ Kg.} \end{aligned}$$

(in cui 28 è il peso molec. dell'etilene).

Quindi peso di 6000 mc. di etilene = Kg. 7500 siccome 28 Kg. di etilene danno 46 Kg. di alcool etilico (46 = peso mol. di C_2H_5OH) i 6000 mc. di etilene daranno:

$$7500 \frac{46}{28} = 12330 \text{ Kg. di alcool}$$

In pratica potrà ritenersi che la produzione giornaliera possa raggiungere circa le 10 tonn. quantitativo notevole anche se non molto rilevante di fronte all'intero fabbisogno nazionale.

Alcooli superiori all'etilico -

Tra gli alcooli superiori all'etilico accenniamo al

Propilico normale $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ P.E. 97°

Amilico attivo $CH_3 (CH_2)_3 CH_2OH$ 138°

che si ottengono dalle code della distillazione dell'alcool etilico di fermentazione.

Il loro alto valore, soprattutto dell'amilico che viene usato per degli eteri, acetato di amile; usati come solvente di vernici alla nitrocellulosa ha favorito il loro ricupero.

Non è possibile con fermenti speciali elevare di molto la resa in alcooli superiori nella fermentazione, perchè essi non provengono dalla fermentazione del glucosio ma dalla decomposizio-

olforico.
etilene
di al-

ne di amminoacidi provenienti dalle idrolisi di
sostanze proteiche.

In America si producono grandi quantità di

	P.E.
Alcool isopropilico	81°
Alcool butilico secondario	128
Alcooli amilici secondari normali o ramificati	

ene).
Kg. 7500
di alcool
0 mc. di

per idratazione delle olefine dei gas di cracking.

Per sintesi dal gas d'acqua abbiamo visto si
può ottenere

	P.E.
l'alcool propilico normale	97
l'alcool isobutilico	107

rodio-
e 10 tonn.
rilevan-
nale.

Gli alcool superiori aventi più di 12 atomi
di carbonio (laurilico n = 12, palmitico n = 16,
cetilico n = 18) vengono ottenuti oggi per idro-
genazione catalitica a 300° con idrogeno a 200-
300 Atm. degli acidi corrispondenti. Essi hanno
interesse come vedremo per i loro derivati solfo-
rici, che hanno delle ottime proprietà detergen-
ti (vedi saponi).

co accen-

P.E.
97°

138°

lazione

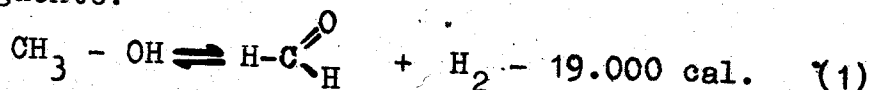
l'amili-
at li a-
a nitro

ali eleva-
i nella
ono dalla
omposizio-

CAP. III - ALDEIDI

ALDEIDE FORMICA -

L'impiego più importante dell'alcool metilico è quello per la produzione dell'aldeide formica. La reazione più semplice di formazione è la seguente:



Si tratta quindi di una reazione di deidrogenazione; essa è facilitata da catalizzatori di idrogenazione poco energici come il rame. La reazione essendo endotermica, sarà favorita dall'alta temperatura; ciò è confermato dai valori che assume $\text{Log } K_p$ al crescere della temperatura (Fig. 51).

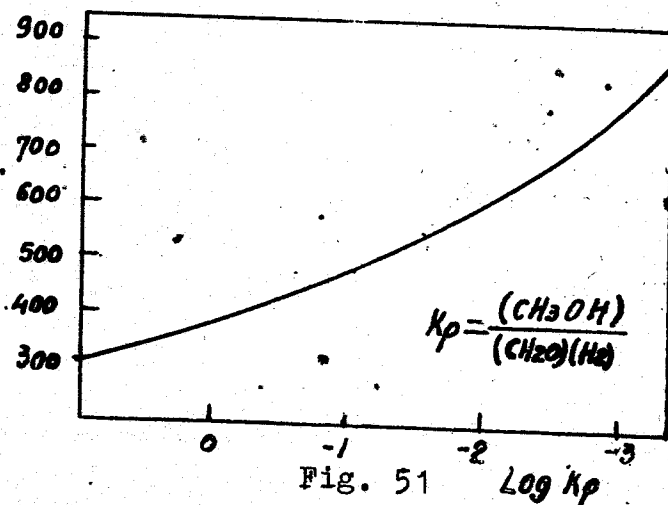


Fig. 51 $\text{Log } K_p$

Si vede che già a 400° l'affinità della reazione di deidrogenazione è positiva e che a 500° tale reazione può dare dei rendimenti elevatissimi.

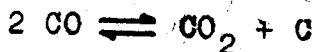
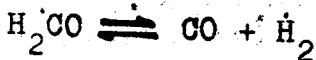
La precedente reazione è estremamente delicata; infatti l'aldeide formica prodotta tende a

sua volta, (come vedremo meglio in seguito) a scomporsi per deidrogenazione in CO e idrogeno. Per impedire tale reazione è necessario che il tempo di contatto dei vapori di alcool con il catalizzatore sia estremamente breve.

In pratica operando per semplice contatto dell'alcool sul catalizzatore non si ottengono risultati buoni e ciò per due ragioni:

- 1°) endotermicità della reazione che rende necessario il riscaldamento esterno.
- 2°) facile tendenza del catalizzatore all'avvelenamento.

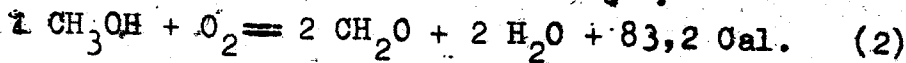
Quest'ultimo inconveniente è dovuto alla facilità con cui avvengono le reazioni:



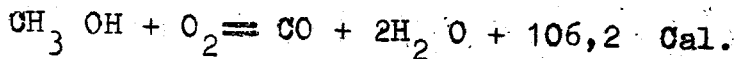
Ne segue un deposito di carbone sul catalizzatore che viene così rapidamente reso inservibile e deve essere sostituito.

Risultati buoni si sono ottenuti invece usando delle miscele di alcool metilico ed aria. L'ossigeno dell'aria, combinandosi con l'idrogeno produce il calore necessario per tenere la temperatura all'altezza voluta senza necessità di riscaldamento esterno (accorgimento analogo a quello già descritto parlando del gas d'acqua).

La reazione globale risulta allora notevolmente esotermica e può così indicarsi:



che è una reazione trimolecolare e quindi poco probabile. Qualora non si fosse in presenza di catalizzatori, risulterebbe cineticamente più probabile la seguente bimolecolare:



metili-
è formi-
e è la

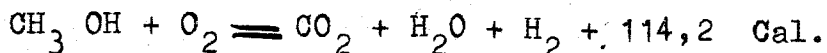
(1)

leidro-
tori di
La rea-
la al-
ori che
ra (Fig.

lla rea-
a 500°
ratissi-

deli-
tende a

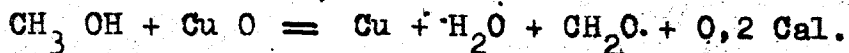
o, se si va a temperatura inferiore:



L'impiego di certi catalizzatori di idrogenazione, provocando l'accelerazione della reazione monomolecolare (1) che produce formaldeide, fa sì che questa avvenga in misura prevalente. E' inoltre da notarsi che data la forte esotermicità della reazione (2), qualora l'aria fosse immessa nelle proporzioni date da questa, si avrebbe un innalzamento di temperatura tale da provocare la decomposizione della formaldeide nel senso visto. Per tale ragione l'aria si introduce sempre in difetto, cosicchè la formaldeide viene prodotta solo in parte per la reazione (2) che può considerarsi la somma della reazione monomolecolare di deidrogenazione e di quella di combustione dello idrogeno con l'ossigeno, e per il resto per la semplice reazione di idrogenazione (1) favorita dalla alta temperatura.

CATALIZZATORI - Poichè non si richiede una deidrogenazione spinta, mal si prestano catalizzatori molto energici come Fe, Ni, Pt che provocherebbero la distruzione della formaldeide. Si usa invece, come già detto, del rame metallico.

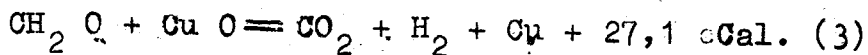
Si ammette che questo per azione dell'aria presente venga ossidato a Cu O (o ad ossidulo Cu₂O); questo reagirebbe con l'alcool:



L'azione del catalizzatore sarebbe dunque quella di trasportatore di ossigeno. Si hanno delle buone ragioni per pensare che alla sua superficie si formi un velo di ossigeno assorbito sotto forma monoatomica, cosa che provocherebbe l'abbassamento dell'ordine della reazione, aumentando quindi la sua facilità di verificarsi (l'ordine

è qui inteso nel senso di "molecolarità").

Per azione del catalizzatore potrebbero però aversi delle reazioni secondarie nocive. Così la formaldeide prodotta a contatto con Cu O tende a decomorsi:

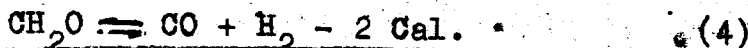


L'affinità di questa reazione a 400° è molto grande dato che per Kp si hanno dei valori estremamente piccoli:

$$K_p = 5,6 \cdot 10^{-15}$$

cui corrisponde un valore di lg Kp negativo.

Alla precedente si unisce la reazione di deidrogenazione spontanea della formaldeide, della quale abbiamo già parlato:



Anche per questa, nelle condizioni della reazione l'equilibrio è completamente spostato verso destra risultando l'affinità in tal senso molto elevata, come mostra la fig. 52.

Abbiamo già detto che per impedire il verificarsi di queste reazioni, che sono piuttosto lenti, ma la cui affinità risulta maggiore di quelle (1) e (2) che si arrestano alla produzione di formaldeide, si esegue un contatto molto rapido, si usano catalizzatori poco enefgici e si sta molto attenti che la temperatura non si innalzi eccessivamente.

Da quanto detto sopra (pur non considerando l'influenza della pressione, del resto poco notevole) si comprende come sia impossibile produrre formaldeide direttamente da idrogeno e CO secondo la reazione (4), e si spiega l'assurdità apparente del processo descritto che per ottenere tale prodotto giunge alla produzione di alcool

1.
idroge-
reazio-
leide, fa
e. s' i-
ermicità
impressa
ebbe un
occare la
so visto.
pre in
rodotta
è consi-
co e di
ne dello
per la
favorita

una deidro
lizzatori
cherebbe-
usa inve-

ell'aria
sidulo

0,2 Cal.

dunque
hanno del
sua superfi
dito sotto
bbe l'abbas
mentando
(l'ordine

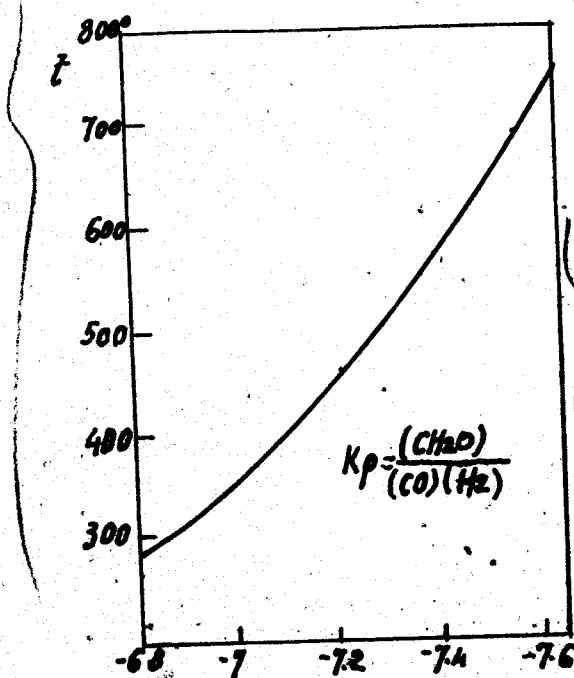


fig. 52

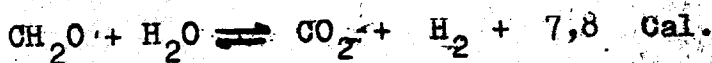
metilico per poi deidrogenarlo, bruciando o perdendo oltre la metà dell'idrogeno consumato per la sintesi del metanolo.

Ciò non pertanto la suddetta produzione di formaldeide per sintesi diretta è stata oggetto di molti lavori e anche di alcuni brevetti che evidentemente devono ritenersi inconsistenti.

Nei gas di scarico si trovano notevoli percentuali di CO₂ attribuibili alla reazione di equilibrio del gas di acqua:



oppure la reazione:



In detti gas si ritrova pure del metano; ciò avviene particolarmente quando si va a temperature di reazione molto elevate.

TECNOLOGIA DEL PROCESSO --

Il contatto della miscela alcool + aria con il catalizzatore vien fatto in tubi di piccolo diametro per facilitare la dispersione del calore. Il rame che agisce da catalizzatore non deve essere troppo suddiviso in modo da presentare una elevata capacità termica. Si usano delle reti di filo di rame non eccessivamente fine avvolte

si dei-
ciando
re la me-
no consu-
ntesi del

anto la
zione di
r sinte-
tata og-
lavori
uni bre-
entemen-
nersi in-

carico si
li arcen
ttribu-
ione di
gas di

etano; ciò
temperatu-

a con
piccolo
del calo-
non deve
mentare u-
elle reti
avvolte

su nuclei cilindrici disposti nell'interno del tubo di reazione come mostra la Fig. 53. Da una parte entra la miscela alcool-aria, dall'altra esce la miscela formaldeide + N₂ + acqua, insieme ai vapori di alcool che non hanno reagito. Dato il piccolo diametro di questi tubi, per avere una produzione elevata bisogna impiegare batterie costituite da un numero di essi, sono stati costruiti anche dei sistemi diversi a tubi doppi accoppiati che permettono delle produzioni maggiori, oppure degli apparecchi di catalisi anulari per aumentare le superfici disperdenti il calore di reazione.



fig. 53

Dalle considerazio-
ni fatte intorno alle
reazioni possibili si
capisce come sia ne-
cessario controllare
accuratamente la co-

stanza della temperatura. Perchè questa si man-
tenga costante, bisogna fare in modo che sia co-
stante la quantità di aria introdotta, dato che
da essa la temperatura stessa dipende. Si è cer-
cato di usare degli apparecchi che permettessero
di ottenere automaticamente una miscela di alcool
metilico e aria di composizione definita. Così si
introdussero specie di carburatori appositamente
studiati; questi però non raggiungevano bene lo
scopo, non dando una sufficiente sicurezza. (E'
da notarsi che, senza contare gli inconvenienti
sopradetti, una diminuzione della percentuale di
alcool fa avvicinare la miscela alla composizio-
ne esplosiva, per cui si avrebbe anche pericolo
di esplosione).

Oggi viene usato un dispositivo più sempli-
ce e sicuro: Si tratta di una caldaia di grandi
dimensioni, (Fig. 54) tenuta a temperatura co-
stante e contenente fino ad una certa altezza lo
alcool metilico.

Dai fori praticati nella parete inferiore si fa gorgogliare attraverso il liquido dell'aria,

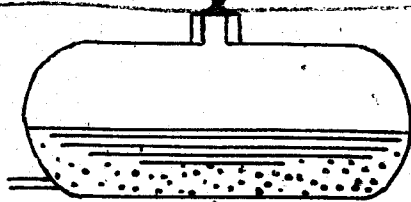


fig. 54

che così si satura di alcool metilico. In tal modo si ottiene automaticamente nell'ambiente sovrastante al livello liquido una miscela aria-alcool la cui compo-

sizione è definita dal valore che assume la tensione di vapore dell'alcool metilico alla temperatura a cui si opera. Regolando opportunamente questa temperatura si può fare in modo che la miscela abbia la composizione voluta per la sintesi. Tale temperatura risulta di 48-51°.

Il riscaldamento può eseguirsi a vapore o con altri fluidi caldi più facilmente regolabili. Delle variazioni di questa composizione possono essere dovute al fatto che l'alcool non sia anidro o ad umidità contenuta nell'aria, circostanze che producono una diminuzione della tensione di vapore relativa dall'alcool.

Per controllare la temperatura, cosa così facile da farsi in modo esatto per le piccole dimensioni dei tubi di catalisi, oppure ci si può riferire al valore che assume il rapporto delle percentuali di CO e CO₂ contenuti nei gas di scarico. Tali percentuali devono essere costanti per ogni temperatura perchè dipendono dalla vista reazione di equilibrio del gas d'acqua che ha un punto d'arresto ben fisso per ogni temperatura. Se il valore del rapporto CO/CO₂ aumenta, significa che si è avuto anche un aumento nella temperatura e che si sono verificati delle reazioni secondarie nocive. Quando l'impianto funziona bene il gas di scarico deve contenere solo azoto e 20-25 % di idrogeno e solo poco CO (1%) e CO₂ (2%).

iore si
aria,
a di
in tal
utoma-
biente
vello
la a-
compo-
a ten-
tempe-
mente
la mi-
sinte-
re o
labili.
ssono
a ani-
ostan-
sione

così
sole di-
si può
delle
di sea-
anti
la vi-
con che
tempera-
menta,
nella
e rea-
to fun-
re sole
0 (1%)

Altri inconvenienti sono dati dalla presenza nella miscela gassosa di:

Ferro Carbonile, contenuto talvolta nel metanolo sintetico; in sua presenza si ha un deposito di ferro metallico che catalizza la decomposizione della formaldeide.

Acido formico: se l'alcool metilico è impuro di questo composto ed è stato conservato in presenza di zinco (recipienti zincati) si forma del formiato di zinco, relativamente volatile, che nel corso della reazione produce deposizione di ossido di zinco metallico sui catalizzatori che catalizza la decomposizione della formaldeide a CO e H₂.

Composti solforati: Avvelenano anch'essi i catalizzatori di rame o di argento.

Per controllare la composizione della miscela si possono eseguire delle misure di densità o di indice di rifrazione.

La fig. 55 rappresenta lo schema di un impianto per la produzione di formaldeide con separazione per condensazione frazionata. A è la caldaia in cui si forma la miscela alcool-aria (questa caldaia deve essere il più grande possibile per avere una composizione, il più possibile costante); da A la miscela passa attraverso la tubazione con doppia camicia in cui circola

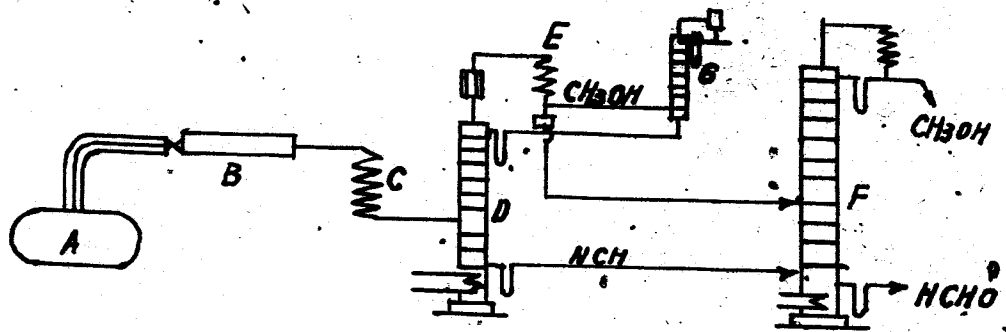


fig. 55

vapore, per impedire il raffreddamento e la conseguente condensazione di una parte dell'alcool, e giunge ai tubi di catalisi B. Qui avviene la reazione; la temperatura viene mantenuta a 450°-550° a spese del calore della reazione stessa.

I gas che lasciano i tubi B contengono formaldeide e un po' di alcool metilico, idrogeno, azoto e acqua; essi vengono solo parzialmente raffreddati in C con acqua indiretta che condensa parte dell'acqua contenuta nei gas.

La condensazione avviene nella colonna D che agisce già frazionando. Si ottiene così alla base di questo una soluzione contenente il 30-40 % di formaldeide poco alcool metilico, acido formico, ecc..

Questa alimenta ad una certa altezza la colonna di rettifica F in cui i vari componenti sono separati. L'alcool metilico che si condensa per raffreddamento più spinto in E viene introdotto in colonna F ad un'altezza superiore.

I gas di scarico vengono lavati in G con acqua in contro corrente per trattenere la formaldeide e alcool metilico che ancora contengono. Tale acqua di lavaggio serve per produrre un riflusso nella colonna D raffreddandola per miscela diretta coi vapori che salgono.

Dalla base della colonna F si ottiene una soluzione di formaldeide al 35-40 % in volume (grammi in 100 cc. di soluzione), dalla testa si recupera il metanolo.

Circa 2/3 del metanolo reagiscono in ogni passaggio. La resa in formaldeide rispetto al metanolo decomposto si aggirano sul 75-80%, ma raggiunge in impianti ben condotti ora il 90-92% rispetto al teorico.

Data la estrema tendenza della formaldeide

e la con-
ell'alcool,
viene la
ata a 450°-
e stessa.

engono for-
idrogeno,
ialmente
che conden-

olonna D
e così alla
te il 30-40
, acifo for

ezza la co-
omponenti so-
condensa
lene intro-
riore.

in G con ac-
e la formal-
ontengono.
durre un ri-
a per misce-

ttiene una so
volume (gram
esta si recu-

no in ogni
spetto al me-
-80%, ma rag-
il 90-92% ri-

formaldeide

a polimerizzarsi (per la presenza in essa di un gruppo aldeidico) dando composti di peso diverso: para, metaformaldeide, essa viene sempre conservata in soluzione acquosa al 30%. Il prodotto del commercio inoltre contiene sempre circa l'8% di alcool metilico, se deve essere lungamente conservato.

La grande importanza della formaldeide nell'industria chimica deriva dalla sua grande reattività. Così a contatto con fenoli essa dà reazioni del tipo



reazioni analoghe si hanno con le ammine o con sostanze organiche contenenti gruppi amminici. Queste reazioni sono tutte tali da poter progredire formando catene molto lunghe diritte o ramificate; si ottengono così dei complessi ad alto peso molecolare e ad alto punto di fusione (resine sintetiche) su cui ritorneremo in seguito.

Grande importanza presenta poi la formaldeide in farmacia per le sue proprietà antisettiche; sia usandola direttamente che per preparare disinfettanti (lysoform). Inoltre, più di recente, a partire da essa si sono ottenuti anche in Italia degli ottimi esplosivi, come la pentrite e il metriolo che hanno una potenza frantumante superiore a quella del tritolo, il più energico esplosivo che si conoscesse fino a pochi anni fa. Si vede quindi come la sintesi dell'alcool metilico da cui si ricava la formaldeide abbia permesso la completa autarchia nazionale nel campo della produzione degli esplosivi; produzione che non risulta più legata alla capacità produttiva di catrame delle cokerie (il catrame da cui si ottengono fenolo, toluolo, ecc. può considerarsi come la sorgente delle materie pri-

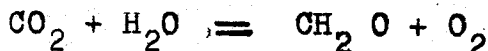
me degli ordinari esplosivi), ma, poiché si parte da materie prime povere e facilmente ottenibili, può essere aumentata senza limiti.

Riportiamo qui di seguito il cosiddetto "ALBERO DELL'ALCOOL METILICO" che dà una idea di tutte le applicazioni che presenta questo prodotto nell'industria chimica moderna, applicazioni che si estendono attraverso i suoi prodotti di reazione, dal campo dei carburanti a quello delle resine sintetiche, da quello dei coloranti a quello degli esplosivi.

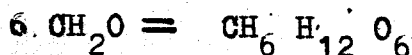
Richiamiamo particolarmente l'attenzione sulla formazione di poliossimetileni, per semplice polimerizzazione della formaldeide.

Si tratta di composti simili agli idrati di carbonio che hanno la formula grezza $(CH_2O)_n$. La possibilità di ottenere tali composti, dà maggior peso alla nota ipotesi che spiega la produzione di idrati di carbonio nella sintesi clorofilliana attraverso la formazione di formaldeide.

La sintesi clorofilliana sarebbe infatti rappresentata dalle seguenti due reazioni endotermiche che avvengono per azione della luce solare:

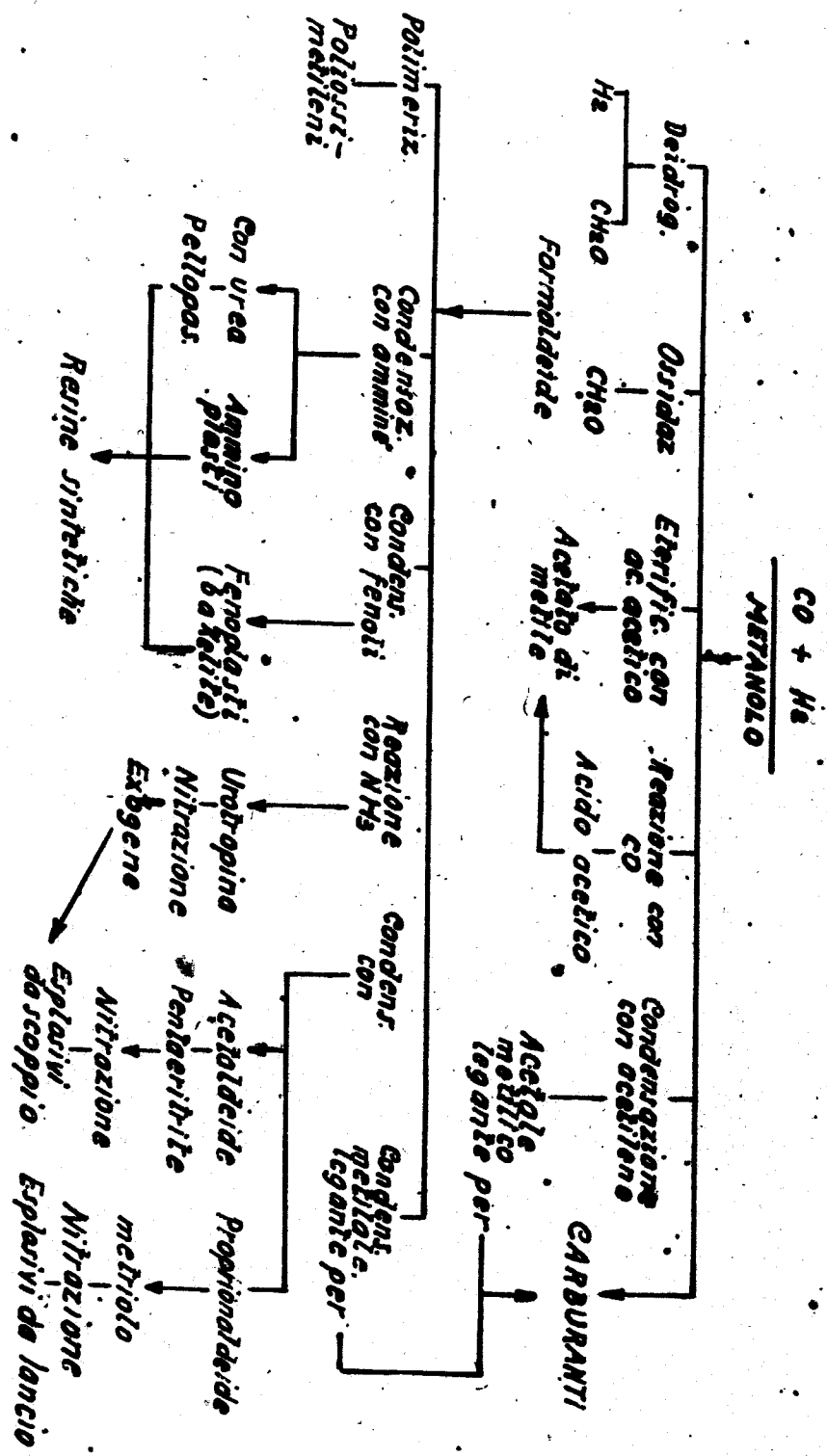


L'aldeide formica appena formata si polimerizzerebbe istantaneamente dando glucosio:



La presenza di formaldeide è stata effettivamente verificata nelle foglie; questo fatto però, data la estrema sensibilità delle reazioni che rivelano l'aldeide formica anche in tracce piccolissime, non è sufficiente per dimostrare con certezza l'esistenza del precedente schema di reazione.

ALBERO DEL METANOLO



si parte
anibili,

tto "AL-
sa di tut-
rodotta
ioni che
di rea-
delle
ti a quel

zione sul
mple po

drati di
(20)n. La
a maggior
duzione
ofillia-
de,

fatti rap
mdotermi-
solare:

I polime-
lo:

effetti-
fatto pe-
azioni
tracce
ostrare
schema

Si è tentato di sfruttare industrialmente le tendenze alla polimerizzazione della formaldeide per ottenere degli zuccheri. Si sono così ottenuti dei prodotti costituiti principalmente da formosio $(CH_2O)_4$. Le rese del processo sono però molto basse e non sembra, almeno per adesso, che sia suscettibile di effettive applicazioni pratiche.

La tendenza ad ottenere per sintesi da sostanze semplicissime composti anche estremamente complessi, può definirsi caratteristica della chimica moderna di questi ultimi decenni. È veramente meraviglioso come per tale via si sia riusciti a produrre un numero enorme di sostanze tra le più disparate, le quali prima venivano ottenute solo mediante processi di trasformazione e di demolizione da sostanze naturali più complesse.

Per dare una idea di queste possibilità diamo l'elenco dei più importanti composti che possono ottenersi per sintesi o trasformazioni successive partendo dal gas d'acqua e dall'acetilene:

Dal gas d'acqua, oltre all'alcool metilico e a tutti i suoi derivati di cui abbiamo parlato si ottiene: formammide, acido cianidrico, esplosivi, coloranti, fertilizzanti, urea, metano, paraffina, benzina Fischer, alcoli superiori, plastificanti e solventi, resine elastiche, isottao.

Dall'acetilene (ottenibile anch'essa dagli elementi attraverso la sintesi del carburo di calcio): resine viniliche, resine acriliche, acetone, metilcaucciù, acetaldeide, acido acetico, alcool etilico, butadiene, gomma sintetica.

Questi processi di sintesi si ricreano in gran parte a quelli che hanno luogo nella materia viva del mondo vegetale: l'unica differenza consiste nel fatto che noi siamo obbligati ad impiegare dei processi estremamente energici (al-

lmente formal-
no così
almente
o sono
r adesso,
azioni

da so-
emamente
della chi
E' veramen
a riusciti
tra le
tutte
e di de-
lesse.

ilità dia-
che posse-
ni succes-
etilene:

metilico e
parlato si
esplosivi,
paraffina,
astifican-
no.

sa dagli
uro di cal
ho aceto-
etico, al-
a.

onnettono
nella ma-
differen-
oligati ad
ergici (al-

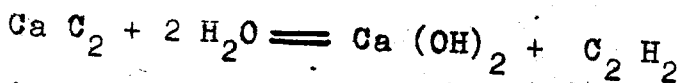
te temperature, alte pressioni) per realizzare ciò che in natura avviene alle condizioni ordinarie e quindi con dispendio di energia infinitamente inferiore. E' fuor di dubbio che il giorno in cui si riuscirà a portare un po' di luce nel campo ancora misterioso e pieno di incognite della chimica delle cellule organiche e dei relativi processi enzimatici, un gran passo avanti potrà essere fatto anche nel campo delle sintesi chimiche.

ALDEIDE ACETICA -

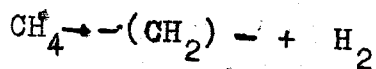
L'aldeide acetica è, dopo la formaldeide, il più importante termine della serie delle aldeidi. Essa viene prodotta o per la deidrogenazione dell'alcool con catalizzatori a base di rame a 300°, oppure più economicamente per sintesi dell'acetilene.

Descriviamo rapidamente tale sintesi.

L'acetilene viene prodotto dal carburo di calcio o dal metano. Entrambi i processi richiedono almeno 12 KWh per mc. di acetilene. Infatti il carburo di calcio ottenuto con un consumo di 3,1-3,5 KWh per Kg., fornisce 280-300 litri di acetilene.

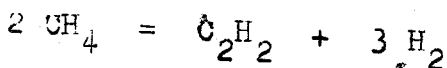


L'acetilene può essere ottenuta pure dal metano per piroschissione a temperature altissime (1400-1500°) secondo lo schema:



Il radicale libero $\cdot (CH_2) \cdot$ è instabilissimo e si associa per dare C_2H_4 , etilene, che a tale temperatura si deidrogena ad acetilene ed idrogeno.

Si dovrebbero ottenere le seguenti proporzioni:



In pratica, operando a pressione ridotta (2/20 di Atm.) per favorire la reazione, si ottengono dei gas contenenti al massimo 12-13% di acetilene, il resto idrogeno, 1-2% etilene, e metano inalterato.

Raffreddando rapidamente i gas uscenti dal forno elettrico di piroschissione si può evitare che l'acetilene reagisca con l'idrogeno dando etilene in forti proporzioni. L'acetilene è estratto per lavaggio con acqua o altri solventi sotto pressione. È discutibile che questo procedimento che è stato già applicato in Germania possa essere esteso al nostro Paese.

Proprietà dell'acetilene:

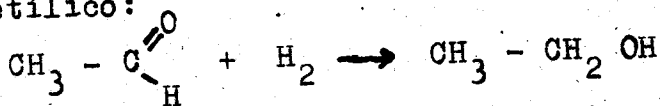
composto endotermico: $2 C + H_2 = C_2H_2 - 50 \text{ Cal.}$

calore combustione: 312 Cal. per gr.mol.

Esplosivo se compresso a più di 2 Atm.

Si può però sciogliere in acetone sotto pressione e così non risulta pericoloso.

Ritorniamo ora al processo di produzione dell'alcool. La reazione è catalizzata dalla presenza di mercurio (solfato basico) e H_2SO_4 . Dall'acetaldeide poi per idrogenazione, si ottiene l'alcool etilico:



La sintesi dell'acetaldeide è molto delicata. Essa richiede una grande purezza dell'acetilene impiegato e particolarmente la mancanza di composti estranei contenenti fosforo e zolfo (che si ritrovano nell'acetilene come idrogeno fosforato, idrogeno solforato e fosfine organiche). Occorre quindi trattare l'acetilene con agenti depuranti, come sali di rame, o meglio eseguire dei lavaggi con soda e poi con ossidanti, come ipoclorito o acqua di cloro (a basso titolo di cloro per non

lotta
si otten-
% di ace-
e meta-

nti dal
evitare
dando e-
è estrat
ti sotto
cedimento
ssa esse-

50 Cal.

l.

pressione

uzione del-
la presen-
Dall'ace-
tene l'al-

DH

to delica-
ell'aceti-
anza di com-
II (che si
fosforato,
). Occorre
depuranti,
nei lavaggi
clorato o
ro per non

causare la decomposizione dell'acetilene).

La depurazione viene fatta preferibilmente facendo circolare l'acqua di cloro in equicorrente con l'acetilene impura, perchè se fosse in controcorrente si avrebbe una clorurazione della acetilene.

In tutti gli impianti si deve evitare che l'acetilene venga a contatto con rame, bronzo, ecc. perchè può formare con i sali di questi metalli degli acetiluri esplosivi.

L'acetilene depurata viene introdotta nello apparecchio di reazione, che deve essere internamente rivestito di ebanite, per impedire la corrosione del metallo ad opera dell'acido acetico che si forma sempre per parziale ossidazione dell'aldeide acetica.

Il tempo di contatto deve essere molto breve, affinchè non si produca la resinificazione dell'aldeide; quindi la reazione di trasformazione dell'acetilene è solo parziale e si ottiene sempre come prodotto una miscela dei due gas.

La fig. 56 rappresenta lo schema completo dell'impianto per produrre acetaldeide:

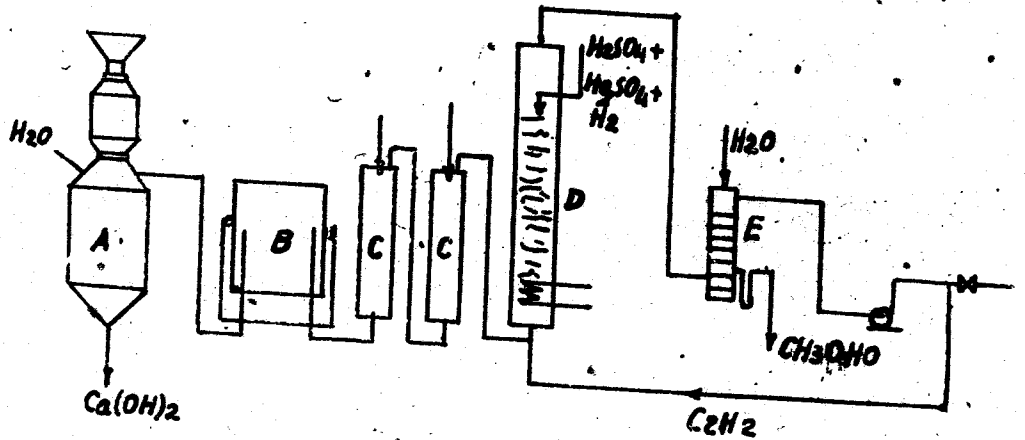


fig. 56

A è l'apparecchio per produrre l'acetilene per trattamento del carburo di calcio con acqua.

Lo spegnimento del carburo viene fatto oggi in grandi impianti in modo continuo con vapore. Il carburo di calcio viene macinato e trasportato con nastri che corrono in condotte piene di azoto. Il carburo in polvere entra in gassogeni rotanti che hanno la forma dei forni Nerschoff per Pirite. Il carburo cade da un piatto all'altro, reagisce con il vapore e si scarica sotto forma di idrato di calcio in polvere secca (8-10 % di umidità).

Vi sono impianti in Germania dove il 50% dell'idrato di calcio così ottenuto viene utilizzato per la fabbricazione di calce viva a tale scopo e impastato con il 10 % di carbone e cotto in forni verticali. La calce così ottenuta viene riutilizzata per la fabbricazione del carburo di calcio, che risulta a titolo un po' basso perchè le impurezze contenute nella calce di partenza e nelle ceneri del carbone tendono ad accumularsi. La restante calce viene usata come correttivo per la agricoltura di terreni acidi.

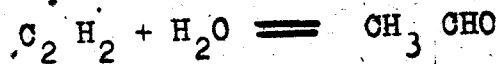
Il gas prodotto in A viene raccolto nel gascometro B dal quale l'acetilene passa nelle colonne di lavaggio C in cui viene depurato e penetra dal basso nella torre D.

Dall'alto di questa scende la miscela di acido solforico e catalizzatore; perchè la reazione abbia inizio occorre riscaldare nel principio a 50-60° mediante un serpentino, in seguito ciò non è più necessario essendo la reazione esotermica. Dall'alto delle colonne viene estratta continuamente la miscela di acetilene ed acetaldeide che si separa nei suoi componenti passando nella colonna E in cui viene a contatto con acqua.

L'acetaldeide si scioglie in acqua in cui è molto solubile e si ottengono così soluzioni contenenti circa 10% di acetaldeide. Da esse l'acetaldeide si libera per riscaldamento e rettificazione in impianti continui. Data la grande differenza fra le temperature di ebollizione (acetaldeide 21°, acqua 100°) la separazione è facile.

L'acetilene che non ha reagito (circa il 40%) ritorna per la massima parte in ciclo. Una piccola parte contenente il 20-30% di impurezze accumulate viene scaricata all'aria. Generalmente prima viene lavata in acqua (eventualmente a pressione) che scioglie un volume circa di acetilene per volume di acqua alla temperatura ambiente. Per riscaldamento l'acqua sviluppa l'acetilene sciolta che viene recuperata.

Il consumo di acetilene per produrre acetaldeide si ottiene dalla reazione di formazione, considerando i pesi molecolari:



Il peso molecolare di C₂H₂ è 26, quello di CH₃CHO è 44; quindi per avere 44 gr. di acetaldeide occorrono 26 gr. di C₂H₂. In pratica la resa di acetaldeide può ritenersi di 40 gr. invece che 44; per un chilogrammo di acetaldeide occorrono quindi 26/40 = 0,65 Kg. di acetilene, che sono pari

$$0,65 \cdot \frac{26}{22,4} = 0,7 \text{ mc.}$$

Il metodo descritto oggi si impiega per produrre acetaldeide destinata ad altri usi (per es. per la fabbricazione della seta artificiale all'acetilcellulosa ecc.

L'acetaldeide inoltre ha grande tendenza a polimerizzarsi; in presenza di catalizzatori acidi si trasforma in paraldeide, in presenza di

etilene
l'acqua.
tto oggi
vapore.
asporta-
ene di a-
sogeni
schoff
all'al-
sotto
ca (8-10

il 50% del
utilizza-
tale sco-
co in
viene riu-
uro di cal
perché le
enza e nel
larsi. La
vivo per la

to nel ga-
nelle co-
ato e pene-

cela di a-
la reazio-
principio
guito ciò
necessiter-
estratta
ed acetal-
ti passando
to con ac-

quantità maggiori in metaldeide: quest'ultima costituisce il cosiddetto combustibile solido "meta", che, acceso, sviluppa calore in seguito alla liberazione di acetaldeide gassosa che brucia. Il potere calorifico di questo combustibile non è tuttavia molto alto.

ACIDO ACETICO -

Poichè la fabbricazione dell'acido acetico è in stretta relazione con la materia ora trattata, parliamo di questo acido prima di chiudere il presente capitolo, rimandando la trattazione degli altri termini della serie al capitolo seguente dedicato ai grassi.

Si è visto come l'acido acetico sia uno dei prodotti dell'industria di distillazione del legno essendo esso il costituente più importante del cosiddetto acido pirolegnoso. Oltre a questo processo esistono altri sistemi di fabbricazione dell'acido acetico: i due più importanti sono:

- a) a partire dall'acetaldeide (ottenuta per semplice idratazione dell'acetilene;
- b) per via biologica.

Il processo per distillazione del legno, pur fornendo delle rese senza confronto inferiori agli altri due, non è ancora del tutto abbandonato e non pochi impianti sono tuttora in funzione in luoghi che presentano condizioni particolarmente adatte nell'Europa centrale; tuttavia non sembra esserci tendenza a costruirne di nuovi. Diciamo qui ancora qualcosa di questo processo in aggiunta a quanto è stato detto.

ACIDO ACETICO PER DISTILLAZIONE DEL LEGNO -

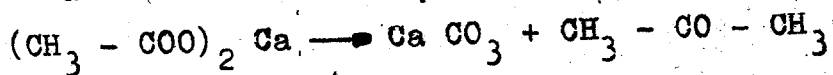
Si ricorderà che i prodotti della distillazione del legno risultano separati in due strati: il catrame, contenente composti fenolici, cresoli, ecc., l'acido pirolegnoso costituito da

una soluzione acquosa di vari componenti, fra cui alcool metilico, acetone, acido acetico, ecc..

Separato il catrame, si ottiene acido acetico trattando la soluzione con calce. In tal modo si forma l'acetato di calce $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ non volatile, che si separa facendo distillare gli altri componenti. L'acetato impuro così ottenuto viene trattato con H_2SO_4 che dà luogo a formazione di solfato e rimette in libertà l'acido acetico.

L'acido che si ricava è diluito: per averlo concentrato bisognerebbe eseguire il trattamento con H_2SO_4 concentrato, cosa non molto agevole anche perchè in tale trattamento parte dell'acido acetico verrebbe decomposta. D'altra parte la concentrazione spinta di soluzioni diluite di acido acetico non sarebbe possibile perchè il diagramma concentrazione-temperatura della soluzione binaria acido acetico-acqua presenta un punto di massimo corrispondente alla composizione di una miscela azeotropica. Abbiamo già visto infatti che nelle miscele che presentano punti di massimo il liquido che si ottiene per concentrazione tende ad assumere la composizione della miscela azeotropica e non può quindi essere disidratato oltre la misura corrispondente alla miscela azeotropica stessa. (Ricordiamo, per evitare confusioni che nel caso di miscele che presentano punti di minimo, sono invece i distillati finali di rettificazione che assumono la composizione della miscela azeotropica). Vedremo più avanti a quale sistema si ricorre per ottenere acido acetico sufficientemente anidro.

L'acetato di calcio può essere utilizzato per dare acetone per decomposizione pirogenica:



processo ancora notevolmente usato, nonostante che

l'ultima co-
solido "me-
seguito al-
che brucia.
ribile non

lo acetico
ora trat-
di chiudere
attazione
titolo se-

ia uno dei
ne nel le-
portante
a questo
bricazio-
tanti so-

a per sem-

legno, pur
feriori a-
abbandona-
n funzione
rticolar-
tavia non
i nuovi.
processo

GNO -
distilla-
due stra-
enolici,
tituito da

l'acetone possa essere ottenuto oggi assai comodamente dall'alcool e dall'acetilene, per ossidazione catalitica con vapor d'acqua.

TECNOLOGIA -

Per la distillazione possono usarsi: storte orizzontali, verticali, o storte a tunnel. Il legno maggiormente impiegato è quello delle latifoglie (faggio, betulla, castagno ecc.) che dà un maggior quantitativo di liquido pirolegnoso rispetto al catrame. Il contrario avviene per le conifere, come mostra la seguente tabella in cui sono segnati in Kg. i prodotti ottenibili da 100 Kg. di legno di diverse qualità.

	Carbone	Catrame	CH ₃ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ CO	gas
Abete	37,81	9,08	0,96	3,19	0,20	14,88
Pino	37,83	11,79	0,68	3,50	0,18	14,65
Betulla	31,80	7,93	1,60	7,08	0,19	14,01
Faggio	24,37	8,11	2,07	6,04	0,20	15,74

Sugli impianti a storte orizzontali non c'è molto da dire: si tratta di recipienti cilindrici in lamiera larghi circa 1 m. e lunghi 3; disposti generalmente in coppie e riscaldati dai fumi della combustione di materiale povero (generalmente fascine o cascame di legno). La temperatura all'interno della storta non va di solito oltre i 400-500° altrimenti si avrebbe decomposizione dei prodotti stessi di distillazione. I gas che si sviluppano vengono inviati in un serpentino refrigerante (munito di aperture distanziate per le eventuali puliture), dove condensano e si raccolgono in un decantatore. Le frazioni gassose invece vengono separate ed inviate nel focolare in cui bruciano.

Di uso più pratico sono le storte verticali

ssai comoda-
r ossidazio-

o inclinate, che permettono un più facile carico e scarico del legno. Esse hanno generalmente la stessa disposizione di quelle usate per il gas illuminante, con caricamento dall'alto e scarico dal basso.

si: storte
nel. Il le-
lle latifo-
che dà un
gnoso rispet
le conife-
cui sono se
100 Kg. di le

A queste storte fisse si sono sostituiti, particolarmente in America, dei forni di grande capacità in muratura (storte a tunnel). In detti forni il legno circola in modo continuo su carrelli metallici, ed all'uscita della galleria risulta interamente trasformato in carbone. Il riscaldamento viene operato da una corrente di fumi che percorrono la galleria, provenendo da un apposito focolare in cui vengono bruciati anche i gas residui della distillazione. Questi forni e gallerie hanno lunghezze di 17-20 m. e larghezze di 2-2,5 m.

3	14,88
18	14,65
19	14,01
20	15,74

Il processo di distillazione è endotermico nella prima fase di riscaldamento e di essiccamento a temperatura di circa 300° si iniziano delle reazioni di decomposizione esotermiche che portano a formazione di CO₂ e di H₂O a spese dell'ossigeno e dell'idrogeno contenuti come sostanze organica, cosicchè la distillazione procede anche senza ulteriore somministrazione di calore.

non c'è
cilindrici
; disposti
fumi del-
eralmente
tura allo
ltre i 400-
ne dei pro-
e si svi-
o frige-
er le even-
accolgono
invece ven-
n cui bra-

Per raffreddamento dei gas di distillazione si separa il catrame e le acque acide. Mentre nella distillazione del carbon fossile le acque sono a reazione basica (per presenza di ammoniaca), nella distillazione del legno sono acide per la presenza di acido acetico.

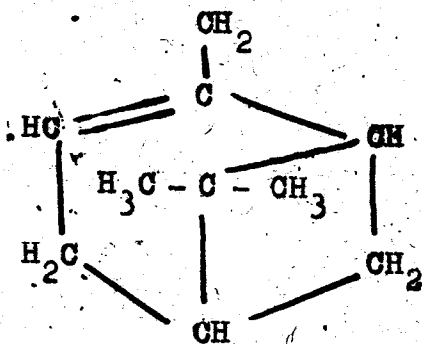
verticali

Il catrame che si separa dall'acido pirolegnoso per decantazione, di solito viene usato come combustibile; in qualche caso però, quando si usano legni particolarmente adatti resinosi, può essere impiegato per l'estrazione della trementina e della colofonia. In alcuni casi si estraggono i fenoli con soda; questi si formano in quanti-

tà notevoli specialmente per certi tipi di legno (faggio).

Per separare la trementina, il catrame viene nuovamente distillato in corrente di vapore di acqua, e si fa così l'essenza di trementina (acqua regia) che si fa condensare a parte; il residuo costituisce la colofonia. Questi due prodotti si ottengono in grandi quantità trattando invece che il catrame di distillazione; le resine che si ottengono facendo delle incisioni nella corteccia di certe varietà di pino, abete, larice, ecc...

La trementina è costituita prevalentemente da miscele complesse di idrocarburi ciclici speciali, i cosiddetti terpeni. Fra questi il più importante è il pinene



La colofonia è anch'essa una miscela di vari componenti: presenta natura acida ed è saponificabile parzialmente mediante soda caustica, dando specie di saponi che trovano impiego nell'industria della carta e in saponificio.

L'acetato di calcio si ottiene, come si è visto, dalle acque separate dal catrame dopo distillazione dei componenti volatili. Esso viene dissecato e calcinato per scacciare tutte le sostanze organiche che possono accompagnarlo e quindi può essere impiegato per dare acido acetico o

pi di legno

atrame vie-
di vapore di
entina (ac-
te; il resi-
due prodot-
tando in-
le resine
oni nella
abete, lari-

lentemente
iclici spe-
i più im-

scela di va-
ed è saponi-
caustica, dan-
ego nell'in-

come si è
ame dopo di-
esso viene
tutte le so-
gnarlo e quin-
do acetico o

acetone.

Per ottenere il primo si tratta, come già detto, con H_2SO_4 . Quasi sempre il trattamento non si esegue in soluzione diluita, ma si preferisce eseguire un impasto dell'acetato con l'acido in basse caldaie chiuse. La reazione produce del calore e l'acido acetico; a mano a mano che si sviluppa, distilla e si raccoglie a parte. Per facilitare la distillazione si invia quasi sempre del vapor d'acqua; con ciò l'acido si ottiene allo stato diluito ed è necessario concentrarlo.

Abbiamo visto che non è possibile ottenere l'acido acetico concentrato per semplice riscaldamento. Si impiegano invece a tale scopo dei processi a solvente.

Un processo americano fa venire in controcorrente ai vapori di distillazione degli olii terpenici che sciolgono l'acido acetico e non l'acqua. Distillando questi olii si riottiene l'acido acetico allo stato quasi puro.

Un processo tedesco tratta invece con etere e distilla la miscela acido acetico-etero-acqua in colonna di rettifica. La miscela acqua-etero viene così a distillare dall'alto, mentre il residuo è costituito da acido acetico al 98%.

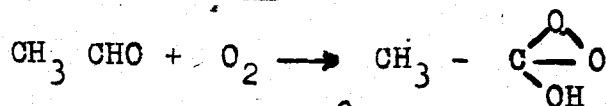
ACIDO ACETICO SINTETICO -

La reazione di produzione è la seguente, a partire dall'acetaldeide:



essa viene accelerata dai sali di manganese e di rame. Questi funzionano al solito da trasportatori di ossigeno per la facilità che hanno di trasformarsi in sali manganici e rameici ossidanti che poi tornano a ridursi a composti manganosi e rameosi.

Come prodotto secondario della reazione può aversi acido peracetico:



contenente il gruppo $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ caratteristico dei peracidi (come il gruppo $\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ è caratteristico dei perossidi). Questo composto o la sua peranidride che in qualche caso può formarsi, sono estremamente instabili e possono dar luogo ad esplosioni. Bisogna quindi usare molte cautele nell'operazione e particolarmente evitare una ossidazione eccessiva.

L'acido acetico possiede una notevole azione corrosiva sui metalli, scioglie assai facilmente il piombo o attacca il ferro.

Il rame, risultando più elettronegativo dell'idrogeno nella serie elettrochimica degli elementi, se non fosse in presenza di ossigeno resisterebbe molto bene; ma nel nostro caso essendo in presenza di ossigeno, si forma dell'ossido di rame che viene attaccato, Comportamento contrario invece ha l'alluminio; esso è più elettropositivo dell'idrogeno e quindi sarebbe attaccato, però il suo ossido resiste bene e forma una pellicola aderentissima; possono quindi impiegarsi per l'acido acetico recipienti di alluminio. (Deve usarsi però alluminio molto puro al 99,8-99,9%, che si ottiene per dissoluzione anodica e successiva precipitazione catodica dell'alluminio comune).

Si hanno dei processi di fabbricazione discontinui e continui.

I primi fanno avvenire il contatto dell'aldeide con ossigeno e col catalizzatore in un recipiente chiuso munito di agitatore; l'operazione dura fino a che l'aldeide non si sia trasformata. I

secondi invece hanno alimentazione e scarico continuo. Vi sono impianti che invece di ossigeno impiegano dell'aria arricchita di ossigeno.

Nei processi di fabbricazione dell'acido acetico si ottiene spesso anche dell'anidride acetica; ciò però non è un danno, poichè si tratta di un prodotto di alto valore, impiegabile in molte reazioni al posto dell'acido acetico con maggior successo (ad es. per ottenere l'acetil-cellulosa).

In Italia esiste una fabbrica di acido acetico sintetico e dell'anidride acetica dall'acetaldeide a Villadossola.

ACIDO ACETICO PER VIA ANZIMATICA -

Per azione di un microrganismo il "micoderma aceti" nella trasformazione del vino in aceto avviene la fermentazione da alcool etilico ad acido acetico. Osservando la reazione si vede che essa richiede la fornitura di ossigeno dell'esterno cosa che spiega il fatto che la fermentazione acetica dei vini possa avvenire solo se questi restano a contatto con l'aria.

La reazione di ossidazione dell'alcool ad acido è una reazione esotermica; ed è a spese dell'energia da essa liberata che si sviluppa l'attività vitale del bacillo, il quale si può immaginare che usi l'alcool come nutrimento, lo ossidi sul suo organismo ed acido acetico mediante la respirazione di ossigeno esterno ed utilizzi contemporaneamente parte dell'energia chimica della reazione per il metabolismo vitale.

Processi del genere sono comuni a tutto il mondo animale: l'uomo stesso utilizza nella sua attività vitale l'energia ricavabile dalle varie reazioni di decomposizione delle sostanze organiche che gli servono di alimento e della reazione finale di ossidazione con formazione di H_2O e di CO_2 che elimina dai polmoni.

azione può

no
H

istico dei

istico dei

peranidride

estremamen-
splensione.

l'operazio-
lazione ec-

avola azione
facilmente

egativo del-

degli ele-

sigeno resi-

so essendo

l'ossido di

nto contra-

elettropo-

attaccato,

ma una pel-

impiegarsi

uminio. (De-

l 99,8- 99,9

odica e suc-

alminio co-

azione di-

to dell'al-

re in un reci-

operazione du

trasformata. I

Oltre che nella fermentazione acetica dello alcool, si forma acido acetico nella fermentazione acida degli idrati di carbonio (zuccheri, cellulosa, ecc.) ed anche di certi zuccheri, ad es. dei pentosi ($C_5H_{10}O_5$) che si ottengono per idrolisi dei pentosani sostanze che si formano dalla condensazione di più molecole di pentosi con eliminazione di acqua e che hanno la formula bruta ($C_5H_8O_4$)₄.

I pentosi sono contenuti in grande quantità in molti vegetali, nei legni bianchi dolci, nelle sanse, paglia, tutoli di granturco.

Affinchè la fermentazione acida che è una delle più facili ad aversi anche spontaneamente per opera dei batteri che si sviluppano dalle spore normalmente contenute nel pulviscolo atmosferico, possa progredire con notevole formazione di acidi, è necessario neutralizzare l'acido man mano che si forma. Nella fermentazione acida si forma oltre che acido acetico anche acido butirrico.

La spesa di concentrazione dell'acido acetico è notevole e richiede a seconda dei casi da 20 a 40 Kg. di vapore.

Non è possibile dire a priori se per l'acido acetico, come pure per molte altre sintesi, sia maggiore la convenienza dei metodi sintetici o di quelli biologici enzimatici. Questi ultimi metodi presentano il vantaggio di richiedere apparecchiature semplici e piccole spese di lavorazione: per contro hanno l'inconveniente di fornire delle soluzioni molto diluite che bisogna concentrare (potrebbero ottenersi anche soluzioni meno diluite, ma in tal caso, poichè l'acido acetico e l'alcool se concentrati sono dei veleni per i batteri, si avrebbero rese minori).

I processi sintetici in genere richiedono degli impianti alquanto complessi e forti spese,

etica dello
fermentazio-
ccheri, celi-
eri, ad es.
o per idroli-
ano dalla con
con elimina-
bruta

de quantità
dolci, nelle

che è una del
eamente per
all' spore
atmosferico,
one di acidi,
a mano che
si forma ol-
irrico.

acido aceti-
si casi da 20

per l'acido
ntesi, sia
ntetici o di
ultimi metodi
e apparecchi
razione: per
ir delle so-
ncentrare (po
ano diluite,
co e l'alcool
batteri, si

richiedono de-
rti spese,

spesso dovute a temperature e pressioni elevate da raggiungere; inoltre per la buona condotta dell'operazione esigono un continuo controllo e quindi personale piuttosto numeroso e specializzato.

USI DELL'ACIDO ACETICO -

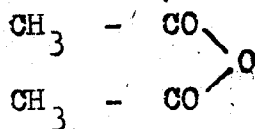
L'acido acetico trova impiego nella fabbricazione di molti prodotti chimici, acetato di piombo, di rame, ecc. però la sua importanza deriva in modo particolare dal suo impiego in tintoria, sia per la sua facoltà di facilitare la tintura e di ravvivare i colori, che per la proprietà di alcuni suoi sali di agire come mordente. Quest'ultimo impiego si deve alla caratteristica di alcuni acetati di basi deboli polivalenti (di alluminio cromo e ferro) di idrolizzarsi facilmente depositando i relativi idrossidi. Facendo avvenire tale idrolisi a contatto del tessuto, questo resta impregnato di questi idrossidi che hanno la facoltà di fissare alcune sostanze coloranti dando colori molto stabili, detti "lacche" (ad es. i colori all'alizarina).

Il deposito di tali ossidi di natura quasi colloidale inoltre, se è particolarmente eseguito, può dar luogo a tessuti impermeabili.

Importantissimo è infine l'etere dell'acido acetico con la cellulosa: l'acetilcellulosa, prodotto base della fabbricazione di uno dei tipi di rayon che oggi trovano maggiore impiego. L'acetilcellulosa si ottiene più facilmente trattando la cellulosa con anidride acetica invece che con acido acetico e disidratanti (acido solforico). Ragione della maggiore attività dell'anidride è che essa, dato il suo potere disidratante, assorbe la acqua prodotta dalla reazione di acetilazione favorendo la progressione della medesima. Ritorniamo sull'argomento trattando dei tessili artificiali.

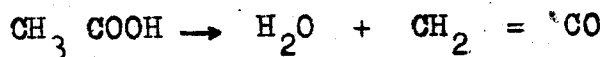
ACETONE - p. E. 56° (densità 0,79). E' un solvente largamente usato per la nitrocellulosa (Vedi esplosivi) e per vernici. E' solubile nell'acqua e negli idrocarburi.

Si è già accennato alla produzione di acetone per distillazione secca dell'acetato di calcio. Questa reazione può avvenire anche per catalisi in fase gassosa su catalizzatori fissi partendo da acido acetico in presenza di ossido di torio, di cromo o di calcio a 400°; in tal caso si ha produzione di CO₂ e di H₂O. Se la reazione è condotta a temperature molto alte e per un tempo brevissimo, la decomposizione dell'acido acetico si limita alla sola eliminazione di acqua e si ottiene allora dell'anidride acetica (P.E 139, densità 1,08):



prodotto del quale abbiamo già parlato.

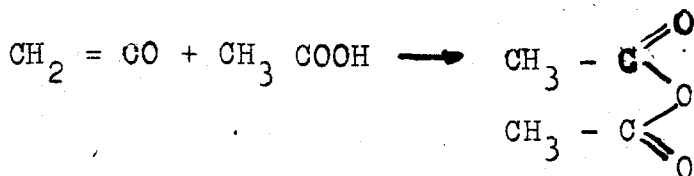
Questa trasformazione si verifica attraverso un composto intermedio di disidratazione, il cetene CH₂ = CO che può considerarsi come un chetone in cui il gruppo carbonile sia legato ad un unico atomo di carbonio:



esso si forma per rapido riscaldamento dell'acido acetico a 600-800, per lo più in forni scaldati elettricamente, evitando la presenza di sostanze che agiscono cataliticamente (ferro, ossidi metallici) e provochino altre reazioni che portano alla formazione di metano e CO₂.

Il cetene è un gas che bolle a - 56°, straordinariamente instabile che reagisce immediatamente con una molecola di acido acetico dando anidride acetica

n solvente
(Vedi e-
ll'acqua e

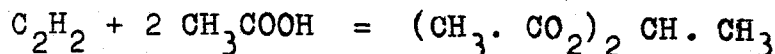


di aceto-
di calcio.
catalisi in
tendo da
torio, di
si ha produ-
condotta
brevissi-
so si limi-
ottiene
densità

La formazione intermedia del cetene è stata per molto tempo ignorata data la sua brevissima vita e solo se la reazione è molto spinta esso può essere isolato.

L'anidride acetica veniva anche preparata dall'acetilene per ossidazione in presenza di cloruri acidi (cloruro di fosforo, di zolfo, ecc.) oppure per reazione in presenza di sali di mercurio con acido acetico.

In questo caso si forma come prodotto intermedio l'acetato di etilidene:



Quest'ultimo con acqua dà una miscela di anidride acetica e di aldeide acetica.

attraver-
zione, il
ome un che-
gato ad un

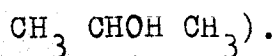
L'acetone oltre che col metodo visto può prepararsi per altre vie, ad es. per fermentazione degli zuccheri ad opera di determinati batteri. In questo modo l'acetone viene ottenuto in miscela con alcool butilico (30% acetone, 40% alcool butilico).

CO

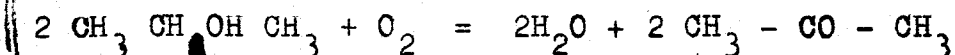
dell'acido
scaldati
i sostanze
ssi metal
portano al-

Più importante è il metodo di preparazione usato in America a partire dalle olefine. Per idratazione dei doppi legami di queste si formano degli alcoli secondari che per ossidazione forniscono aldeidi o chetoni. Così per idratazione dell'etilene si ottiene alcool etilico, dal propilene alcool isopropilico. (quando si somma acqua ad un doppio legame, l'ossidrile si lega sempre all'atomo di carbonio meno idrogenato, perciò invece di formarsi alcool propilico normale $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2\text{OH}$ si ottiene alcool isopropilico

56°, straor-
mediatamen-
lando anidri-



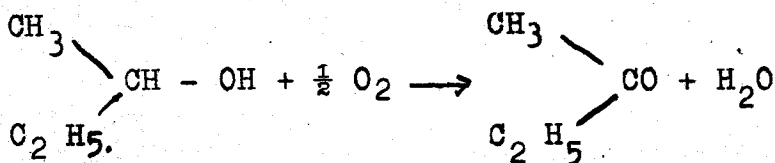
Per ossidazione catalitica dell'alcool isopropilico si ottiene acetone:



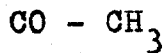
Molto facilmente si ottiene anche per ossidazione catalitica dall'alcool etilico o dall'acetilene. Nel primo caso si forma come prodotto intermedio dell'aldeide o dell'acido acetico che si decompone subito in $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ e acetone.

L'acetone viene impiegato in larga misura come solvente. Questa proprietà è comune anche ad altri chetoni di peso molecolare più elevato. Fra questi è da menzionare in modo particolare il metiletilchetone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_2 \text{H}_5$ che ha rispetto all'acetone il pregio di una temperatura di ebollizione più elevata.

Esso potrebbe fabbricarsi per disidratazione di una miscela di acido acetico e di acido propionico come abbiamo visto per l'acetone. Questo processo è però difficilmente realizzabile data la piccola disponibilità di acido propionico. Migliore è la preparazione per ossidazione dell'alcool butilico secondario:



cool iso-



per ossi-
o dall'a-
prodotto
etico che
e.

misura co
anche ad
evato. Fra
are il me-
rispetto
a ebol-

dratazio-
acido pro-
ne. Questo
bile data
ionico. Mi
ne dell'al-



CAP. IV - GRASSI

I grassi e gli olii vegetali o animali sono ottenuti dalla combinazione di acidi monocarbossilici di peso molecolare elevato con la glicerina. Prima di parlare di essi e delle industrie connesse premettiamo un cenno generale sugli acidi organici e sugli alcoli polivalenti.

ACIDI ORGANICI - NOZIONI FONDAMENTALI -

Abbiamo già accennato parlando degli alcoli che gli acidi organici sono composti caratterizzati dal gruppo carbossile: - C^o legato ad un radicale alchilico. Per quanto in ^{OH} tale gruppo sia presente un ossidrile, le proprietà del composto sono nettamente acide perchè la dissociazione avviene fra l'atomo di ossigeno e quello di idrogeno, analogamente a quanto si verifica per molti acidi inorganici ossigenati (ad es. H₂ SO₄). Il fatto che il gruppo - OH possa dar luogo secondo i casi sia ad un jone negativo OH⁻ che ad un jone positivo H⁺ viene spiegato mediante considerazioni sulla densità elettrica delle molecole a cui il gruppo - OH è legato.

L'energia degli acidi organici è in genere molto bassa (come è noto, tale energia dipende dalla costante di dissociazione dell'jone H⁺). Tuttavia essi sono sempre più energici dell'acido carbonico, che spostano dai suoi sali. Tale debole acidità si rivela dal comportamento con gli indicatori: ad es. provocano il viraggio della fenolftaleina, non però quello del metilarancio che è un sale di un acido più forte.

Come per gli alcoli l'affinità degli acidi con l'acqua varia in modo graduale. A mano a mano

che le catene diventano più lunghe la forza dello acido e la sua solubilità diminuiscono: l'acido formico è completamente solubile, l'acetico pure, gli altri sono sempre meno solubili fino al valerianico (C₅H₁₀O₂) praticamente insolubile.

La seguente tabella mostra la variazione dei punti di fusione, di ebollizione e della densità col crescere del peso molecolare per alcuni degli acidi più importanti.

		P.F.	P.E.	Densità
ac.formico	HCOOH	+ 8°,3	101°	1,21
acetico	CH ₃ - COOH	+16°,5	108°	1,05
propionico	C ₂ H ₅ - COOH	-22°, -	111°	1,01
butirrico	C ₃ H ₇ - COOH	- 7°,9	162°	1,97
(isobutirrico)	(CH ₃) ₂ CH-COOH	-79°, -	154°	0,96
valerianico	C ₄ H ₉ COOH	-58°,5	185°	0,95
capronico	C ₅ H ₁₁ COOH	- 1°,5	205°	0,94
enantico	C ₆ H ₁₃ COOH	-10°, -	223°	0,92
caprilico	C ₇ H ₁₅ COOH	-16°,5	237°	0,91
caprinico	C ₆ H ₁₉ COOH	-31°,4	200°	0,93
miristico	C ₁₃ H ₂₇ COOH	-54°, -	248°	0,86
palmitico	C ₁₅ H ₃₁ COOH	-62°,6	268°	0,85
stearico	C ₁₇ H ₃₅ COOH	-69°,3	287°	0,84
cerotnico	C ₂₅ H ₅₁ COOH	-78°,5	-	-
melissico	C ₂₉ H ₅₉ COOH	-91°, -	-	-

La tabella porta i dati relativi agli acidi che hanno maggiore importanza e maggiore diffusione in natura. Si noti come quasi tutti gli acidi esistenti in natura posseggono un numero pari di atomi di carbonio. Solo i primi tre termini a numero dispari (formico, propionico e valerianico) presentano una certa diffusione, mentre i termini successivi non esistono nè nel mondo vegetale nè in quello animale.

Un'altra caratteristica della serie degli acidi grassi è il modo con cui varia il loro punto

forza dello
: l'acido
etico pure,
no al vale-
bile.

riazione dei
la densità
alcuni degli

P.E.	Densità
101°	1,21
108°	1,05
111°	1,01
162°	1,97
15	0,96
185°	0,95
205°	0,94
223°	0,92
237°	0,91
200°	0,93
248°	0,86
268°	0,85
287°	0,84
-	-
-	-

agli acidi
iore diffusio-
tti gli acidi
mero pari di
te (ni a nu-
valerianico)
tre i termini
vegetale nè

serie degli a-
il loro punto

di fusione al crescere del peso molecolare. Scri-
vendo di seguito i punti di fusione corrisponden-
ti alla serie completa degli acidi grassi, si ve-
de infatti che detti punti di fusione, passando
da un termine al successivo, non variano in modo
regolare, ma in modo alterno. Questa alternanza è
tale che la variazione del punto di fusione risul-
terebbe continua se invece che alla serie comple-
ta degli acidi grassi ci riferissimo alla serie
degli acidi "pari" o a quella degli acidi "dispa-
ri". Riportando su un diagramma i punti di fusio-
ne ed il numero di atomi di carbonio, si avrebbe
un andamento del tipo di quello rappresentato in
fig. 57.

Queste proprietà
trovano la loro giu-
stificazione nella
particolare struttu-
ra delle molecole de
gli acidi grassi, che
ha potuto essere mes-
sa in luce sottoponen-
do all'analisi con
raggi X degli strati
sottilissimi di aci-
di grassi o di saponi.
Non essendo qui
il luogo di dilungar-
ci sull'argomento, ci limiteremo a dire che in tal
modo è stato possibile dimostrare che gli atomi
di C costituenti la catena degli acidi grassi non
sono allineati, ma disposti a zig-zag e anzi si
sono potute misurare anche le distanze comprese
fra i vari atomi di carbonio della molecola ($1,5 \cdot 10^{-8}$ cm.). All'alternanza nella struttura moleco-
lare fa riscontro l'alternanza accennata delle
proprietà fisiche.

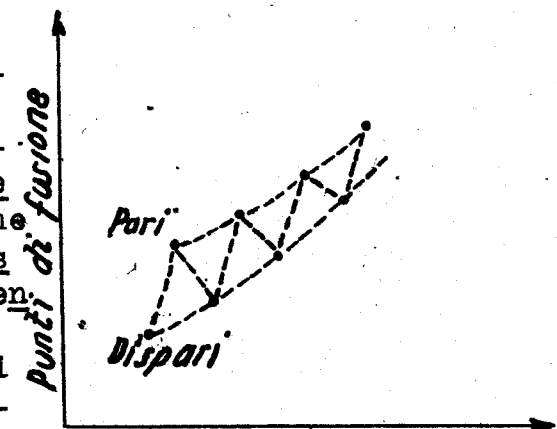


fig. 57.
Numeri di atomi di carboni

Si è già detto che gli acidi organici reagis-
cono con gli alcoli per dar luogo a composti

detti eteri-sali, con liberazione di acqua. Questa reazione che è per molti aspetti analoga a quella di salificazione della chimica inorganica, non avviene in generale in maniera completa, ma si arresta ad una certa concentrazione di equilibrio variabile con la temperatura. Si avrà anche qui una costante di equilibrio K_c riferita alle concentrazioni dei termini in equilibrio (allo stesso modo che la costante K_p delle reazioni in fase gassosa era riferita alle pressioni parziali):

$$K_c = \frac{C_{\text{acido}} \cdot C_{\text{alcool}}}{C_{\text{etere}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Queste reazioni di eterificazione, in condizioni normali non risultano mai complete (non si va oltre al 60% di trasformato). E' però possibile aumentare la resa con opportuni accorgimenti. Ricordiamo quale sia il significato della costante di equilibrio K_c :

Si abbia una reazione reversibile $A+B \rightleftharpoons C+D$. Sia V_1 la velocità di reazione verso destra e V_2 la velocità di reazione verso sinistra: è noto che, operando in soluzione, tali velocità di reazione sono proporzionali alle concentrazioni delle sostanze che si trasformano (se si opera in fase gassosa, esse sono invece proporzionali alle pressioni parziali); nel nostro caso si ha quindi:

$$V_1 = K_1 C_A C_B \quad \cdot \quad V_2 = K_2 C_C C_D$$

in cui con le C si sono indicate le concentrazioni dei composti presenti e con K_1 e K_2 due costanti. Quando la reazione ha raggiunto il punto di equilibrio in cui la velocità di reazione verso destra e verso sinistra sono uguali, si ha:

$$K_1 C_A C_B = K_2 C_C C_D$$

cioè, riunendo le costanti:

acqua. Que-
naloga a
inorganica,
pleta, ma si
equilibrio
anche qui u
alle concen
lo stesso
in fase
rziali):

$$\frac{C_A C_B}{C_C C_D} = K$$

ciò premesso, è chiaro che se si vuole far progredire la reazione verso destra, bisogna far crescere V_1 o far diminuire V_2 ; perchè ciò avvenga basta aumentare la concentrazione dei componenti del numeratore oppure diminuire quella dei componenti del denominatore.

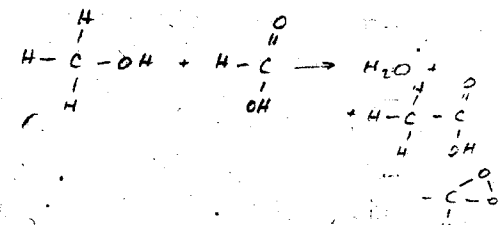
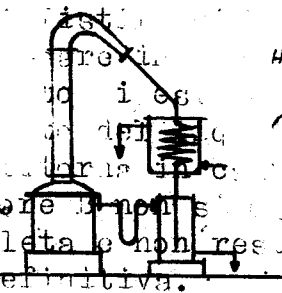
, in condi-
te (non si
rò possibi-
ormenti.
lla costan-

Nella pratica si aggiunge un eccesso di uno dei reagenti, oppure si cerca di eliminare uno dei prodotti della reazione. Com'è logico, tutte le volte che risulta possibile, si preferisce seguire la seconda via. Così quando l'etere-sale ottenuto è facilmente volatile, (come ad es. l'acetato di etile ottenuto da acido acetico ed alcool etilico), si suole eliminare detto etere per distillazione in una colonna a ricadere a mano a mano che esso si forma.

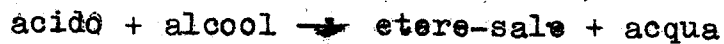
A+B \rightleftharpoons C+D.
estra e V_2
: è noto.
ità di rea-
azioni del-
opera in.
ionali al-
o si ha quin

Più spesso l'etere formato ha un punto di ebollizione molto vicino a quello degli altri composti presenti e dell'acqua; in questo caso conviene eliminare quest'ultima. Ciò si realizza in molti casi usando apparecchi del tipo di quello schematicamente illustrato in fig. 58.

C C
D D
ncentrazio-
du costan-
poto di e-
ne verso de-
ha:



La reazione di eterificazione, rappresentata dallo schema generale:



può procedere anche da destra a sinistra. Tale

reazione inversa prende il nome di saponificazione. Tanto l'eterificazione che la saponificazione sono catalizzate dagli ioni idrogeno (acidi forti). Tali reazioni sono state largamente studiate anche scientificamente perchè rappresentano in certi casi degli esempi tipici di catalisi omogenea (tutti i componenti sono presenti in soluzione compreso anche il catalizzatore).

Da quanto detto è chiaro che per facilitare la saponificazione basta incrementare il denominatore dell'espressione della costante K_c .

Di solito si ricorre ad aggiunta di acqua. Il processo che è quello di una vera e propria idrolisi è facilitato dall'alta temperatura.

Altro sistema è la separazione dell'acido; ciò vien fatto correntemente quando si ha a che fare con degli acidi facilmente separabili perchè insolubili in acqua o perchè dando con alcali dei sali sono sottratti all'equilibrio. I sali degli acidi più alti sono poco solubili, ma restano spesso in soluzione colloidale e sono facilmente coagulabili mediante elettroliti (fabbr. di sapone).

Passiamo ora a considerare una classe di eteri-sali naturali formati dalla combinazione di acidi grassi a peso mol. elevato con la glicerina: gli olii e i grassi. In seguito diremo qualcosa della glicerina che da essi viene estratta, accennando anche ad un altro composto; che pur non avendo niente in comune con i grassi, risulta molto affine alla glicerina, il glicol-etilenico.

G R A S S I -

I grassi e gli olii vegetali ed animali, come si è già detto, sono composti di eterificazione della glicerina con acidi organici alifatici a peso molecolare elevato (acidi grassi). Tutti gli acidi a catena normale possono essere presen-

aponificazio-
nificazione
(acidi forti)
studiate an-
tano in cer-
si omogenea
soluzione

facilitare
il denomi-
e Kc.

di acqua.
e propria fi-
atura.

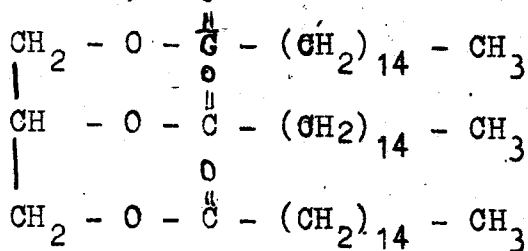
el acido;
i ha a che
abili perchè
i alcali dei
sali degli
restano spes-
ilmente coa-
di sapone).

lasse di e-
nazione di
la glicerina
liremo qual-
estratta,
che pur
si, risulta
-etilenico.

mimali, co-
erificazio-
alifatici
i). Tutti
ere presen-

ti; in natura però si riscontrano quasi esclusi-
vamente i termini pari. Gli acidi di gran lunga
più diffusi nei comuni grassi animali, sono il
palmitico $C_{16} H_{32} O_2$ e lo stearico $C_{18} H_{36} O_2$; ne-
gli olii liquidi (ad esempio quello di oliva) si
ha invece in maggioranza acido oleico $C_{18} H_{34} O_2$,
che è un acido non saturo di cui ripareremo in
seguito. Alcuni grassi come quello di palme e par-
ticularmente di cocco, contengono inoltre acidi
grassi di peso molecolare piuttosto basso, come
il miristico, caprinico ecc..

Una molecola di grasso o di olio neutro è ot-
tenuta per combinazione di tre molecole di acidi
grassi con una di glicerina. Per tale ragione i
grassi vengono chiamati chimicamente trigliceridi.
La formula di struttura può essere la seguen-
te (tripalmitina):



Uno o due gruppi ossidrili della glicerina
possono essere non saturati; si hanno in questo
caso rispettivamente: digliceridi o menogliceridi.

I grassi e gli olii tanto nei vegetali che
negli animali hanno la funzione di materiale di
riserva. Essi ad esempio sono contenuti in grandi
quantità nei semi, dovendo servire allo sviluppo
della pianta nel tempo in cui essa è ancora sotto
terra e non può avvenire la sintesi clorofilliana.
Infatti i grassi sono la forma più adatta per lo
accumulo dell'energia, perchè accoppiano un eleva-
tissimo potere calorifico ad una altrettanto ele-
vata facilità di reagire per dare composti a pe-
so molecolare più basso.

Alla stessa molecola di glicerina possono essere legati acidi grassi di peso molecolare diverso. Quando sono presenti acidi saturi e ad alto peso (stearico, palmitico) i trigliceridi risultano solidi; se invece sono presenti acidi a basso peso e specialmente acidi non saturi (anche se a peso elevato, come l'oleico, il ricinoleico, ecc.) si hanno prodotti liquidi (olii).

I grassi contengono oltre a questi trigliceridi anche delle tracce di altre sostanze, come eteri di alcoli monovalenti elevati, del tipo di quelli diffusi nelle cere. Questo contenuto è particolarmente elevato in certi oli di pesce che contengono ad esempio degli eteri dell'alcool cetilico ($C_{18}H_{37}OH$) con acido stearico ed in più, forti quantità di gliceridi di acidi non saturi, tracce di idrocarburi, ecc..

Il problema dell'approvvigionamento dei grassi è di grande importanza per l'economia di quasi tutti gli stati europei, dato che in essi il fabbisogno risulta notevolmente superiore alla produzione. I grassi e gli olii oltre che per scopi alimentari vengono usati nell'industria, principalmente per produrre glicerina, sapone e alcune varietà, per ottenere vernici. Essendo la glicerina una delle materie fondamentali per fabbricare esplosivi da lancio, l'approvvigionamento dei grassi risulta strettamente legato in tempo di guerra all'efficienza delle nazioni. Sotto questo aspetto è particolarmente grave ad es. la situazione della Germania, la quale, fra l'altro ha pure un assai grande consumo di grassi per scopo alimentare.

Facendo un confronto con le altre principali materie prime, si vede che i grassi e particolarmente gli olii vegetali, tengono uno dei primissimi posti nel quadro dell'economia mondiale. Il valore della produzione mondiale di materie prime può farsi ascendere complessivamente a circa 1000

possono es-
olare diver-
e ad alto
idi risulta-
di a basso
anche se a
leico, ecc.)

i triglice-
nze, come
del tipo di
enuto è par-
esce che con
cool cetili-
in più, for-
saturi, trac-

to dei gras-
ia di quasi
ssi il fab-
alla produ-
er scopi a-
, principal-
alcune va-
a glicerina
bricare e-
to dei gras-
o di guerra
esto aspet-
ituazione
na pure un
poimenta-

principali
particular-
ei prmissi-
iale. Il va-
rie prime
circa 1000

miliardi di lire; di questi il 10% circa è rappre-
sentato dai combustibili, il 7% dai minerali me-
tallici e il 3% dagli olii vegetali, ai quali de-
ve quindi assegnarsi un valore complessivo di al-
meno 30 miliardi di lire.

Fra le piante utilizzate in Italia per pro-
durre olii vegetali sono da ricordare: l'olivo, i
cui frutti danno circa il 50% di olio rispetto al-
la polpa, olio non completamente estraibile con
la torchiatura perchè circa il 10-12% resta nei
residui (sanse); alcuni semi come quelli di lino,
canape, cotone, ricino, ecc. che danno dal 20 al
45-50% di olio. Fra le coltivazioni sviluppate al
l'estero (Africa e Asia) sono da ricordare la so-
ia, l'arachide e, principalmente, la palma e il
cocco.

Gli olii possono essere estratti dai semi per
compressione a 400-500 atm. e mediante solventi
(solfuro di carbonio, tricloretilene, benzina).
Non ci dilungheremo su questo ramo d'industria, li-
mitandoci soltanto a dire che per pressione si ot-
tengono delle rese minori ma dei prodotti più pre-
giati per usi commestibili, mentre i processi a
solvente forniscono olii industriali che possono
essere resi commestibili solo mediante ulteriori
processi di raffinazione. Gli olii ottenuti con
solvente sono generalmente bruni e acidi (anche
il 50% di acidità e oltre) e hanno spesso odore
e gusto sgradevoli. L'acidità e l'odore sono do-
vuti ad una parziale reazione di idrolisi facili-
tata dalla presenza di enzimi particolari (lipa-
si) presenti nei semi. Inoltre sono sempre presen-
ti sostanze proteiche resinose e coloranti (ad es.
clorofilla) che, essendo solubile in parte nei sol-
venti usati, restano incorporate nell'olio.

Raffinazione degli olii -

Gli olii grezzi ottenuti con i metodi suac-
cennati possono essere utilizzati direttamente per

produrre saponi e glicerina, oppure possono passare alle raffinazioni per ottenere olii commestibili paragonabili a quelli ottenuti per moderata pressione.

Per ottenere olii raffinati possono seguirsi due vie a seconda che si abbia a che fare con olii poco o molto acidi.

~~Nel primo caso si procede generalmente ad una semplice neutralizzazione con Na OH e carbonato sodico. L'eccesso di acidi grassi liberi presenti nell'olio viene così consumato per dare i relativi sali sodici (saponi) che si separano per decantazione. In questo trattamento oltre che la neutralizzazione vera e propria si realizza anche una parziale decolorazione, perchè parti delle sostanze coloranti e delle impurezze, viene decantata insieme al sapone.~~

L'olio neutro che si ottiene, subisce una serie di ulteriori trattamenti, come decolorazione, filtrazione ecc. dopo di che viene messo in commercio. La decolorazione si esegue abitualmente mediante sostanze assorbenti (terre decoloranti a base di idrosilicati di alluminio che sottraggono facilmente le impurità colorate di natura acida. Le terre vengono poi separate dall'olio mediante filtropresse; esse però trattengono sempre un certo quantitativo di olio che può essere recuperato mediante trattamento con solventi.

Il processo descritto ha il difetto fondamentale di non consentire l'utilizzazione completa dell'olio neutro ottenibile dalla neutralizzazione, perchè gran parte di esso viene trascinato meccanicamente nella precipitazione del sapone (formando le cosiddette "paste" di saponificazione). Il contenuto di olio nelle paste è all'incirca uguale a quello del sapone, ed è recuperabile solo in piccola parte impiegando nei separatori centrifughi. Le paste generalmente vengono impiegate in saponeria.

È chiaro da quanto detto, che la raffinazione per neutralizzazione non è praticamente eseguibile quando si hanno degli olii molto acidi. Infatti se si cercasse di raffinare per tale via degli olii con il 35-40% di acidità (valore quasi normale per molti olii di sansa) si vede che quasi tutto l'olio neutro resterebbe incorporato nel sapone.

Per gli olii ad alta acidità, è quindi necessario seguire un'altra via, e cioè quella detta (sebbene impropriamente) di "sintesi". Gli olii acidi vengono anzitutto scissi in acidi grassi e glicerina, mediante uno dei metodi di saponificazione che descriveremo parlando della glicerina (di solito in autoclave perchè si hanno prodotti più puri); gli acidi grassi che così si ottengono vengono distillati sotto vuoto, e dopo sono messi a contatto con la quantità di glicerina stechiometricamente necessaria per riformare l'olio neutro.

La distillazione degli acidi grassi è un'operazione molto delicata; anzitutto data la loro alta temperatura di ebollizione, è necessario operare la pressione molto ridotta, dell'ordine di 5-10 mm. di Hg. perchè altrimenti avverrebbe decomposizione pirogenica del prodotto. Inoltre gli acidi grassi hanno una notevole azione aggressiva sugli apparecchi, che devono quindi essere costruiti in acciaio inossidabile, oppure in alluminio purissimo al 99,9% (Raffinal) ottenuto elettroliticamente per dissoluzione anodica dell'alluminio normale e riprecipitazione catodica. Usando alluminio anche solo al 99,6%, si ha attacco molto rapido.

La distillazione si esegue sempre in correnti di vapore perchè in tal modo si può operare a temperatura inferiore. (Ciò avviene per il fatto che, come è noto, l'ebollizione di una miscela di due liquidi fra loro insolubili si inizia quando la somma delle tensioni di vapore dei due componenti è uguale alla pressione ambiente; l'aggiun-

ssono pas-
ii commesti-
f moderata

no seguirsi
are con o-

mente ad u-
e carbona-
berri pre-
er dare i
eparano per
re che la
lizza anche
i delle so-
ne scanta-

sce una se-
lorazione,
o in com-
ualmente me
oranti a
ottraggo-
atura aci-
'olio me-
ono sempre
essere recu-
i.

o fondamen-
completa
al azio-
scinato mec-
one (for-
azione).
ncirca u-
abile solo
ri centri-
iegate in

ta di acqua, la cui tensione di vapore è relativamente elevata, permette di distillare l'acido grasso a temperatura alle quali la sua tensione di vapore sarebbe insufficiente).

Eseguendo la distillazione in maniera discontinua è possibile ricavare separatamente i vari acidi grassi; ciò può presentare un certo interesse, ad es. per separare l'acido stearico che si impiega nella fabbricazione delle candele o alcuni acidi di basso peso adatti per saponi da toilette. Siccome però tali impieghi sono poco rilevanti, oggi di solito si preferiscono dei processi continui che danno gli acidi grassi distillati in miscela.

Un altro processo (Wecher), invece che gli acidi grassi ottenuti per scissione, distilla direttamente gli olii per eliminare il loro contenuto in acidi liberi in modo da avere direttamente olio neutro come residuo. Questo processo, che può risultare più economico, ha però il difetto di produrre parziale alterazione degli olii neutri che devono quindi essere ulteriormente depurati. Infine in qualche caso è possibile eseguire l'addizione di glicerina direttamente sull'olio acido precedentemente depurato.

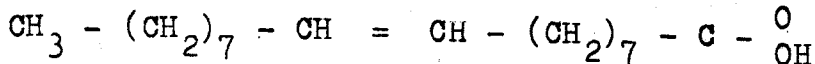
Prima di eseguire l'esterificazione con glicerina distillata gli acidi grassi vengono spesso introdotti in una camera di refrigerazione in cui per effetto della bassa temperatura si separano allo stato solido gli acidi grassi più elevati. In questo modo si evita l'inconveniente della parziale solidificazione che presentano a bassa temperatura tutti gli olii, compreso quello di oliva. Il residuo che si ottiene, la così detta margarina, può essere impiegato come surrogato del burro.

e è relativa-
l'acido gras
nsione di va

IDROGENAZIONE DEGLI OLII -

niera discon
te i vari a
to interes-
co che si
lele o alcu-
ni da toe-
poco rile-
dei proces-
distillati

Abbiamo già accennato che nei comuni olii e grassi oltre agli acidi della serie normale si trovano anche degli acidi non saturi, cioè provvisti nella catena di doppi o di tripli legami. Fra questi il più importante è l'acido oleico, costituente principale di quasi tutti gli olii liquidi:



e che gli a
stia di-
oro conte-
direttamen-
rocesso, che
il difetto
olii neu-
ante depura-
eseguire
sull'olio

Altri acidi grassi non saturi sono il lino-
leico, ricinoleico ecc. presenti in quantità no-
tevoli in alcuni olii semisiccativi o siccativi
come quello di cotone, di colza, di lino e di ri-
cino (chiamati così perchè all'aria tendono ad i-
spessire formando delle masse solide proprietà da
cui deriva il loro impiego nell'industria delle
vernici).

e con gli-
ono spes-
azione in
si sepa-
più ele-
nie del
ancora bas
quello di
si detta
rrogato del

Tutti gli acidi grassi non saturi hanno la
proprietà di possedere un punto di ebollizione in-
feriore a quello dei corrispondenti termini satu-
ri. Così ad es. l'acido oleico che ha lo stesso
numero di atomi di carbonio dell'acido stearico,
è liquido alla temperatura ordinaria, mentre l'al-
tro non fonde che oltre i 70°.

Da questa proprietà è sorta l'idea di trasfor-
mare alcuni acidi non saturi liquidi di scarso va-
lore, mediante idrogenazione dei loro doppi lega-
mi, nei corrispondenti termini saturi solidi e di
valore superiore.

Questo trattamento è stato impiegato su lar-
ghissima scala per certi olii di cetacei (balene,
foche, ecc.). Detti olii, come già accennato in
precedenza, sono ricchissimi di acidi non saturi
e di altre sostanze estranee che danno loro apset-
to e odore cattivo tanto da renderli inutilizza-
bili anche per fabbricare saponi. Sottoponendoli

all'idrogenazione si è ottenuto invece un grasso bianco e consistente, il così detto sego idrogenato, che per il suo larghissimo impiego industriale ha causato l'attuale enorme sviluppo delle flotte da pesca che operano nei mari artici.

La fortuna che hanno incontrato i processi d'idrogenazione deriva dal fatto che essi oltre a produrre un aumento dal punto di ebollizione, forniscono anche degli olii perfettamente bianchi e notevolmente puri perchè l'idrogeno ha azione anche sulle sostanze colorate e sulle impurezze che vengono attaccate ed in parte eliminate.

L'idrogenazione degli olii è stata una delle prime idrogenazioni realizzate industrialmente: essa avviene con grande facilità anche alla pressione ordinaria (meglio però a 20-30 atm.), usando catalizzatori a base di nichel. La quantità di idrogeno necessaria è relativamente piccola (da 1 a 2 molecole di H_2 per mol. di acido grasso, cioè da 3 a 6 molecole per mol. di gliceride). La spesa è quindi relativamente leggera se confrontata all'aumento di valore del prodotto che si ottiene.

L'idrogeno viene generalmente prodotto per via elettrolitica dato che è necessario ottenerlo di elevatissima purezza. Le produzioni per altra via p.es. dal gas d'acqua, sono poco adatte dato che richiedono i processi di purificazione di costo elevato, certamente non convenienti per produzioni di gas non elevate, come sono di solito richieste in questi impianti. E' da tener presente che per produzioni di 500-700 mc/h di idrogeno risulta sempre conveniente il processo elettrolitico. Quello del gas di acqua conviene solo per produzioni superiori ai 1500-2000 mc/h.

La quantità di idrogeno necessaria, varia, come è logico, con il numero e il tipo dei legami non saturi presenti negli acidi grassi. Tali

caratteristiche vengono espresse dal cosiddetto "numero di iodio". La seguente tabella dà i numeri di iodio e le quantità di idrogeno occorrenti per idrogenare 1000 Kg. di vari acidi grassi e olii.

	<u>n. di iodio</u>	<u>mc. H₂/T</u>
ac. oleico	89,96	85
" linoleico	181,22	171,5
olio di oliva	80	75,8
" " cotone	108	102,2
" " cocco	9	8,5
" " lino	185	172,2
" " balena	110	104

un grasso
o idroge-
o indu-
luppo del-
artici.

processi
si oltre
lizione,
te bianchi
a azione
mpurezze
nate.

una del-
tramente:
alla pres-
tm.), usan-
quantità di
cola (da
grasso,
eride). La
confron-
che si ot

otto per
ottener-
si per al-
adatte
licazione
ienti per
solli-
tenter pre-
di idro-
esso elet-
iene solo
e/h.

, varia,
lei lega-
si. Tali

I primi processi di idrogenazione discontinui facevano avvenire il contatto dell'olio + catalizzatore con idrogeno in semplici recipienti chiusi muniti di agitatore. Come catalizzatore veniva impiegato del nichel metallico; siccome questo però per essere efficiente doveva essere ridotto di fresco, di solito si usava del carbonato di nichel che veniva miscelato ad un supporto opportuno (ad es. farina fossile) e calcinate. L'ossido così ottenuto suddiviso sul material poroso costituente il supporto, veniva ridotto con idrogeno a 350°.

Il nichel metallico ottenuto per questa via risulta piroforico e si accende facilmente a contatto con l'aria.

In seguito si costruirono impianti in cui il catalizzatore, appena ridotto, mediante un opportuno dispositivo veniva annegato nel bagno di olio, senza entrare in contatto con l'aria. L'idrogeno veniva introdotto a moderata pressione; quando tale pressione cessava di diminuire era segno che l'idrogenazione si era svolta al completo.

Oggi si usano pure dispositivi parzialmente

continui; in alcuni tipi l'olio è tenuto in circolazione mediante pompe centrifughe allo scopo di permettere un migliore contatto e di impedire la precipitazione del catalizzatore. Altri tipi fanno venire a contatto in senso inverso l'olio e l'idrogeno. Quest'ultimo viene fatto gorgogliare attraverso l'olio in minute bollicine: l'olio idrogenato si scarica in maniera continua.

Tali processi continui non hanno però avuto finora un successo molto grande, perchè non sempre permettono di avere degli olii idrogenati in modo omogeneo e fino al grado voluto. Più spesso sono invece impiegati processi discontinui, oggi molto perfezionati, che permettono una maggiore sicurezza e costanza di qualità del prodotto; proprietà molto importanti, specialmente quando l'idrogenazione viene fatta per produrre delle margarine commestibili (lavorazione svolta oggi su larga scala p. es. in Germania).

Si è cercato di ottenere acidi grassi artificiali per ossidazione delle paraffine. L'ossidazione in sé stessa non sarebbe molto difficile, però il prodotto che si ottiene non è mai puro, ma risulta costituito da una miscela di vari composti ossigenati. Tale processo è stato applicato industrialmente in Germania.

Diamo ora qualche cenno su un'industria particolarmente legata a quella degli olii e dei grassi: l'industria dei saponi.

S A P O N I -

Per la produzione di saponi vengono solitamente impiegati olii industriali poco adatti per gli usi commestibili (olio di palma, di cocco, di arachide, di soia, di sansa, sego, grasso d'ossa, olii idrogenati, ecc.).

Il processo classico per produrre sapone, u-

so in cir-
lo scopo
impedire
altri tipi
o l'olio e
rogliare
l'olio i-
a.

erò avuto
non sem-
genati in
iù spesso
nui, oggi
maggiore
dotto; pro-
uando l'i-
el mar-
oggi su

ssi arti-
. L'ossi-
difficile,
ai puro,
vari com-
applica-

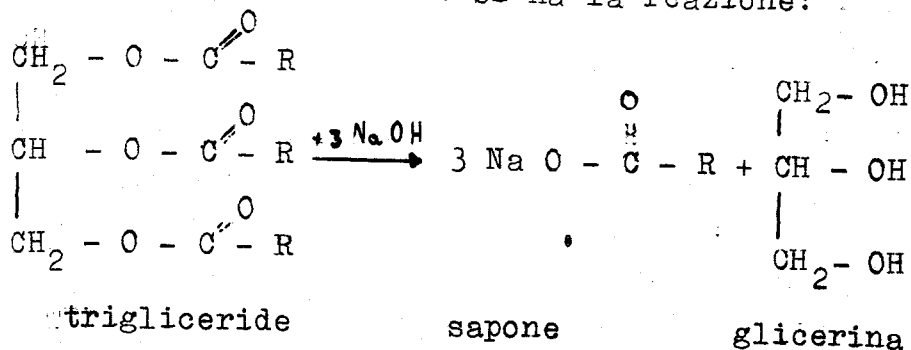
stria par-
e dei

o lita-
datti per
cocco, di
so d'ossa,

sapone, u-

sato quasi esclusivamente fino a non molto tempo fa, consisteva nel trattare direttamente la miscela di olii e grassi, nelle opportune proporzioni, con soda o potassa caustica.

In tali condizioni si ha la reazione:



La reazione si fa avvenire in grandi caldaie aperte di 4-6 metri di diametro riscaldate con serpentini di vapore diretto e indiretto e muniti in alcuni casi di agitatore. Il sapone e la glicerina che si ottengono, si trovano allo stato di emulsione che viene distrutta per aggiunta di un elettrolita (di solito una soluzione salina concentrata), che provoca la separazione della massa in due strati, di cui uno, il superiore, è costituito dal sapone, mentre l'altro contiene allo stato molto diluito la glicerina, il sale e certe eventuali impurità contenute nell'olio. Quest'ultima soluzione che costituisce le cosiddette "sottoliscive" viene scaricata dal fondo della caldaia e può essere impiegata per il recupero della glicerina; il sapone che si trova allo stato fuso al di sopra, dopo aver subito un certo numero di operazioni sussidiarie, viene colato nelle forme di raffreddamento o in appositi apparecchi refrigeranti sotto pressione.

Questo procedimento che è il più comodo se non si vuole eseguire il ricupero della glicerina, risulta non molto conveniente per le fabbriche che eseguono il ciclo di lavorazioni comple-

to, perchè obbliga a ricorrere a costosi processi di depurazione delle sottoliscive e ad una lunga concentrazione, che è disturbata fra l'altro dalla presenza del sale che cristallizza nel corso della concentrazione e deve essere separato mediante appositi separatori.

Per ovviare a questi inconvenienti, oggi si segue spesso un procedimento più razionale e cioè si esegue prima la scissione della glicerina dagli acidi grassi e si trattano questi ultimi con alcali, soda caustica o carbonato) per ottenere il sapone. Dei diversi processi impiegati nella saponificazione dei gliceridi parleremo poco più avanti, a proposito della tecnologia della glicerina.

I saponi potassici sono più solubili di quelli sodici ma risultano meno consistenti. Per ottenere prodotti di caratteristiche diverse si può giocare sul proporzionamento delle varie materie prime e sul contenuto in acqua.

I saponi si sciolgono in acqua provocando un abbassamento della sua tensione superficiale e formando delle soluzioni pseudo-colloidalì le cui caratteristiche variano con la diluizione. L'azione detergente del sapone è dovuta alla particolare struttura della sua molecola che è molto allungata (tanto più elevato è l'acido grasso impiegato, tanto migliori sono le proprietà detersive del sapone), e possiede agli estremi dei gruppi particolarmente attivi. Il gruppo carbossilico eterificato dal sodio, che si trova in una delle estremità, è come è noto, un gruppo "idrofilo" cioè ha affinità per l'acqua, mentre il gruppo CH_3 che si trova all'altro estremo, è "idrofobo" e presenta invece affinità per le sostanze grasse, idrocarburi, materie organiche. Quando una soluzione saponosa si trova a contatto con delle sostanze grasse, materie organiche ecc. tutte le molecole di sapone tendono a raggiungere la zona di contatto,

si proces-
ad una lun-
a l'altro
za nel cor-
separato

si, oggi si
nale e cioè
cerina da-
ultimi con
ottenere
ati nella
o poco più
ella glice-

ili di quel
i. Per otte
se si può
ie materie

ovocando un
ciale e
dali le cui
one. L'azio
particola-
molto allun
so impiega-
etersive del
ruppi parti
ico eterifi
lle estremi
" cioè ha
O₂ che si
e presenta
, idrocar-
luzione sa-
ostanze gras
lecole di
i contatto,

dove si orientano disponendosi con la parte acida
dalla parte dell'acqua e con la parte organica dal
lato delle sostanze da asportare. Queste ultime
~~fissandosi alle molecole di sapone che a loro vol~~
ta sono fissate all'acqua ricevono in seguito al
lavaggio un'azione meccanica per la quale vengono
asportate ed emulsionate in seno all'acqua. Tali
strati molecolari di sapone che si trovano per co-
si dire "in piedi" sulla superficie limitante la
soluzione acquosa, sono la causa dell'accennata
diminuzione della tensione superficiale ed inter-
facciale che presentano le soluzioni saponose.

L'azione detergen-
te del sapone può
essere in parte do-
vuta anche ad al-
tri fattori, come
p.es. alla sua par-
ziale idrolisi in
soluzione acquosa
con messa in li-
bertà di soda cau-
stica. Tali azio-
ni sono però in o-
gni caso del tutto
secondarie, come
è dimostrato dal
fatto che azione
detergente analo-
ga a quella del
sapone presentano

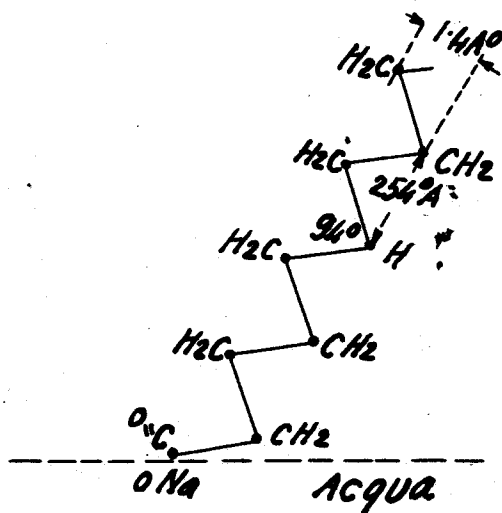


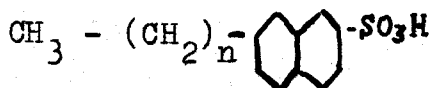
fig. 59

altri composti di natura completamente diversa,
ma che posseggono, come il sapone, molecole mol-
to allungate e provviste di una analoga distribu-
zione di gruppi idrofili e idrofobi.

Fra questi ultimi hanno assunto particolare
importanza dei prodotti solfonati che posseggono
al posto del gruppo carbossilico un gruppo solfo-
nico - SO₃H il quale ha proprietà idrofile ancora

più spiccate del carbossile. Si sono ottenuti in tal modo dei prodotti con potere detergente più volte superiore a quello dei saponi normali, ma che per il loro alto costo, vengono usati finora solo per scopi particolari (ad es. in tessitura).

Ad es. si ottiene un prodotto detergente sommando un radicale alchilico molto lungo all'acido naftalinsolfonico.



Il sale sodico dell'acido diisobutilnaftalinsolfonico costituisce il cosiddetto Neka.

Gli acidi solfonici alifatici con lunghe catene hanno pure grande importanza, perchè i loro sali di calcio sono solubili in acqua, a differenza dei comuni saponi di calcio che sono insolubili.

L'intorbidimento delle acque dure per trattamento con saponi alcalini è dovuto alla precipitazione dei sali di calcio, con consumo di una parte del sapone che perde le sue proprietà detersive.

Industrialmente si depurano spesso le acque per eliminare la durezza ed evitare così un consumo eccessivo di sapone.

Usando invece del sapone degli acidi solfonici tale depurazione non è più necessaria.

Un metodo di solfonazione usato da tempo è quello di trattare degli olii o degli acidi non saturi (ad es. il ricinoleico $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO} - \text{OH}$) con acido solforico. Si ottengono così dopo ventilazione i solforicinati, largamente usati nell'industria tessile anche per le loro proprietà emollienti.

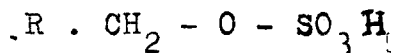
Recentemente (dopo il 1930) è stata realizzata la idrogenazione catalitica sotto pressione de-

gli acidi grassi, che era stata già prima tentata con sodio metallico.

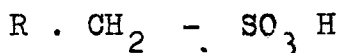
Si riesce così a idrogenare il gruppo carbosilico od alcoolico.



Trattando con acido solforico concentrato o meglio con oleum si ottengono a seconda delle condizioni l'etere solforico dell'alcool:



oppure l'acido solfonico propriamente detto:



nel quale lo zolfo è legato direttamente al carbonio.

Col nome di solfonati degli alcoli superiori vanno in commercio per lo più miscele di eteri solforici e di acidi solfonici di alcoli a numero di atomi di carbonio compresi tra 12 e 18.

L'alcool cetilico (C₁₈ H₃₇ OH) viene ottenuto e per idrogenazione dell'acido stearico od oleico oppure per saponificazione dell'olio di spermaceti che contiene lo stearato di cetile.

Dopo saponificazione l'alcool cetilico viene purificato per distillazione.

I solfonati degli alcoli superiori presentano sui saponi comuni i seguenti vantaggi:

- 1) Non precipitano con acqua dura avendo i sali di calcio solubili.
- 2) Non precipitano in soluzione acida.
- 3) Non presentano reazione basica non essendo così facilmente idrolizzabili.
- 4) Presentano migliori proprietà detersive ed emulsionanti.

Passiamo ora alla descrizione dei processi

stenuti in
gente più
mali, ma
ati fino-
n tessitu-

ergente som-
all'acido

ilnaftalin-
l.

lunghe ca-
hè i loro
a differen-
insolubi-

per tratta-
precipita-
i una par-
à deterisi-

le acque
è un con-

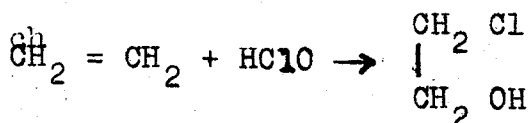
di solfoni-
a.

tempo è
cidi non
)5-OH.
lfoico.
solforicina-
sile anche

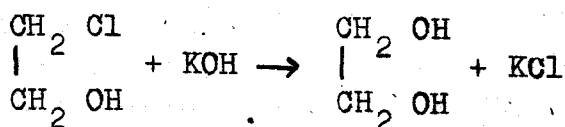
a realizza-
essione de-

per la produzione di glicerina, produzione che è strettamente legata all'industria dei grassi e dei saponi. Diciamo però prima qualche cosa del glicol etilenico che presenta come già detto, delle proprietà molto simili a quella della glicerina. Sino a pochi anni fa era un prodotto rarissimo che costava centinaia di lire al kilogrammo. Gli Americani hanno iniziato la sua fabbricazione su larga scala industriale prima che se ne creasse il consumo. Si è affermato dapprima in seguito ad una forte réclame, l'uso come anticongelante per automobili in sostituzione della glicerina. Il basso prezzo minore di quello della glicerina, realizzato con una forte produzione ne ha permesso altri larghi impieghi.

GLICOL ETILENICO - E' preparato esclusivamente per via sintetica. Un processo usato su vasta scala in America è quello che parte dall'etilene. Per trattamento di questo con una soluzione di ipoclorito (che contiene per idrolisi dell'acido ipocloroso), si forma la cloridrina etilenica.



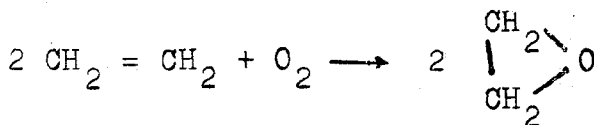
da questo per saponificazione con KOH a caldo si ottiene il glicol



Vi sono dei processi nei quali la reazione avviene in una sola fase.

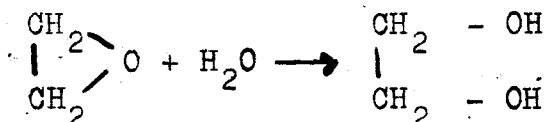
Un secondo processo i cui particolari sono stati tenuti segreti, è quello di ossidazione catalitica dell'etilene con catalizzatori a base di vanadio. L'etilene in seguito all'ossidazione dà

luogo ad ossido di etilene



il quale non essendo molto stabile, può dar luogo a varie reazioni.

Per trattamento con acqua dà luogo a glicol:



Un impianto che lavora secondo questo processo è in corso di montaggio in Italia a Porto Marghera.

USI DEL GLICOL - Data la grande somiglianza del glicol con la glicerina è possibile adoperare questo prodotto in sostituzione di essa per molti usi. La sua prima applicazione è stata come detto, quella come anticongelante da usarsi particolarmente per l'acqua dei radiatori delle automobili, impiego per cui venivano prima usati correntemente l'alcool etilico o la glicerina. Il primo ha però il difetto di essere molto volatile e quindi richiede di essere sostituito di tempo in tempo, cosa che non avviene per la glicerina che è invece pochissimo volatile. Il glicol presenta la medesima proprietà della glicerina, ed in più ha rispetto ad essa il vantaggio di possedere un minor peso a parità di volume e a parità di potere anticongelante.

Altro impiego ha trovato il glicol nell'industria degli esplosivi per ovviare ai pericoli di esplosione della nitroglicerina quando questa sottostà a temperatura molto bassa. Infatti se la temperatura è talmente bassa da provocare il

zione che è
grassi e
cosa del
detto, del-
la gliceri-
to rarissi-
logrammo.
abbricazio-
e se ne
prima in se
anticonge
ella glice
della gli
zione ne

ivamente
u. ta sca
etilene.
zione di i-
ell'acido
ilenica.

a caldo si

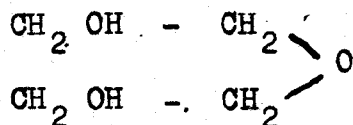
Cl

zione avvie-

lari sono
dazione ca-
a base di
dazione dà

congelamento della nitroglicerina, data la piccola deformabilità che corrisponde allo stato solido, si ha un maggior pericolo di esplosione per urto, anche se la nitroglicerina è impastata con sostanze inerti (dinamite Nobel). L'aggiunta di etere nitrico del glicol produce un abbassamento del punto di congelamento e quindi evita il pericolo anzidetto. Tale aggiunta non va mai oltre il 20% di glicol rispetto alla glicerina; ciò fra l'altro è dovuto al fatto che, per la maggior tensione di vapore dell'etere nitrico del glicol rispetto alla nitroglicerina, questo risulta pericoloso per la salute degli operai addetti alle fabbriche di esplosivi. Questa facile volatilità è anche dannosa perchè produce una variazione della composizione delle polveri con l'invecchiamento, inconveniente piuttosto grave per tiri di artiglieria di grande precisione. Per ciò l'etere nitrico del glicol è praticamente usato per dinamiti da mina soprattutto negli S.U.A..

Per reazione del glicol etilenico con ossido di etilene si ottiene il diglicol



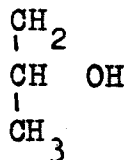
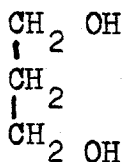
i cui eteri sono meno volatili del glicol e si avvicinano come proprietà a quelli della glicerina.

Oltre al nitrico si usano altri eteri del glicol. Gli eteri con acidi monobasici di peso elevato hanno proprietà simili a quelle degli olii ma sono più fluidi. Gli eteri con acidi polibasici vengono impiegati per produrre certe varietà di resine sintetiche (le resine glicoliche).

La produzione di polimeri è generale quando si fanno reagire alcoli polivalenti con acidi polibasici. Infatti supponiamo di far reagire un alcool trivalente con un acido bibasico: teorica-

mente dovrebbero reagire 3 molecole di acido con due molecole di alcool; in pratica però ciò non avviene perchè la reazione si verifica fra carbossili e ossidrili di gran numero di molecole diverse, dando così luogo, specie se si opera a bassa temperatura, a catene poli dimensionali che possono formarsi per combinazioni di centinaia di molecole semplici, aventi peso molecolare anche di 10.000 o 100.000. Su queste sostanze plastiche a punto di fusione non ben definito, ritorneremo quando tratteremo delle resine sintetiche.

I glicoli superiori all'etilenico hanno interesse molto limitato. Fra questi basterà menzionare il glicol propilenico che esiste sotto due forme isomere:



il glicol 1-2 si ottiene per ossidazione del propilene o come sottoprodotto nella preparazione della glicerina per idrogenazione degli idrati di carbonio.

GLICERINA -

E' il più importante ed il più diffuso in natura degli alcoli polivalenti. Bolle a 290° decomponendosi in parte. A pressione ridotta (10-20 mm.) bolle indecomposto a temperatura di 170-190°. Allo stato puro è un liquido molto viscoso di densità 1.26 che solidifica a 17°. La solidificazione della glicerina avviene molto difficilmente dando con facilità liquidi sottoraffreddati. La viscosità diminuisce rapidamente per piccole diluizioni con acqua, nella quale la glicerina è solubile in tutti i rapporti.

Fra i processi di preparazione, di gran lun-

la picco-
ato soli-
one per
tata con
unta di
ssamento
il peri-
oltre il
id fra
ggior ten
licol ri-
ta perico-
alle fab-
ilità è
one della
ia to,
i artiglie
e nitrico
miti da

on ossido

l e si av
licerina.
ri del
i peso e-
egoli
polibasi-
varietà di
)
e quando
acidi po-
ire un
teorica-

ga il più importante è quello di saponificazione dei grassi; si hanno però anche processi per altra via, ad es. per fermentazione o idrogenazione del glucosio, e per sintesi (dal propilene).

Si è visto che la glicerina può essere ottenuta dalle acque di decantazione che si ricavano dal trattamento dei grassi con alcali per fabbricare il sapone; abbiamo però già avvertire che oggi si preferisce separare la glicerina prima di eseguire la reazione con alcali usando per la produzione del sapone gli acidi grassi invece che gli olii neutri.

La decomposizione dei gliceridi in glicerina ed acidi grassi può avvenire per semplice fermentazione enzimatica, come si verifica nella digestione degli organismi animali; in questa la saponificazione si verifica nel duodeno per azione concomitante dei succhi biliari e di quelli del pancreas che contengono un particolare enzima di saponificazione, la lipasi. Successivamente gli acidi grassi e la glicerina così prodotta vengono nuovamente sintetizzati nei villi intestinali formando i gliceridi caratteristici dell'organismo la cui composizione è costante e indipendente da quella di gliceridi ingeriti. Tali gliceridi prodotti vengono introdotti nel sangue per essere in parte utilizzati o immagazzinati.

Gli stessi enzimi di saponificazione (lipasi) sono contenuti in alcuni semi vegetali (ricino); usando degli estratti di ricino è possibile eseguire industrialmente la saponificazione enzimatica dei grassi agendo a bassa temperatura (40°) in semplici vasche aperte. Tale procedimento non fornisce però delle rese quantitative ed è stato quindi pressochè abbandonato.

Non contando il processo all'acido solforico che fornisce sempre dei prodotti molto scuri, i me

ificazione si per al-rogenazione lene).

essere otte-ri ricavano per fabbritare che na prima di per la pro-vece che gli

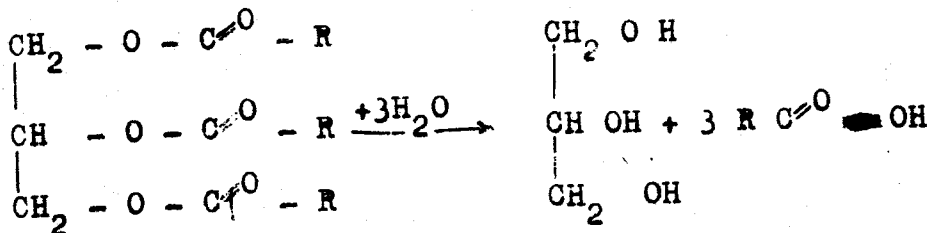
in glicerina lice ferment- nel dige- sta la saponazione azione quelli del e enzima di amente gli otta vengo- intestinali ell'organi- indipenden- ali glicerin- gue per es- ati.

zione (lipa- getali (rici- è possibile azione enzi- temperatura (40°) edimento non e ed è stato

ido solforico to scuri, i me

odi di saponificazione dei grassi oggi impiega- ti su larga scala sono due: il processo di scis- sione in autoclave ed il processo Twitchell.

Il processo di scissione in autoclave rea- lizza la vera e propria idrolisi dei gliceridi:



Tale idrolisi non avviene a temperatura ordina- ria, ma bisogna agire ad alta temperatura ed in presenza di catalizzatori. Come tali si usano piccole quantità di ossidi di debole carattere basico come ossido di zinco e di calcio, i qua- li può ammettersi esercitino la loro azione cata- litica per formazione intermedia dei relativi sa- poni.

Le colonne in cui avviene la reazione devo- no resistere all'azione corrosiva, degli acidi grassi, perciò di solito vengono costruite in ra- me; risultati molto buoni hanno date recentemen- te degli autoclavi in acciaie rivestiti interna- mente di materiale ceramico.

Con questo processo si ottengono delle rese abbastanza elevate (oltre il 90%) e dei prodot- ti di qualità molte buona; esso ha però il difet- te di richiedere l'impiego di vapore sotto pres- sione (10-12 atm.) per il raggiungimento della temperatura necessaria per la saponificazione. Inoltre dato che le colonne non possono avere di- mensioni molto grandi (di solito 6E+ 10 mc.), a meno di usare parecchie colonne, si hanno capaci- tà produttive piuttosto limitate.

Un processo molto più semplice, che con ap- parecchiatura di minimo costo è in grado di fare

delle quantità notevolissime di prodotto è il così detto processo Twitchell. Esso realizza l'idrolisi usando un catalizzatore formato di acidi organici del tipo, dell'acido olein-naftalinsolfonico e non richiede che delle semplici vasche in legno e del vapore per portare la massa all'ebollizione. Questo processo però non è riuscito a soppiantare completamente quelle di idrolisi in autoclave perchè tanto gli acidi grassi che la glicerina così ottenuti sono di qualità inferiore.

Dati i molteplici usi della glicerina, la quantità ottenuta dai gliceridi, non risulta sufficiente per coprirne il fabbisogno. E' da tenersi presente infatti che la glicerina ottenibile in tal modo non corrisponde neanche al 10% in peso rispetto ai grassi scissi:

Peso molec. glicerina	($C_3 H_8 O_3$)	= 92
" acido stear.	($C_{18} H_{36} O_2$)	= 284
" acqua	(= 18

Peso grasse neutre: $284 \cdot 3 + 92 - (3, 18) = 890$

Teoricamente la glicerina sta quindi al grasso nel rapporto 92 : 890.

In pratica non si ottiene mai una resa molte superiore al 90% della teorica.

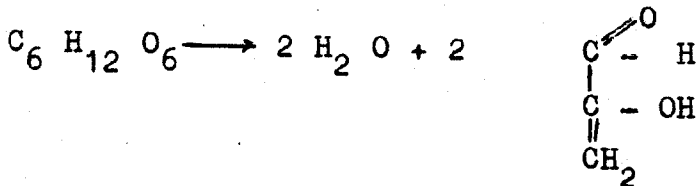
Si capisce quindi come si sia tentate di ottenere glicerina per altre vie.

GLICERINA PER FERMENTAZIONE. Si è già detto parlando della fermentazione alceolica che in detta fermentazione si forma sempre della glicerina, nella proporzione di circa il 10% rispetto alle alcool, corrispondente all'1% sul vino (in certi vini siciliani si giunge fino al 3%). Se però si fa avvenire la fermentazione impiegando particolari culture caratteristiche, la resa può giunge-

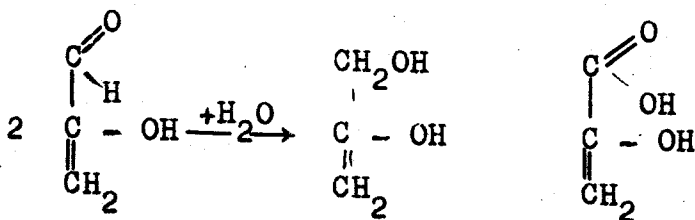
re fino al 20 + 25% rispetto al glucosio fermentato.

La formazione della glicerina si ammette che avvenga secondo lo schema seguente:

Anzitutto si ha disidratazione di glucosio:

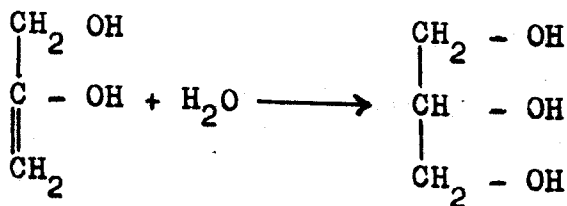


con formazione di due molecole di metilgliossale in forma enolica; due molecole di questo, per ossidazione e riduzione ad opera dell'acqua (reazione di Cannizzaro) producono una molecola dell'acido ed una dell'alcol corrispondente: l'acido piruvico e l'acetole:



metilgliossale acetole acido piruvico

L'acetole per idratazione del doppio legame, dà glicerina



Mentre l'acido piruvico per azione enzimatica della carbossilasi si decompone in aldeide acetica e CO₂.

o è il co-
zza l'i-
di acidi
talinsol-
i vasche
ssa all'e-
riuscite
drolisi
ssi che la
inferio-

ina, la
ulta suf-
da tener-
terribile
10, 20

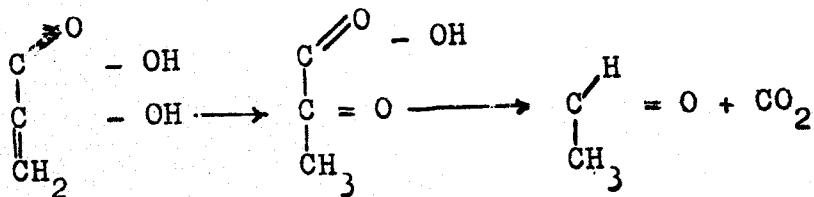
92
284
18
= 890

di al gras

resa molto

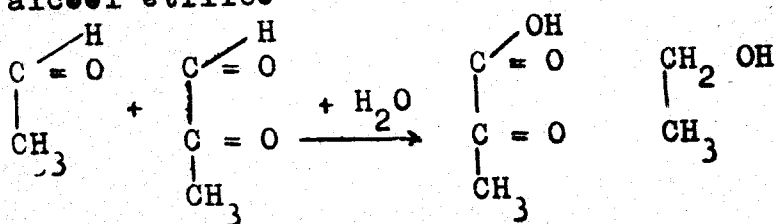
ate di et-

le par-
e indetta
lcerina,
ette alle
(in certi
Se però si
partice-
onù giunge-



forma chetonica

L'aldeide acetica così formata, può reagire con una molecola di metilglossale dando, ancora per la reazione di Cannizzaro, acido piruvico ed alcool etilico



Il precedente schema fa vedere come la fermentazione permetta formazione di glicerina, alcool e sviluppo di CO₂. Esso tuttavia ha valore solo informativo perchè in pratica si hanno sempre altre reazioni parallele.

Per ciò che riguarda la resa industriale, da 1000 Kg. di zucchero possono ottenersi:

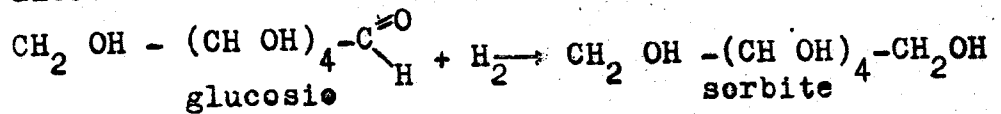
240-250 Kg.	di glicerina
300 "	alcool
50 "	acetaldeide
400 "	CO ₂

Come si vede la resa in glicerina è abbastanza elevata, però il processo ha incontrato notevoli difficoltà pratiche perchè la glicerina è ottenuta insieme con gli altri composti e con i residui dei materiali zuccherini impiegati (melasse ecc.) in miscele difficilmente separabili e purificabili.

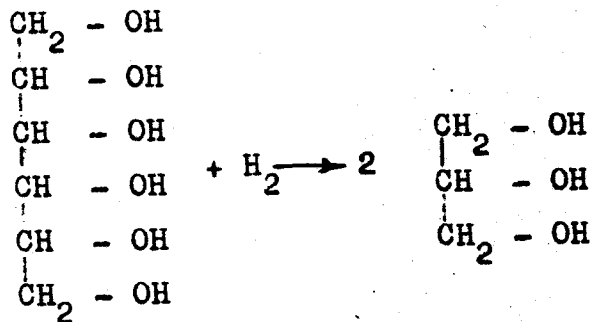
In dette miscele sono contenute inoltre parte dei sali ammoniacali che è necessario aggiungere per tenere in vita i batteri.

GLICERINA PER IDROGENAZIONE DEGLI ZUCCHERI - Un altro processo molto promettente, di cui è stata ormai superata la prima fase sperimentale nei laboratori del R. Politecnico di Milano è quello che realizza l'idrogenazione del glucosio.

La reazione che dal glucosio dà luogo a glicerina può essere scomposta in due fasi: nella prima si ha la trasformazione del glucosio nello alcool esavalente corrispondente, la sorbite



Per idrogenazione più spinta la sorbite dà luogo a due molecole di glicerina



L'ottenimento di sorbite pura è facile, invece è più delicata l'idrogenazione successiva che deve essere arrestata alla produzione di glicerina evitando la successiva decomposizione di questa per dar luogo ad es. a glicol propilenico, eritrite ecc..

L'idrogenazione viene eseguita sotto alta pressione ed in presenza di catalizzatori. Agendo con materia prima sufficientemente pura, si sono ottenute delle rese molto elevate che lasciano prevedere un molto conveniente impiego su sca-

CO₂

reagire
ancora
rice ed

la fer-
na, al-
valere
no sem-

riale, da

stizza e-
teveli
è ottenu-
i residui
asse ecc.)
urificabi-

la industriale. Oltre alla glicerina si ottengono dei suoi analoghi, metilglicerina, ecc. Per idrogenazione più spinta si ottengono rese elevate (sino all'80% del teorico) in glicol propilenico.

DISTILLAZIONE DELLA GLICERINA - Mediante i processi descritti si ottiene sempre una soluzione di glicerina che può essere anche molto diluita, come nel caso della glicerina di sotteliscive. E' quindi necessario eseguire anzitutto una concentrazione in batterie di concentratori a multiple effetto (v. zuccheri) che lavorano sotto vuoto non molto spinto, accompagnata da eventuale separazione di sali. La concentrazione è abbastanza facile data l'alta temperatura di ebollizione della glicerina e si ottiene così una soluzione alle 80-90%.

Il prodotto così ottenuto, dopo alcune depurazioni e filtrazioni in filtropresse è già utilizzabile per molti scopi ad es. come lubrificante, nell'industria della carta e degli inchiostri.

Altri usi della glicerina sono dovuti alle sue proprietà igroscopiche e alla sua caratteristica di impedire un'essiccazione eccessiva dei corpi con i quali è a contatto. Questa proprietà è dovuta al fatto che la glicerina abbassa la tensione di vapore nell'acqua: basta quindi aggiungere una quantità di glicerina tale da rendere la tensione di vapore della soluzione glicerinosa uguale alla pressione del vapore acqueo nell'aria perchè l'evaporazione dell'acqua stessa cessi (si usa perciò per ammorbidire la carta, per impedire una eccessiva secchezza nel tabacco di sigarette, ecc.). Per la stessa ragione, oltre che perchè agisce da lubrificante, la glicerina trova impiego nella filatura della seta. Altra proprietà della glicerina infine è di essere assai poco compressibile ed è perciò impiegata in presse e nei dispositivi di frenaggio del

rinculo dei cannoni.

Le maggiori quantità di glicerina sono però impiegate nell'industria degli esplosivi e dei prodotti farmaceutici, usi per cui è richiesta una concentrazione ed una purezza maggiore di quelle corrispondenti alla glicerina ottenuta col procedimento descritto. E' quindi necessario procedere alla sua distillazione a pressione molto ridotta, dell'ordine di 10-20 mm.Hg, a cui corrisponde una temperatura di ebollizione notevolmente bassa. Se infatti si agisce a temperatura maggiore (oltre 190°), si avrebbe una parziale disidratazione della glicerina con formazione di aldeide acrilica $CH_2 = CH - CHO$ (lo stesso gas irritante che si sviluppa, per surriscaldamento dell'olio).

170°C
per la glicerina

La necessità di evitare surriscaldamenti locali è stata causa di notevoli difficoltà tecnologiche prima della messa a punto degli impianti di distillazione. Per tale ragione non è possibile eseguire il riscaldamento diretto dall'esterno della caldaia di distillazione, perchè in tal modo si hanno surriscaldamenti, particolarmente sul fondo, dove agisce una pressione maggiore corrispondente al peso della colonna liquida che si trova nella caldaia.

Generalmente il riscaldamento della massa si esegue mediante un serpentino in cui circola del vapore indiretto, e immettendo nella massa liquida un getto di vapore diretto, per facilitare la evaporazione della glicerina. Se venisse usato a tale scopo del vapore saturo alla pressione di 15 atm. corrispondente alla temp. di 195-200°, data la bassa pressione in caldaia, questo subirebbe una espansione tale che la sua temperatura diventerebbe più bassa di quella del liquido stesso da evaporare e quindi la sua introduzione sarebbe dannosa; inoltre esso darebbe una quantità di condensa troppo forte che diluirebbe la glice-

ottengono
Per idro-
levate (si-
lenico.

i proces-
sione di
uita, co-
cive. E'
concen-
multiple
vuote
iale sepa-
bastanza
zione del-
ziona alle

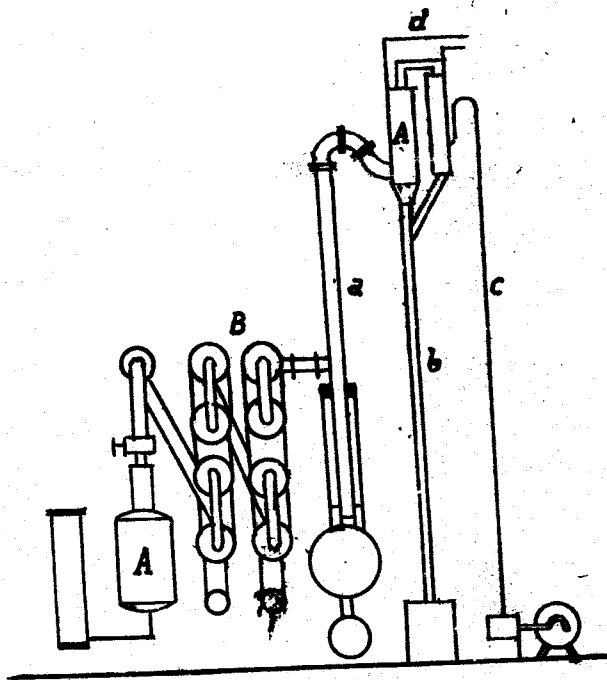
lcune depu-
già utiliz-
ificante,
diostri.

uti alle
caratteri-
siva dei
proprie-
abbassa la
indì ag-
e da ren-
ione glice
e acque
cqua stes-
e car-
za nel ta-
ssa ragione,
e, la gli-
ella seta.
è di esse-
to impiega-
maggio del

rina distillata. In pratica si usa invece del vapore fortemente surriscaldate che a parità di temperatura possiede una pressione minore che non il saturo, poco maggiore di quella atmosferica e che quindi non dà gli inconvenienti dovuti alla eccessiva espansione.

La miscela di vapori di glicerina e d'acqua viene separata per condensazione frazionata. Data la grande differenza di punti di ebollizione, tale separazione avviene assai facilmente e la glicerina può ottenersi ad una concentrazione del 97-98% (fig. 60).

Si ha di solito un sistema di condensatori in serie, nel 1° dei quali raffreddate ad aria si condensa la glicerina più concentrata, e nell'ultimo si separa parte del vapore insieme con parte della glicerina e con altri composti volatili presenti come impurezza nel liquido di partenza.



ace del va-
rità di tem-
che non il
erica e che
alla ecces-

e d'acqua
lenata. Data
lizione, ta-
te e la gli-
zione del

ndensatori
e ad aria si
i, nell'ul-
me con parte
volatili pre
partenza.

Il condensato dell'ultimo condensatore costituisce le cosiddette acque dolci che possono essere impiegate per il ricupero della glicerina contenuta. All'ultimo condensatore è legato al cosiddetto "condensatore barometrico a cui fa capo la tubazione della pompa che produce il vuoto nell'interno dell'apparecchio.

Il condensatore barometrico è costituito da una camera (A) di piccole dimensioni nella quale dall'alto scende un getto d'acqua fredda, mentre dal basso parte un tubo dell'altezza di metri 10. A detta camera fanno capo la tubazione che porta il vapore d'acqua residua -a- e il tubo della pompa vuota -c-. L'acqua che scende da -d- fa condensare e trascina tutti i vapori provenienti dall'apparecchio di distillazione e li scarica dall'uscita del tubo -b-. Quest'ultimo, data la depressione che regna nell'interno, risulta sempre pieno d'acqua (colonna barometrica), cosicchè è evitato l'ingresso di aria dall'esterno. Con tale dispositivo si evita che i vapori possano giungere nelle pompe a vuoto danneggiandole.

Per l'impiego della glicerina nell'industria degli esplosivi la concentrazione del 97-98% ottenibile con una distillazione non è ancora sufficiente e si esegue generalmente una bidistillazione, a cui seguono dei processi di sbianca e di depurazione con carbone attivo e terre decoloranti.

Al fondo della caldaia di distillazione restano dei residui scuri vischiosi, ottenuti per parziale disidratazione della glicerina.

Essi hanno formula del tipo:



La loro quantità dipende particolarmente dalla condotta dell'operazione e particolarmente dal grado più e meno spinte di distillazione che si

vuole raggiungere. Come è logico la loro formazione è in parte evitata dall'immissione di vapore diretto che per azione di massa impedisce le reazioni di disidratazione.

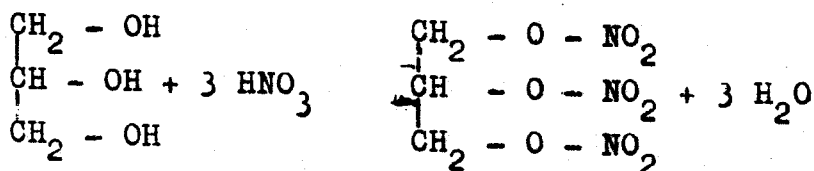
forma-
di vapo-
risce le

CAP. V° - ESPLOSIVI

Possone considerarsi esplosivi tutti i sistemi capaci di svolgere in maniera molto, rapida delle reazioni che producono la formazione di un grande volume di gas. Di solito tali reazioni sono accompagnate da notevole sviluppo di calore che provoca la dilatazione dei gas prodotti, con conseguente ulteriore aumento della pressione, se a questi non è data la possibilità di espandersi.

Nelle decomposizioni degli esplosivi comuni avvengono quasi sempre reazioni di ossidazione. Tale ossidazione perchè si verifichi in maniera rapida non può avvenire per opera dell'aria come nei combustibili normali, ma bisogna che l'ossigeno sia fornito dall'esplosivo stesso.

Così la polvere nera, il più antico degli esplosivi è costituita dalla miscela di sostanze combustibili, carbone e zolfo, con una sostanza ossidante, il nitrato potassico che fornisce l'ossigeno necessario per la reazione. Gli esplosivi moderni riuniscono nella medesima molecola la parte ossidabile e la parte ossidante: consideriamo ad esempio la nitroglicerina che si ottiene trattando la glicerina con acido nitrico:



Essa ha la formula grezza $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$; 4 molecole di nitroglicerina decomponendosi danno: $12 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{N}_2 + \text{O}_2$, si vede che l'ossigeno contenuto nella molecola è sufficiente per provo-

care la reazione di tutto l'idrogeno a H_2O e di tutto il carbonio a CO_2 e che di esso ne²avanza anzi un leggero eccesso.

Per la presenza di questo eccesso di ossigeno la nitroglicerina non può dirsi un esplosivo strutturalmente perfetto tanto più che tale eccesso in realtà risulta ancora maggiore dato che alla temperatura dell'esplosione (dell'ordine di 2000°) il CO_2 è fortemente dissociato in CO e ossigeno. Un grave difetto della nitroglicerina comune a molti altri esplosivi, è poi la sua grande sensibilità agli urti che ne provocano facilmente l'esplosione. Questo fatto diede luogo ad una serie di incidenti nei primi impianti di nitrificazione (toccati in parte allo stesso Nobel che per primo la produsse su scala industriale nel 1866). Successivamente il Nobel scoprì casualmente che imbevendo di nitroglicerina della farina fossile (Kieselgur), la stabilità risulta notevolmente aumentata, mentre il potere esplosivo rimane praticamente il medesimo. Si deve al Nobel il merito di aver affermato l'impiego industriale della nitroglicerina che era stata precedentemente preparata e descritta nelle sue proprietà esplosive dall'italiano Sobrero.

Ancora più tardi lo stesso Nobel trovò che la nitroglicerina viene assorbita facilmente dal cotone colloidio (ottenuto per nitrificazione blanda della cellulosa), con formazione di una specie di gelatina consistente. Il colloidio a differenza della farina fossile è esso stesso un esplosivo, ma contiene un difetto di ossigeno rispetto a quello occorrente per la combustione completa, difetto compensato dal visto leggero eccesso che corrisponde alla nitroglicerina. Si sono così ottenuti degli esplosivi molto efficienti, le così dette "dinamiti a base attiva" che comprendono le gelatine esplosive e le polveri senza fumo.

Da questo bisogna detrarre il calore di formazione della nitroglicerina che è di 98 cal. per grammimolecola. La differenza $1840 - 392 = 1448$ cal. ci dà il calore sviluppato nella combustione di 4 grammimolecole di nitroglicerina. Per ogni grammimolecola di glicerina si ha quindi uno sviluppo di 302 cal., cioè essendo 227 il suo peso molecolare si ha uno sviluppo di circa 1600 cal. per chilogrammo.

Questo valore è notevolmente inferiore al potere calorifico di un buon combustibile (carbono 8000 cal., benzina 11000 cal.) valori, delle stesse ordine di grandezza si trovano anche per gli altri esplosivi esempi tritolo: 700 cal. ecc.. Questo fatto, che può sembrare a tutta prima strano, è dovuto non tanto al calore di formazione dell'esplosivo, quanto al fatto che esso contiene anche il comburente. Un kg. di carbonio richiede per la sua combustione 2,67 Kg. di ossigeno, ossia 1,87 mc. di ossigeno (ossia 9,3 mc. di aria equivalenti a 12 Kg. di aria). Nella combustione nel carbonio nell'aria si hanno 8000 cal. per 13 Kg. di carbonio più aria, ossia 610 cal. per Kg. di miscela;

Grandissima importanza nella classificazione degli esplosivi ha poi la velocità di esplosione.

E' chiaro infatti che per gli esplosivi da scoppie gli effetti sono tanto maggiori quante maggiore è la velocità di propagazione dell'esplosione. Per eseguire un confronto dell'ordine di grandezza di tali velocità, ricordiamo che la normale combustione si propaga con velocità dell'ordine di 10 m./sec., la esplosione di gas tonante si propaga invece con una velocità di 2000 m/sec., mentre per certi esplosivi moderni si giunge fino a velocità di 7000 m/sec. ed oltre.

Dato che le comuni bombe o granate hanno delle dimensioni lineari di pochi decimetri si vede che la loro esplosione avviene in un tempo dello ordine di decimillesimi di secondo. Se si confrontano gli effetti dello scoppio di due granate caricate rispettivamente con gelatina esplosiva e con pentrite, e splosivi che hanno calore di decomposizione poco diversi, si vede che per la seconda i risultati sono molto superiori a causa della sua maggiore velocità di esplosione, che provoca più elevate pressioni dei gas nell'istante della esplosione, non avendo questi avuto il tempo di espandersi, e quindi provoca effetti locali più intensi.

Non sempre risulta utile una grande velocità di esplosione; in molti casi essa è anzi dannosa come ad esempio per gli esplosivi da lancio e per quelli impiegati nelle miniere. Per questo ultimo scopo si impiegano di solito gelatine esplosive o anche polvere nera che, possedendo una velocità di esplosione piuttosto limitata provocano lo sgretolamento, ma non la polverizzazione del minerale.

Una proprietà importantissima in cui bisogna tener conto dell'uso degli esplosivi è, come abbiamo detto, la sensibilità agli urti. Questa sensibilità viene generalmente misurata dell'altezza minima da cui deve cadere un peso di 2 Kg. per provocare l'esplosione (prova alla Berta).

La seguente tabella dà le sensibilità all'urto per vari esplosivi.

ve di for
cal. per
= 1448
ombustione
Per ogni
i uno svi-
sue peso
1600 cal.

iore al
le (carbo-
ri, delle
anche per
00 l.

tutta pri-
e di forma-
che esse
i carbo-
67 Kg. di
ossia 9,3
ia). Nel-
si hanno
ria, os-

ssificazie-
di esple-

plosivi da
ori quante
ne all'e-
dell'ordi-
cordiamo che
n velocità
ione di gas
locità di
ivi moderni
'sec. ed el-

	Altezza .cm.	Altezza cm.	
odure di azoto	(leggero	Ossigeno liquido +C	8
azoturo di Hg	(contatto) (rottura cristalli)	dinamiti a base at- tiva	20
Acetiluro di Ag	2,2 cm.	nitropentaeritrite	26
Fulminato di Ag	2,5 "	tetranitrometila- nilina	30
" di Hg	4 "	acido picrico	40
nitroglicerina	6 "	tritolo	110
nitroglicel	7 "	polvere nera	120
azoturo di Pb	8 "	nitrate di NH ₄	

I primi due termini sono evidentemente inutilizzabili per gli usi pratici non resistendo neanche ai trattamenti più delicati. Dei successivi il fulminato di mercurio e l'azoturo di piombo resi meno attivi per miscela con sostanze inerti, vengono impiegati come detonatori delle cariche di altri esplosivi. Interessante è poi l'esplosivo che si ottiene miscelando dell'ossigeno liquido con carbone; esso ha il vantaggio che se le scoppie non si è verificate al momento opportuno per una causa qualsiasi (piccola spenta, non funzionamento dell'innesto, ecc.), questo dopo breve tempo non è più in grado di avvenire. Gli esplosivi che seguono, per la loro elevata sicurezza sono quelli che vengono comunemente impiegati per quasi tutti gli usi tecnici e bellici. Parleremo di essi più diffusamente in seguito.

Infine ha grande importanza la densità di carica dell'esplosivo (compressione della polvere).

Dalla densità di carica infatti dipende, a parità di altre condizioni, la velocità di scoppie dell'esplosivo. La seguente tabella dà le

le densità di carica e le velocità di scoppio per vari esplosivi.

	Densità di carica Kg./1.	Velocità
Miscela tonante	0,00054	2000
Miscela ossiacetilenica	0,00136	--
Ossigeno più nero fumo	0,8	5500
Polvere nera	1,04	400
Cotone fulminante	1,3	6300
Nitroglicol	1,49	8000
" gelato	--	1000
Nitroglicerina liquida	1,6	2000
" con pentrite	--	8000
" gelata	--	8000
Gelatina esplosiva	1,6	2000-7000
Tritolo	1,61	6870
Acido Picrico	1,7	7250
Pentrite	1,77	8400
" + 10% paraffina	1,59	8050
Esanittrato di mannite	1,78	8200
Fulminato di Kg. + inerti	4,3	2250
" " " puro	4,2	5400
Azoturo di piombo	4,6	5300

Si vede come per la nitroglicerina la velocità aumenta moltissimo a seconda che si trovi liquida oppure gelata (il contrario avviene invece per il nitroglicol). Per la nitroglicerina si vede pure come la sua velocità di esplosione vari con l'innesco; usando un innesco di pentrite si ha una variazione da 2000 a 8000 m/sec.

L'esanittrato di mannite, che è uno degli esplosivi che presentano maggiori velocità di scoppio, ha trovato impiego solo in qualche paese all'estero ad es. in Ungheria. Da noi ha avu-

Altezza cm.	
8	ldo +C
20	se at
26	rite
30	la-
40	
110	
120	

entinu-
istendo
i succes-
re di piom-
stanze i-
ci delle
è poi
nell'ossi-
antaggio
al;momento
cia spen-
c.), questo
avvenire.
e elevata
unemente im-
ci e belli-
e in segui-
densità di ca-
lla polvere).
dipendè, a
ità di scop-
lla dà le

to poca fortuna per la sua eccessiva sensibilità agli urti. E' da notarsi infine l'elevatissima densità di carica del fulminato di mercurio o dell'azoturo di piombo.

Ad essa è dovuta la possibilità di impiego come detonatori di questi prodotti che presentano un bilancio termico ed un volume di gas sviluppati molto modesti.

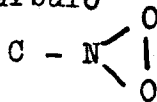
Abbiamo già visto come gli ordinari esplosivi hanno un calore di combustione piuttosto basso se confrontato con quelle di certi combustibili (ad esempio la miscela carbonio-ossigeno sviluppa nella combustione 2170 cal. superiore alle 1860 cal. della nitroglicerina).

Ciò è dovuto al fatto che il loro calore di formazione è molto elevato. Ciò vale in misura minore anche se si confrontano dei comuni combustibili con gli elementi in cui sono costituiti: ad esempio il calore di combustione di una benzina è minore di quello che si avrebbe prendendo separatamente lo stesso numero di molecole di carbonio e idrogeno che in essa compaiono, perchè bisogna tenere conto del suo calore di formazione che risulta positivo. Nel caso della glicerina la reazione di formazione risulta ancora più esotermica, come pure è esotermica la reazione di nitratura a nitroglicerina.

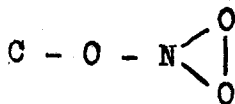
Nel caso del tritolo le cose sono un po' diverse perchè la reazione di formazione del toluolo è leggermente endotermica, mentre quella di nitratura è solo poco esotermica. Ciò nonostante il calore di combustione del tritolo non è molto elevato, perchè l'ossigeno nella molecola è notevolmente in difetto e quindi la reazione non può avvenire al completo (a ciò è dovuto il fumo nero che si sviluppa nello scoppio di esplosivi al tritolo).

In tal modo pure può spiegarsi il fatto a

tutta prima strano, che il tritolo pur posseden-
do una così scarsa quantità di ossigeno sia un
ottimo esplosivo, mentre ciò non può dirsi per
altre sostanze proporzionalmente più ossigenate,
come la dinitroglicerina. Infatti nel primo ca-
so (tritolo) si hanno dei legami diretti dei ni-
trogruppi all'idrocarburo



l'introduzione di un gruppo nitrico corrisponde
ad uno sviluppo di calore di 36,5 Cal. Nel caso
della dinitroglicerina si hanno invece dei grup-
pi eteroiddel tipo:



in cui il nitrogruppo è legato all'idrocarburo
attraverso un atomo di ossigeno; quindi il calo-
re di formazione sarà dato dalla somma di quello
di nitrificazione, che in questo caso è di 5 Cal. e
di quello di ossidrilazione dell'idrocarburo che
è di 44 Cal.; complessivamente per ogni nitrificazio-
ne nel secondo caso si ha un calore di formazio-
ne di 49 Cal. ben maggiore che nel primo. Nei ni-
troderivati aromatici si ha quindi un calore di
esplosione notevolmente superiore, riferito al
numero di atomi di ossigeno combinati, ciò che
da ragione delle loro notevoli proprietà esplosi-
ve.

La tabella seguente fornisce i valori dello
eccesso o del difetto di ossigeno che corrisponde
ai vari esplosivi, supposto che la reazione vada
a CO_2 e H_2O :

nsibilità
tissima
urio o

impiego
presenta-
gas svi-

ri esplo-
ttosto
ti combu-
ossige-
superio-
).

calore di
n misura
uni combu-
stituiti:
una ben-
prendendo
cole di
ono, per-
e di forma-
ella glice-
ancora più
reazione di

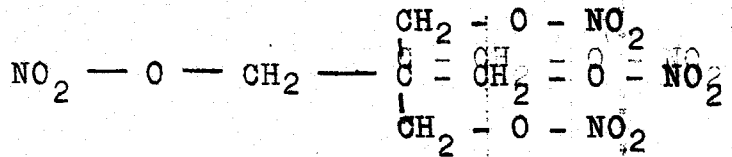
un po' di-
del toluo-
a di
nonostan-
lo non è
a molecola
reazione
dovuto il
io di esplo-

l fatto a

	O ₂ % su 100 gr.
Fulminato di Hg	- 13,94
Azoturo di Pb	- 11,24
Nitroglicerina	+ 3,5
Nitroglicol	0
Nitropentaritrite	- 10,12
Exogene (T4)	- 43,3
Acido Picrico	- 45,4
Tritolo	- 73,98
Dinitrobenzolo	- 95,2
Nitroisobutilglicerina	0
Metriolo (pentaglicerina o metiltrimetilalmetano)	- 34,5
Esanitromannite	+ 7,08
Trinitrocellulosa	- 28,69
Collodio	- 36,66
NH ₄ NO ₃	+ 19,93
KNO ₃	+ 39,56

Solo il Nitroglicol e la Nitroisobutilglicerina posseggono una quantità di ossigeno esattamente corrispondente al fabbisogno per la combustione di tutto il C e di tutto l'idrogeno. In realtà però tali condizioni non corrispondono effettivamente all'optimum perchè bisogna tener conto come già accennato di reazioni secondarie, come quella di decomposizione di CO₂ in CO, per cui in effetti questi esplosivi appaiono ancora esplosivi "caldi" (cioè contenenti un eccesso di ossigeno).

Nel caso della pentrite che ha un leggero difetto di ossigeno le cose stanno diversamente; infatti dalla formula di questo composto



100 gr.
3,94
1,24
3,5
0
0,12
3,3
5,4
3,98
15,2
0
34,5
7,08
28
36,66
19,93
39,56

che corrisponde alla formula greggia $C_5 H_8 O_{12} N_4$, si vede che per aver combustione completa a CO_2 e H_2O occorrerebbero 14 atomi di ossigeno; se invece si ha formazione di CO il fabbisogno è solo di 9 atomi (mentre se ne hanno a disposizione 12). In realtà si formano contemporaneamente CO_2 e CO quindi la pentrite corrisponde ad una delle forme più razionali di esplosivo dal punto di vista costituzionale. Inoltre la elevata densità di carica e forte velocità di detonazione lo rendono uno dei più formidabili esplosivi da scoppio.

Abbiamo già accennato alle proprietà che valgono a caratterizzare i vari esplosivi, come il calore di combustione, la velocità di esplosione, la pressione, il volume dei gas, la sensibilità agli urti, la densità di carica ecc. Un calcolo teorico della pressione da esplosione può essere eseguito con difficoltà, perchè il fenomeno dell'esplosione avviene in condizioni per le quali non è possibile applicare le leggi normali dei fenomeni chimici e fisici. Così, date le altissime pressioni non valgono più le ordinarie leggi dei gas, nonostante che per l'alta temperatura le loro proprietà dovrebbero tendere verso quelle dei gas ideali.

Così se si vuole eseguire il calcolo della pressione mediante la formula valevole per i gas reali:

$$p = \frac{p_0 v_0 (1 + \alpha t)}{v - a}$$

in cui a è il covolume (volume proprio delle molecole del gas, ottenibile dalla legge di Van der Waals) il cui valore è noto per i vari gas e corrisponde a circa 1/1000 del volume totale, si avrebbero dei risultati completamente diversi da quelli sperimentati e spesso anche assurdi. Per certe esplosioni ad esempio si otterrebbe un covolume superiore al volume totale dei gas, cioè

butilgli-
geno esat-
ter la com-
trogeno. In
spondono ef-
la tener
secondarie,
in CO , per
ono ancora
ccesso di

n leggero
versamente;
sto
2
- NO_2
2

in conseguenza una pressione infinita.

Per esplosivi in cui si ha combustione incompleta al volume dei gas v posto al denominatore, bisognerebbe sottrarre oltre al covolume anche il volume corrispondente al carbonio in combusto la cui determinazione rigorosa non è molto semplice.

I risultati assurdi ottenuti applicando la formula precedente sono dovuti a variazioni fisiche molecolari non ancora ben note che intervengono alle altissime pressioni (diminuzione del covolume ecc.).

Altro calcolo teorico che non può dare risultati di sufficiente approssimazione è quello della temperatura. Questo potrebbe ottenersi dalla formula

$$Q = \int_0^T c dt$$

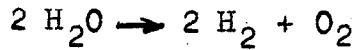
in cui Q è il calore di esplosione ottenibile dallo schema stechiometrico della reazione e c è il calore specifico corrispondente ai vari gas presenti. Questa formula dà luogo ad incertezze per il fatto che il valore dei calori specifici è variabile con la temperatura stessa, secondo la formula approssimata valevole entro certi limiti.

$$c = C_0 (1 + \alpha T)$$

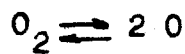
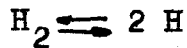
Un valore approssimato di c può ottenersi determinando sperimentalmente l'ordine di grandezza della temperatura, (ad es. facendo venire la esplosione in camere chiuse in presenza di sostanze poco fusibili ed a diversa temperatura di fusione come osmio, tungsteno ecc.).

D'altra parte è da osservare che neanche il calore di reazione ottenuto dalle proporzioni stechiometriche può ritenersi sufficientemente e-

satto, perchè nella sua valutazione non si considerano altre reazioni parallele che avvengono nel fenomeno dell'esplosione: ad esempio delle dissociazioni dovute all'altissima temperatura (4200° per la pentrite). In tali condizioni oltre alla vista formazione di CO in luogo di CO₂ si ha in parte la disociazione:



e in parte anche dissociazioni molecolari:



Queste reazioni tuttavia non possono probabilmente svolgersi in misura molto elevata perchè ostacolata dalla pressione che è anche essa, come dappiamo elevatissima.

Il calcolo termodinamico in tali equilibri non può essere impostato con sufficiente precisione oltre che per il fatto che la pressione stessa dipende da tali reazioni di dissociazione, anche per l'impossibilità di impiego delle loro costanti di equilibrio determinate a pressioni moderate, dato che, come visto, nelle condizioni di esplosione non valgono più, neanche in modo approssimato, le ordinarie leggi dei gas.

Il non tener conto di dette reazioni dà luogo ad errori molto forti perchè esse (particolarmente quelle di dissociazione molecolare) sono accompagnate da assorbimento di calore grandissimi ad es. 110.000 cal. per la dissociazione di H₂ maggiori dei comuni calori di reazione.

Lo studio può eseguirsi con risultati più attendibili, almeno in prima approssimazione, per via sperimentale. La pressione può essere misurata provocando la deformazione di molle o di bloc-

chi metallici di caratteristiche note. In tal modo si ricavano per le pressioni valori che spesso superano le 10.000 atmosfere. Misurata la pressione, si determina l'andamento della temperatura ammettendo che la esplosione si verificò come una espansione adiabatica con andamento regolare. Anche il calore di esplosione può essere misurato sperimentalmente usando calorimetri; questa misura è però molto imprecisa perchè l'andamento della reazione è notevolmente diverso se si opera con densità di carica ridotta, e come si è obbligati a fare nelle comuni bombe calorimetriche, invece che con densità di carica elevata quali sono quelle della pratica.

La densità di carica influisce infatti oltre che sulla velocità di esplosione come si è già detto, anche sulla composizione dei prodotti finali, come è mostrato dalla seguente tabella, che indica approssimativamente prodotti di reazione del cotone fulminante per varie densità di carica:

Cotone fulminante gr/litro	$4 C_{24} H_{29} (NO_2)_{11} O_{20}$	cal/kg.
50	$30 CO_2 + 71 CO + 41 H_2 + CH_4 + 35 H_2O + 22 N_2$	820
150	$35 CO_2 + 67 CO + 39 H_2 + 3 CH_4 + 34 H_2O + 22 N_2$	825
300	$47 CO_2 + 57 CO + 29 H_2 + 13 CH_4 + 32 H_2O + 22 N_2$	900
500	$63 CO_2 + 42 CO + 16 H_2 + 7 CH_4 + 7 H_2O + 22 N_2$	1010

Si nota che con basse densità di carica si hanno gas più ricchi in H₂O e più poveri in CO₂, con alte densità invece si ha una maggiore ricchezza di metano.

La sensibilità agli urti è misurabile come già accennato provocando l'esplosione con la caduta di pesi gradatamente crescenti (prova alla Berta). E' noto che molti esplosivi sono capaci di bruciare senza esplodere mentre l'esplosione avviene solo se essi sono racchiusi entro camere chiuse o se questa è loro comunicata dalla detonazione di un opportuno innesto, o semplicemente per urto.

L'effetto dell'urto è comprensibile perchè nel punto in cui l'urto avviene si ha compressione e riscaldamento intensissimo; le molecole sono istantaneamente eccitate e la reazione avviene in modo assai rapido. Iniziata la reazione di esplosione in un dato punto un analogo effetto d'urto viene comunicato alle parti vicine dalla onda esplosiva, cosicchè l'esplosione si propaga; ciò spiega il funzionamento dell'innesco con detonatore.

Quanto detto è confermato dal fatto che si è potuto verificare sperimentalmente che l'esplosione di una carica può produrre quella di un'altra carica libera posta ad una certa distanza. Anzi certi esplosivi particolarmente sensibili, come il fulminato di mercurio e l'ioduro d'azoto possono esplodere solo per effetto di onde sonore concentrate mediante specchi concavi, le quali abbiano una frequenza maggiore di 60 periodi al secondo.

L'onda esplosiva ha infatti natura analoga a quelle sonore, la sua velocità è quella di propagazione dell'esplosione di cui abbiamo già dato i valori per i vari casi. La combustione vera e propria della materia esplosiva avviene in cor-

In tal mo-
che spesso
la pres-
temperatu-
ficò come
regolare.
e misura-
questa
andamento
se si ope-
ne si è ob-
rimetriche,
ta quali

fatti ol-
on si è
i prodotti
tabella,
i di rea-
densità di

	Cal/Kg.
4+	8220
CH ₄	825
CH ₄	900
CH ₄	1010

rispondenza dei punti di compressione massima di tale onda. Per la misura della velocità di esplosione si hanno diversi dispositivi sperimentali che impiegano mezzi elettrici od elettromagnetici. Un altro sistema molto semplice, ma che però permette solo delle misure relative a quello illustrato in figura:

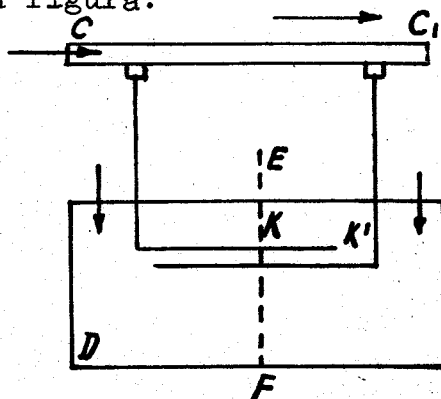


Fig. 61

nel tubo CC₁ d'acciaio viene introdotto l'esplosivo e l'innescò.

Dalle parti estreme del tubo partono due micce di cotone riempite di pentrite di uguale lunghezza che si riuniscono passando attraverso a uno spesso blocco di piombo D. Se l'esplosione nel tubo CC₁ si propagasse istantaneamente, le due micce verrebbero innescate nello stesso istante e le due onde esplosive corrispondenti si incontrerebbero giusto a metà del blocco di piombo D e cioè nel punto a. Siccome però la onda esplosiva giunge in C₁ con un certo ritardo, l'incontro nel blocco di piombo sarà spostato verso destra ed avverrà ad esempio nel punto b. In corrispondenza a tale punto si riscontra una intaccatura nel blocco di piombo. Qualora la velocità di propagazione dell'esplosione nella canna CC₁, fosse uguale a quella della pentrite, la distanza ab risulterebbe uguale a metà di quella CC₁. In base a ciò è possibile de-

terminare mediante proporzioni le velocità relative dei vari esplosivi.

Per definire le caratteristiche degli esplosivi è stata introdotta una grandezza che ha preso il nome di "brisanza". Si intende per brisanza il rapporto

$$\frac{pv}{t}$$

in cui p, v, sono la pressione ed il volume di gas svolti e t il tempo in cui si verifica la esplosione. Come si vede tale grandezza ha le dimensioni di una potenza e difatti essa alle volte viene anche chiamata "potenza esplosiva" od "effetto frantumante".

Il valore della brisanza si presta bene per dare un'idea sull'efficienza dell'esplosivo, particolarmente per quelli da scoppio, perchè in essa oltre alla pressione ed al volume v, compare la velocità di scoppio, che come si è già detto è strettamente legata al potere distruggente dell'esplosivo.

Per gli esplosivi da lancio, come vedremo meglio in seguito, si preferisce una velocità di esplosione non eccessivamente elevata per avere un effetto di spinta possibilmente costante per tutto il tempo in cui il proiettile rimane nel pezzo e per evitare il rapido consumo della canna.

La tabella seguente fornisce le caratteristiche più importanti degli esplosivi più comuni. Si vede come la brisanza risulta massima per gli esplosivi a cui corrispondono valori elevati per tutte le grandezze fin ora considerate (pressione temperatura, velocità ecc.).

ssima di
di esplo
mentali
magneti-
che però
ello il-

l'esplo-

no due
uguale
traverso
esplosio-
amente,
stesso
pendenti
locco di
però la
to ritar-
rà posta-
nel punto
riscontra
Qualora
sione nel-
ella pen-
ale a me-
ssibile de-

	Densità ca v ₀ rica	Cal/Kg.	T	V/sec.	Bri- san- za	
Polvere nera	1,2	280	665	2380	400	1,4
NH ₄ NO ₃	1,1	980	350	1230	2500	13
27,3% C+72,7 O ₂	0,8	503	2114	7090	4700	45
Gotone fulmin.	1,3	765	1050	3110	6800	86
Azoturo Pb	4,6	310	260	3450	5300	107
Dinamite attiva 65%	1,6	630	1295	3700	6100	112
44,8% C+55,2 O ₂	1,06	631	2260	3400	5600	113
Fulminato Hg	4,2	315	268	4450	5400	128
Nitroglicerina	1,6	716	1485	4250	7400	145
Colat. esplosiv. 92/8	1,63	711	1620	4460	7500	148
Exogene	1,7	908	1500	3700	8330	188
Pentrite	1,7	780	1526	4248	8600	193

Parlando degli esplosivi di miniera si è accennato alla miscela carbone ossigeno liquido che ha dato buoni risultati. Invece che carbone possono usarsi altre sostanze che hanno una capacità di imbibizione superiore, come segatura, cuprene (polimero dell'acetilene), ecc.; la tabella che segue dà le caratteristiche relative a questi esplosivi.

	Cal. di esplo- sione	Capacità di imbi- bizione	Fabbiso gno O ₂ /Kg.	Cavità Pb cmc.
Cuprene	2300	3,2 Volte	3,3	750
Nero fumo	2100	6-7 "	2,5	670
Segatura di legno	1500	2,8 "	1,2	540

E' da notarsi l'elevatissimo calore di esplosione di questa sostanza, tra i maggiori che si raggiungono per tutti gli esplosivi.

Il rendimento degli esplosivi da scoppio, cioè in rapporto fra energia utilizzata ed energia liberata si mantiene sempre molto basso. La causa più importante di questo fatto è l'impossibilità di raffreddare i gas dell'esplosione.

Per avere un'idea delle quantità di energia che corrispondono ai vari lavori eseguiti durante lo scoppio, riportiamo le seguenti cifre riferite ad un esplosivo di lancio che ha un potere calorifico di 1100 Cal.

Lavoro di accelerazione	312	cal.
Lavoro di espansione dei gas	27	"
Disperdimenti termici	116	"
Calore sensibile del gas	516	"
Calore di condensazione	<u>129</u>	"
	1100	Cal.

Solo i primi due lavori sono utili.

Per il rendimento si ha il valore di circa 30%. Tale rendimento è però abbastanza elevato se si confronta con quello di alcune macchine termiche.

Processi di fabbricazione degli esplosivi.

Polvere nera.- Come abbiamo già accennato, essa è costituita da una miscela di carbone, zolfo e nitrato potassivo.

Le proporzioni più usuali sono:

KNO ₃	75 %
C	15 %
S	10 %

per quanto il carbonio dia luogo ad uno sviluppo di calore maggiore che non lo zolfo, non convie-

sec.	Bri- san- za
400	1,4
2500	13
4700	45
5800	86
5300	107
6100	112
5600	113
5400	128
7400	145
7500	148
8330	188
8600	193

ra si è ac-
liquido che
rbone posso-
capacità
a, cuprene
bella che se
uesti esplo

iso	Cavità
o	Pb cmc.
/Kg.	
3	750
5	670
2	540

ne aumentare la sua proporzione, data la maggiore facilità di combustione del secondo. Nell'ossidazione si forma CO_2 e SO_2 mentre il nitrato potassivo si decompone liberando ossigeno, ossido d'azoto e formando solfuro e carbonato di potassio. Oltre a questi si formano sempre piccole quantità di altri composti, come ad esempio solfuro di carbonio (che produce l'odore caratteristico che si nota dopo gli spari).

La fabbricazione della polvere nera è molto semplice. Per ciò che riguarda le materie prime, si preferisce usare del carbone di legna dolce (betulla, nocciola, pino); questo contiene sempre delle materie volatili che si liberano nello scoppio. Al posto del nitrato potassivo, non è possibile senza speciali precauzioni usare il sodico perchè deliquescente.

La miscela dei tre materiali, polverizzata, viene impastata usando speciali mulini fabbricati con materiale non troppo duro (ad esempio molini a palle di bronzo) per evitare esplosioni. La pasta ottenuta, leggermente inumidita (5-6% di acqua), viene pressata mediante presse o con appositi magli; si ricava una massa solida che viene nuovamente suddivisa in piccoli pezzi, i cui spigoli vengono arrotondati introducendoli in cilindri ruotanti. In questa operazione viene di solito aggiunta della grafite che ha l'ufficio di ricoprire i granuli di un leggero strato protettivo. I granuli piccoli ottenuti con questa operazione sono usabili come polvere da sparo, quelli più grossi ad esempio per cariche delle mine.

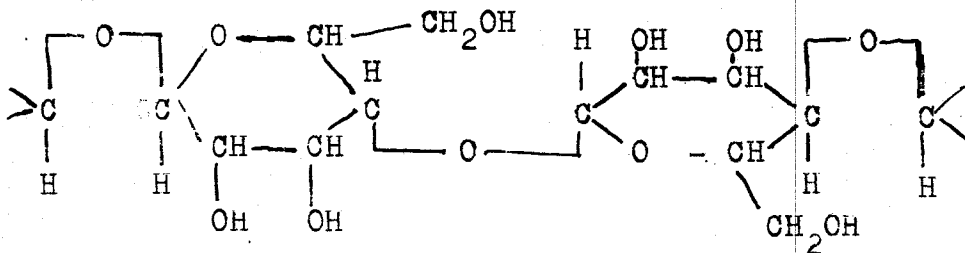
Dalla tabella di pag. 252 si vede come alla polvere nera corrisponde una bassa temperatura raggiungibile nell'esplosione ed anche una piccola velocità di detonazione (400 m/sec.).

Cotone fulminante e cotone collodio.

Come si è già detto essi sono composti di ni-

trazione della cellulosa. Come materia prima vengono usate delle fibre di cotone di scarto, come i residui di cardatura o i così detti "linters" che si ottengono dalla pulitura meccanica dei semi di cotone utilizzati per l'estrazione dell'olio.

Come è noto le fibre di cotone sono costituite di cellulosa pura; ogni fibra visibile è costituita di molte fibre semplici, ciascuna delle quali è composta di un fascio di molecole di cellulosa. Queste molecole, come si è già detto a pag. hanno una forma molto allungata e sono composte da un enorme numero di aggruppamenti legati fra loro mediante atomi di ossigeno.



Mediante l'analisi coi raggi X è stato possibile eseguire anche delle misure dimensionali; infatti le molecole sono disposte tutte parallelamente nelle fibre stirate ed il fatto che ciascuna fibrilla elementare è costituita da un ripetersi regolare di aggruppamenti eguali fra di loro, fa sì che una fibra presenta ai raggi X caratteristiche analoghe a quelle di un cristallo. Perciò ha delle macchie di interferenza corrispondenti a certi angoli di riflessione dei raggi X analogamente a quanto avviene, sebbene in modo più netto, nelle polveri dei cristalli col metodo Laue e Debye.

Nel caso delle fibre stirate si ha un orientamento di tutte le molecole secondo una certa direzione e ne risultano speciali spettri di interferenza caratteristici per le cosiddette strutture fibroso-cristalline.

maggiore
l'ossida-
to potas-
side d'a-
otassio.
quantità
ro di car
o che si

è molto
e prime,
dolce
ne sem-
no nello
non è
re so-

rizzata,
abbrica-
mpio mo-
osioni.
(5-6% di
con appo-
he viene
cui spi-
in cilin-
di solio
io di ri-
rotetti-
a opera-
, quelli
mi.

me alla
ratura rag-
piccola

sti di ni-

Dagli angoli delle singole riflessioni si può calcolare, nota la lunghezza d'onda, la distanza tra i piani riflettenti, secondo la nota relazione

$$n\lambda = 2d \sin\delta$$

dove d è la distanza tra i piani riflettenti. Da essi si può risalire per i cristalli alle distanze reticolari delle faccie fondamentali ossia alle costanti reticolari del cristalli elementare. Mentre per i cristalli propriamente detti la cella elementare contiene un numero intero di molecole, nel caso degli alti polimeri si calcola, dalle relazioni geometriche tra le distanze reticolari sperimentali, una cella elementare di dimensioni minori di quelle delle molecole nel senso della lunghezza di questa.

Ciò perchè la molecola è costituita da parti eguali ripetentesi con regolarità, cosicchè la struttura della apparente cella elementare rispecchia quella delle sue parti. Le distanze reticolari fondamentali si chiamano, in questi casi, "periodi di identità".

Così si è trovato che ~~la lunghezza della molecola varia dai 7 ai 10 Å a seconda della direzione e varia nei diversi derivati della cellulosa~~ (dove un Å = 10^{-8} cm.); mentre la distanza che intercede fra due coppie di gruppi esagonali successivi (ogni coppia corrisponde ad una molecola del dissaccaride cellobiosio) è di 13.3 Å poichè in una molecola di cellulosa si hanno da 200 a 400 di tali gruppi allineati, l'ordine di grandezza della lunghezza molecolare risulta del millesimo di millimetro.

La lunghezza delle singole molecole dipende dall'origine della cellulosa ossia dalle cellule del vegetale da cui proviene e dai trattamenti subiti.

ssioni si
da, la di-
do la nota

flettenti.
li alle di-
entali os-
talli ele-
riamente det-
mero intie-
olimeri si
tra le di-
ella ele-
le delle mo-
questa.

ai la par-
, cosicchè
lementare ri-
distanze re-
n questi ca-

zza della mo-
della dire-
ella cellulosa
a distanza che
esagonali suc-
una molecola
13.3 Å poichè
no da 200 a
ine di gran-
sulta del mil-

ecole dipende
dalle cellule
trattamenti

Se si sciolgono, ad esempio, dei derivati solubili della cellulosa, nel caso che questa originariamente presentava molecole di notevole lunghezza le sue soluzioni risultano molto vischiose. Per invecchiamento (ossidazione) o per azioni meccaniche di sbattimento la viscosità diminuisce. Tale diminuzione è dovuta a parziali rotture delle molecole con diminuzione delle loro lunghezze.

Tuttavia, anche in questo caso, la lunghezza può ritenersi dell'ordine del decimillesimo di millimetro che sarebbe nel campo di visibilità dell'ultramicroscopia; la visione tuttavia non è possibile data la straordinaria sottigliezza nel senso diametrale.

La formula di struttura della cellulosa rappresentata, ci dà ragione anche delle proprietà chimiche di detta sostanza. Infatti si capisce che il legame eterico fra i vari raggruppamenti tende facilmente ad idrolizzarsi dando dei gruppi alcoolici; per successive idrolisi dei legami eterici esistenti tra i diversi gruppi eterico-alcolici si originano le molecole di monosaccaridi.

Se si esegue la nitratura completa dei gruppi ossidrilici liberi della cellulosa, si ottiene un composto che stirato all'analisi raggiöntenografica presenta ancora tutte le caratteristiche della struttura cristallina fibrosa ed è quello che prende il nome di cotone fulminante.

Si suole invece chiamare cotone colloidio il prodotto di una nitratura più blanda che di solito si arresta solo a due degli ossidrilici del ciclo. Il composto ottenuto in tal modo appare natura perfettamente amorfa.

La ragione è dovuta al fatto che mentre nel primo caso si ha una regolarità di costituzione alla quale deriva una associazione delle molecole

le in un complesso che risponde ai requisiti di simmetria che consentono la formazione di bande di diffrazione, nel caso del cotone fulminante tale simmetria non esiste, perchè i gruppi OH sostituiti non sono necessariamente sempre i medesimi e la sostituzione può avvenire in modo più o meno intenso in direzione della stessa molecola e diversamente, nelle molecole esterne che in quelle interne di un fascio fibroso.

~~Il cotone fulminante veniva una volta impiegato come esplosivo da scoppio (ad esempio per riempire siluri ecc.); però, data la sua eccessiva sensibilità agli urti, era necessario impiegarlo pressato ad umido e con densità di carica non troppo elevata. Oggi esso è caduto quasi completamente in disuso essendo sostituito dal tritolo che presenta una maggiore sicurezza e permette una maggiore densità di carica.~~

Viene oggi impiegato su vasta scala il prodotto di nitratura parziale ~~(cotone colloidale), il quale unito alla nitroglicerina dà, come sappiamo, le gelatine esplosive. Dalla proporzione rispettiva dei due componenti dipendono le proprietà degli esplosivi ottenuti.~~

Usando un eccesso di nitroglicerina e una ~~quantità relativamente piccola di nitrocellulosa (10-15%)~~ si ottengono esplosivi da scoppio. Aumentando invece le proporzioni di nitrocellulosa si ottengono esplosivi da lancio.

La fabbricazione della nitrocellulosa non presenta particolari difficoltà di natura chimica, ma risulta assai delicata per i pericoli di esplosione. Ma abbiamo già detto che, dovendosi impiegare cellulosa molto pura, vengono usate di solito come materia prima, dei "linters" di cotone, i quali possono essere direttamente nitrati dopo aver subito un solo processo di sgrassatura con solvente o con altro. In alcuni Paesi si è

cercato di utilizzare anche cellulosa ottenuta per altra via (legno, sparto, alfa ecc.). Questa deve essere molto povera in emicellulosa e richiede una depurazione molto più spinta (con solfito, alcali ecc.), e un attacco con ossidanti (ipoclorito).

In questi trattamenti che esamineremo in seguito, si ha una parziale degradazione ed ossidazione della cellulosa. Si prescrive per l'impiego cellulosa un contenuto di α cellulosa del 92 %, chiamando α cellulosa quelle cellulose che posseggono un peso molecolare sufficientemente alto (la discriminazione si esegue mediante reattivi, come soluzioni alcaline e cuproammoniacali, o mediante misure di viscosità). In Italia cellulosa arborea di tale purezza viene prodotta soltanto dalla cartiera di Tolmezzo.

La nitratura può eseguirsi per semplice immersione del cotone nel reattivo ed eseguendo poi dei lavaggi molto accurati; questo metodo non dà però un prodotto omogeneo. Oggi si usano generalmente altri sistemi. Impiegato in Italia è quello della centrifuga. La cellulosa ridotta in liste sottilissime è messa all'interno del panierino forato ruotante della centrifuga. Durante la rotazione l'acido che si trova all'esterno tende a penetrare all'interno passando attraverso allo strato di cellulosa; si ha così un contatto graduale ed omogeneo, i vapori che si liberano nel processo, vengono scaricati mediante una tubazione che li conduce all'esterno.

In America vengono usati anche sistemi diversi, ad esempio delle caldaie provviste di agitatori ruotanti in senso contrario o altri dispositivi che permettano un contatto abbastanza graduale affinché la nitratura risulti omogenea e si arresti al punto voluto.

Le operazioni più delicate sono quelle che seguono la nitratura.

Occorre anzitutto eliminare l'acido fino alle ultime sue tracce; ciò si ottiene dapprima per centrifugazione ottenendo così un acido diluito (nella nitrazione si ha formazione di H₂O) che può essere aggiunto alla miscela solfonitrica concentrata usata per le nitrazioni successive. L'acido che rimane ancora nella massa viene eliminato per lavaggio.

Per trasportare la nitrocellulosa da una vasca di lavaggio all'altra, essa viene gettata in canali opportunamente disposti in cui scorre dell'acqua. Si esegue di solito prima un lavaggio con acqua fredda che dura una diecina di ore e poi un lavaggio a caldo con immissione di vapore diretto, per cento-centocinquanta ore.

In tali lavaggi si provoca l'idrolisi di alcuni dei gruppi nitrici che risultavano meno stabili. Questo fatto non è un male, perchè eliminando tali aggruppamenti poco stabili non si corre il rischio che essi si decompongano successivamente quando l'esplosivo è pronto, con conseguente variazione delle sue caratteristiche.

Per avere una maggiore sicurezza a questo punto, il processo di idrolisi viene anzi facilitato con un successivo trattamento alcalino, che costituisce la cosiddetta "stabilizzazione" dell'esplosivo.

Alla stabilizzazione segue un quarto lavaggio con acqua per eliminare le tracce alcaline rimaste nella massa.

L'esplosivo così ottenuto va all'essiccazione. Questo è uno dei trattamenti più delicati e più pericolosi; in esso la temperatura è tenuta relativamente bassa (80°), tuttavia il pericolo di esplosione sussiste sempre. Basta ad esempio l'elettrizzazione dovuta alle varie manipolazioni della nitrocellulosa perchè vengano prodotte delle scintille che innescano la massa. Per evi-

tare questo pericolo i carrelli che portano l'esplosivo negli essiccatoi sono sempre messi "a terra" allo scopo di disperdere le cariche elettriche.

Se si vuole impiegare la nitrocellulosa da sola come esplosivo, bisogna eseguire un trattamento con solventi. Oggi si usa a questo scopo il prodotto di nitrificazione blanda (cotone colloidio) che viene sciolto in una miscela alcool-etero-acetone. (Il cotone fulminante invece non risulta solubile in detta miscela). Non si tratta di una soluzione vera e propria; il cotone colloidio a contatto del solvente prima si rigonfia formando una massa viscosa che in presenza di un mezzo di solvente forma una pseudo soluzione apparentemente omogenea ma presentando sempre una certa viscosità.

Per evaporazione del solvente si ottiene una gelatina solida traslucida che si presta ad essere tagliata, suddivisa ecc., a seconda dello uso, per cui l'esplosivo è stato fabbricato. Anche l'alcool amilico scioglie la dinitrocellulosa, però esso presenta l'inconveniente di essere meno volatile, quindi risulta più difficile eliminarlo in modo completo.

D'altra parte col tempo esso tende gradatamente a liberarsi con la conseguenza di una variazione nelle caratteristiche dell'esplosivo.

Per impregnazione della nitrocellulosa con il solvente si hanno delle soluzioni pseudo-colloidali, notevolmente vischiose anche se si usa un eccesso di solvente. Tale vischiosità risulta tanto maggiore quanto più alto è il peso molecolare della cellulosa impiegata. Questa proprietà è stata sfruttata per determinare il peso molecolare medio della nitrocellulosa con semplici misure di vischiosità; però il metodo può risultare applicabile solo quando tutte le molecole

o fino al-
pprima
cido di-
e di H₂O)
lfonitri
successi
sa viene

da una
gettata
i scorre
n lavag-
na di o-
ion di
a ore.

i si al-
meno sta-
è elimi-
on si con-
successi-
n conse-
liche.

questo
zi faci-
calino,
azione"

to lavag-
line

essicazio-
licati e
è tenuta
pericolo
l'esempio
nipolazio-
prodotte
. Per evi-

presentano circa uguale lunghezza perchè l'influenza sulla vischiosità delle molecole grosse di nitrocellulosa è molto più grande di quella delle molecole minori. La legge secondo cui la vischiosità è indipendente dal peso delle molecole ma dipende solo dalla concentrazione:

$\eta_{sp} = Kc$, vale infatti solo per molecole di forma approssimativamente sferica, ma è ben lungi dall'essere soddisfatta quando le molecole sono molto lunghe, come in questo caso. Per soluzioni contenenti molecole di questo tipo, vale, invece una relazione di proporzionalità (legge di Staudinger) fra la vischiosità e la lunghezza delle molecole stesse (a parità di peso).

La vischiosità specifica risulta: $\eta_{sp} = KLc$.

Per molecole il cui peso molecolare è proporzionale alla lunghezza, risulta: $\eta_{sp} = KMc$.

Le misure di vischiosità possono farsi con metodi molto semplici, ad esempio misurando la durata di deflusso del liquido da un orificio (viscosimetro di Engler), oppure dal tempo impiegato da una sferetta metallica a percorrere un tubo pieno del liquido in esame (viscosimetro di Hoprey) ecc..

La legge di Staudinger vale solo per soluzioni molto diluite del 1-2 % ed è perciò una legge limite come quella dei gas. Per soluzioni concentrate la viscosità, sale più rapidamente, per la associazione delle molecole del solvente al soluto con diminuzione del numero di molecole di solvente libero. Risulta approssimativamente:

$$\log. \frac{\eta_{sp}}{c} = Kc$$

Per altre concentrazioni si ha un rapido aumento di viscosità sino alla gelatinizzazione della soluzione.

Il solvente viene aggiunto generalmente in proporzione molto ridotta per avere appena una impregnazione. La massa così ottenuta viene omogeneizzata mediante agitazione con spatole di legno e trattata con acqua per eliminare la maggior parte del solvente, quindi può seguire una fase di omogeneizzazione più spinta con l'impiego di calandre leggermente riscaldate.

Con questa operazione si ottengono delle focacce (gallette) che vengono trafilate con presse che lavorano a 150-200 atmosfere, dando dei cilindri o dei prismi che poi sono a loro volta suddivisi.

L'operazione di calandratura è in special modo quella di trafila sono alquanto pericolose perchè possono dar luogo ad incendi o ad esplosioni. I locali in cui tali operazioni vengono eseguite sono blindati. In prossimità vi sono vasche ampie di acqua in cui gli operai possono eventualmente buttarsi durante gli incendi; altri serbatoi sono situati in alto con delle bocche di scarico comandate automaticamente dalla accensione di micce di cotone fulminante opportunamente predisposte. In tal modo appena verificatosi un principio di incendio, tutta la macchina o il locale può essere rapidamente inondato evitando conseguenze disastrose.

Dopo la trafilatura si esegue una essiccazione finale a 40-50°. Il trattamento con solvente risulta inutile quando la nitrocellulosa è impiegata per produrre gelatine esplosive, perchè la gelatinizzazione è operata dalla nitroglicerina.

Nitroglicerina -

Per produrre la nitroglicerina, come abbiamo già detto, basta trattare la glicerina con acido nitrico. L'operazione di nitratura è una delle più pericolose, in seguito alla possibili-

hè l'in-
le grosse
i quella
o cui la
lle mole-
one:
le di for-
en lungi
cole sono
soluzio-
vale, in-
(legge di
nghezza
o).

$\eta_{sp} = KMc.$
re è pro-
Mc.
sp
farsi con
ando la
rificio
empo im-
ercorrere
scosimetro

per solu-
ciò una
soluzioni
bidamente,
solvente
di molecole
ativamente:

ldo aumento
ne della so-

tà di scoppi che possono avvenire anche senza causa esterna apparente.

Nelle fabbriche di esplosivi vengono prese al riguardo misure di sicurezza estremamente rigorose.

Anzitutto le camere di nitrizzazione sono separate dagli altri locali della fabbrica e circondate da alti terrapieni, per limitare i danni in caso di scoppio; di solito tali camere vengono costruite sulla sommità di piccole colline in modo che la nitroglicerina si muove nelle operazioni successive per caduta, senza richiedere l'impiego di pompe ecc. Sono inoltre aboliti negli apparecchi tutti i materiali metallici, tranne il piombo e tutti i materiali ceramici, grès, ecc. che per strofinio od urto possono produrre esplosioni.

Tutti i pavimenti sono in legno, in legno o in piombo sono tutti gli oggetti che vengono a contatto con la nitroglicerina.

Le apparecchiature di piombo vengono inoltre usate soltanto per un tempo limitato, dopo di che vengono sostituite con altre nuove mentre esse sono rifuse. Questa misura di sicurezza viene presa per il fatto che si sono verificate esplosioni a causa di piccole quantità di nitroglicerina insinuatasi entro incrinature prodotte accidentalmente nelle pareti di piombo, che in seguito ad azioni meccaniche esterne hanno provocato l'esplosione (ad esempio piegatura di tubi che provoca la compressione delle parti incluse).

La glicerina usata per la nitrizzazione deve essere assai pura e si hanno al riguardo dei saggi assai rigorosi, che vanno dalla verifica di assenza di aldeidi, a misure di densità, di contenuto in ceneri ecc..

Il saggio più importante è quello di nitrizzazione mediante il quale si verifica in laborato-

anche senza cau-
riono se la nitroglicerina ottenuta ha le caratte-
ristiche di stabilità e di efficienza richiesti.

La Fig. 61 rappresenta un apparecchio di ni-
trazione per nitroglicerina: esso è interamente
costituito in piombo. Uno scarico di fondo per-
mette di annegare rapidamente il contenuto per
immersione in una vasca sottostante di acqua per
raffreddare la miscela. Nell'interno dell'appa-
recchio un getto di aria compressa produce la ne-
cessaria agitazione. Il largo tubo permette un
rapido scarico della miscela qualora la tempera-
tura abbia a superare il massimo prescritto.

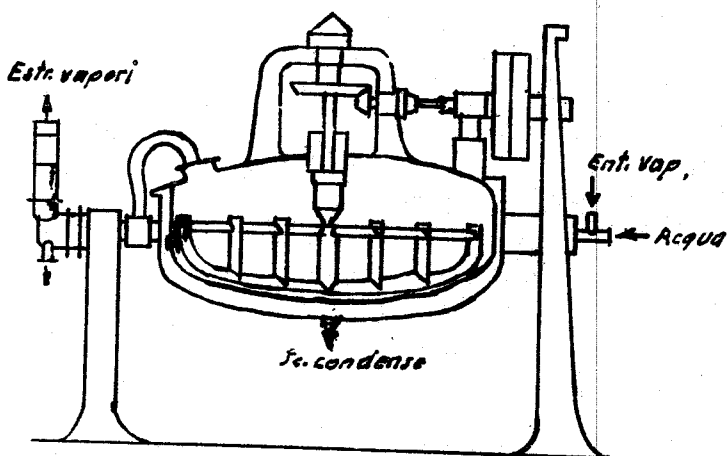


Fig. 61

Lo scarico si fa in grandi masse di acqua
contenute in vasche sottostanti. Se la quantità
di acqua non è sufficientemente grande si rag-
giunge l'effetto opposto perchè a contatto del-
l'acqua l'acido solforico contenuto nella misce-
la acida di nitratura produce uno sviluppo di
calore. Dopo la nitratura si eseguono delle o-
perazioni di lavaggio, stabilizzazione ecc., per
la cui esecuzione esistono prescrizioni rigorose
analoghe a quanto si è detto per la nitrocellulo-
sa. La nitroglicerina non viene immagazzinata ma
subito ulteriormente lavorata.

anche senza cau-

vengono prese
preziosamente ri-

one sono sepa-
rica e circon-
re i danni in
ere vengono co-
lline in modo
e operazioni
dere l'impie-
iti negli ap-
i, tranne il
, grès, ecc.
re esplo-

o, in legno o
e vengono a

engono inol-
itato, dopo
nuove mentre
sicurezza vie-
verificate e-
tà di nitro-
ture prodotte
mbo, che in
e hanno provo-
tura di tubi
arti incluse).
azione deve
uardo dei sag-
verifica di
sità, di con-

llo di nitra-
in laborato-

Fra i prodotti ottenuti per trattamento della nitroglicerina con nitrocellulosa merita di essere ricordata la balistite, che è una delle polveri da lancio maggiormente impiegate.

Le dimensioni dei granuli delle polveri sono in relazione con la velocità di combustione. I granuli piccoli danno una combustione più rapida e quindi sono più adatti per calibri piccoli in cui la permanenza del proiettile nella canna è generalmente breve. A tale scopo si usano anche polveri con grani cavi o a forma di cilindretti cavi.

Specialmente per i grossi calibri è invece necessario che si verifichi un certo ritardo nella prima fase di combustione; a tale scopo si impiegano le così dette "cariche progressive".

Nella combustione di un granulo di polvere avviene prima l'accensione del granulo alla superficie esterna e poi progredisce verso l'interno. Si deve evitare che la superficie di combustione si riduca durante la combustione per la diminuzione delle dimensioni dei granuli.

Si usano a tale scopo polveri i cui grani sono ricoperti con strati di grafite, idrocarburi ecc. che ne ritardano all'inizio la combustione. Oppure si usano cilindretti cavi per i quali la superficie di combustione si mantiene costante, venendo compensato per l'aumento della superficie interna durante la combustione la diminuzione di quella esterna.

Con tali artifici è possibile far sì che la curva di combustione che avrebbe un andamento molto ripido, assuma un andamento più regolare, come è visibile in figura, 62.

Per gli esplosivi da lancio molto importante è la stabilizzazione. Per questi infatti si verifica in presenza dell'aria una parziale de-

composizione dei gruppi eterificati dell'acido nitrico con liberazione di vapori nitrosi.

Questi, per un fenomeno di autocatalisi, facilitano la decomposizione ulteriore di altri nitrogruppi.

Per evitare tali inconvenienti oltre al già accennato processo di idrolisi si usano delle so-

stanze capaci di captare i vapori nitrosi; si prestano bene delle ammine o ammidi, ad esempio l'urea (carbamide) NH₂-CO-NH₂ Essa però ha il difetto di essere difficilmente miscibile. Oggi vengono usate altre sostanze a funzione ammi-

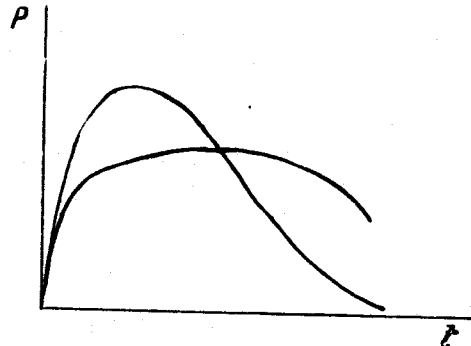
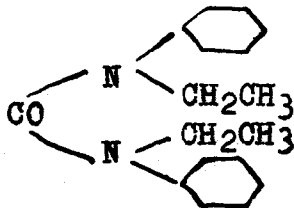
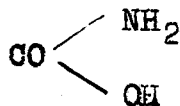


Fig. 62

nica che gelatinizzano insieme alla massa: ad es. la così detta centralite (diethylidifenilurea).



oppure alcuni derivati dell'acido carbammico



Si hanno poi altri composti che oltre a questa proprietà, hanno la caratteristica di gelatinizzare la nitrocellulosa (solventi solidi) e di abbassare la temperatura della fiamma; si trat-

ento della
ta di esse-
alle polve-

olveri so-
bustione.
e più ra-
bri picco-
nella can-
si usano
di cilin-

è invece
itardo nel-
cupo si
es...".

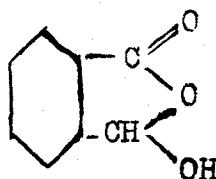
i polvere
alla su-
so l'in-
ie di com-
one per
anuli.

ai grani
idrocarbu-
combustio-
er i quali
ne costan-
ella su-
e la dimi-

s...he la
damento
regolare,

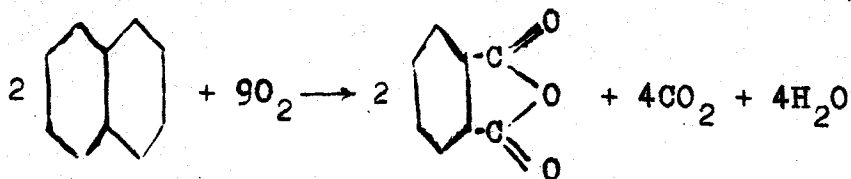
importan-
fatti si
ziale de-

ta per lo più di sostanze solide che sono presenti nella polvere come solventi non volatili. Questi composti sono usati per polveri di grossi calibri o di cannoni a tiro rapido. Fra essi ricordiamo la ftalide



La ftalide viene fabbricata per via catalitica mediante un processo abbastanza interessante.

Si parte da una miscela di aria con vapori di naftalina, che si ottiene facendo gorgogliare dell'aria attraverso naftalina pura. La miscela in presenza di catalizzatore (anidride vanadica o molibdica) reagisce secondo la reazione/



naftalina

anidride ftalica

Questa reazione è accompagnata da un fortissimo sviluppo di calore ed è quindi necessario provocare una refrigerazione energica con un dispositivo che permetta nello stesso tempo di mantenere la temperatura costante. Si usano camere di catalisi come quella rappresentata in figura.

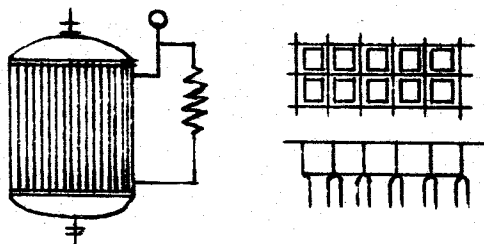


Fig. 63

La miscela gassosa attraversa un sistema di tubi saldati fra loro nelle teste, i quali, come è visibile nel particolare, presentano tra loro una intercapedine in cui circola del mercurio. Il mercurio agisce da refrigerante e da volano termico.

La temperatura necessaria perchè avvenga la reazione è di 450 gradi circa, quindi, siccome al la pressione normale il mercurio bolle a 360°, nel circuito viene mantenuta la pressione di 2-3 atmosfere. Per regolare la pressione si ha una valvola A.

Per idrogenazione dell'anidride ftalica in presenza di nichel, o per via elettrolitica, si trasforma uno dei gruppi CO in un gruppo alcolico ottenendo la ftalide.

Sostanze usate come inneschi negli esplosivi.-

Perchè una sostanza sia adatta ad essere usata come innesco occorre che presenti le caratteristiche di essere stabile e di essere sensibile all'urto. Questa sensibilità non deve essere d'altra parte eccessiva, perchè altrimenti, come è logico, renderebbe l'esplosivo poco sicuro.

Le sostanze usate come inneschi sono relativamente poche: accenniamo alle due più importanti: il fulminato di mercurio e l'azoturo di piombo.

Fulminato di mercurio.-

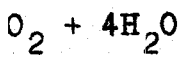
Si ottiene sciogliendo il mercurio in HNO₃ e trattando poi con alcool. La reazione non è ben spiegata; per evaporazione dell'alcool si separano cristalli di fulminato di mercurio, che è il sale di mercurio dell'acido fulminico:



e sono presentati. Que-
di grossi ca-
ra essi ricor-

r via catali-
a interesan-

a con vapori
o gorgoglia-
La misce-
idride vanadi-
reazione/



ftalica

da un fortis
necessario
ca con un di-
tempo di man-
usano camere
ta in figura.

Fig. 63

isomero dell'acido cianico. Il fulminato di mercurio si decompone dando CO, N e Hg metallico. Data l'elevatissima densità di carica e l'alta temperatura tale reazione ha le caratteristiche di una vera esplosione.

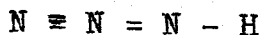
La fabbricazione del fulminato di mercurio viene eseguita di solito in piccole quantità in laboratorio usando alcool, acido nitrico e mercurio molto puri. L'operazione è molto delicata, specialmente la filtrazione e l'essiccamento finale. Durante le varie manipolazioni il fulminato viene tenuto sempre sott'acqua e si osservano tutte le cautele a cui si è accennato parlando di altri esplosivi.

Di solito negli inneschi il fulminato è mescolato con clorato potassico che compensa in parte il difetto di ossigeno del fulminato, rendendolo più efficiente.

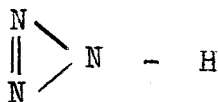
E' prescritto, nella manipolazione del fulminato di mercurio di trattare solo pochi grammi per volta, che vengono trasportati in bicchieri di cuoio. Le macchine per la fabbricazione delle capsule sono comandate a distanza e sono contenute ciascuna in una cameretta separata. Gli operai non possono usare le comuni scarpe, ma solo speciali pantofole. Tutte le singole operazioni devono essere eseguite secondo un ben determinato elenco di prescrizioni, che devono essere seguite rigorosamente. Ciò nondimeno le esplosioni accidentali nella fabbricazione delle capsule sono frequenti, ma per lo più senza conseguenze gravi.

Azoturo di piombo.-

Deriva dall'acido azotidrico:



(al quale viene assegnata anche la formula ciclica):

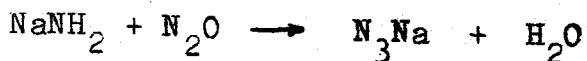


Esso è uno degli esplosivi che non contengono ossigeno e si decompongono con semplice liberazione di azoto.

La preparazione di questo composto non è difficile ma bisogna evitare la formazione di cristalli grossi di azoturo, che rompendosi, potrebbero dar luogo ad esplosione: Si tratta NH₃ con sodio metallico



Lo sodio-ammido in corrente di protossido di azoto si trasforma in azoturo di sodio



L'azoturo di sodio trova impiego per la deposizione di specchi di sodio purissimo per valvole termoioniche, celle fotoelettriche ecc..

Per trattamento con Pb, Ag, Cu, si formano i relativi azoturi.

Altri inneschi sono stati proposti a base di perossidi o altre sostanze facilmente decomponibili; essi però non hanno avuto successo a causa del costo o perchè troppo delicati.

La prova al blocco di piombo indica il volume della cavità che si forma dopo l'esplosione di un determinato peso di esplosivo, posto in un incavo sulla superficie superiore di un blocco di piombo metallico.

La tabella a pagina seguente dà le caratteristiche dei principali detonatori:

to di mer-
tallico.
e l'alta
eristiche

mercurio
antità in
co e mercu-
elicata,
mento fi-
l fulmina-
osservano
parlando

ne me-
ensa in par-
o, renden-

e del ful-
chi grammi
bicchieri
ione delle
no contenu-

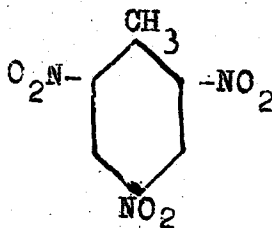
Gli ope-
, ma solo
perazioni
determina-
essere se-
esplosioni
capole so-
eguenze

mula cicli-

	Densità di carica	Prova al blocco di Pb cc.	Carica limite per l'applicazione di 1 Kg. di acido picrico
Fulminato di Hg.	3,3	25,3	0,30
id. id. KClO ₃	3,1	33,6	0,20
Azoturo di Pb	3,8	21,5	0,02
id. id. Ag	3,5	22,6	0,024

ESPLOSIVI DA SCOPPIO -

Tritolo (trinitrotoluolo). Ha la formula di struttura:



Delle sue proprietà abbiamo parlato più volte; fra queste è particolarmente notevole la sua stabilità per la quale esso può essere maneggiato con grande sicurezza ed anche scaldato e fuso senza pericolo.

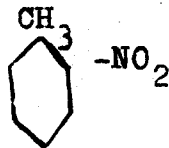
Il suo punto di fusione è molto basso (80°); si approfitta di ciò nella carica delle granate e delle bombe in cui esso viene introdotto allo stato fuso, condizione corrispondente ad una grande densità di carica per cui non occorre ricorrere alla compressione.

L'esplosione avviene solo se provocata da un innesco. Persino le bombe da aeroplano, se il detonatore non funziona, possono cadere senza esplodere.

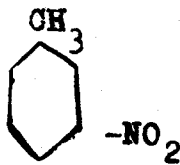
Di solito, per grosse granate, si usano inneschi posti in più punti ed anche inneschi sussidiari di tritolo compresso che sono a loro volta eccitati dalla carica di fulminato di mercurio. Il tritolo compresso si innesca più facilmente di quello fuso e funziona da innesco intermedio del tritolo fuso.

Per la fabbricazione del tritolo viene impiegato del toluolo puro che viene nitrato con miscela di H₂SO₄ e di HNO₃. La nitratura viene di solito eseguita in più stadi perchè così è possibile ottenere il trinitrotoluolo simmetrico (che è quello richiesto) privo degli altri isomeri.

Per nitratura blanda del toluolo si hanno i tre mononitrotoluoli isomeri:



orto



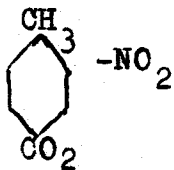
meta



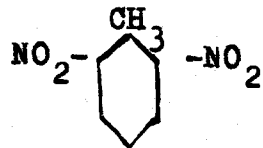
para

Dalla formula del tritolo si vede che solo i termini orto e para sono adatti per la sua fabbricazione. E' quindi necessario separare il mononitrotoluolo-meta prima di procedere alla ulteriore nitratura.

Generalmente ci si accontenta di eseguire la nitratura in due stadi. Nel primo si giunge alla produzione di dinitrotoluolo che presenta 5 termini isomeri, di essi i soli interessanti sono i seguenti:



4 - 3



1 - 5

a limite applica- di 1 Kg. ido pi- rico

),30

),20

),02

),024

più vol e la sua aneggiato fuso sen

so (800); granate to lo una gran ricorre

ata da o, se il senza e-

Gli altri isomeri vengono separati facilmente perchè, a differenza di questi due, si trovano allo stato liquido e sono solubili nella miscela solfonitrica. Per successiva nitratura dei due precedenti dinitro si ottiene il tritolo.

L'acido solforico, che si aggiunge al nitrico nella miscela nitrante, ha l'ufficio di assorbire l'acqua prodotta dalla reazione, esso quindi contribuisce a rendere completa la reazione.

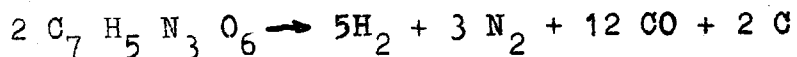
Le nitrature si eseguono in apparecchi di ferro simili a quello rappresentato in Fig.61. Il ferro non è ossidato dall'acido nitrico perchè non si è in presenza di acqua essendo questa sottratta dall' H_2SO_4 . Il riscaldamento viene eseguito con vapore che circola nella camicia esterna. La reazione può essere controllata osservando mediante una spia il colore e la quantità di vapori nitrosi che si liberano. Qualora questi siano troppo abbondanti conviene raffreddare la massa.

Eliminati i composti isomeri che non interessano, mediante lavaggi, si esegue la seconda nitratura in un apparecchio dello stesso tipo munito di un agitatore più robusto. La miscela degli 1-3 e 1-5 dinitrotoluoli viene versata nell'apparecchio allo stato fuso; quindi si aggiunge la miscela nitrante. Si ha una reazione energica ed è necessario eseguire raffreddamento con acqua per tenere la temperatura sui $120-130^\circ$.

Accanto al trinitrotoluolo simmetrico, possono aversi anche degli isomeri con cui il terzo nitrogruppo si trovi nella posizione 2 o 4; per quanto questo sia poco probabile data l'azione orientante dei primi due. La presenza di tali termini isomeri, come pure di altri dovuti all'imperfetto lavaggio eseguito dopo la prima nitratura, si riscontra dall'abbassamento della temperatura di fusione della miscela finale.

Tale punto di fusione sta di solito intorno agli 80°; se è minore è segno della presenza di impurezza.

Per avere tritolo puro bisogna eliminare le tracce di acido che impregnano la massa ottenuta dalla nitratura. Si eseguono vari lavaggi ed infine si provoca la crystalizzazione del tritolo in soluzione alcolica. L'alcool è recuperato per evaporazione, i cristalli del tritolo vanno agli essicatori. L'operazione di essiccazione è, come per la nitrocellulosa, la più delicata per il rischio di esplosione, le quali possono verificarsi per incuria del personale o per accidenti esterni, come urti ecc., nonostante la elevata stabilità del tritolo. Il tritolo si può fondere, tornire allo stato solido, pressare, senza pericolo. Brucia con fiamma fuliginosa senza esplodere. Esplose con inneschi o se percosso con un ferro fortemente arroventato. Il tritolo è un esplosivo povero di ossigeno. Nelle esplosioni si forma una nube nera dovuta al carbonio incom-
busto:

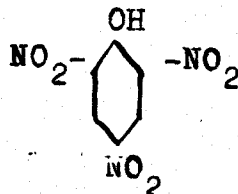


Malgrado la sua deficienza di ossigeno è uno dei più usati potenti esplosivi di scoppio a causa della sua densità di carica e velocità di detonazione e della sua stabilità.

Il tritolo sino a pochi anni fa è stato il più importante esplosivo di guerra per la sua elevata brisanza e per la notevole sicurezza. La sua fabbricazione però richiede forti quantità di toluolo che viene ottenuto insieme al benzolo come sottoprodotto delle officine del gas. Il problema della sua fabbricazione era quindi piuttosto difficile nei Paesi come l'Italia in cui tale industria è poco sviluppata; diremo più avanti come questo problema ha perduto per noi

gran parte della sua importanza in seguito alla possibilità di fabbricazione di superesplosivi partendo da materie prime completamente autarchiche.

Un esplosivo che ha avuto notevole importanza nella scorsa guerra è l'acido picrico, trinitrofenolo

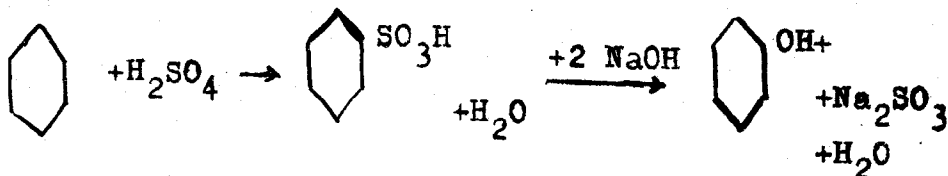


È una sostanza di color giallo e di proprietà nettamente acide (la presenza dei gruppi $-NO_2$ aumenta il carattere elettropositivo del nucleo benzolico e quindi esalta la dissociazione dello idrogeno). Per tale carattere acido esso dà luogo facilmente a sali con ossidi metallici, i così detti picrati che esplodono con grande facilità. Per questa ragione l'uso dell'acido picrico è oggi quasi completamente abbandonato, richiedendo esso delle particolari attenzioni (trasporto in recipienti paraffinati ecc.), per evitare disastri.

Le caratteristiche dell'acido picrico sono per il resto poco dissimili da quelle del trinitrolo, a parte il risultato della prova alla Berta, come mostra la tabella seguente:

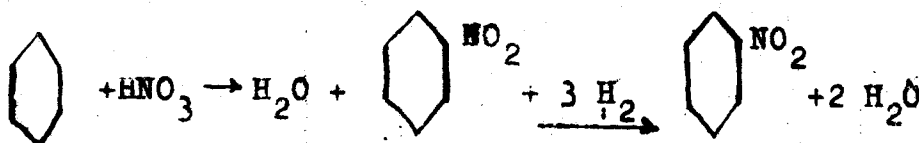
	Densità di carica	Prova alla Berta	Gas Kg/lit.	Carica in blocco di piombo
Trinitrotoluolo	1,55	80 cm.	850	1485 cmc
Acido picrico	1,64	20 "	768	1520 "
Fulmicotone secco	1,22	5 "	887	1810 "
" umido	1,35	40 "	902	1400 "

Per la produzione dell'acido picrico, dato l'alto consumo di fenolo, si usava produrre questo dal benzolo mediante la nota reazione di solfonazione, e successiva fusione alcalina.

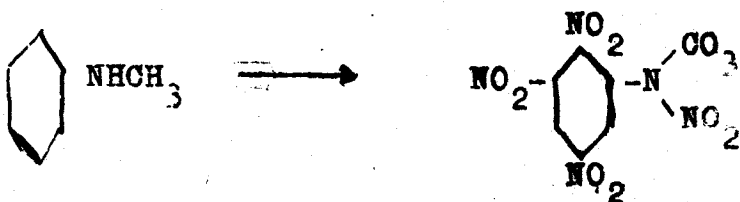


In realtà la necessaria presenza di un eccesso di alcali si forma del fenato sodico da cui si ottiene fenolo per trattamento con un acido.

Altro esplosivo di natura aromatica che per noi ha limitato interesse per le sue sposte ragioni è il tetranitroderivato della metilanilina, che viene chiamato tetrile o tetralite. Esso ha caratteristiche anche superiori allo stesso tritolo. L'anilina (fenilammina) può prepararsi per nitrazioni e riduzione del benzolo.



La anilina viene metilata per trattamento con alcool metilico sotto pressione. Per nitrazione della metilanilina si ha il tetrile.



la cui denominazione chimica sarebbe trinitrofenilmetilnitrammina.

Ricordiamo infine un ultimo esplosivo derivato dalla naftalina (mononitronaftalina)

uito alla
splosivi
e autarchi-

e importan-
co, trini-

di proprie
ruppi -NO₂
el nucleo
io dello
so dà lu-
ici, i co-
nde faci-
do picri-
ato, ri-
zioni (tra
, per evi-

rico sono
del trito-
lla Berta,

Carica in
blocco di
ambo

1485 cmc

1520 "

1810 "

1400 "

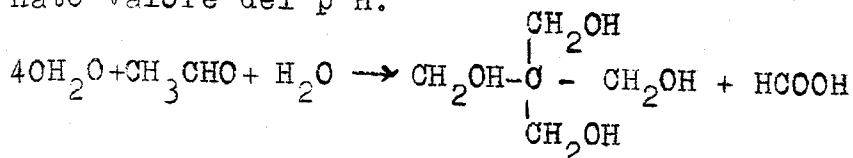


Un esplosivo che può avere interesse in caso di emergenza è il nitrato ammonico che trova un largo impiego in tempo di pace come fertilizzante. Come si è visto nella tabella a pag. 252 le sue caratteristiche come esplosivo, a parte l'elevato sviluppo di gas, sono poco brillanti. Esso presenta solo il vantaggio di un prezzo estremamente basso e di essere fabbricabile in quantità colossali nelle fabbriche di fertilizzanti nitrati sintetici. Tuttavia in caso di necessità, usandolo in miscele con 20-25% di esplosivi molto efficienti come la pentrite o l'exogene di cui parleremo successivamente può ottenersi un prodotto con proprietà paragonabili a quelle del tritolo. L'inconveniente della eccessiva igroscopicità che può annullare per eccessivo inumidimento dell'esplosivo le sue proprietà esplosive si evita in gran parte con accorgimenti nella cristallizzazione ottenendo cristalli grossi, in parte conservandolo in recipienti impermeabili e preservando dall'umidità l'esplosivo finito.

Diciamo ora qualche cosa sui detti "supereplosivi" pentrite ed exogene. Abbiamo già accennato alla loro caratteristica di esplosivi autarchici essendo ottenuti a partire dalla formaldeide e dall'aldeide acetica che sono a loro volta prodotti usando alcool metilico e acetilene ricavabili dagli elementi

Pentrite (tetranitropentaeritrite) si ottiene per nitratura della penteritrite la quale a sua volta è ottenuta per condensazione delle soluzioni di aldeide formica con l'aldeide acetica in pre-

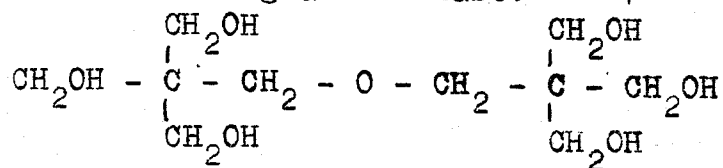
senza di calce a temperatura di 40-50°. Le vasche di condensazione sono munite di agitatori e di serpentini di riscaldamento e di raffreddamento. La calce ha una funzione catalitica e quella di neutralizzare l'acido formico. Per ottenere buona resa, bisogna mantenere un determinato valore del p H.



A condensazione terminata si precipita la calce con acido solforico e si filtra, si concentra sotto vuoto sino a consistenza sciropposa e si raffredda in vasche di alluminio e di acciaio inossidabili. Cristallizza la pentaeritrite che si separa dalle acque madri per centrifugazione. La penta greggia viene purificata per cristallizzazione.

Nella condotta della operazione di condensazione si deve evitare che avvengano reazioni secondarie, ad es. quella di semplice condensazione della formaldeide con produzione di formosio (zucchero $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6$ prodotto per condensazione di 6 molecole di formaldeide).

Generalmente però accanto alla pentrite si forma sempre in piccole quantità della dipentaeritrite che bisogna eliminare:



La condensazione può giungere ad una resa massima del 65% in pentaeritrite; in compenso la nitratura della pentaeritrite è straordinariamente facile e relativamente sicura.

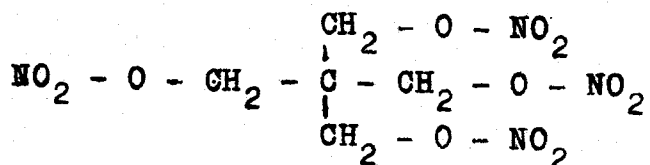
La pentaeritrite tratta con $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ dà

esse in ca-
che trova
e fertiliz-
a pag. 252
, a parte
brillanti.
prezzo e-
abile in
fertiliz-
caso di ne-
5% di esplo-
o l'exo-
può otten-
nabili a
alla ecces-
er ecces-
e proprie-
n accorgi-
o cristal-
ecipienti
à l'esplo-

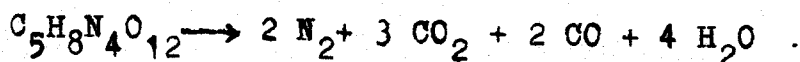
i "supere-
già accen-
sivi autar-
formaldei-
oro volta
ilene rica-

ottiene per
a sua vol-
soluzioni
ca in pre-

la pentrite o tetranitro pentaeritrite.



Si nota subito la simmetria del composto che permette di raggiungere densità di carica superiori a quella degli altri comuni esplosivi. Inoltre in essa corrisponde un bilancio stechiometrico fra i più perfetti, e una velocità di esplosione straordinariamente elevata.



Particolarmente adatto è l'uso della pentrite per proiettili che devono essere necessariamente di piccola mole, come per esempio quelli delle armi anticarro; oppure per proiettili che oltre alla carica esplosiva devono portare cariche sussidiarie che riducono lo spazio disponibile per l'esplosivo, ad esempio per proiettili incendiari o per quelli traccianti. I proiettili incendiari sono per lo più a base di fosforo.

Un uso recente è quello per i così detti proiettili traccianti usati per tiri antiaerei. Questi proiettili contengono nella parte posteriore una miscela a base di magnesio metallico e clorato potassico che lascia una scia che indica la traiettoria del proiettile, in modo da permettere una correzione del tiro. Evidentemente lo spazio disponibile nel proiettile per l'esplosivo di scoppio resta molto limitato ed è quindi necessario che esso abbia un'altissima densità di carica quale può essere quello della pentrite.

Exogene. L'exogene detto comunemente "T4" si ottiene per nitratura dell'urotropina. Quest'ultima è un prodotto di condensazione della formal-

e.
NO₂
O - NO₂
NO₂

composto che
rica superio
ivi. Inoltre
lometrico
esplosione

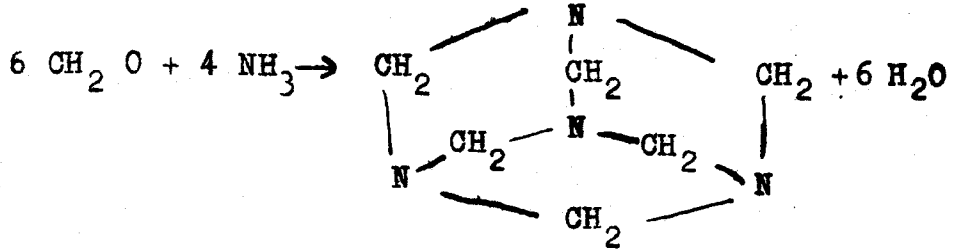
4 H₂O

lla pentri-
cessaria-
o illi
ttili che
tare cari-
disponi-
roiettili
proiettili
osforo.

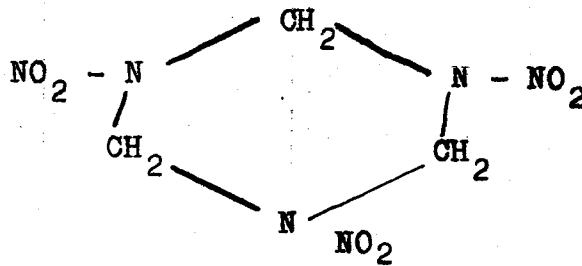
l detti pro
aerei. Que-
posteriore
co e clora-
adica la
permette-
te lo spa-
splosivo di
li necessa-
di cari-
te.

T4" si ot-
quest'ulti-
formal-

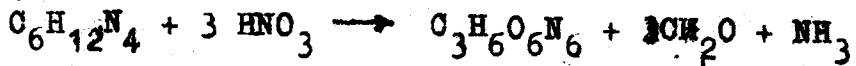
deide con ammoniaca ed ha la formula di struttu-
ra seguente (esametilentetrammina)



Il suo nome di urotropina deriva dal fatto
che con acido urico dà un sale solubile, ragione
per cui essa è usata per la cura dell'uricemia.
Per trattamento dell'urotropina con acido nitri-
co data l'azione ossidante di questo, viene di-
strutta la parte centrale della molecola con pro-
duzione di formaldeide ed ammoniaca e di un com-
posto della seguente formula di struttura (tri-
metilentrinitroammina):

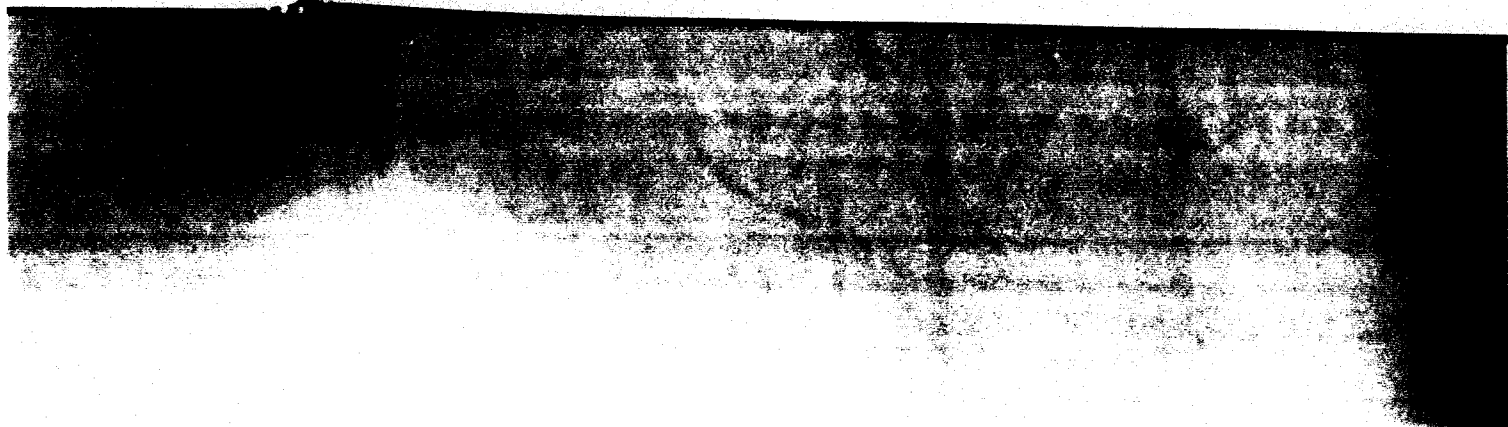


che costituisce l'exogene. La reazione è la se-
guente:



Le proprietà del T4 sono paragonabili a quel-
le della pentrite come può rilevarsi dalla tabel-
la riportata.

La sua convenienza di produzione rispetto a
quella della pentrite è stata molto discussa.
Presenta come la pentaeritrite il vantaggio di
essere completamente sintetica, cosicchè le pos-
sibilità di produzione da alcool metilico e da



NH_3 sono praticamente illimitate qualora si disponga di carbone come materia prima. Per la sintesi della pentrite bisogna tener conto delle disponibilità di alcool etilico o di carburo di calcio necessario per ottenere l'acetaldeide. L'inconveniente principale nella fabbricazione del T4 è il consumo elevato di acido nitrico e la bassa resa per la parziale distruzione delle molecole dell'urotropina nella nitratura. L'urotropina si ottiene assai facilmente con rese quantitative mediante una miscela di formaldeide e NH_3 acquosa. Per aggiunta di alcool essa si separa sotto forma cristallina. La nitratura viene eseguita in due tempi: dapprima si tratta con acido nitrico diluito alla temperatura di 20° . In queste condizioni si forma il nitroderivato dell'urotropina (si ha passaggio di azoto tri ad azoto pentavalente).

Dopo di ciò si esegue la seconda nitratura con HNO_3 concentrato. Questa volta occorre raffreddare alla temperatura di 0° perchè la reazione è assai esotermica a causa dell'ossidazione della parte centrale della molecola di urotropina.

Il prodotto che si ottiene si separa facilmente perchè poco solubile in H_2O e va purificato ed essiccato.

Per eliminare completamente l'acido nitrico occluso nei cristalli, occorre cristallizzare il T4 della sua soluzione in acetone.

CAP. V - ZUCCHERI

Parlando della fermentazione alcolica abbiamo già dato le notizie generali relative a questi composti. Diciamo ora qualcosa sui metodi di fabbricazione del saccarosio che è il più importante degli zuccheri.

Abbiamo visto che il saccarosio è un bioso che per idrolisi (inversione) si scinde in glucosio e fruttosio. E' solubilissimo in acqua, 179 gr. in 100 di acqua a 0° ed ancor più a caldo.

La produzione di zucchero non può a rigore intendersi come una operazione di natura chimica perchè consiste essenzialmente di processi fisici (come concentrazione, separazione, cristallizzazione, ecc.) sulle acque zuccherine ottenute per semplice estrazione con acqua calda delle materie prime vegetali impiegate.

Le piante a questo scopo usate sono: la canna da zucchero, che vegeta nelle zone equatoriali e la barbabietola che costituisce la materia prima più importante per le nazioni europee. L'estrazione della canna da zucchero risulta più economica, a parte la questione resa, anche perchè non si tratta di una pianta a ciclo annuale come la barbabietola, ma possiede invece un periodo di vegetazione di 2-3 anni.

In Italia si fondano, come già accennato, grandi speranze sul sorgo; le spese di produzione dello zucchero dal sorgo sono più elevate che non partendo dalla barbabietola, però potrebbero essere compensate dalla possibilità di impiegare la cellulosa che si ottiene come sottoprodotto. Comunque nulla potrà dirsi di definitivo in pro-

a si di-
er la sin-
delle di-
uro di cal-
de. L'in-
one del T4
la bassa
molecole
otropina
antitatti-
e NH₃ ac-
epara sot-
ie esegui-
acido ni-
In queste
ll'urotro-
zoto pen-
itrazione
re raf-
a reazio-
lazione
urotropi-
a facilità
purifica-
nitrico
zzare il

posito se prima non saranno portati a termine gli esperimenti industriali attualmente in corso.

Prima che venisse introdotta la coltivazione della barbabieyola in Europa, il consumo di zucchero era straordinariamente ridotto. La coltivazione della barbabietola si è affermata in Europa durante il blocco inglese alla Francia all'epoca delle guerre napoleoniche.

E' il primo caso in cui l'industria chimica ha permesso di ottenere con materie prime indigene quanto non potevar importarsi dall'estero. Nella guerra 1914-18 si è affermata in Germania la sintesi dell'ammoniaca. Durante le sanzioni è stata studiato in Italia il lanital. La previsione del blocco inglese ha indotto la Germania a creare l'industria della benzina di sintesi e di idrogenazione, e ad affrontare su larga scala la sintesi della gomma (Buna) dall'acetilene.

Fino al principio del secolo lo zucchero veniva infatti importato dall'India e fabbricato in piccole quantità con mezzi alquanto primitivi. Oggi il suo consumo giunge in certi Paesi fino a 20-30 Kg. per abitante per anno; in Italia si è avuto un notevole aumento negli ultimi anni, tuttavia esso si mantiene sempre relativamente modesto (10 Kg. per abitante).

Si tratta di un'industria a ciclo lavorativo breve che va dal principio di settembre alla fine di dicembre, non essendo possibile conservare lungo tempo le barbabietole, altrimenti si avrebbe diminuzione della loro resa di zucchero.

La tabella a pagina seguente dà la costituzione delle varie parti della barbabietola:

termine gli
corso.

ativazio-
umo di
La col-
ata in
ancia al-

chimica
e indige-
ero. Nel-
ania la
oni è
previsio-
ania a
er di
scala la
e.

chero ve-
ricato in
itivi. Og
fino a
ia si è
nni, tut-
nte mode-

avorativo
alla fine
rvare lun-
avrebbe

costitu-
la:

	punta	parte media	testa
sost. secca	25 %	25,8	26,4
zucchero	16,4	19	13,2
cenere	0,89	0,3	1,85
residuo ins. in H ₂ O	6,12	5,16	9,31
quoziente di purezza	86,7	92,6	77,18

In alcuni Paesi dell'Europa settentrionale il contenuto medio in zucchero delle barbabietole è di circa il 16 % con dei massimi del 20-24%. In Italia si ha una media del 13-14%; ciò è però dovuto principalmente alle condizioni climatiche. (Particolare influenza ha l'umidità dell'aria, che favorisce la respirazione delle foglie e quindi la sintesi clorofilliana, a cui è legata la produzione di zucchero).

Il trasporto delle materie prime agli zuccherifici viene eseguito di solito per vie d'acqua; le barbabietole giunte allo zuccherificio vengono lavate per eliminare il terriccio e le sostanze estranee e quindi tagliate in fettucce larghe qualche centimetro e spesse qualche millimetro.

Il trattamento con acqua calda si esegue in batterie di diffusori di cui uno è rappresentato nella Fig.64. L'acqua calda entra dal basso dell'ultimo apparecchio che contiene le fettucce quasi esaurite e attraversa successivamente tutti gli altri apparecchi che contengono materiale sempre più ricco. Quando il materiale dell'ultimo apparecchio è completamente esaurito, questo viene tolto dal ciclo per essere scaricato e riempito nuovamente di nuova materia prima; l'immissione di acqua viene fatta allora dal penultimo apparecchio e così via.

La forma a fettucce è la più conveniente per

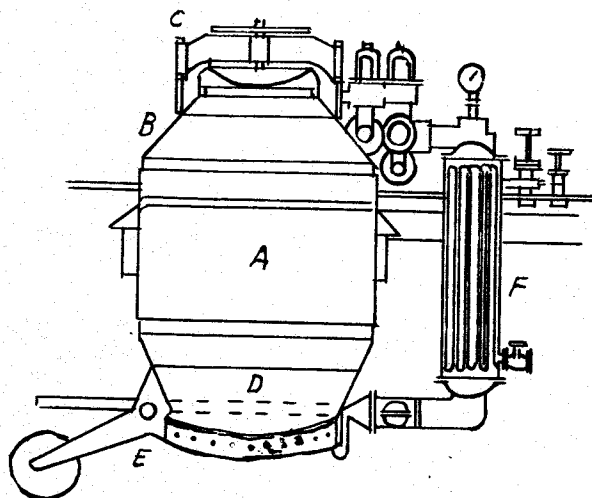


Fig. 64

avere un'estrazione efficiente e nello stesso tempo dei residui facilmente separabili per filtrazione; l'operazione si esegue alla temperatura di circa 70° alla quale le cellule della pianta vengono uccise cosicché risulta più facile all'acqua di attraversare le loro membrane.

Con tale accorgimento si riesce ad ottenere un'estrazione quasi completa mediante l'impiego di una quantità di acqua poco maggiore del peso delle barbabietole. Così usando barbabietole che contengono il 16% in zucchero possono ottenersi delle soluzioni al 13%.

Nelle fettucce rimane un contenuto del 0,4-0,5% in zucchero che viene in parte sottratto pressando il materiale appena uscito dal diffusore..

Per tale operazione si impiegano delle presse speciali, di solito a funzionamento continuo, che sono costituite da una coclea avvolta su un asse tronco - conico che ruota nell'interno di una camera anch'essa conica; le fettucce introdotte dalla parte più larga della camera, vengono spinte per la rotazione della coclea verso la parte a piccolo diametro e vengono così compresse. Macchine di questo tipo vengono usate anche

per altri usi, ad es. per l'estrazione dell'olio dai semi oleosi.

I residui di pressatura vengono usati come mangime per il bestiame; i succhi vengono aggiunti alle soluzioni ottenute nei diffusori.

Queste soluzioni sono sempre impure di sostanze pectiche, albuminoidi, sali minerali, acidi (maleico, succinico, ossalico) ecc. che occorre eliminare. A tale scopo si esegue un trattamento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che precipita tutte le sostanze colloidali ed acide formando i relativi sali di calcio insolubili (defecazione). In questa operazione però una piccola parte del saccarosio precipita come saccarato tricalcico insolubile; per non perdere questo zucchero si fa gorgogliare successivamente nella soluzione una corrente di CO_2 che forma carbonato di calcio liberando il saccarosio. Questa ultima operazione prende il nome di "saturazione"; essa richiede un certo riguardo perchè se si usa CO_2 in difetto si tende a formare un sale doppio di zucchero e carbonato di calcio, mentre se si eccede si produce in parte del bicarbonato di calcio solubile. Per evitare questi inconvenienti spesso si suole eseguire la saturazione in più stadi, ognuno dei quali è seguito da filtrazione. In alcuni zuccherifici l'ultima saturazione viene eseguita con SO_2 che ha un'azione purificante maggiore di CO_2 e nello stesso tempo agisce da decolorante perchè riduce i pigmenti contenuti nella materia vegetale. L'eccesso di SO_2 viene eliminato come solfito di calcio.

La filtrazione viene eseguita in comuni filtropresse. I residui di filtrazione sono ancora lavati per recuperare le tracce zuccherine contenute. La soluzione zuccherina filtrata va alla concentrazione.

Per la concentrazione si usano di solito del

un'estra-
e efficien-
nello stes
empo dei re
i facilmen-
eparabili
filtrazio-
l'operazio-
i esegue
temperatu-
i circa 70°
quale le
le della
ta vengono
se cosic-
ci ta più
le all'ac-
li attraver
le loro
cane.

l'ottenere
l'impiego
del peso
letole che
ottenersi

to del 0,4-
ttratto
al diffuso-

del pres-
continuo,
lta su un
terno di
cce intro-
ra, vengo-
a verso la
i compres-
sate anche

le batterie di concentratori a multiplo effetto disposti in modo analogo a quelli usati per la concentrazione delle acque glicerinosi a cui abbiamo a suo tempo accennato. La Fig. 65 rappresenta

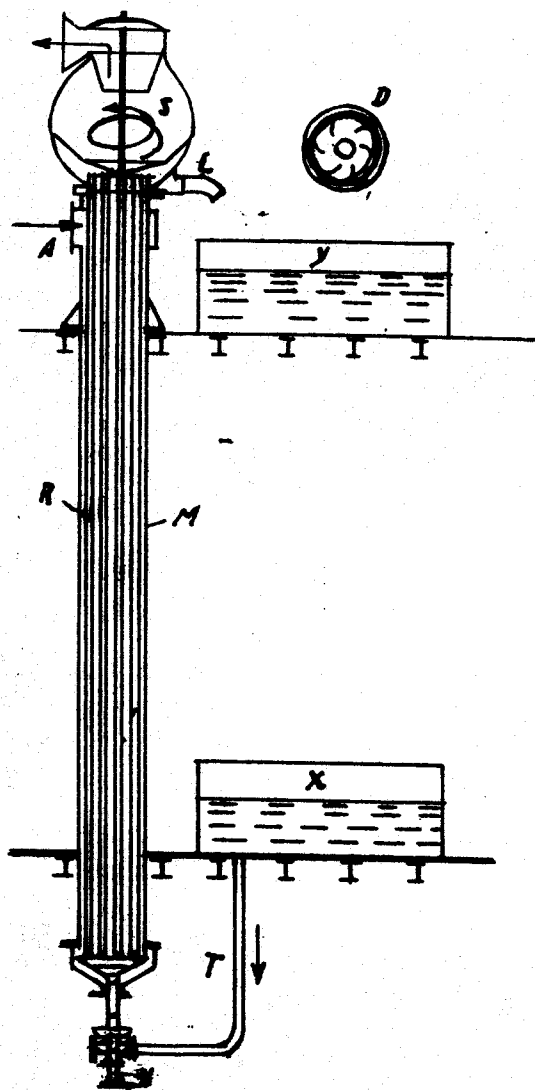


Fig. 65

ta un concentratore Kestner che è uno dei tipi maggiormente usati. Comè si vede, esso è costituito da un fascio tubiero di notevole altezza in cui viene fatto passare il liquido; il riscaldamento avviene mediante una circolazione di vapore all'esterno dei tubi. Data la larga superficie di riscaldamento, l'ebollizione avviene in modo molto rapido e il vapore trascina gocce di liquido che si trovano quasi alla temperatura di ebollizione e che insieme al vapore vengono a contatto con le

pareti anche nelle parti superiori dei tubi. Questa circostanza dà ragione dell'elevatissimo rendimento di tali concentratori; infatti la presenza di liquido prossimo alla temperatura di ebollizione lungo tutte le pareti dei tubi provoca un aumento del coefficiente di trasmissione del calore che può raggiungere anche le 10.000 calorie per mq. per ora e per grado °C di diff. di temperatura.

I tubi comunicano nella parte superiore con la camera di separazione; la miscela di vapore e liquido concentrato batte contro la superficie conica visibile in figura ed assume così un moto vorticoso che provoca la separazione del liquido dal vapore. Il vapore separato serve per riscaldare il concentratore successivo che è alimentato da una soluzione più diluita e lavora a pressione più bassa. Il vapore ottenuto da questo serve per riscaldare un terzo apparecchio a pressione ancora minore e così via.

Per ciò che riguarda le rese di questi apparecchi, può ritenersi che 100 Kg. di vapore iniziale producono nel 1° apparecchio l'evaporazione di 96 kg. di vapore dalla soluzione.

Questi provocano successivamente l'evaporazione di circa

95 Kg. di vapore nel 2° apparecchio
94 " " " " 3° "
94 " " " " 4° "
92 " " " " 5° "

Cioè usando un apparecchio a doppio effetto, 100 Kg. di vapore iniziale producono l'evaporazione di 190 Kg. di vapore dalla soluzione; usando un triplo effetto se ne evaporano 285; un quadruplo 379; un quintuplo 471.

Non è possibile aumentare molto il numero degli apparecchi perchè altrimenti sarebbe neces-

effetto
per--la
cui ab-
appresen-
concen-
e Kestner
uno dei
aggior-
usati.
i vede,
costi-
da un fa
ubiero
evole al
in cui
fatto pag
l liqui-
scali-
o avvie-
dante u-
colazio-
vapore
terno del
Data la
superfi-
riscal-
o, l'e-
zione av-
in modo
rapido e
vapore tra-
gocce di
lo che si
no quasi
temperatu
ebolli-
e che in
al vapo-
ngono a
tto con le

carico andare a pressioni troppo basse per mantenere una sufficiente differenza fra le temperature di ebollizione degli evaporatori successivi. D'altra parte non è possibile elevare molto la temperatura di ebollizione del primo evaporatore ad es. lavorando sotto pressione, perchè di solito il vapore impiegato è quello di scarico ottenuto da turbine che utilizzano il vapore ad alta pressione (20-30 atm.) ottenuto dai generatori, per produrre l'energia elettrica necessaria allo stabilimento. Inoltre una temperatura troppo alta favorisce l'idrolisi del saccarosio nei monosaccaridi ed una alterazione dei monosaccaridi stessi. Negli zuccherifici infatti risulta poco conveniente servirsi dell'energia elettrica fornita dalla rete, perchè si tratta di stabilimenti di limitato periodo di esercizio per cui le spese di contratto annuali con le società produttrici risulterebbero troppo elevate.

La pressione del vapore di scarico è di solito 1,5 Atm. assolute, vale a dire $\frac{1}{2}$ Atm. relativa, pressione a cui corrisponde la temperatura di 120°. La temperatura di evaporazione nell'ultimo concentratore è generalmente di 50-55°; il salto di temperatura fra 120° e 50° deve essere distribuito fra i vari concentratori.

Tale distribuzione non si fa ad intervalli uguali perchè il coefficiente di trasmissione diminuisce con la temperatura, cosicchè dovrebbero farsi concentratori prima piccoli e poi di dimensioni crescenti. Generalmente si assegna agli ultimi un salto di temperatura maggiore cosicchè è possibile fare i diversi evaporatori di dimensioni non troppo diverse. I primi apparecchi hanno dei salti di 5°-6° gli altri successivamente di 10-15-25°. Le superfici di riscaldamento non sono uguali nei vari apparecchi, ma variano nel rapporto delle radici quadrate dei salti di temperatura.

La soluzione concentrata che si ottiene dagli apparecchi di concentrazione per semplice raffreddamento darebbe una massa solida; perchè si abbia una buona cristallizzazione viene quindi eseguito un riscaldamento a spese di parte del vapore proveniente dal 1° apparecchio. Spesso la soluzione da concentrare viene anche preriscaldata mediante vapore proveniente di solito dal 2° apparecchio. Infine il vapore di scarico dell'ultimo apparecchio va condensato con acqua fredda. Per la produzione del vuoto nell'ultimo apparecchio possono usarsi pompe ad umido che estraggono contemporaneamente il vapore; è però preferibile l'impiego di pompe a secco facendo prima condensare i vapori di un condensatore barometrico.

Certe installazioni all'estero invece che sotto vuoto lavorano sotto pressione (decrescenze da 7-8 atm. a 1 atm.). In tal modo non occorre l'impiego di pompe ~~avvasto~~ e basta un numero minore di apparecchi. Tale sistema presenta però l'inconveniente di una maggiore facilità di idrolisi per l'alta temperatura.

Le fabbriche più moderne usano per alimentare le turbine, vapore a pressione molto alta in modo da avere uno scarico da $2\frac{1}{2}$ - 3 atm. che alimenta al solito l'impianto di concentrazione sotto vuoto. In tal modo può aversi un salto di temperatura più elevata e quindi la possibilità di impiegare un numero di apparecchi superiore.

Dopo avvenuta la concentrazione si esegue la cosiddetta "cottura" della soluzione, che è una concentrazione finale più spinta che precede la cristallizzazione. Si usano a questo scopo degli apparecchi detti "Boules" (Fig. 66) in cui si ha un riscaldamento a 60° sotto vuoto in seguito al quale lo zucchero in parte cristallizza in minuti cristalli. La soluzione deve sempre coprire i tubi di riscaldamento, altrimenti si ha il peri-

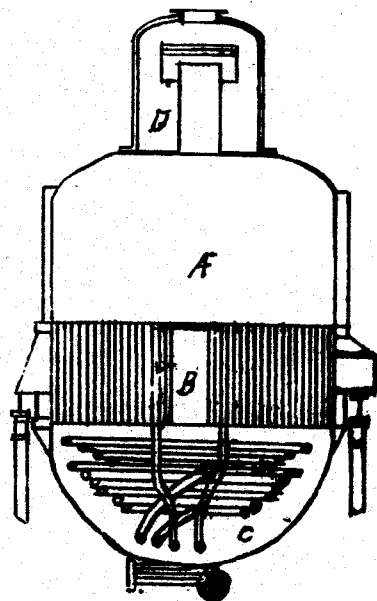


Fig. 66

colo di caramellizzazione. Per evitare la formazione di schiuma eccessiva si aggiungono alla soluzione tracce di grassi; inoltre nella parte superiore del Boule è disposto un rompischiuma visibile in figura.

Il liquido concentratissimo proveniente dalla cottura passa alla centrifugazione dopo aver subito un trattamento di agitazione e raffreddamento in cui si ha la cristallizzazione

vera e propria. I residui acquosi (scolo verde) della centrifugazione vengono rimessi in circolazione, concentrati nuovamente in un secondo boule e nuovamente centrifugati. Il secondo "scolo" che si ha in questa operazione costituisce il cosiddetto melasso.

Si sono costruiti dei boules orizzontali divisi in due parti, in una delle quali avviene la concentrazione mentre nella seconda si ha la cristallizzazione; generalmente però le due operazioni sono distinte.

La massa cotta sui boules viene scaricata in recipienti muniti di agitatori e raffreddatori per provocare la cristallizzazione completa, dopo di che si passa alla centrifugazione per separare la parte cristallina dallo scolo verde.

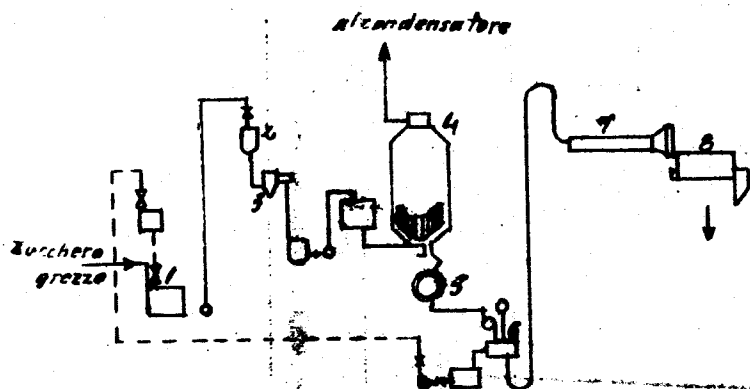
Per questa operazione si usano generalmente centrifughe a sospensione superiore provviste di larghi scarichi per lo zucchero; questo resta aderente al panierino della centrifuga mentre la

parte liquida viene scaricata alla periferia. Lo zucchero ottenuto dalla prima centrifugazione è il cosiddetto "zucchero greggio di 1^a" quello che si ottiene dal trattamento dello scolo verde è lo zucchero greggio di 2^a; entrambi per essere utilizzati debbono prima essere raffinati.

RAFFINAZIONE -

Lo zucchero ottenuto con le precedenti lavorazioni è gialliccio e contiene il 95-97 % di saccharosio.

La Fig. 67 rappresenta uno schema completo di un impianto di raffinazione.



- 1 Solutore - 2 Mescolatore del carbone attivo -
- 3 Filtro a sacchi - 4 Apparecchio di cottura -
- 5 mescolatore della massa cotta - 6 centrifuga -
- 7 essiccatore - 8 Buratto.

Fig. 67

Anzitutto lo zucchero greggio viene fuso nel recipiente 1 e ripreso con acqua o con sugni di alta purezza ottenuti dai trattamenti successivi. Quindi si ha un trattamento con carbone animale o meglio con carboni attivi vegetali per ottenere una decolorazione.

lizzazio-
e la for-
iuma ec-
iungono
tracce
ltre nel-
iore del
to un rom
bile in

concentra
iente dal
sa alla
e dopo a-
trattamen
ne raf-
cui si
lizzazione
o verde)
in circo-
secondo
ondo "sco
tituisce

zontali di
avviene la
ha la cri
ue opera-

aricata in
ed ori
pleta, do-
e per se-
o verde.

neralmente
ovviste di
o resta a-
ntre la

La miscela carbone attivo - soluzione viene quindi filtrata nei filtri a sacco 3, infine si giunge alla camera di cottura 4 a cui segue al solito la centrifugazione nella centrifuga 6. Lo zucchero raffinato viene seccato in 7, abbrattato e quindi passa alla insaccatura.

Il sugo ottenuto dalla centrifuga ritorna in ciclo.

CARBONI ATTIVI - Accenniamo brevemente all'azione assorbente del carbone e alle ragioni per cui essa si esercita.

Se si immerge del carbone attivo in una soluzione contenente ad es. sostanze proteiche, acidi, basi organiche ecc. si vede che queste si depositano alla superficie del carbone. Il fenomeno fa parte della categoria dei fenomeni di "adsorbimento" chiamando in tal modo la proprietà, per cui alcuni corpi solidi sono in grado di fissarne alla loro superficie altri, sia liquidi che gassosi.

L'adsorbimento non è da confondersi con i fenomeni di occlusione o "absorbimento", per cui una fase solida assorbe nel suo interno altre fasi fluide; esso al contrario è un fenomeno nettamente superficiale e si verifica quando alla superficie limite di separazione tra due fasi distinte esiste una zona di transizione nella quale le concentrazioni delle varie specie molecolari differiscono da quelle dell'interno delle fasi stesse. Caso caratteristico di adsorbimento è ad esempio quello di una soluzione saponosa a contatto con sostanze grasse.

Com'è noto, il sapone produce un abbassamento della tensione superficiale dell'acqua; questo abbassamento è dovuto al fatto che sia sul pelo libero dell'acqua, come pure (e in misura ancor maggiore), lungo le superfici di contatto

fra le materie grasse e la soluzione, si ha un arricchimento di molecole di sapone rispetto all'interno della soluzione, arricchimento causato dall'azione dei gruppi terminali delle molecole di sapone.

Questo è un caso di adsorbimento per affinità funzionale.

Molti altri casi di adsorbimento possono ridursi a questo tipo; nel caso dei carboni attivi, poi il fenomeno è molto facilitato dalle azioni di capillarità che si esercitano alla superficie porosa del carbone. Le dimensioni dei pori infatti sono spesso dell'ordine del millesimo di millimetro, grandezza a cui corrispondono pressioni idrostatiche di chilometri e in conseguenza tensioni di vapore del liquido adsorbito praticamente nulle.

Tali fenomeni sono accompagnati da azioni dovute a forze ioniche, elettrostatiche, di affinità residua ecc. ad esempio tra la soluzione ed il carbone può stabilirsi una differenza di potenziale (come avviene al contatto bleu di metilene-carta da filtro) per cui le particelle della soluzione colloidale tendono a scaricarsi e a fissarsi alla superficie dell'altra fase.

Fenomeni analoghi si hanno nell'adsorbimento di gas. Quest'ultimo è funzione della temperatura e della pressione secondo una relazione del tipo $F=f(T,p)$; inoltre la quantità di gas adsorbita è proporzionale allo sviluppo della superficie adsorbente. Considerata una determinata superficie adsorbente e tenendo costante la temperatura, se si fa variare la pressione, varierà contemporaneamente il volume adsorbito. Tale variazione avviene con un andamento parabolico; le curve che si ottengono prendono il nome di "isoterme di adsorbimento". Nella fig. 58 sono rappresentate le isoterme di adsorbimento ottenute per il O_2 .

e viene
ine si
ue al
a 6. Lo
buratta

torna

l'azio-
per cui

una so-
che, a-
ste si
l'feno-
i
roprie-
rado di
liquidi

con i
per cui
ltre fa-
o netta-
lla su-
si di-
la qua-
olecole-
lle fa-
imento
nosa a

assame-
; que-
a sul
isura
ntatto

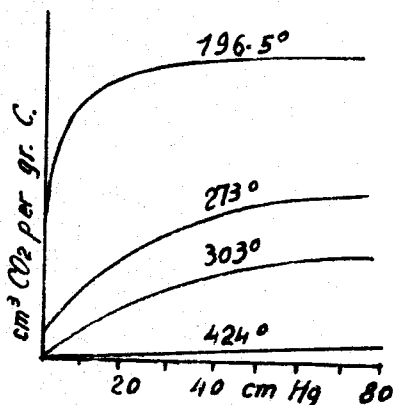


Fig. 68

L'adsorbimento di gas è essenzialmente attribuibile alle forze di Van der Waals, cioè alle forze di attrazione molecolare.

A conferma di ciò si osserva che esso è, massimo per i gas facilmente condensabili.

Dato che il fenomeno dell'adsorbimento è esotermico (in genere

circa 2000 cal. per mole assorbite, ma in qualche caso anche 5-10.000 - l'aumento della temperatura tende a deprimerlo. Per alcuni gas e per certi assorbenti il calore di adsorbimento è superiore al calore di liquefazione del gas. Però si hanno casi di "adsorbimento attivato" in cui l'andamento è prima crescente con la temperatura e dopo decrescente. Questo secondo tipo di adsorbimento è specifico e, a differenza del primo, non invertibile; inoltre esso è presentato dai gas nobili. Sua caratteristica è di essere molto lento, perciò la temperatura ha su di esso un'azione accelerante, pure essendo sempre agente in senso contrario. Il caso è analogo a quello dell'acceleramento di reazioni molto lente per opera del riscaldamento.

Data la natura del fenomeno dell'adsorbimento si capisce come un dato materiale possa adsorbire in maniera diversa fluidi diversi. Così il carbone attivo è particolarmente adatto ad adsorbire sostanze organiche come benzolo, solf. carbonio, benzina, ecc.; il silicagel invece ha più affinità con l'acqua e per sostanze contenenti gruppi ossidrilici (come l'alcool) o aventi natura basica.

Quando si vogliono spostare le parti adsor-

to di gas
mente at-
alle forze
uale cioè
di attra-
olare.

li ciò si
esso è mag
gas facil-
isabili.

fenomeno
mento e e-
n genere

a in qual-
ella tempe-

gas e per
ent è su-
gas. Però

o" in cui
temperatura
o di adsor

el primo,
ntato dai
essere mol-

di esso
mpre agen-
go a quel-
o lente

assorbi-
e possa
versi. Co-

a to ad
olo, solf.
invece ha

e conte-
l) o aven-

rai adsor-

bite si esegue un trattamento con sostanze approp-
riate che non siano solubili con i fluidi da a-
sportare. Per il carbone attivo nel caso di assor-
bimento di idrocarburi (ad es. benzolo) si usa fa-
re un trattamento con vapore d'acqua.

Il trattamento con carbone attivo si esegue
di solito aggiungendo il carbone alla soluzione;
riscaldando a 80-90° e poi filtrando in filtro-
presse. Esistono però delle sostanze decoloranti
particolarmente attive (ad es. carboraffin) che
permettono di abolire l'operazione di filtrazio-
ne; infatti basta eseguire alcuni passaggi della
soluzione attraverso uno strato di qualche centi-
metro di detto carbone, perchè si abbia una deco-
lorazione e depurazione sufficiente.

Un problema molto importante è quello della
rigenerazione dei carboni attivi. Si eseguono di
solito dei trattamenti acidi e alcalini per a-
sportare le sostanze assorbite di natura rispet-
tivamente basica e acida; a questi si fa seguire
un riscaldamento fuori del contatto dell'aria a
700-800° per eliminare le sostanze organiche e a-
zotate, poi trattamenti con vapore ecc..

Con questi trattamenti si ottiene un carbo-
ne la cui attività è circa l'80% della primitiva,
ma che rimane a questo livello anche nelle rige-
nerazioni successive.

Per ciò che riguarda la fabbricazione dei
carboni attivi, trascurando il carbone di ossa
oggi non molto usato, si può dire che in genera-
le essi vengono ottenuti dal carbone di legna.
L'attivazione del carbone si esegue mediante par-
ticolari trattamenti ad alta temperatura in as-
senza di aria ed in presenza di vapore.

Il carboraffin è ottenuto impregnando il car-
bone di legna ridotto in polvere con cloruro di
alluminio, riscaldando la massa e poi disgregan-

dola. L'azione del cloruro di alluminio, di quello di zinco ecc. è di catalizzare la piroschissione degli olii pesanti contenuti nel catrame della distillazione secca del legno, assorbiti dal carbone stesso. Tale catrame assorbito blocca la superficie del carbone deprimendo le sue proprietà assorbenti.

Per la depurazione di gas si impiegano carboni granulati; un carbone a grana particolarmente grossa è impiegato per i filtri delle maschere antigas.

Ritornando alla raffinazione dello zucchero, resta ancora da dire qualcosa sui procedimenti finali per ottenere lo zucchero cristallizzato.

Quando si voglia ottenere lo zucchero in blocchi (pani) la soluzione concentrata ottenuta per cottura si versa in stampi conici disposti col vertice in basso. In essi avviene la cristallizzazione mentre il melasso ancora presente si raccoglie in fondo e viene estratto mediante una apposita apertura. Per eliminare completamente il melasso, i pani con i loro involucri vengono poi portati in una apposita centrifuga in cui sono disposti radialmente in modo che il liquido sia allontanato dalla forza centrifuga. Per facilitare tale allontanamento spesso si esegue la cosiddetta "copertura" che consiste nello spruzzare la massa del pane durante la centrifugazione con vapore o con acqua polverizzata. In tal modo però si ha sempre una certa perdita di zucchero asportato dall'acqua insieme al melasso residuo.

Per avere lo zucchero in quadretti si usano centrifughe speciali che danno lo zucchero solido in forma di stecche parallelepipediche che vengono poi suddivise.

Il melasso costituisce un residuo molto im-

, di quel-
roscissio
rame del-
biti dal
blocca la
e proprie-

gano car-
icolarmen-
e masche-

zucchero,
dimenti
lizzato.

ero in
ottenuta
listi
a cristal
esente si
liante u-
pletamen-
acri ven-
lfuga in
che il li-
trifuga.
sso si e-
siste nel-
la centri
rizzata.
a perdita
me al me-

i usano
hero soli-
che che ven

molto im-

portante dell'industria dello zucchero che oggi viene integralmente sfruttato. A 100 gli di barbabietole corrispondono infatti 3-5 gli di melasso con il 45-50% di zucchero. Lo sfruttamento può eseguirsi sia per il recupero dello zucchero sia per la produzione di alcool. Si segue l'una o l'altra via a seconda delle condizioni del mercato e dei gravami fiscali esistenti nel paese in cui si trova l'industria.

In Italia attualmente quasi tutto il melasso viene impiegato per la produzione di alcool, lavorazione di cui abbiamo a suo tempo parlato. Per recuperare lo zucchero dal melasso si possono eseguire o dei processi osmotivi o dei processi chimici che realizzano la precipitazione dello zucchero come saccarato di stronzio o di calcio o di bario. E' da osservarsi che non è possibile separare lo zucchero dal melasso per concentrazione perchè si è in presenza di sostanze organiche colloidali (pectine ecc.) che impediscono la cristallizzazione.

Il processo alla stronziana consiste nel trattare il melasso diluito con idrato di stronzio (stronziana). Precipita il saccarato bistronzico $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2 SrO$ insolubile, che può essere separato per filtrazione. Questo composto si trasforma col tempo nel monosale che per saturazione con CO_2 dà il saccarosio.

Reazioni analoghe si hanno nei processi alla calce e alla barite.

L'ultimo processo presenta il vantaggio di permettere l'impiego di soluzioni concentrate; essa richiede come reagenti dell'ossido di bario che viene preparato dal solfato o dal carbonato per riduzione con carbone al forno elettrico.

Lo zucchero raffinato viene generalmente aggiunto di piccole quantità di colorante azzurro

(oltremare, indantrene) allo scopo di eliminare il tenue colore gialliccio che esso possiede sempre, anche dopo le decolorazioni più accurate.

Diciamo ora qualche cosa riguardo ad altri tipi di processi di estrazione che sono stati impiegati al posto del solito processo di diffusione.

Processo Steffen - Secondo questo procedimento si trattano le bietole in presse in modo di avere per semplice azione meccanica un sugo zuccherino molto concentrato. E' chiaro che in tal modo rimane nelle polpe un elevato tenore di zucchero (fino al 10%), però si ha il vantaggio di avere dei sughi molto puri che richiedono una raffinazione ridotta. D'altra parte è sempre possibile recuperare lo zucchero dalla polpa sottoponendo queste ultime ad un successivo trattamento di diffusione (processo Steffen misto).

Processo De Vecchis - Questo processo italiano merita di essere particolarmente ricordato perchè è l'unico che consenta la ripartizione della lavorazione delle barbabietole durante tutto l'anno.

Esso è basato su un riscaldamento preventivo delle fettucce di bietola ad 80-90° eseguito da una essiccazione. In tal modo non solo si ha la coagulazione del protoplasma come nell'ordinario processo di diffusione, ma segue una vera e propria distruzione delle membrane cellulari, che permette una assai facile estrazione con acqua come in una ordinaria liscivazione. Il vantaggio maggiore di questo processo è dovuto però alla successiva essiccazione, che viene spinta al punto di lasciare nel materiale un contenuto di circa il 3% di acqua (contro il 50-60% iniziale); in tal modo le fettucce possono essere conservate anche per molto tempo senza pericolo di fermentazione e senza quindi richiedere una lavora-

zione immediata nel breve periodo di produzione delle barbabietole.

Tale processo presenta infine il vantaggio che per il riscaldamento iniziale tutte le pectine, sostanze organiche ecc. vengono insolubilizzate, cosicchè il sugo che si ottiene trattando le fettucce secche oltre ad essere assai concentrato, risulta di notevole purezza.

ESTRAZIONE DELLO ZUCCHERO DI CANNA -

Per quanto tale lavorazione non sia praticata negli zuccherifici italiani che sono esclusivamente alimentati da bietole, accenniamo brevemente alla lavorazione della canna da zucchero, che è analoga del resto a quella di un'altra pianta fornitrice di zucchero per noi molto importante: il sorgo.

Le uniche differenze fra questi processi e quello di lavorazione delle bietole si hanno nella fase iniziale di lavorazione.

Le canne vengono anzitutto introdotte in dispositivi muniti di rulli sfibratori che incidono profondamente i fusti della pianta; seguono dei molini a cilindro (di solito 6 gruppi di 3 cilindri ciascuno, con interspazi sempre più ridotti) che schiacciano le canne sfibrate facendone uscire il sugo zuccherino. Per meglio esaurire i fusti alle volte essi sono investiti durante la sprematura con spruzzi di acqua.

I residui delle canne prendono il nome di "bagasse" e contengono il 4-5% di zucchero; vengono generalmente usati come combustibili.

Il sugo di spremitura viene trattato come si è visto per le barbabietole. Esso ha caratteristiche leggermente diverse da quelle del sugo di barbabietole: è più ricco in zucchero invertito, glucosio, ecc..

Le "bagasse" di sorgo si prestano bene come si è già detto per la fabbricazione della cellulosa. Oggi si hanno in Italia due stabilimenti assai recenti che sfruttano il sorgo per la produzione di alcool e hanno ottenuto risultati piuttosto soddisfacenti; risultati meno buoni invece si sono avuti per la produzione di zucchero dato che questo è impuro di forti quantità di glucosio e di raffinosisio.

In America al contrario è assai sviluppato lo sfruttamento del sorgo a zucchero per produrre sciroppi dolci, marmellate, ecc..

La seguente tabella dà le produzioni relative ad 1 ettaro di terreno con coltivazione rispettivamente a bietole, a canna e a sorgo in condizioni medie:

	produzione gli.	medio contenuto zuccherino
barbabietole	300	13 %
canna	500 + 1200	14 %
sorgo	130	18 + 20%

La successiva dà invece le produzioni di zucchero per ettaro di coltivazione per vari paesi:

<u>barbabietole</u>		
	Olanda	gli 50,2
	Italia	" 36,2
<u>canna</u>		
	Haway	" 100- 125
	Cuba	" 55- 65
<u>sorgo</u>		" 40 - 45

tano bene come
e della cellu-
stabilimenti
go per la pro-
risultati
meno buoni in
e di zucchero
quantità di

ai sviluppato
o per produr-

luzioni rela-
ativazione ri-
a sorgo in

o contenuto
zuccherino

13 %
14 %
18 + 20%

duzioni di zuc
er vari paesi:

2
,2
100- 125
55- 65
40 - 45

Si vede che la produzione del sorgo è abbastanza elevata; ai 40 qli di zucchero corrispondono 25 ettanidri di alcool e 12 qli di cellulosa, inoltre si hanno 25 qli da granella e 50 qli di fogliame utilizzabile per l'agricoltura.

Usando il sorgo per ottenere dell'alcool, può ammettersi una produzione media di 25 hl. di alcool per ettaro; vale a dire sarebbe sufficiente una coltivazione di 150.000 ettari per ottenere 3.500.000 hl. di alcool corrispondente al nostro fabbisogno nazionale.

Per inserire la coltivazione del sorgo in terreni usati per colture intensive, sono necessarie forti concimazioni, dato che il sorgo, che presenta una notevole e rapida vegetazione insterebbe altrimenti i terreni.

ANALISI degli ZUCCHERI -

Il contenuto zuccherino di un sugo può essere in prima approssimazione indicato dal contenuto percentuale in peso di solido sciolto nel liquido, che dà il cosiddetto grado Brix del sugo.

Questa indicazione è evidentemente errata se sono presenti quantità non trascurabili di estranei. E' allora necessario conoscere il quoziente di purezza della soluzione che è il rapporto fra il contenuto percentuale effettivo di saccarosio ed il grado B r i x. Il contenuto effettivo in saccarosio può essere determinato con molta precisione con il polarimetro. E' noto il principio su cui si basano tali misure che deriva dal fatto che le soluzioni zuccherine sono otticamente attive provocando la rotazione (verso destra) del piano di polarizzazione della luce. Dato che esiste una relazione fra l'angolo di rotazione α la densità d e lo spessore l della soluzione esaminata:

$$S = \frac{\alpha}{ld} = \text{cost}$$

(relazione che per lo zucchero vale anche per notevoli variazioni di densità), si vede che basta misurare con il polarimetro l'angolo di rotazione α per conoscere la densità d della soluzione e quindi il suo contenuto in zucchero.

E' chiaro però che tale misura dà dei risultati illusori se insieme al saccarosio sono in soluzione altre sostanze otticamente attive, ad es. altri zuccheri, cosa che quasi sempre si verifica. Per eseguire la misura in tali condizioni si ricorre ad una proprietà del saccarosio a cui abbiamo già accennato, cioè all'inversione. Si misura prima la rotazione data dalla soluzione da studiare; quindi per aggiunta di HCl si provoca l'inversione e si osserva la nuova rotazione (che sarà ora verso sinistra). Quest'ultima rotazione sarà dovuta solo al saccarosio contenuto, dato che gli altri zuccheri non sono in grado di invertirsi; conoscendo il valore di S per il saccarosio, vale a dire la relazione fra l'angolo α e l e d , con semplici considerazioni può ricavarsi il valore di d .

La polarizzazione viene misurata secondo varie graduazioni: da noi viene usata la graduazione di Ventzke in cui il valore 100 corrisponde a 40 gr. di saccarosio in 100 cmc. di acqua a 17°,5 C e per uno spessore di 20 cm.

In Francia viene usata la graduazione Soleil il cui valore 100 corrisponde invece a 16,350 gr. di saccarosio. Quest'ultimo valore è stato scelto perchè è quello che corrisponde alla rotazione provocata da una lamina di quarzo di 1 mm. di spessore. Dato che la concentrazione corrispondente è piuttosto bassa risulta più conveniente l'uso della graduazione Ventzke.

I polarimetri usati in saccarimetria, che sono detti saccarimetri, sono del tipo a Nicol fissi e a luce bianca già studiati nel Corso di

he per no-
che basta
otazione
oluzione

dei risul-
sono in
tive, ad
re si ve-
condizio-
ariosio a
ersione.

soluzio-
HCl si pro
rotazio-
ultima
o tenu-
o in gra-
di S per
fra l'an-
ioni può

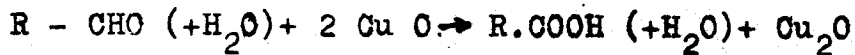
econdo va-
graduazio-
isponde a
acqua e

one Soleil
16,350 gr.
ato scelto
tazione
mm. di
risponden-
iente l'u-

ia, che
a Nicol
Corso di

Fisica, per cui non sarà necessario darne qui una descrizione.

Ricordiamo che in essi la rotazione del piano di polarizzazione è provocata da un compensatore costituito da due cunei di quarzo rispettivamente levogiro e destrogiro i quali possono scorrere l'uno sull'altro dividendo il campo in due zone in cui si notano due colorazioni differenti. Sugli zuccheri si fanno anche altre determinazioni di natura chimica; ad es. il saggio di riduzione con liquido di Fehling (tartrato sodico potassico + Cu SO₄) che rivela le funzioni aldeidiche le quali riducono il sale rameico ad ossidulo di rame che precipita sotto forma di polvere rossastra. Tale riduzione avviene per ossidazione del gruppo aldeidico a carbonilico



CARTA E CELLULOSA

Per la fabbricazione della carta vengono usate a seconda della qualità che si vuole ottenere: stracci, residui tessili, cellulosa ottenuta da legno, da paglia, sparto, sorgo, alfa, canna gentile ecc...., e infine pasta di legno. Si impiegano stracci o cellulosa quando si vuole ottenere carta di ottima qualità: per la carta da imballaggio, da giornali ecc. si usa generalmente pasta di legno.

Nelle sue linee generali la lavorazione è identica qualunque sia il materiale impiegato; variano però alcune operazioni di dettaglio, e particolarmente le operazioni preparatorie.

Lavorazione degli stracci - Fino a poco tempo fa essi costituivano l'unica materia prima per la fabbricazione della carta e sono ancora oggi usati per fabbricare carta di lusso, oppure per

fare miscele con paste di altra provenienza. Ciò è dovuto al fatto che la cellulosa tessile (cotone, canapa, ecc.) è costituita da fasci fibrosi più lunghi (10-11 mm.) quindi meccanicamente più resistenti alla trazione di quelli contenuti nella cellulosa da legno (1-5 mm.).

Si ha anzitutto una prima cernita grossolana degli stracci preceduta da operazioni di battitura e spolveratura ed eventualmente di lavatura. Gli stracci suddivisi secondo la natura, qualità, colore ecc. e privati di tutti i corpi estranei eventualmente presenti, vengono tagliuzzati e quindi passano alla lisciatura. Questa operazione ha lo scopo di liberare le fibre dalle impurità e di trasformare la maggior parte delle sostanze coloranti in modo da renderle più facilmente attaccabili alla sbianca. Per questa operazione si hanno dei bollitori di varia foggia in cui gli stracci vengono trattati con acqua calda aggiunta di calce (oppure in certi casi carbonato sodico o soda caustica).

Si usano generalmente bollitori rotativi capaci di tenere fino a 20-30 qli di stracci. La cottura si verifica sotto leggera pressione (1½-3 Atm.) per la durata di 3-6 ore; la quantità di calce varia da 3 a 15 Kg. per qle di stracci. I cenci lisciviati, subiscono una serie di trattamenti per essere liberati dalle parti di lisciva che tengono assorbita, poi vengono sfilacciati, sbiancati, raffinati, mescolati, e così via. Tutte queste operazioni avvengono in speciali macchine dette "olandesi"; si hanno così olandesi lavatrici, sfilacciatrici, sbiancatrici, ecc..

L'olandese è sostituita da una vasca ovale A munita di un tramezzo B nella parte centrale, per cui essa viene a costituire una specie di canale anulare, in cui viene fatta circolare con mezzi meccanici la massa che deve subire i

vari trattamenti.

Nell'olandese sfilacciatrice (Fig.69) si ha montato da una delle parti del canale un cilindro orizzontale H munito di lame; in corrispondenza ad esso il fondo dell'olandese è sollevato ed è anch'esso munito di lame. Per il moto di rotazione del cilindro gli stracci (aggiunti di molta acqua), sono obbligati a passare ripetutamente fra le lame e vengono così sfilacciati fino a essere ridotti in poltiglia (mezzepasta). Dalla parte opposta del rullo sfilacciatore possono essere disposti 1 o 2 tamburi lavatoi C: C.

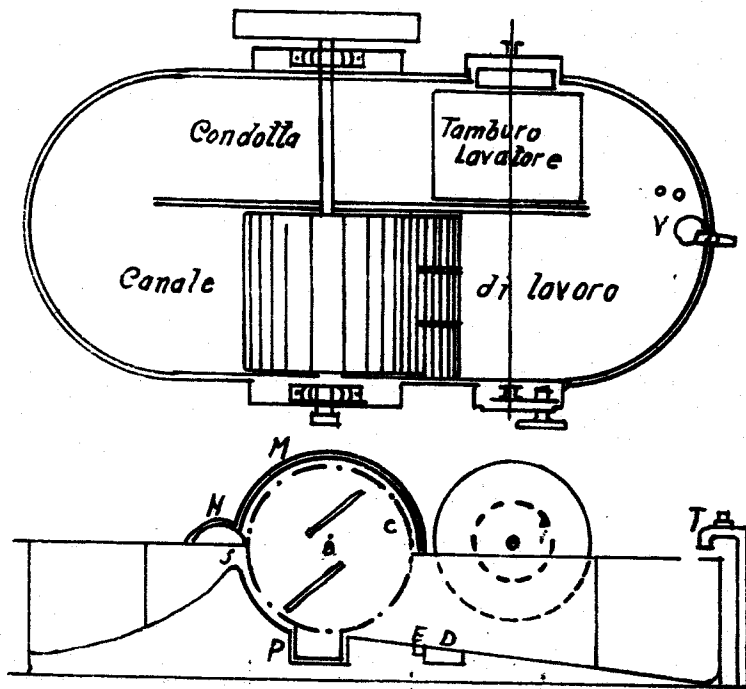


Fig. 69

La pasta ottenuta dalle sfilacciatrici passa generalmente alla sbianca, che si esegue mescolando alla pasta dell'ipoclorito di calcio o di sodio. Possono essere impiegati altri agenti

nienza. Ciò
ssile (coto-
ci fibrosi
camente più
ntenuti nel

a grossola-
oni di bat-
e di lava-
a natura,
ti i corpi
ono tagliuz-
. Questa o-
fibre dalle
parte delle
e ni' facil-
questa ope-
la foggia
in acqua
sti casi

otativi ca-
racci. La
sione (1½-
quantità di
stracci. I
di tratta-
di lisciva
lacciati,
i via. Tut-
iali mac-
ol desi
i, ecc..

sca ovale
e centra-
a specie
circolare
subire i

come cloro,,gas, ozono, acqua ossigenata, ecc.. Queste ultime operazioni e le successive sono comuni tanto per paste ottenute da stracci come per paste di cellulosa. La sbianca con ipoclorito deve essere fatta evitando un eccesso di ipoclorito, perchè altrimenti si ha una ossidazione della cellulosa, che diventa più fragile e meno resistente. L'ipoclorito tende a ridursi a cloruro NaClO \rightarrow NaCl + $\frac{1}{2}$ O₂ con sviluppo di ossigeno che ossida decolorandole molte impurità presenti.

Composizione del legno -

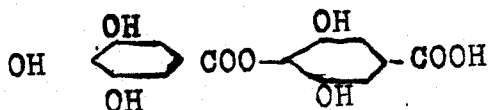
	<u>Pento</u> <u>sani</u>	<u>Cellu</u> <u>lose</u>	<u>Ligni</u> <u>ne</u>	<u>Resi</u> <u>ne</u>	<u>Cere</u>
Pini: Picea excelsa	14,3	57,8	29,3	2,3	--
Pinus silvestris	13,3	54,2	26,3	3,3	--
Faggio: (Fagus silvatica)	25,9	53,5	22,4	-	1,2

I pentosani sono contenuti soprattutto nei legni giovani (sino ad oltre il 25%) meno nei vecchi, la cellulosa è in maggior proporzione invece nei vecchi, mentre la lignina è in quantitativi circa costanti.

Le resine sono contenute nei legni di conifere, mentre le piante latifoglie contengono poche resine e quantità più o meno grandi di sostanze tanniche.

Le sostanze tanniche (acido tannico o tannino) sono costituite da acido digallico e da suoi derivati solubili in acqua.

L'acido digallico che è un etere proveniente dalla condensazione dell'acido gallico C₆H₂(OH)₃COOH per la formula:



L'acido tannico è contenuto nelle cortecce e nei legni giovani di latifoglie (quercia, castagno, ecc.) dà sali neri (inchiostri) con l'ossido ferrico come si osserva incidendo dei legni giovani con lame di ferro arrugginite.

Viene estratto dal legno riscaldandolo con acqua eventualmente sotto pressione e la soluzione viene poi concentrata. Pure lo si ottiene per cristallizzazione dalle soluzioni eteree.

Viene usato per la fabbricazione di inchiostri per aggiunta di soluzioni di sali ferrosi. Il tannato ferroso solubile si trasforma dopo ossidazione nei sali ferrosi o ferrici in tannato ferrico nero insolubile, che precipita. Oggi molti inchiostri vengono ottenuti con coloranti sintetici.

Il maggior impiego dell'acido tannico è per la concia delle pelli, perchè coagula le albumine.

I pentosani (C₅H₈O₄)₄ sono contenuti insieme a sostanze pectiche (polimeri contenenti gruppi carbossilici) in grandi quantità nelle paglie. Oltre la cellulosa propriamente detta difficilmente idrolizzabile contenuta nel legno in quantità del 40-45 % si hanno anche dalle emicellulose, più facilmente idrolizzabili, che sono anch'esse dei poliosi (C₆H₁₀O₅)₄.

Le sostanze pectiche e le lignine sono facilmente idrolizzate e disciolte a caldo dalla soda caustica diluita e ciò permette di separarle.

Lavorazione del legno -

Abbiamo già detto che per ottenere carta di

a, ecc..
e sono così come per l'orito de-
ipoclorito,
della cel
resisten-
uro NaClO
che ossi-
i.

Resi ne	Cere
2,	--
3,3	--
-	1,2

tto nei le
nei vec-
one invece
titativi

di conife-
ono poche
sostanze

o tanni-
e da suoi

roveniente
C₆H₂ (OH)₃

qualità corrente viene di solito usata direttamente pasta di legno (pasta meccanica) eventualmente miscelata con poca pasta di cellulosa. Per gli altri usi è necessario separare dalla cellulosa gli altri componenti presenti nel legno, che sono costituiti come sappiamo da lignina, emicellulosa, pentosani ecc. Tali separazioni si fanno mediante attacchi chimici con soda, solfato, cloro o bisolfito che vedremo in seguito. La prima operazione per ottenere la pasta meccanica è la scortecciatura, dopo si tolgono i nodi, si tagliano i tronchi alla lunghezza voluta e si passa alla sfibratrice. In questa macchine i tronchi vengono portati contro delle macine che li trasformano in segatura. La spinta dei tronchi contro la macina può essere realizzata in vari modi: le macchine più antiche erano fornite di dispositivi a molla, oggi si hanno dispositivi a pressione idraulica e di altro tipo. Un tipo di sfibratore moderno continuo è il cosiddetto "sfibratore a magazzino" in cui mediante una tramoggia i tronchi di legno sono caricati in una specie di serbatoio da cui automaticamente sono spinti verso la mola. Con tali apparecchi si ha un consumo di energia di 5-8 CV/ora per 100 Kg. di legno.

La polvere di legno ottenuta viene trascinata da una corrente di acqua e attraversa una serie di stacci in cui si separano le particelle più grosse. La pasta che così si ottiene è la cosiddetta "pasta meccanica" e può essere utilizzata tal quale.

Pasta chimica - Per separare la cellulosa dal legno può impiegarsi anzitutto il metodo alla soda. Il legno viene ridotto in piccoli pezzi che sono scaldati in autoclave con il 3-8 % di una soluzione di soda a 12-13 Bè e alla pressione di 6-8 atm. La soda attacca la lignina e le altre impurezze e le porta in soluzione, però si ha

sempre un leggero attacco anche della cellulosa cosicchè con questi processi una certa perdita è sempre inevitabile.

La soda impiegata può essere recuperata; a tale scopo la soluzione che si ottiene dall'autoclave viene concentrata e tirata a secco.

In tale operazione l'idrato si trasforma in carbonato sodico mentre quasi tutte le impurità organiche sono distrutte; il residuo viene trattato con idrato di calce per ottenere nuovamente in soluzione l'idrato sodico; le impurità ancora restanti rimangono invece insolubilizzate. La soda così ottenuta aggiunta dell'equivalente della parte perduta durante la lavorazione viene nuovamente utilizzata.

Per risparmiare l'ulteriore aggiunta di soda è stato adottato il cosiddetto "processo al solfato". In esso nel ciclo invece che soda viene aggiunto del solfato sodico; questo per se stesso non è attivo, però per calcinazione si trasforma in solfuro che risulta un buon solubilizzante della lignina e delle altre impurezze, pur essendo inferiori all'idrato.

Il processo alla soda o alla soda-solfato vengono usati preferibilmente quando si ha legno poco stagionato e ricco di resine, o anche per prodotti diversi come la paglia, sparto, ecc.. Negli altri casi è usato con molta maggior convenienza il processo al bisolfito di calcio (o di magnesio) che è quello che fornisce i rendimenti ed i prodotti migliori.

Processo al bisolfito -

Questo processo è basato sul fatto che il bisolfito di calcio, come la soda, scioglie le incrostazioni del legno lasciando inalterata la cellulosa.

Il bisolfito viene generalmente fabbricato

sta diretta-
ca) eventual-
cellulosa. Per
dalla cellu-
nel legno, che
nina, emicel-
zioni si fan-
a, solfato,
uito. La pri-
meccanica è
nodi, si ta-
ta e si pas-
hine i tron-
ine che li
ei tronchi
ta in vari
fornite di
ispettivi
o. Un tipo
cosidetto
ante una tra-
ati in una
amente sono
ecchi si ha
per 100 Kg.

ene trasci-
aversa una
e particel-
ottiene è
essere uti-

alo dal
todo alla so-
i pezzi che
3 % di una
pressione di
e le altre
erò si ha

negli stessi stabilimenti che producono la cellulosa; a tale scopo si impiegano delle torri internamente rivestite di piombo alte 30-40 m. che sono caricate con pietra calcarea o dolomitica. Dall'alto della torre scende una corrente di acqua, mentre dal basso viene introdotta dell' SO_2 prodotta a parte in forni a pirite e a zolfo. In tali condizioni il minerale libera CO_2 trasformandosi in $\text{Ca} (\text{H SO}_3)_2$ o in $\text{Mg} (\text{HSO}_3)_2$.

Si hanno torri gemelle oppure gruppi di 3 di cui due funzionanti ed una di riserva.

Il contatto del legno con bisolfito avviene in particolari bollitori. Se ne distinguono due tipi:

- 1) Bollitore Ritter-Kellner
- 2) Bollitore Mitscherlich.

I bollitori del primo tipo sono dei semplici autoclavi in cui il materiale viene a contatto con il reattivo, mentre dall'alto viene introdotto del vapore diretto. L'operazione di cottura in questi apparecchi dura 5-6 ore.

Nel processo Mitscherlich si tratta prima il legno con vapore per alcune ore, in modo da avere una prima disaggregazione, poi si raffredda la massa in modo da far condensare il vapore. In tal modo viene a prodursi nell'autoclave un certo vuoto che facilita il successivo trattamento con bisolfito. Quest'ultimo viene eseguito riscaldando con vapore indiretto.

Gli apparecchi di cottura con bisolfito sono rivestiti internamente di piombo o meglio con materiale ceramico, per prevenire la corrosione del ferro ad opera dell' SO_2 che si libera nel processo. Il processo Mitscherlich ha sul processo Ritter il vantaggio di produrre una liscivia più concentrata, però la durata di cottura è assai maggiore (30-40 ore).

Processo al cloro

Questo processo venne sviluppato in Italia per opera del Castaldi e successivamente dello ing. Pomilio. Esso consiste in un previo trattamento con soda di bassa concentrazione, a cui segue un attacco con cloro gassoso; infine si ha un nuovo lavaggio alcalino.

Il cloro ha la proprietà di ossidare e portare in soluzione la lignina e gli altri composti non cellullosici separandoli così dalla cellulosa. Il processo è però delicato; il cloro ad es. può reagire con radicali organici o con funzioni aldeidiche o chetoniche presenti, dando luogo a sviluppo di HCl che può dar noia provocando una parziale idrolisi della cellulosa. Inoltre se il trattamento avviene in modo troppo energico anche la cellulosa può essere ossidata dal cloro, carbonandosi in parte.

Gli impianti al cloro forniscono cellulosa di ottima qualità e sono particolarmente adatti per lo sfruttamento delle paglie, dello sparto ecc.; essi però, dato il fabbisogno di cloro e di NaOH, devono essere aggregati a fabbriche di soda elettrolitica. Grande vantaggio di tale processo è quello di fornire cellulosa molto concentrata; la pasta viene poi sfibrata ed imbianchita con cloruro di calce (ipoclorito) (fabbricato utilizzando una parte del cloro a disposizione, per trattamento con calce).

Infine si hanno presse che riducono la cellulosa in cartoni.

Il processo Pomilio ha avuto molta fortuna all'estero, particolarmente nell'America Meridionale. Ora però anche da noi è stato costruito a Foggia un grosso impianto al cloro per utilizzare la paglia ed altri residui vegetali per la produzione di cellulosa da giornali. Un grosso im-

a cellu-
ri inter
che so-
ca. Dal-
acqua,
2 prodot-
n tali
mandosi

di 3

avviene
no due

semplici
tatto
ntrodot-
tura in

prima il
la avere
la mas-
a tal
erto vuo
con bi
caldan-

ito so-
lio con
osione
nel pro
cesso
ria più
assai,

pianto analogo è stato costruito nel Sud Africa.

Ecco i dati di consumo per tale processo riferiti a 100 Kg. di cellulosa prodotta:

Kg.	28	Cl ₂
"	15	Carbone
"	6	Cloruro di calce
"	5	Na OH

Abbiamo accennato ai vari metodi che si impiegano per produrre la parte da impiegarsi nella fabbricazione della carta. Ricapitolando si hanno processi che producono pasta meccanica o cellulosa molto grezza impiegati per la produzione di carta di basso valore, e dei processi che producono cellulosa pura per carta di lusso. Questi stessi sistemi utilizzando materiali particolarmente adatti, legno, canna gentile, ecc. sono inoltre utilizzati per produrre la cellulosa usata per la produzione di esplosivi e di tessili artificiali.

Le successive operazioni che dalle paste sbiancate portano alla produzione di carta possono così compendiarsi:

- declorurazione
- raffinazione
- collatura
- colorazione
- lavorazione meccanica.

La prima operazione viene eseguita per eliminare l'eccesso di cloro rimasto nella pasta dopo la sbianca. Fra i mezzi decloruranti molto usati è il tiosolfato sodico la cui aggiunta si fa nella quantità strettamente necessaria, determinata mediante analisi chimica.

La raffinazione consiste in una specie di macinazione eseguita ancora in una speciale olandese detta "olandese raffinatrice" ed ha l'ufficio di rendere omogenea la pasta. Contemporaneamente

la massa acquista una certa untuosità (pare a causa di una parziale idrolisi che ha luogo durante la lavorazione con formazione di "viscoina". Questa caratteristica può essere anche impartita per aggiunta di reattivi chimici.

La collatura è un'operazione della più alta importanza che ha l'ufficio di rendere la carta non assorbente (ad esempio per carta da scrivere). La pasta di cellulosa a tale scopo viene impregnata con sapone di resina (ottenuto dalla colofonia per trattamento alcalino) insi si aggiunge del solfato di alluminio.

Il fenomeno della collatura non è ancora perfettamente chiarito; è infatti da escludere che la deposizione della resina avvenga per semplici azioni elettrostatiche del tipo cataforetico, dato che tanto la cellulosa quanto le particelle colloidali di resina risultano caricate negativamente. Con ogni probabilità si tratta di un fenomeno di adsorbimento fra la cellulosa e la resina. Quest'ultima subirebbe una attrazione ad opera della cellulosa dal lato idrofobo della sua molecola, vale a dire dal lato del gruppo abietico (dell'acido abietico). Il meccanismo sarebbe identico a quello a cui abbiamo accennato parlando dell'azione emulsionante del sapone.

L'azione del solfato di alluminio non è ancora perfettamente chiara; esso decompone i resinati alcalini perchè essendo fortemente idrolizzato agisce come riduttore dell'alcalinità della soluzione; si precipita così la colofonia che era stata sciolta in alcali; inoltre pare che esso generi una pellicola di idrossido di alluminio intorno ai globuli di resina, la quale avrebbe azione favorevole nel processo di deposizione. Questi fenomeni sono molto simili a quelli che hanno luogo nella mordenzatura della cellulosa per la fissazione su questa di materie coloranti.

Africa.

cesso ri

e si im-
rsi nel-
ndo si
nica o
produzio-
ssi che
sso. Que-
pico-
cc. sono
losa usa-
essili

paste
ta posso-

per eli-
pasta do-
mo u-
nta si
la, deter-

ecie di ma
le olande-
l'ufficio
aneamente

Per collare carta da stampa si impiega talvolta silicato di sodio o saponi resinosi preparati con silicato di sodio. Altre sostanze impiegate per la collatura sono l'amido, la gelatina e la caseina che hanno azione omogenizzante.

Inoltre si aggiungono sostanze minerali che servono a rendere la carta più liscia e più resistente, come talco, gesso, solfato di bario ecc.

Fabbricazione del foglio -

Si adopera la macchina continua che è un insieme di diversi apparecchi i quali hanno la funzione di trasformare la pasta nei fogli. La pasta che ha subito tutti i trattamenti descritti, giunge nei tini della continua che sono grandi recipienti in cui vengono mescolate paste provenienti da parecchie olandesi per avere una maggior uniformità. Un dispositivo a tazze fa pervenire la pasta nella "cassetta di miscela" in cui essa viene opportunamente diluita e liberata dagli estranei eventualmente contenuti; dopo di ciò la pasta viene distribuita sulla "tavola di fabbricazione" che è costituita da una tela metallica senza fine che ruota attorno a due grossi rulli situati ai due estremi di essa; mentre altri rulli minori intermedi la sostengono (rulli sgocciolatori).

La tela nel suo moto subisce anche una oscillazione laterale mediante uno speciale dispositivo a cui sono legati i rulli, oscillazione che ha l'ufficio di migliorare la distribuzione dello strato e di provocare la formazione di fibre incrociate.

Tralasciando tutti gli apparecchi accessori, si ha al di sopra della tela un cilindro sgocciolatore detto anche "ballerino" che comprime la pasta per regolarne meglio lo spessore e per darle eventualmente la filigrana. Abbandonata la tavola di fabbricazione il foglio, che ha perduto

volta
ati con
e per
a ca-

li che
ù resi-
o ecc.

un in-
la fun-
la pasta
ti, giun-
i reci-
ven-
ggior u-
venire
ui essa
agli e-
ciò la
fabbric-
allica
rulli
tri rul-
sgoccio-

una oscil-
dispositi-
ne che è
dello
ibri in-

ccessori,
sgoccio-
ime la
per dar-
ata la ta
perduto

gran parte del suo contenuto in acqua, passa alle presse ad umido, che possono essere piane oppure costituite da cilindri ruotanti.

In queste operazioni lo strato di carta si muove insieme ad un feltro che ha l'ufficio di sostenerlo, dato che esso non sarebbe ancora sufficientemente resistente per avanzare da solo. Infine per essiccare completamente la carta si ha un sistema di cilindri essicatori riscaldati internamente a vapore, dai quali la carta esce praticamente finita e pronta per l'uso. Generalmente ai cilindri essicatori segue una calabra che comprime definitivamente le fibre della carta e un apparecchio umettatore che spruzza di acqua il foglio per facilitarne l'avvolgimento in rotoli.

TESSILI ARTIFICIALI

Quasi tutti i tessili artificiali oggi impiegati utilizzano come materia prima la cellulosa. Abbiamo già detto che la cellulosa adibita a tale scopo deve essere praticamente pura e deve avere certe caratteristiche prescritte (contenuto massimo in cellulosa, ecc.).

La materia prima maggiormente impiegata è il linter di cotone che è costituito da cellulosa pura. ~~Solo il processo alla viscosa, di cui parleremo in seguito, permette l'impiego di cellulosa arborea ottenuta con i metodi di purificazione descritti precedentemente.~~

Delle operazioni di depurazione abbiamo già parlato nelle pagine precedenti; qui diciamo ancora qualcosa, in aggiunta a quanto è stato detto nel capitolo degli esplosivi e degli alcoli, riguardo agli altri costituenti del legno, che sono: lignina, emicellulose (pentosani), pectocellulose, cutocellulose (cellulose della cortec-
cia), ecc.

La lignina, che è il più importante di tutti questi composti ha un altissimo peso molecolare ed una formula non ancora ben stabilita. Dal punto di vista chimico presenta alcune caratteristiche dei composti ciclici non saturi, inoltre contiene certamente gruppi ossidrilici di carattere fenolico e gruppi carbossilici; per altre considerazioni si ammette in essa la presenza di un radicale di natura chetonica detto "lignone", come pure l'esistenza di gruppi metilici, furanici, ecc.. Tutte queste ipotesi derivano dalla considerazione dei prodotti che dà la lignina trattata con vari reattivi e per decomposizione pirogenica. Si comprende però che solo in base a tale criterio è quanto mai arduo risalire ad una formula di struttura, tanto più che molti dei detti composti ottenuti potrebbero essere generati da reazioni secondarie.

In ogni caso, è certo che la lignina è una sostanza dotata di un gran numero di funzioni chimiche diverse che la rendono facilmente attaccabile; essa così può essere clorurata, metilata, acetilata, solfonata, benzoilata, nitrata, ecc.; alcune di queste reazioni sono impiegate per le sue separazioni dalla cellulosa.

Per ciò che riguarda gli altri costituenti del legno, emicellulose, ecc. si è già detto essere composti della classe degli idrati di carbonio sul tipo dei pentosani. Tutti questi sono solubili nella soda e negli acidi diluiti e subiscono una assai facile idrolisi dando i corrispondenti zuccheri semplici.

Riguardo alla costituzione della cellulosa, a suo tempo si è accennato come essa possa essere considerata prodotto della polimerizzazione di un grandissimo numero di molecole di un dimero particolare, il cellobiosio, la cui molecola greggia è identica a quella del saccarosio, ma

di tut-
molecola-
ta. Dal
aratteri-
inoltre
i carat-
altre
senza di
ignone",
, fura-
no dalla
gnina
sizione
a base a
e ad una
i dei
e genera-

a è una
zioni chi
attacca-
vilata,
a, ecc.;
per le

tuenti
etto es-
li car-
si sono
e su-
corri-

lulosa,
sa esse-
zione
in dime-
lecola
o, ma

ha diversa disposizione spaziale.

Dal punto di vista fisico le fibre di cellulosa hanno una costituzione micellare. Le micelle di cellulosa sono formate da fasci di molecole affiancate e orientate tutte allo stesso modo. Dalla maggiore o minore compattezza di queste micelle dipende la resistenza meccanica che offre la cellulosa. Così si spiega l'azione di irrobustimento provocata dalla mercerizzazione con stiro dei filati. L'azione di stiro provoca infatti una maggiore adesione fra le catene; essa però à effetto negativo nei riguardi della tintura, perchè fa diminuire la superficie di attacco.

La mercerizzazione, come vedremo meglio in seguito, consiste in un trattamento della cellulosa con soda. Mediante osservazioni ai raggi X si è constatato che in tal processo, si provoca uno spostamento di tutte le molecole con mutamento della loro orientazione. Eliminando la soda l'orientamento ritorna (per quanto la disposizione interna non sia più la medesima). In complesso però il processo provoca irrobustimento del filamento, lo libera dalle sostanze incrostanti, e inoltre lo rende più lucido e in generale più facilmente colorabile.

A proposito della resistenza ricordiamo che in buoni filati artificiali essa può essere elevatissima. Così per un filamento di viscosa si ha un carico di rottura di 80-120 Kg/mmq., paragonabile a quello dell'acciaio. Può essere interessante osservare come tale valore può essere ricavato esclusivamente mediante considerazioni sui legami chimici, che in parte vengono rotti nello strappo di fibra di cellulosa, accompagnata dalla rottura di singole molecole. Dall'esame radioscopico delle micelle di cellulose si è trovato che in esse si ha un numero medio di 4 a 10^{14} catene per cmq. di sezione normale. Nella singola fibra elementare di $8,3 \times 7,9 \text{ \AA}^2$ di se-

zione sono contenute 4 catene, perciò compete ad ogni catena una sezione di $0,655 \cdot 10^{-14}$ cmq. corrispondente a $6 \cdot 10^{14}$ molecole per cmq.; tale valore si riduce nella micella data la presenza di vuoti.

Il lavoro di rottura di un legame chimico (ad es. fra C e C) è di 70-90 cal. per grammi-molecola corrispondente a $6 \cdot 10^{12}$ erg. Per allontanare i due atomi ad una distanza alla quale non agiscono più le forze di valenza, occorrerà invece un lavoro corrispondente all'impiego di una forza di $2 \cdot 10^{-10}$ Kg./catena corrispondente a 800 Kg./mmq.

Questo valore è però ottenuto ammettendo che le catene siano rigidamente legate l'una all'altra. In pratica si ha scorrimento dell'una sull'altra. Introducendo i valori delle azioni di adesione tra molecola e molecola ottenuti sperimentalmente (ad es. per gli zuccheri) si trova per il carico di rottura un valore di 200 Kg./mmq. che nell'ordine di grandezza corrisponde a quello praticamente osservato.

Passiamo ora a considerare i vari processi che dalla cellulosa ricavano fibre tessili artificiali.

Questi processi possono ridursi a 4 tipi:

- processo Chardonnet
- processo cuproammoniacale
- processo all'acetil-cellulosa
- processo viscosa.

Le fibre tessili ottenute con i processi Chardonnet, cuproammoniacale e viscosa sono costituiti da cellulosa pura, vale a dire hanno la stessa natura chimica delle fibre di cotone. Nel corso di detti processi la cellulosa subisce diversi trattamenti chimici che la rendono solubile e quindi filabile; i filamenti ottenuti vengono

compete ad
14 cmq. cor
q.; tale
presenza

chimico
grammi-mo
er allonta-
quale non
orrerà in-
lego di una
ndente a

nettendo che
na all'al-
l'v sul-
azioni di
auti speri-
) si trova
200 Kg./mmq.
nde a quel-

i processi
ssili arti-

a 4 tipi:

processi
sa sono co-
re hanno la
cotone. Nel
subisce di-
lono solubile
ti vengono

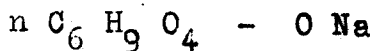
poi coagulati in maniera da riottenere cellulosa pura. Le fibre ottenute col processo all'acetil-cellulosa sono invece costituite da un composto della cellulosa e precisamente del suo etere acetico.

Descriveremo prima il processo alla viscosa che è quello di gran lunga più importante; in seguito diremo brevemente degli altri tre processi, accennati, infine parleremo di altre moderne fibre tessili artificiali di natura non cellulosa, che appaiono destinati ad un grande avvenire.

PROCESSO ALLA VISCOSA -

Si basa sulla proprietà che ha l'alcali-cellulosa di dare con solfuro di carbonio un composto (xantogenato) che fornisce soluzioni dense che si prestano ad essere filate.

La prima operazione di questo processo è il trattamento alcalino della cellulosa (mercerizzazione). Abbiamo accennato nelle pagine precedenti alle variazioni nella struttura micellare causate da questo trattamento. Dal punto di vista chimico in seguito ad esso viene a formarsi un composto analogo ad un alcoolato, che vien detto alcalicellulosa, il quale avrebbe una formula del tipo:



Il trattamento con soda ha anche l'ufficio di una depurazione perchè questa attacca sciogliendole le emicellulose e le altre eventuali impurezze della cellulosa.

Per ottenere la sodiocellulosa si immerge il cartone di cellulosa portato ad un elevato grado di umidità, in una soluzione di soda caustica al 17-20 %, alla temperatura ordinaria. La operazione avviene in speciali bagno-passe, che sono apparecchi esternamente simili alle filtro-

presse, muniti di piastre forate fra le quali vengono introdotti i cartoni di cellulosa. Finito l'attacco (dopo circa due ore) la soda viene scaricata (soda gialla), subito dopo viene posta in azione la pressa che comprime i cartoni di sodiocellulosa fra le piastre, per eliminare la soda in eccesso da essi trattenuta.

La soda che si ottiene con questo trattamento è molto impura per emicellulose, resine, ecc. la sua quantità è piuttosto notevole (1/4 della soda impiegata) quindi si è imposto il problema del suo recupero. Ciò è stato conseguito con il dializzatore Cerini, apparecchio costituito da una serie di recipienti di ferro, divisi in tanti scompartimenti verticali mediante diaframmi a sacco affiancati. Questi diaframmi sono vuoti internamente e le loro pareti sono formate da membrane semi permeabili; dentro il sistema dei diaframmi, che sono riuniti mediante un condotto, circola una corrente di acqua pura. La soluzione da depurare si muove invece nei compartimenti in senso contrario a quello dell'acqua e lambendo le membrane, cede per dialisi la sua soda all'acqua. L'arricchimento in soda nei vari punti corrisponde alla differenza delle pressioni osmotiche relative alla soda nelle soluzioni a contatto in quei punti; impiegando una soda impura al 17% si ottiene una soluzione pura al 7-8%, per l'ulteriore impiego di questa, deve quindi addizionarsi della soda molto concentrata.

Durante il trattamento della cellulosa con la soda si ha un graduale impoverimento di quest'ultima. La quantità di soda assorbita dalla cellulosa in funzione delle concentrazioni di quest'ultima è data dalla Fig. 70. Si vede che esiste un certo intervallo in cui al variare della concentrazione della soda non varia sensibilmente la composizione della sodiocellulosa. Questo intervallo corrisponde appunto ai valori vi-

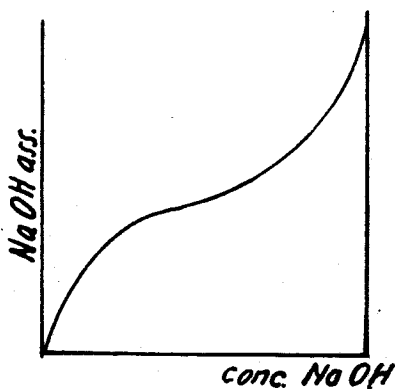


Fig. 70.

cini al 17% che come già detto è la concentrazione normalmente impiegate. Nel bagno di mercerizzazione non devono aversi cloruri o altri sali di metalli pesanti perchè questi possono avere una influenza sulla coagulazione successiva provocando differenza di sezione nei filati.

Da 100 Kg. di cellulosa si ottengono circa 300 Kg. di alcali-cellulosa umida. Una volta eseguita la pressatura vengono spostate le piastre e i fogli sono scaricati in un trituratore sottostante che riduce la massa in una polvere omogenea, che ha generalmente un contenuto del 25-30% in cellulosa e del 15% in soda caustica. Questa polvere, che risulta molto soffice e leggera passa alla cosiddetta maturazione.

Questa operazione consiste nel lasciare il materiale per circa 50-70 ore a 23-25° a contatto con l'aria, trattamento che provoca una variazione nelle caratteristiche chimiche e fisiche dell'alcali cellulosa. Una volta venivano impiegati allo scopo dei recipienti di piccole dimensioni per cui era più facile raggiungere la costanza ed uniformità di temperatura nei vari punti. Oggi si preferisce impiegare dei cassoni di grandi dimensioni muniti di coperchio per impedire un eccessivo contatto con l'aria e la conseguente carbonatazione dell'alcali-cellulosa.

La variazione più sensibile delle caratteristiche del prodotto nel corso della maturazione è quella della viscosità misurata sulle soluzioni della cellulosa, contemporaneamente si ha un aumento della solubilità in soda caustica. Il fe

quali
sa. Fini-
da viene
ene posta
oni di so
are la so

trattamen
ine, ecc.
/4 della
problema

to con il
uito da
i in tan-
ni a
o vuoti
ate da
tema dei
condot-

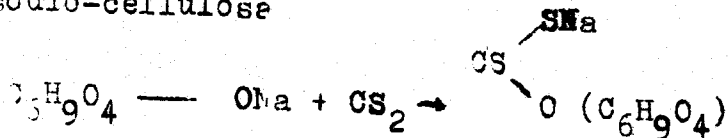
La solu-
omparti-
acqua e
la sua so
nei vari
pressio-
oluzioni
na soda
pura al
, deve
ncentrata.

lo con
di que-
a dalla
oni di
ede che
riare del
sensibil-
osa. Que-
alori vi-

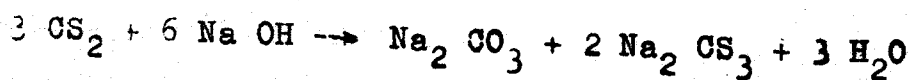
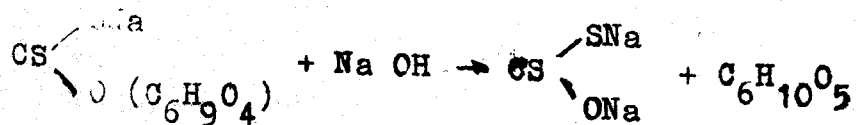
nomeno della maturazione è dovuto ad una ossidazione blanda dell'alcol cellulosa per opera dell'aria, ossidazione che non è molto spinta per il fatto che, essendo i cassoni muniti di coperchio, la quantità di aria presente è limitata. L'ossigeno avrebbe un'azione depolimerizzante che sarebbe aumentata dall'essiccazione. Sulla maturazione hanno influenza alcuni sali metallici: così tracce di rame facilitano l'assorbimento di ossigeno. Per tale ragione nei trattamenti precedenti deve usarsi sempre acqua molto pura.

Sulla maturazione ha infine influenza la temperatura che deve essere mantenuta il più possibile costante con scarti non superiori ai 2-3°C.

L'alcalicellulosa viene infine trattata con solfuro di carbonio per dar luogo allo xantogenato di sodio-cellulose



Lo xantogenato, composto colorato in giallo-arancio, viene scaricato dal solforatore e sciolto in una soluzione diluita di soda caustica. In questo trattamento si hanno contemporaneamente reazioni secondarie come le seguenti:



il tiocarbonato reagendo con l'acqua dà ancora:



Il solforatore è un recipiente cilindrico (Fig.71) chiuso per impedire il contatto con l'a-

ria, nel quale viene introdotto del gas, inerte (azoto CO₂). Esso generalmente può ruotare intorno ad un asse orizzontale ed è

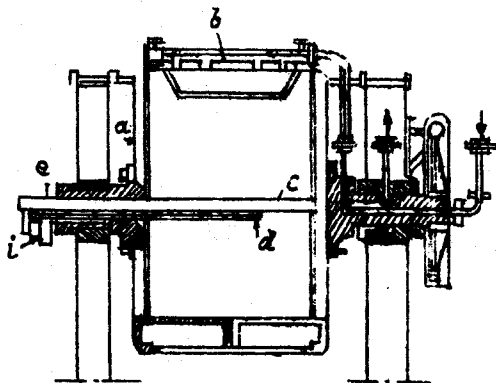


Fig. 71

dotato di una doppia camicia in cui circola dell'acqua di raffreddamento; Per 100 Kg. di cellulosa iniziale si impiegano 35-40 Kg. di CS₂. Il trattamento si inizia a circa 16°, dopo

si fa aumentare la temperatura fino 25-27° (non oltre, altrimenti si incorrerebbe nel pericolo di carbonizzazione).

Lo xantogenato, scaricato dal solforatore perviene ad apparecchi di mescolazione e palette, ermeticamente chiusi, in cui esso viene disciolto nella soda caustica diluita.

Si ottiene così la viscosa: questa viene filtrata più volte mediante filtra pressa o centrifughe e infine passa al serbatoio di maturazione ove resta per 2-3 giorni.

La maturazione della viscosa come quella della sodio-cellulosa, è un fenomeno non perfettamente chiarito. Esso è accompagnato da una diminuzione di peso molecolare dovuto alla rottura di lunghe catene in frammenti più corti. Su essa agisce in maniera notevole la temperatura, al variare della quale varia la durata di maturazione. Generalmente si opera a temperatura intorno a 25°. I fenomeni più appariscenti che avvengono nel corso della maturazione sono la formazione di H₂S, l'arricchimento in alcali libero, e principalmente la variazione delle viscosità sulla soluzione.

a ossida-
opera del-
nta per
di coper-
nitata.

zzante
Sulla
metalli-
sorbimen-
attamenti
to pura.

nza la tem
iù possi-
ai 2-3°C.

ttato con
antogena-

6H₉O₄)

in giallo-
e e sciol-
stica. In
eamente

H₁₀O₅

+ H₂O

ancora:

2^S

indrico
o con l'a-

il ch  è la dimostrazione della diminuzione della lunghezza delle catene (vedi capitolo sugli alti polimeri).

Quest'ultima variazione ha un andamento del tutto particolare: dapprima la viscosità diminuisce rapidamente, raggiungendo un minimo al 3^o giorno, dopo tale periodo si ha invece un aumento (Fig.72) che può giungere fino alla coagulazione completa della massa.

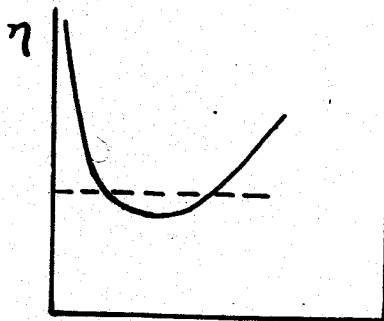


Fig. 72

Per avere soluzioni facilmente filabili bisogna utilizzare le composizioni corrispondenti alla parte pi  bassa della curva; alle quali corrisponde anche una non molto grande variazione della viscosità col tempo, ci  che permette lo ottenimento di fibre di propriet  pi  costanti.

La soda ha un'azione stabilizzatrice sulla viscosa. Al crescere del contenuto in soda cresce la durata di conservazione della soluzione. Tale azione per  vale per concentrazioni di soda non eccessivamente alte; al di l  di certi valori di detta concentrazione, (3-4%) l'azione della soda   invece negativa (Fig.73). L'azione stabilizzatrice della soda pu  verificarsi eseguendo dei trattamenti con elettroliti che coagulano la viscosa (cloruro ammonico). Si vede che la presenza di soda, entro certi limiti, obbliga ad impiegare quantitativi di cloruro ammonico pi  elevato.

Per spiegare i fenomeni che accompagnano la maturazione, Cross e Bevan ammettono che si verificano col tempo un arricchimento della viscosa in cellulosa ed un impoverimento in zolfo con for

del-
gli

o del
minui
3°gior
to
zio-
assa.
fa-
iso-
ompo-
nti
a del
i cor
non

tem-
e lo
e di
nti.

ulla
cre-
one.
so-
erti
ione
ione
ese-
coa-
ede
, cb-
an

no la
ve-
scosa
on for

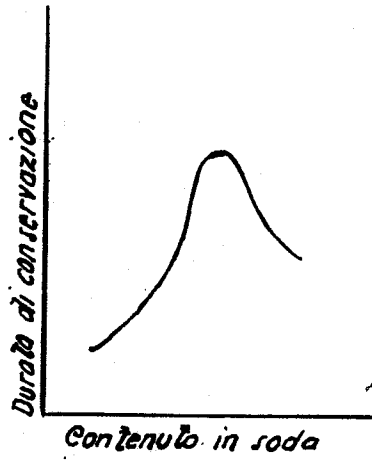


Fig. 73

mazione di radicali del tipo: $C_{12}H_{19}O_9$ - (dopo 24 ore) oppure $C_{24}H_{39}O_{19}$ (dopo 6-7 giorni), che sono legati nello xantogenato al posto del gruppo ordinario $C_6H_9O_4$.

Il grado di maturazione viene determinato dalla quantità di elettroliti necessaria per eseguire la coagulazione (usando cloruro ammonico si ha il cosiddetto "numero di Hottenroth").

Alla fine della maturazione si esegue il vuoto nei recipienti che contengono la viscosa; ciò ha lo scopo di eliminare l'aria inclusa in essa che formerebbe bollicine le quali potrebbero provocare la rottura dei fili nel passaggio alla filiera.

Prima della filatura, la viscosa viene filtrata un'ultima volta in filtri a candele, in cui essa viene forzata attraverso uno strato di cotone per eliminare le ultime impurezze.

FILATURA -

Esistono vari dispositivi: anzitutto si distinguono filiere a molti fori e filiere a foro unico. Nelle prime si ha un diaframma forato (generalmente di platino) attraverso il quale viene spinta la viscosa mediante una pompetta, a stantuffo o meglio ad ingranaggio: le filiere a foro unico invece sono costituite da una serie di tubi di vetro terminanti in capillare e saldati, ad un distributore.

Il filamento, come esce dalla filiera, viene a contatto con il bagno coagulante (soluzione

di H_2SO_4 e bisolfato sodico) e immediatamente è raccolto con dispositivi automatici di avvolgimento. Nelle macchine a bobina (Fig. 74) le bave

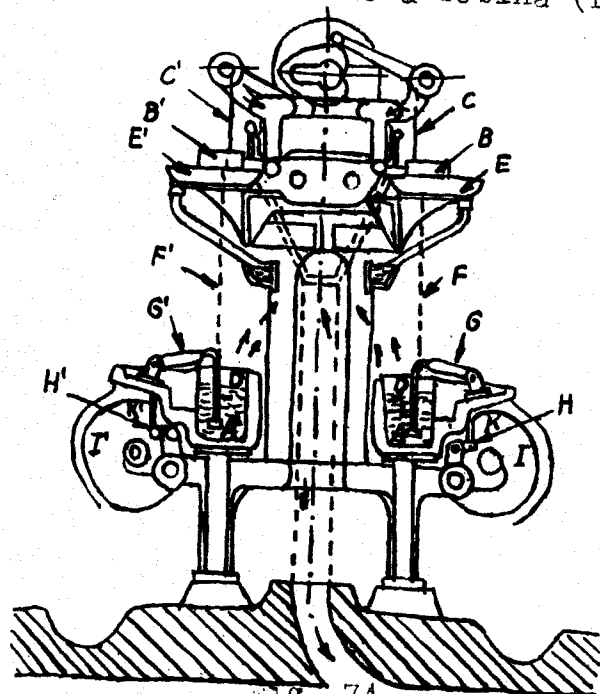


Fig. 74 Aspirazione

coagulate vengono avvolte su bobine ruotanti. Nella figura sono chiaramente visibili le varie parti: A filiere, B bobine, C guidafili oscillanti, D bagni di coagulazione, E bagni di fissazione o di lavatura, G filtro a candele.

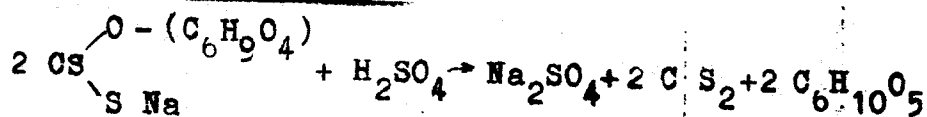
Si hanno pure macchine a centrifuga, in cui il filo che esce dal bagno coagulante, col rimando di una rotella viene attratto nell'interno di una centrifuga ruotante, dove si dispone già ritorto.

In queste ultime si ha contemporaneamente, una separazione del liquido trasportato dal filo, il quale viene proiettato all'esterno per azione della forza centrifuga ed allontanato.

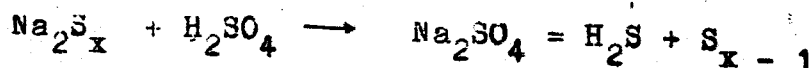
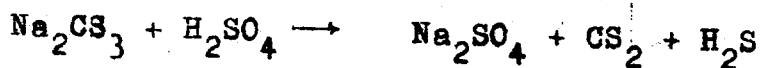
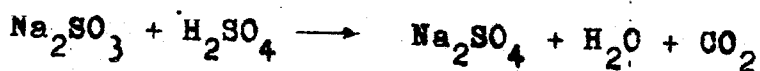
La velocità di filatura è in genere molto elevata potendosi raggiungere anche produzioni di 100-200 metri al minuto per filiera; il filo avvolto sulle bobine o che si ottiene dalle centrifughe viene lavato, essiccato e ritorto per formare matasse. Generalmente esso viene anche imbianchito impiegando soluzioni di ipoclorito sodico.

Il bagno di coagulazione, come si è già accennato, è costituito da particolari soluzioni di H_2SO_4 e bisolfato sodico (acidità 11-15%). Spesso vengono aggiunti altri sali (solfato di magnesio) e sostanze organiche (glicerina, glucosio, fenolo) che avrebbero le funzioni di far variare la tensione superficiale della viscosa a contatto con il bagno coagulante.

La reazione principale che avviene nel bagno di coagulazione è la seguente, di decomposizione dello xantogenato:



Accanto a questa, si verificano altre reazioni fra il bagno acido e composti liberati nel corso della maturazione:



L'ultima reazione di decomposizione dei polisolfuri formati per ossidazione dei solfidrati, dà luogo a separazione di zolfo che può depositarsi sulla superficie del filato.

In molti casi la filatura viene eseguita con stiramento, ad es. aumentando la velocità delle bobine di raccolta. Tale azione provoca un notevole aumento della tenacità (ossia del carico di rottura), evidentemente per il fatto che viene facilitato l'orientamento delle molecole parallelamente alla direzione di stiramento e cioè allo asse delle fibre. Le fibre stirate presentano pe-

amente è avvolgi-
le bave
ulate ven
avvolte
obine ruo
i. Nella
ra sono
ramente
bili le
e parti
liere, B
ne, C gui
li oscil
i, D ba
C agu-
one, E
i di fis-
one o di
tura, G
ro a can-

hanno
macchi-
e dal ba-
lla viene
ruotante,

amente,
dal filo,
r azione

molto e-
zioni di
filo av-
e centri
er forma
he imbian
sod co.

rò minori allungamenti elastici ed alla rottura.

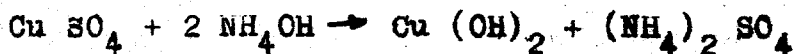
PROCESSO CHARDONNET -

E' stato il primo processo per ottenere tessuti artificiali. La cellulosa per nitratura non molto spinta veniva trasformata in cotone colloidio che, come si è detto a suo tempo, è solubile in molti solventi organici (acetone, etere etilico, ecc.): In tal modo si avevano delle soluzioni dense facilmente filabili; i filamenti ottenuti per evaporazione del solvente, venivano denitrificati con sostanze riducenti per riottenere la cellulosa.

Questo processo fu ben presto abbandonato perchè non riuscendosi a realizzare una denitrificazione perfetta, risultavano dei tessuti facilmente infiammabili.

PROCESSO CUPRO-AMMONIACALE -

Questo processo pur essendo sensibilmente più costoso di quello alla viscosa o all'acetilcellulosa, non è stato del tutto abbandonato perchè permette di ottenere un prodotto di qualità superiore. Esso si fonda sulla solubilità della cellulosa nel reattivo di Schweizer, che, come è noto della chimica analitica, si ottiene sciogliendo un sale solubile di rame in un eccesso di ammoniaca. Ricordiamo che in un primo tempo si ha precipitazione di idrato:



(in realtà precipita il sale basico $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$).

L'eccesso di ammoniaca ridiscioglie l'idrato formando un ione complesso cuproammonico di intenso colore azzurro:

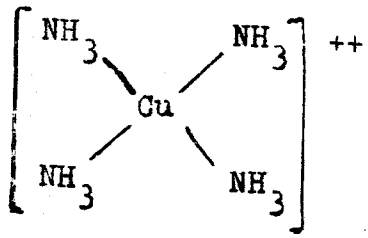
ottura.

ere tes-
lone non
collo-
lubile
etili-
soluzio-
ottenu-
deni-
enere

nato
nitri-
i fa-

ente
cetil-
to per
alità
della
come
scio-
esso
tempo

SO₄
O₄)(OH)₂.
idrato
i inten



La soluzione contenente l'ione cuprammonico ha la proprietà di sciogliere la cellulosa, perchè sembra si formi un composto del tipo degli alcoolati, in cui al posto dell'idrogeno è sostituito l'ione complesso.

Generalmente per avere delle soluzioni cuprammoniacali concentrate (a cui corrispondono quantità maggiori di cellulosa disciolta), invece che impiegare una soluzione di solfato di rame, si usa trattare con NH₃ dell'ossido di rame ottenuto per precipitazione dei sali di rame con soda caustica.

La ragione per cui con tale processo si ottiene un prodotto di migliore qualità, deve attribuirsi al fatto che in esso si ha una più limitata ossidazione della cellulosa per opera dell'aria. Questa ossidazione produce una demolizione delle molecole di cellulosa che, divenendo più corte, più facilmente scendono l'una rispetto all'altra, risultando così fibre di minor resistenza.

Il ciclo di lavorazione è molto semplice: anzitutto il linter impiegato viene depurato con soda, quindi viene disciolto nella soluzione cuprammoniacale. (questa dissoluzione in alcuni casi è fatta fuori del contatto dell'aria, per prevenire in modo assoluto le eventuali ossidazioni); il liquido vischioso, aggiunto di glucosio per stabilizzarlo, viene degasificato per il recupero dell'NH₃ inclusa, e poi filato. La filatura avviene in modo analogo che nel processo alla viscosa. Il bagno coagulante è questa volta costituito da H₂SO₄ al 50% che decompone il comple

so, dando solfato ammonico e liberando la cellulosa che costituisce il filamento. In alcuni casi si fa precedere al bagno con H_2SO_4 un primo trattamento con $NaOH$ con cui viene a liberarsi l'ammoniaca, mentre nel trattamento acido si recupera il rame.

Il problema dei recuperi è quello centrale di questa industria, dato l'alto costo dei reattivi in essa impiegati.

Il recupero dell' NH_3 si fa per riscaldamento dei bagni esauriti in modo da provocare la sua evaporazione; è chiara che tale recupero è praticamente impossibile quando si ha a che fare con soluzioni molto diluite. Si viene a superare l'inconveniente facendo avvenire la coagulazione in bagni successivi, in modo da avere in principio soluzioni molto ricche in NH_3 che vanno utilizzate, mentre le ultime soluzioni diluite vengono scaricate.

Il recupero del rame viene invece generalmente eseguito per via elettrolitica oppure precipitandola con soda come idrossido.

La seta artificiale ottenuta con questo processo è impiegata per fare tessuti di qualità particolarmente pregiata ed è conosciuta col nome di seta "Bemberg".

PROCESSO ALL'ACETILCELLULOSA -

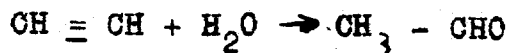
Trattando la cellulosa con una miscela di acido acetico ed acido solforico (quest'ultimo agisce al solito da disidratante) si ha la formazione di eteri acetici della cellulosa che possono essere utilizzati per produrre fibre tessili.

Anzichè acido solforico si sono usati anche altri disidratanti, fra questi risulta particolarmente adatta l'anidride acetica, di cui abbiamo già parlato prima, la quale tende ad assorbire ac

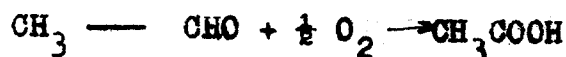
qua dando acido acetico. L'impiego di anidride acetica al posto di acido solforico è vantaggioso perchè essa non provoca come il precedente una degradazione delle molecole di cellulosa. Siccome durante l'acetilazione l'anidride acetica presente si trasforma in acido acetico, così la miscela acida per la acetilazione viene ottenuta aggiungendo anidride acetica agli acidi di ricupero riutilizzandoli così in modo più completo.

Il processo all'acetilcellulosa, dato l'alto costo dei reagenti è evidentemente più caro che non quello alla viscosa o alla nitrocellulosa.

L'anidride acetica è stata prodotta su scala industriale solo da poco tempo a partire dall'acetaldeide, come si è accennato parlando di questo prodotto. Ricordiamo che l'acetaldeide può essere prodotta per idratazione dell'acetilene.



Per ossidazione dell'acetaldeide si ottiene facilmente acido acetico



che per rapido riscaldamento ad alta temperatura si trasforma in anidride acetica.

L'acetilcellulosa presenta delle particolari difficoltà alla filatura; per tale ragione essa non potè essere per molto tempo impiegata per la produzione di tessuti e venne solo adoperata per la fabbricazione di pellicole in sostituzione di quelle di nitrocellulosa che hanno il difetto di essere infiammabili.

La difficoltà maggiore alla filatura era dovuta alla scarsa solubilità dell'acetilcellulosa nei comuni solventi volatili cosicchè era impossibile preparare una soluzione da passare alla filiera.

In seguito però si è visto che se si provoca una deacetilazione parziale in modo da lasciare una media di 2-2½ gruppi acetilici per ogni nucleo di cellulosa, data la presenza di ossidrilili liberi, si ottiene un prodotto solubile in molti solventi, ad es. in acetone. Un analogo comportamento ha, come si è riferito a suo tempo, anche la nitrocellulosa; infatti l'etere trinitico risulta di minima solubilità, mentre il contrario avviene per il cotone collodio.

L'acetilazione si esegue in apparecchi analoghi a quelli impiegati per la nitratura degli esplosivi. La deacetilazione si esegue negli stessi apparecchi aggiungendo poca acqua e soluzioni acide diluite. Quest'ultima operazione è molto delicata e dipende in gran parte da essa la qualità del prodotto finale. Seguono vari trattamenti di lavaggio e polverizzazione ed essiccazione che sono molto simili a quelli usati nelle fabbriche di esplosivi alla nitrocellulosa.

Infine l'acetilcellulosa viene sciolta in acetone formando un liquido vischioso che viene fatto maturare, indi è filtrato e finalmente ridotto in fili. La coagulazione viene generalmente eseguita per semplice evaporazione del solvente. A tale scopo si hanno delle "celle di filatura" continuamente percorse da aria calda. Data la notevole quantità del solvente, quest'ultima operazione risulta alquanto dispendiosa, malgrado il parziale ricupero di esso.

Le fibre dell'acetilcellulosa risultano superiori come qualità a quelle della viscosa, ma alquanto più costose.

L'acetilcellulosa trova inoltre impiego per la preparazione di speciali vernici in sostituzione di quelle di nitrocellulosa, per fabbricare films cinematografiche, materiali isolanti o trasparenti usati in elettrotecnica, sostanze gom

si prove-
da lascia-
per ogni
li ossidri-
bile in mol-
logo com-
tempo, an-
trinitico
contra-

cchi ana-
one degli
negli stes
soluzieni
è to de
la quali-
attamenti
zione che
fabbriche

olta in a-
e viene
mente ri-
neralmen-
el solven-
di fila-
lda. Data
t'ultima
, malgra-

ltano su-
cosa, ma

piego per
sostitu-
fabbrica-
olanti o
stanze gom

mate per tessuti impermeabili, ecc.

I tessuti artificiali a base di cellulosa fi-
nora considerati sono strutturalmente simili a
quelli di cotone, di cui posseggono analoga com-
posizione chimica.

La seta e la lana invece sono costituite di
sostanze albuminoidi (a base di polimeri elevati
degli amminoacidi) e presentano a causa di que-
sta loro natura, alcune caratteristiche che li
rendono più pregiati, come coibenza, tenacità, fa-
cilità alla tintura ecc. che evidentemente non
possono essere posseduti dal rayon.

Di recente sono stati fabbricati dei tessi-
li artificiali che hanno una struttura vicina a
quella della lana o a quella della seta. Fra i
primi ricorderemo il "Lanital" a base di caseina,
fra i secondi il nuovo tessile "Nylon" ottenuto
per condensazione di diammine con diacidi o di
aminacidi a lunga catena tra di loro.

LANITAL -

Per la fabbricazione di questo tessile si
impiega come materia prima la caseina del latte.
Per estrarne la caseina, viene anzitutto elimina-
to dal latte il burro, mediante azioni mecca-
niche, il residuo viene quindi sottoposto ad una
fermentazione acida con la quale gli zuccheri pre-
senti (lattosio) vengono trasformati in acido lat-
tico $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$; (questa reazione non av-
viene però in modo completo perchè la formazione
di acido lattico risulta dannosa ai fermenti che
vengono rapidamente avvelenati ed uccisi).

Durante questo processo, a causa dell'acidi-
tà libera dell'acido lattico prodotto, si verifi-
ca la coagulazione di tutte le sostanze albuminoi-
diche presenti in sospensione del latte, le quali
si separano in una massa pastosa che prende il no-
me di "caseina".

Oggi per avere caseina di qualità migliore si preferisce aggiungere al latte degli acidi, come il solforico o l'acetico, che producono una coagulazione rapida e perfetta, mentre la temperatura viene regolata in modo da non avere coagulazione di altre sostanze.

La caseina è sciolta dagli alcali dando una soluzione densa e ricoagula per acidificazione. Essa viene usata fra l'altro per fabbricare sostanze collanti (per la carta) oppure può essere polimerizzata con formaldeide per ottenere certe varietà di resine sintetiche impiegate in sostituzione dell'osseo o del corno (galalite).

Se invece si fa passare la massa di caseina in soluzione attraverso una trafila e si provoca quindi la sua coagulazione si ottengono dei fili adatti per usi tessili; ciò è quanto viene realizzato per la fabbricazione del lanital.

Eseguendo la coagulazione in tal modo si ottiene però un prodotto con caratteristiche meccaniche non molto buone, dovute soprattutto alla eccessiva cortezza delle molecole degli albuminoidi presenti. Si è riuscito a superare questo inconveniente aggiungendo alla soluzione della formaldeide che funge come da ponte, legando insieme le molecole di caseina nel modo che vedremo in seguito.

Sarà bene a questo proposito dire prima qual che cosa di una serie importantissima di composti di cui fanno parte la caseina e cioè delle sostanze proteiche o albuminoidi.

La costituzione di questi composti dal punto di vista strutturistico non può essere assegnata con precisione, dato il loro altissimo peso molecolare e la grande complessità della loro natura.

Come si è già accennato a proposito di altri composti di alto peso molecolare, l'analisi chimi-

caratteristico può fare per portare qualche luce sull'incerta natura di queste sostanze, che presentano una estrema tendenza a decomporre anche in seguito ad trattamenti più blandi.

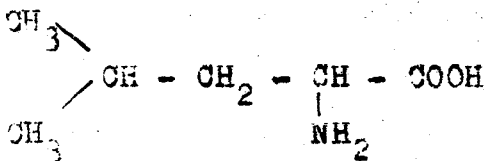
Si può dirsi in generale che quando si passa dal campo delle molecole piccole a quello delle molecole molto grandi varia la natura dei legami chimici, nel senso che non esistono più soltanto disposizioni atomiche stabili e ben determinate, ma che sono possibili continui spostamenti intorno a posizioni di equilibrio, spostamenti che dipendono da fattori sia fisici che chimici agenti dall'esterno.

Le proteine sono il tipo più complesso di questi composti, e mentre dei termini più semplici di esse è possibile avere una idea approssimativa della loro costituzione, ciò non può dirsi per i tipi più elevati che sono i costituenti essenziali del protoplasma della materia vivente.

Tutte le proteine per idrolisi forniscono diversi aminoacidi che sono composti che posseggono una funzione acida ed una funzione amminica, dei quali il termine più semplice è la glicina o glicocolla



Di questi aminoacidi esiste tutta una serie con composti anche ramificati, come ad es., la isoleucina



Gli aminoacidi sono in grado di reagire fra loro con eliminazione di una molecola d'acqua; la reazione avviene fra un carbossile ed un gruppo

gliore
cidi, co-
una
tempe-
coagu-

ndo una
zione.
re so-
essere
e certe
sosti-

caseina
provoca
ei soli
ne rea-

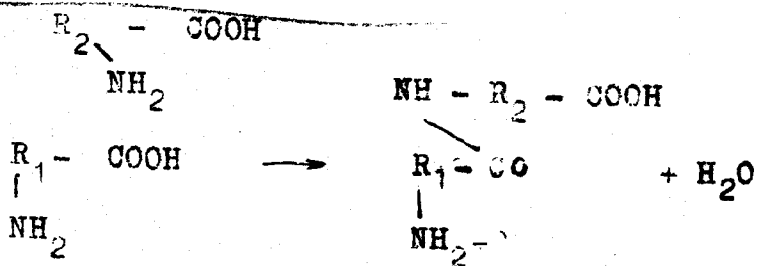
o si ot-
e mecca-
alla ec-
uminoi-
esto in-
ella for-
insie-
dremo in

ima qual
composti
e sostan-

dal punto
assegnata
so mole-
natura.

di altri
si chimi-

NH₂ secondo lo schema seguente:



Il legame - CO - NH - che viene a formarsi prende il nome di legame peptidico; la molecola formata possiede ancora un gruppo amminico ed un carbossile cosicchè può continuare a reagire allo stesso modo dando dei composti di alto peso che vengono chiamati polipeptidi.

Fu per primo il Fischer che studiò queste sostanze; egli per condensazione di un grandissimo numero di molecole di amminoacidi ottenne dei polipeptidi elevati le cui proprietà sono del tutto analoghe a quelle delle proteine.

Le proteine che esistono in natura possono essere rappresentate solo in prima approssimazione con uno schema così semplice: infatti la presenza di diammine ad es. dà luogo a polimeri ramificati, inoltre quasi sempre sono in esse presenti delle parti non proteiniche e oltre all'idrogeno, ossigeno ed azoto entrano nella loro costituzione lo zolfo e il fosforo.

La tabella a pagina seguente dà la percentuale dei diversi amminoacidi e gli altri composti che si ottengono per idrolisi della caseina e della cheratina.

COH

+ H₂O

formarsi
molecola
rico ed un
agire al-
to peso

gote
grandissi-
tenne dei
nc del tut-

possono
ossimazio-
la pre-
meri ra-
esse pre-
re all'i-
loro co-

percen-
ti compo-
ca na

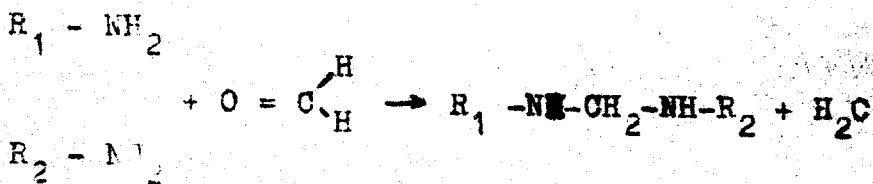
	<u>cassina</u>	<u>cheratina</u>
glicocola	-	0,34
alanina	0,9	1,2
valina	0,69	5,7
leucina	7,92	18,3
isoleucina	1,43	-
acido asparatico	1,2	2,5
acido glutammico	10,77	14
prolina	6,7	3,6
ossiprolina	0,23	-
fenilalanina	3,5	3
tirocina	4,5	4,58
triptofano	2	-
istidina	2,6	-
arginina	1,8	2,25
lisina	5,8	-
serina	0,43	0,7
cistina	-	0,8
ammoniacale	1,8	-

Le proteine sono sostanze colloidali del tipo liofilo, cioè in soluzione risultano intimamente legate alle molecole del solvente. Per la presenza contemporanea di gruppi amminici e carbossilici liberi esse si comportano come gli elettroliti anfoteri, potendo dare composti sia con gli acidi che con le basi; inoltre esse sono suscettibili di sommare sali neutri formando composti complessi. Il comportamento elettrochimico delle proteine dipende dalla concentrazione degli ioni idrogeno presenti in soluzione; a seconda del PH di questa, le proteine si comportano come basi o come acidi. Per un valore intermedio del PH, corrispondente al cosiddetto punto isoelettrico, la loro ionizzazione e quindi la loro conducibilità elettrica risulta minima; in tali condizioni, venendo a cessare l'affinità per l'acqua o

per gli altri gruppi esistenti in soluzione, avviene la coagulazione della proteina. Essa è accompagnata probabilmente da una salificazione interna dei gruppi acidi con quelli amminici. Il punto isoelettrico è caratteristico per ogni albuminoide e dipende dal numero di carbossili e di gruppi NH₂ liberi che sono in esso presenti.

La coagulazione dell'albumina può avvenire per opera di diversi fattori, ad es. per semplice riscaldamento o per trattamento acido o basico o per aggiunta di sali. Tali comportamenti non sono generali ma specifici per le varie albumine; così alcune di esse coagulano per trattamento acido ma si ridisciolgono nell'eccesso, per altre si ha un comportamento opposto. La coagulazione può essere reversibile oppure (ad es. per forte riscaldamento) irreversibile. Vi sono però degli enzimi ad es. la pepsina che disciolgono l'albumina coagulata.

Per la fabbricazione del Lanital la caseina viene sciolta in soda e la soluzione densa ottenuta viene filata; il filo viene immediatamente coagulato da un bagno di acido solforico aggiunto di solfato sodico. Quindi si può eseguire un trattamento con formaldeide; quest'ultima reagisce con i gruppi amminici delle molecole di caseina nel modo seguente:



Come si vede la formaldeide agisce da ponte provocando un raddoppiamento della lunghezza delle molecole. Da questo fatto deriva un miglioramento delle proprietà resistenti della fibra prodotta, inoltre data la riduzione del numero dei

gruppi NH_2 liberi si ha una minore facilità al rigonfiamento e al passaggio in soluzione quando la fibra è a contatto con l'acqua.

I filati di lanital hanno proprietà meccaniche leggermente inferiori a quelli del rayon; in compenso per il gran numero di gruppi amminici e carbossilici liberi, presentano una maggior facilità alla tintura sia usando coloranti acidi che coloranti basici, proprietà questa che li rende vicini al comportamento della lana. Il rayon invece, come il cotone presenta libere solo delle funzioni ossidriliche la cui reattività con le materie coloranti è molto minore; per esso vengono quindi solitamente impiegati coloranti che si depositano sulle fibre allo stato di lacche (coloranti all'alizarina) o coloranti che si precipitano direttamente su di esse (coloranti al tino).

Oggi si fanno miscele di viscosa e di soluzione di Lanital che vengono filate e coagulate contemporaneamente. (il coagulante è per entrambe l' H_2SO_4). In questo modo si ottiene un prodotto che accoppia buone proprietà meccaniche ed ottime qualità tintorie.

Il Lanital ha ottenuto per ragioni autarchiche uno sviluppo sensibile anche all'estero; le sue proprietà sono ancor oggi in generale leggermente inferiori a quelle della lana, però per i continui perfezionamenti tendono a migliorare.

NYLON -

Si tratta di una nuova fibra tessile ottenuta per condensazione di aminoacidi fra di loro, la quale ha una natura particolarmente simile a quella della seta naturale e possiede delle caratteristiche che sembrano assegnarle un grande avvenire.

Questa via era già stata tentata fin dai tem

lone, av-
ssa è ac-
zione in-
ci. Il
ogni al-
sili e
esenti.
avvenire
sempli-
o basi-
amenti
rie al-
er trat-
ccesso,
La coa-
(a) es.
Vi sono
disciol-

caseina
sa otte-
tamente
aggiun-
quire un
la reagi-
di ca-

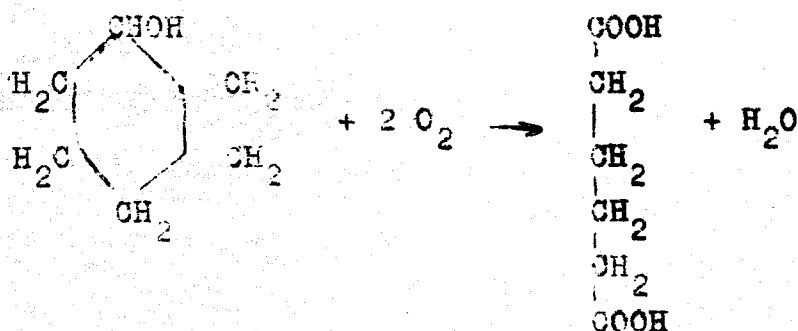
da ponte
ezza del-
migliora-
fibra pro-
ero del

pi di Fischer, però non si era riusciti ad ottenere prodotti di elevata resistenza a causa della scarsa lunghezza delle molecole dei polipepti di ottenuti, dovuta al fatto che si partiva da amminocidi a catena troppo corta, i quali in parte tendevano a dare reazioni fra il carbossile e l' NH_2 della medesima molecola, formando nuclei ciclici.

Solo di recente è riuscito alla grande società chimica americana Du Pont de Nemours a condensare amminocidi con catene di 6 atomi di carbonio, i quali non presentano più la tendenza a ciclizzarsi (questa tendenza si manifesta nelle catene fino a 6 atomi; in questo caso se ne hanno invece 6 + uno di $\text{N} = 7$). In tal caso quindi la condensazione avviene fra molecole diverse e possono formarsi lunghe catene.

La grande difficoltà del processo consisteva nella preparazione degli amminocidi; si è agitato di recente l'ostacolo ricorrendo invece alla condensazione di una diammina con un diacido, ad elevato numero di atomi di carbonio ad es. putrescina o cadaverina con acido sebacico od adipico.

L'acido adipico ad es. può ottenersi per ossidazione del cicloesano con HNO_3



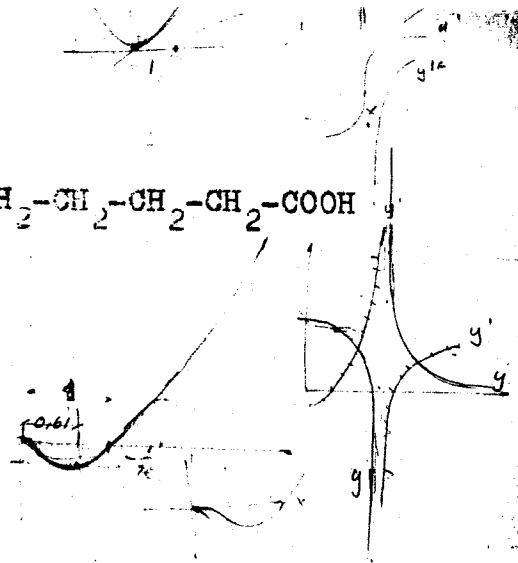
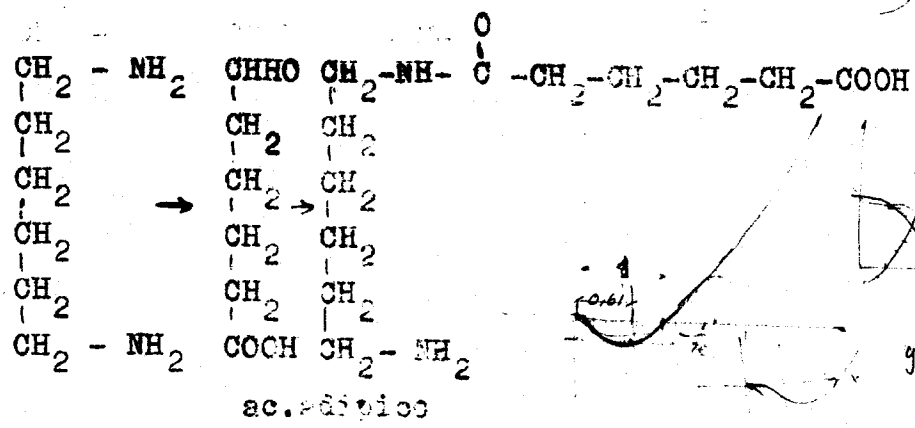
questo reagisce con la eetilendiamina

ad otte-
usa del-
olipepti
iva da
li in par
ossile e
nuclei

nde so-
rs a con-
i di car-
denza a
a nelle
ne han-
quindi
ver e

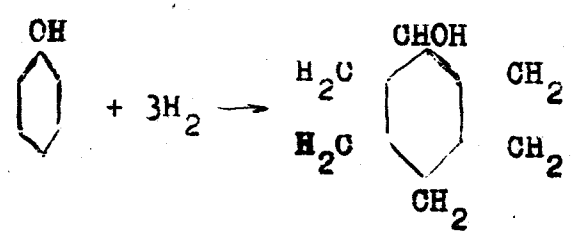
nsiste-
si è ag
invece
a diaci-
io ad es.
co od a-

i per os-

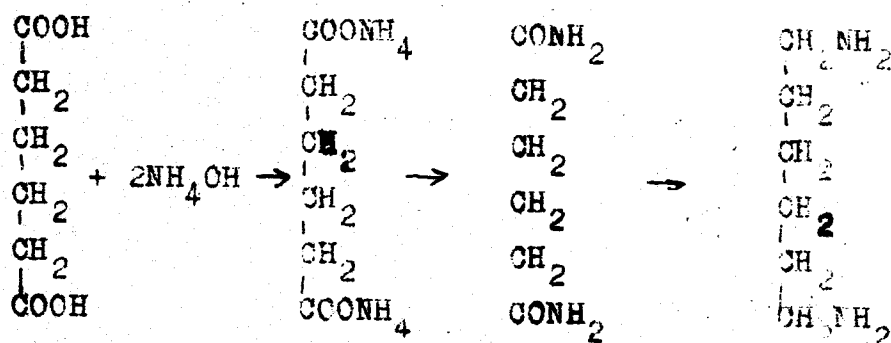


Restano liberi un carbossile ed un gruppo NH₂ che possono ancora reagire facendo ulteriormente allungare la molecola formando composti a lunghissime catene (migliaia di A°), da molti punti di vista si costituiscono delle fibre di erigine animale.

E' da notarsi che tutte le materie prime occorrenti possono ottenersi a partire dal benzolo. Da questo infatti si può passare al fenolo, da cui per idrogenazione si ottiene il cicloesano:



dal quale si ottiene l'acido adipico come visto. Per ottenere la diamina si può partire dallo stesso acido adipico che vien fatto reagire con ammoniaca, quindi disidratato con formazione del diamide corrispondente, ed infine trasformato in diammina per idrogenazione:



Le proprietà del Nylon sono sotto certi aspetti superiori anche a quelle della seta naturale, specialmente per l'elevata elasticità e tenacità. Inoltre sembra che esso consenta degli stiramenti del 200-700 % all'atto della filatura ottenendo filamenti molto forti. Anche in Italia sta per essere messa a punto la produzione del Nylon per opera della Montecatini. Campioni di Nylon giunti dall'America avevano un titolo di 45 denari ed erano composti di 15 fibrille (3 denari per bava) e presentavano 600 giri di tensione per metro. Essi presentavano un allungamento per stiramento del 25% ed una tenacità (v. in seguito) a secco di 3,7 gr./denaro e ad umido di 3,4 gr./denaro.

E' certo che se si riuscisse ad ottenere i diacidi e le diammine a basso prezzo, come si spera, questo prodotto potrebbe fare una seria concorrenza anche alla seta naturale. Differisce da questa per il fatto che mentre la seta naturale è formata da composti diversissimi, il Nylon risulta dalla condensazione di due sole specie di molecole semplici. Modificando le condizioni di preparazione possono ottenersi prodotti a caratteristiche diverse per le varie applicazioni. Questo è un vantaggio dei prodotti artificiali rispetto a quelli naturali.

Caratteri tecnici delle fibre artificiali -

Fra i dati più importanti è la tenacità da cui dipende la maggiore o minore resistenza della fibra. Essa viene definita dal numero di grammi necessari per strappare un filo del titolo di un denaro. La grossezza della fibra si misura in denari, il numero di denari corrisponde al peso in grammi riferito ad una lunghezza di 9 metri. Così si dice che si ha un filo di 15 denari quando 9 metri di esso pesano 15 grammi.

Per la tenacità si hanno valori di 1-2 gr. a seconda del tipo di rayon. Per la seta si giunge fino a 4; per il nylon fino a 6. La tenacità varia a seconda che si opera a secco, oppure ad umido. Essa poi risulta maggiore se si esegue la filatura con stiramento.

La tenacità dipende dal titolo, poiché lo sforzo per strappare una fibra non è esattamente proporzionale alla sua sezione; è bene anche indicare il titolo della bava quando di danno misurare di tenacità.

Altra caratteristica delle fibre tessili è la elasticità; essa è bene che sia elevata, però se è eccessiva può riuscire dannosa. Per il nylon si giunge a valori anche del 40%.

Durante l'operazione di coagulazione, dato che la viscosa contiene un composto della cellulosa a volume molecolare maggiore ed inoltre rigonfiato dal solvente, si ha generalmente una diminuzione della sezione del filamento.

Spesso, quando la coagulazione avviene molto rapidamente, si produce un istantaneo indurimento superficiale, che poi, al progredire della coagulazione verso l'interno, provoca una deformazione della superficie che invece di restare cilindrica può diventare appiattita, incavata, ecc..

La forma della superficie ha azione, ad es. sulla lucentezza. Su questa influiscono però anche altri fattori ed essa può essere variata a piacere con opportuni trattamenti sui quali non ci intratteniamo.

La tabella seguente dà alcuni valori caratteristici delle fibre tessili:

R a y o n	tenacità in gr.danaro	allungamento
Viscosa stirata	3 gr/d.	9-10 %
Cuproammoniacale:		
- secco	2,2	14-15 %
- umido	1-1,1	18 %
Viscosa non stirata	1,5	15-20 %

La produzione di rayon è compendiate nel quadro seguente:

<u>Produzione rayon in tonn. (1936)</u>	
mondiale	588.500
italiana	14.000

Esportazione italiana rayon

Come si vede l'industria della seta artificiale è molto importante per l'Italia e costituisce una delle principali sorgenti valutarie del nostro Paese. Essa si è andata sostituendo alla industria della seta naturale che era presso di noi una volta molto diffusa ma che negli ultimi tempi è andata sempre più diminuendo quantitativamente di importanza.

, ad es.
però qu-
iata a
ali non

i carat-

gamento
0 %
5 %
3 %
0 %

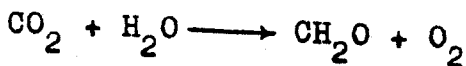
nel qua

artifi-
stitui
ie del
o alla
sso di
ultimi
tit i-

A M I D O

Come si è accennato in precedenza, l'amido ha una formula grezza analoga a quella della cellulosa (C₆H₁₀O₅)_n ed analogamente alla cellulosa dà glucosio per idrolisi. L'amido a differenza della cellulosa presenta una maggiore idrolizzabilità ed inoltre è costituito da molecole non tutte lineari.

Si è già detto che l'amido si forma nelle foglie delle piante per la sintesi clorofilliana probabilmente attraverso la formazione intermedia di formaldeide e di glucosio. La reazione allora scritta è la seguente:



Si tratta di una reazione fortemente endotermica. Infatti i calori di formazione di CO₂ e CH₂O sono rispettivamente + 97000 e + 68000 cal. che sommati danno + 165000 cal.; il calore di formazione della formaldeide da H₂ e CO è di 23.000 cal.; il calore di formazione di CO infine è di 28.000 cal. In complesso quindi si ha la tonalità termica:

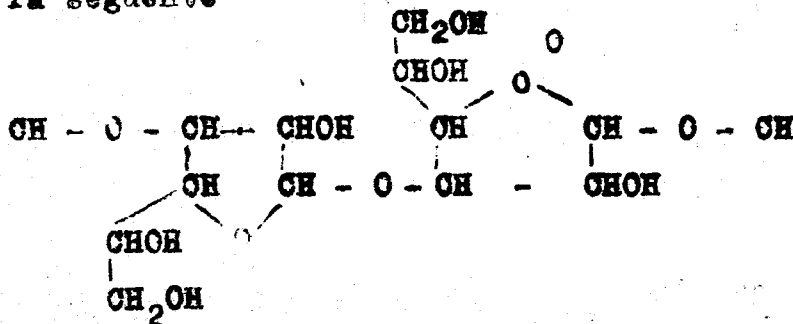
$$- 165000 + 23000 + 28000 = - 114000 \text{ cal.}$$

~~Questa energia viene fornita dalle radiazioni infrarosse dello spettro solare; precisamente occorrono poco meno di 3 quarti di luce per ogni molecola di CO₂ fissata (1 quanto di luce rossa = 40000 cal.). È singolare il fatto che tale azione venga effettuata soltanto dalle radiazioni rosse e non alle altre lunghezze d'onda più corte dello spettro (ad es. verde ed azzurro) che posseggono un contenuto energetico superiore. Ciò si deve al fatto, che la clorofilla assorbe prevalentemente la luce (rossa) che è complementare~~

alla luce riflessa (verde). È noto che solo la luce assorbita da un sistema può agire fotochimicamente su di esso.

L'amido che si forma per polimerizzazione della formaldeide si idrolizza a glucosio e sotto tale forma solubile percorre tutto il corpo della pianta insieme con la linfa, subendo varie trasformazioni a seconda dei bisogni dell'organismo vegetale. Così può dar luogo a cellulosa che ha funzioni di sostegno e può trasformarsi in materiale di riserva (olio nei semi, nuovamente amido nei tuberi).

Sulla formula della struttura dell'amido, a differenza che per la cellulosa, non si hanno idee molto precise. Parlando della cellulosa si è detto che essa poteva immaginarsi come ottenuta dalla condensazione di un gran numero di molecole di monosi in forma acetalica, cioè provvisti di un legame interno fra gli atomi di carbonio 1 e 5. Questo legame può aver luogo anche fra gli atomi 1 e 4 dando luogo a nuclei ciclici di 5 atomi; dalla condensazione di questi deriverebbe l'amido. La sua formula di struttura sarebbe la seguente



Come si è già detto l'amido ha una tendenza ad idrolizzarsi molto superiore che non la cellulosa. Per esso infatti basta operare in autoclavi di ghisa smaltata ad una temperatura poco superiore ai 100° e a bassa pressione, con una soluzione di HCl all'1-2% per avere idrolisi completa, mentre

per la cellulosa è necessario impiegare HCl al +0% (Bergius) o acido solforico a temperatura più alta (Scholler & Giordani-Loewe).

... si è parlato della produzione di alcool a partire dall'amido contenuto nelle patate: qui diciamo qualcosa della pura e semplice estrazione dell'amido dai prodotti amidacei. Per questo scopo possono usarsi ancora patate, oppure mais, scarti di riso, ecc.. Il contenuto in amido di detti prodotti è il seguente:

mais	80 - 85 %
patate	16 - 19 %
riso	74 %

In Italia vengono quasi esclusivamente scarti di riso (risina) ~~di~~ scarso valore o mais. La risina viene fatta macerare a bassa temperatura in presenza di NaOH che facilita la decomposizione delle sostanze proteiche. La massa rigonfiata ottenuta con questo trattamento viene ridotta in poltiglia mediante molazze, quindi viene passata attraverso stacci ed infine giunge a grandi vasche di decantazione. La massa deve essere leggermente alcalinizzata per impedire le fermentazioni a zucchero. Nelle vasche di decantazione si separano vari strati, il superiore è formato da glutine, poi si ha una miscela di amido + glutine, infine si ha uno strato inferiore di solo amido.

L'amido separato e ridecantato si ottiene di elevata purezza. Operazione delicata è l'essiccamento perché ad alta temperatura è molto facile la formazione di destrine data la presenza di umidità. L'essiccamento viene fatto perciò a 30-35°.

Le destrine sono, come già detto, dei prodotti di peso intermedi fra l'amido e il glucosio. Il peso molecola del glucosio è 180, quello dell'amido è intorno a 100.000, per le destrine si hanno valori di circa 10000. Le soluzioni

lo la
chimi-

one
got-
orpo
varie
rgani-
sa che
in ma-
te a-

do, a
mo i-
sa si
te

mole-
vvi-
carbo-
che fra
si di
vivereb
rebbe

a ad i-
lulosa.
i di
eriore
ione di
mentre

di destrina presentano una forte viscosità e una buona aderenza con la carta; essa perciò è impiegata come materia collante per faree, ad es., carta gomata. Per ottenere destrina quasi pura si umetta l'amido solido, con pochissimo HNO_3 e si scalda; si forma la destrina che si presenta come una massa traslucida, che rigonfia con acqua disciogliendosi.

L'amido trova impiego come appretto, come alimento, ecc., inoltre può usarsi per fabbricare destrina o, come abbiamo visto, per trasformarlo in glucosio o in alcool.

Il glucosio, ottenuto dall'amido viene spesso usato per fabbricare sciroppi; in tal caso spesso si provoca una trasformazione incompleta, in modo che nello sciroppo rimanda una certa quantità di destrina la quale impedisce la cristallizzazione del glucosio o rende le soluzioni viscosi.

tà e una
è impie
es., car
pura si
e si
enta co-
on acqua

come a-
bbriicare
formarlo

ne spes
caso
ompleta,
er quan
ristalliz
i viscose.

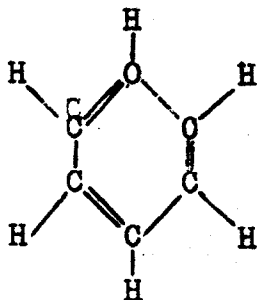
CAP. VIII - COLORANTI

ALCUNE NOZIONI SULLA CHIMICA DEI COMPOSTI AROMATICI

Per gli allievi che non hanno, eseguito il corso di chimica organica. (Note del compilatore delle dispense).

Prima di trattare delle sostanze coloranti premettiamo qualche cenno sulla struttura delle sostanze aromatiche, a cui quasi tutti i comuni coloranti appartengono. Parecchi composti di questa categoria li abbiamo già incontrati trattando degli esplosivi, delle benzine, ecc.; la loro caratteristica è di possedere uno speciale aggruppamento di atomi di carbonio disposti in ciclo, che prende il nome di "nucleo benzenico" saturato da 6 atomi.

Il più semplice dei composti aromatici è il benzolo C_6H_6 , che già conosciamo e che è costituito da un nucleo benzenico di formule brute C_6H_6 formato da 6 atomi di idrogeno:



Sostituendo al posto degli idrogeni altri atomi o radicali, si ottiene un'enorme serie di composti della più alta importanza in tutti i rami della chimica. Altri composti aromatici semplici sono: la naftalina, l'antracene, ecc.

di cui daremo in seguito le formule di struttura.

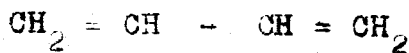
Come si vede dalla formula del benzolo, qualora gli atomi di carbonio del nucleo benzenico fossero legati fra loro mediante legami semplici, per ognuno di essi resterebbe una delle quattro valenze non saturate. È stato quindi in un primo tempo immaginato che ~~detti atomi di carbonio fossero legati fra loro alternativamente mediante legami doppi~~ (che, come è stato già detto, vengono chiamati anche "non saturi"). Si ebbe così la formula strutturistica della molecola del benzolo del Kekulé, che è quella sopra indicata e che si presta abbastanza bene per la rappresentazione schematica delle comuni reazioni.

Si vide però ben presto che detta formula non era in grado di rappresentare con precisione le caratteristiche del nucleo benzenico e che anzi era in contrasto con alcune sue proprietà.

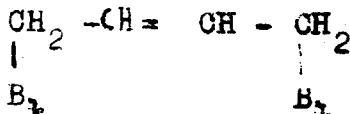
Così ad esempio, la presenza dei doppi legami alternativamente disposti dovrebbe permettere l'esistenza di due forme isomere per ogni derivato monosostituito, a seconda che il legame avvenga in corrispondenza di uno o dell'altro di due atomi di carbonio adiacenti. Questo fatto invece è smentito dalla pratica, essendosi visto che esiste un'unica forma per ogni derivato monosostituito del benzolo.

Per spiegare questa ed altre proprietà sono state avanzate numerose ipotesi sulla struttura del nucleo benzenico. Il Kekulé ad es. ammetteva che i doppi legami non restassero immobili nella molecola, ma fossero in grado di passare con facilità da una posizione a quella immediatamente adiacente (ipotesi dell'oscillazione). Il Thiele perfezionava questa interpretazione mediante la sua teoria delle "valenze residue", secondo cui la seconda valenza di un doppio legame non è mai interamente saturata, ma dà luogo a del

le valenze "parziali" che possono anche saturarsi fra di loro. Questa teoria ebbe molta fortuna perchè permise di spiegare il comportamento di alcuni composti contenenti dei doppi legami coniugati, come il butadiene:



Questo composto per bromurazione non dà luogo, come sarebbe lecito aspettarsi, ad un derivato tetrasostituito, ma solo ad un derivato bisostituito, mentre si forma un doppio legame nella posizione centrale:



Si ha anche qui dunque una migrazione del doppio legame, che il Thiele spiegava ammettendo che gli atomi legati con il legame doppio rimasero provvisti di una certa tensione di valenza che si manifestava sotto forma di "valenze residue" rappresentabili come segue:



Le valenze residue degli atomi di carbonio centrali si neutralizzano a vicenda formando un "doppio legame dissimulato" cosicchè solo per gli atomi estremi rimaneva la tendenza ad aggiungere il bromo. Avvenuta tale addizione, il doppio legame dissimulato diventava un doppio legame effettivo, mentre i doppi legami coniugati diventavano legami semplici.

Questa teoria ebbe anche altre conferme, ad es. per il fatto che il doppio legame risulta sempre più debole di quanto corrisponderebbe alla somma di due legami semplici. Altre conferme si ebbero da considerazioni sui calori di combustio-

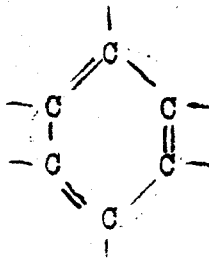
struttura.
solo, qua-
zenzenico
semplici,
quattro
in un pri-
carbonio
median-
detto, ven-
occi
del ben-
ficata e
appresenta-

formula
zione
che an-
prieta.

doppi lega-
permettere
gni deriva-
game avven-
ro di due
atto inve-
visto che
o monoso-

rietà sono
struttura
... ammette-
mobili nel
esse con
mediatamen-
te). Il
zione me-
residue", se-
pio legame
luogo a del

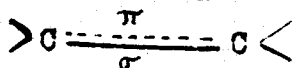
Secondo Thiele il nucleo del benzolo dovrebbe dunque rappresentarsi nel modo seguente:



in cui si ha equilibrio fra doppi legami effettivi e doppi legami dissimulati.

Queste teorie piuttosto macchinose sono state ora abbandonate in seguito alle più precise conoscenze sulla natura dei legami chimici e particolarmente dei legami omopolari. Tali legami che sono quelli di gran lunga più diffusi nella chimica organica, si hanno quando due atomi mettono in comune una o più coppie dei loro elettroni periferici. Il problema è stato studiato dal punto di vista analitico mediante la cosiddetta "teoria delle autofunzioni" che fa parte della matematica superiore. Questo studio è però estremamente complesso e non può essere affrontato se non per un numero limitatissimo di casi, tanto che ha dato risultati completi solo per la molecola di idrogeno che è la più semplice delle molecole esistenti.

Da questi studi risulta che gli elettroni presenti nei doppi legami possono dividersi in due tipi: "elettroni σ " che sono stabili e corrispondono a quelli messi in comune nei legami semplici ed "elettroni π " che sono poco stabili e facilmente eccitabili e spostabili in seguito ad azioni chimiche od elettromagnetiche. Due atomi legati in un doppio legame hanno dunque in comune una coppia di elettroni π ed una coppia di elettroni σ secondo lo schema:



Ne deriva che il gruppo benzenico può immaginarsi come costituito da tanti atomi di carbonio aventi in comune a due a due delle coppie di elettroni - che essendo stabili mantengono in modo preciso l'architettura del sistema; fra questi atomi poi si hanno in coppie tanti elettroni del secondo tipo a cui però non può assegnarsi una posizione fissa a causa della loro grande mobilità. L'introduzione di un atomo o di un gruppo in una determinata posizione del nucleo, provoca come conseguenza una modificazione dell'assetto di tutti gli elettroni, ciò che spiega le azioni orientanti a distanza che si incontrano molto spesso nelle molecole organiche.

In tal modo possono spiegarsi anche altre proprietà del nucleo benzenico, come ad es. quella di dare, in certe condizioni, degli ioni particolari (in tedesco: "witterionen"), che sono ioni suscettibili di assumere sia la carica positiva che quella negativa a seconda dello stato ambientale. (Ioni di questo genere danno tutti quei composti che presentano un punto isoelettrico, ad esempio gli aminoacidi).

Per concludere diciamo infine che la molecola del benzolo non ha una struttura piana, bensì spaziale. L'analisi ai raggi X ha permesso di stabilire per esso una struttura come quella in Fig.75 e cioè con 4 atomi di carbonio in un piano e i due estremi giacenti su piani diversi.

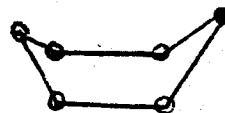


Fig. 75

Generalmente la molecola del benzolo nelle reazioni viene indicata, (come si è fatto nelle parti antecedenti) con un semplice esagono. Solo per evitare ambiguità, ad es. con le cicloparaffine talvolta si usa la formula di Kekulé

di pag. 351.

COLORANTI

Le materie prime impiegate nell'industria dei coloranti sono ottenute in gran parte dai sottoprodotti della distillazione del carbon fossile, e particolarmente del catrame. Come è noto, dalla distillazione del carbone si ottiene una parte gassosa costituita da gas propriamente detti, come idrogeno, metano ed altri, idrocarburi leggeri, CO, NH₃ ecc. e da vapori di liquidi o solidi volatili, come benzolo, toluolo e naftalina. Oltre a questa parte gassosa, si hanno, dalla distillazione delle frazioni pesanti liquide che si condensano nel raffreddamento dei prodotti volatili della distillazione che formano il cosiddetto catrame. Questo è costituito da un liquido denso contenente sostanze solide sospese (particelle carboniose) e per ridistillazione e frazionamento chimico può fornire un gran numero di prodotti del più alto interesse per l'industria chimica. Infine nelle storte rimane un residuo carbonioso che costituisce il coke.

La composizione del catrame è variabilissima e dipende dalla natura del carbone e dal modo come è stata eseguita la distillazione. La distillazione del carbone può infatti eseguirsi a bassa temperatura (400-500°) oppure a temperatura media intorno agli 800-900° (fabbriche di gas) o infine ad alte temperature sui 1100° (cokerie).

Alle temperature più elevate corrispondono prodotti di distillazione parzialmente crakizzati, con maggior contenuto in idrocarburi aromatici e minor contenuto di paraffinici e naftenici di fenoli ecc.. Inoltre il gas prodotto risulta più ricco in idrogeno.

Sulla composizione dei prodotti di distillazione influisce anche la natura del combustibile

di partenza. Così, ad es., l'antracite fornisce rese basse in catrame mentre i gas sono essenzialmente costituiti da idrogeno. Il carbone da gas invece dà un notevole contenuto anche in idrocarburi leggeri (metano ecc.).

Nella distillazione a bassa temperatura si ottiene come residuo nelle storte del semicoke che è meno puro del coke, e contiene ancora una certa proporzione di materia volatile (8-15%), ma brucia più facilmente e può essere impiegato, ad es., in sostituzione dell'antracite, sebbene il suo potere calorifico sia in genere molto più basso per l'elevata percentuale di ceneri.

Prima di parlare della distillazione del catrame, che è l'operazione principale per l'ottenimento delle materie basi dell'industria dei coloranti, accenniamo ai sistemi impiegati per il recupero di due delle più importanti materie basi che si trovano in parte anche nei gas di distillazione del carbone: il benzolo e la naptalina. Tale separazione ha permesso di aumentare di molto la produzione di dette sostanze prima ricavate esclusivamente dal catrame e si deve ad essa le aumentate possibilità di sviluppo dell'industria dei loro derivati ed in particolare dei coloranti.

SEPARAZIONE DEL BENZOLO DAI GAS DI DISTILLAZIONE

Per tale separazione si usano due metodi, quello del carbone attivo e quello di estrazione con solventi (oli pesanti).

Il primo sistema si basa sulla facoltà del carbone attivo di adsorbire il benzolo, di cui esso può trattenere fino al 30-50% in peso: per riscaldamento poi il benzolo può essere separato, mentre il carbone viene nuovamente impiegato. Molto più facilmente si può spostare il benzolo assorbito con una corrente di vapor acqueo. Per con

ustria
e dai
rbon fog
e è noto,
ne una
ente det-
carburi
idri o
nafta-
nanno,
ti liqui-
di pro-
ormano
to da un
sospese
zione e
numero
indu-
ne un re-
bilissi-
del modo
la distil-
a bas-
atura me
gas) o in
cie)
condono
akizza-
aromati-
tenici
risulta
listilla-
stibile

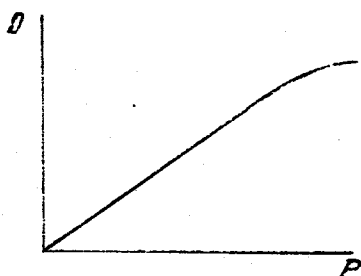
densazione della miscela di vapori di benzolo e dell'eccesso di vapor acqua si separa il benzolo insolubile in acqua. Questo sistema risulta assai semplice e può essere preferito al sistema del lavaggio in quei casi nei quali la pressione parziale dei vapori del componente da separare è piccola ed il gas non contiene impurezze di sostanze pesanti (ad es. catrame che vengono assorbiti tenacemente dal carbone attivo e non si eliminano per riscaldamento.)

Quando ad esempio si devono distillare dei carboni molto impuri e soprattutto se la depurazione del gas dal catrame non è completa si osserva una rapida inattivazione del carbone attivo ad opera di tracce di catrame e specialmente per la condensazione delle diolefine contenute nei gas che polimerizzano dando delle gomme solide. Per tali ragioni, nonostante che siano oggi in commercio dei carboni attivi ad alte proprietà assorbenti viene usato ed in misura sempre maggiore il processo di debenzolaggio con olii pesanti che presenta anche il vantaggio di prestarsi a una lavorazione continua.

I processi basati sull'uso di assorbenti (silicagel, carbone attivo, ecc.) sono preferiti in alcuni casi, ad es. recupero dei solventi volatili (ad es. etere, alcool, ecc.) dall'aria, soprattutto se questa è priva di altre impurezze.

Debenzolaggio con olii pesanti.

Questo processo è basato sul lavaggio dei gas in controcorrente con olii solventi poco volatili, ad es. con le frazioni liquide più pesanti ottenute dalla stessa distillazione del catrame (oli di antracene). I vapori di benzolo si sciolgono in detti olii seguendo una semplice legge fisica (quantità disciolta proporzionale alla pressione parziale del benzolo nel gas) (Fig.76).

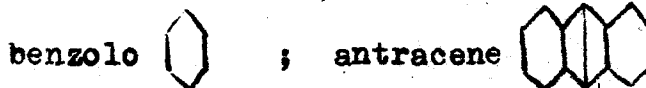


Solubilità in un liquido di un gas poco solubile. (Segue la Legge di Henry)

Fig. 76

tà dei vapori con la temperatura.

E' da notarsi che gli olii pesanti provenienti dalla distillazione del petrolio e che hanno punti di ebollizione corrispondenti non presentano la proprietà di sciogliere il benzolo. La maggior solubilità del benzolo negli olii di antracene è dovuta alle analogie strutturali tra i due composti:



E' noto infatti che sostanze affini sono in genere reciprocamente solubili. Gli olii di antracene presentano un inconveniente di addensarsi col tempo per cui dopo un certo periodo devono essere sostituiti.

Il lavaggio si esegue in controcorrente usando generalmente diverse colonne di anelli Raschig. Tanto maggiore è l'altezza della colonna e perciò il tempo di permanenza del gas a contatto del solvente e più intimo il contatto, tanto più ci si avvicina alle condizioni di equilibrio. La quantità di olio solvente da usarsi dovrebbe essere indipendente dalla quantità di benzolo presente nel gas (se la sua solubilità fosse esattamente

Con tale metodo un gas contenente 30 gr. di benzolo per mc. può essere facilmente impoverito in pratica fino a un contenuto minimo di 3 gr. per mc.

Per debenzolare un metro cubo di gas occorrono 3-4 litri di olio in inverno e 6-7 litri in estate. Ciò è dovuto alla diminuzione di solubilità

olo e
benzo-
sulta
istema
essione
rare è
il so-
assor-
si eli-

e dei
pura-
i os-
atti-
mente
u
e soli-
oggi
proprie-
ore mag
i pesan
sardi a

ti (si
ti in
volati-
sopra-

de
so vc-
pesan-
catra-
si
ce leg
e alla
g.76).

proporzionale alla pressione parziale (legge di Henry) e dipende solo dalle quantità di gas da lavarsi. Infatti la solubilità è tanto maggiore quanto maggiore è la pressione parziale e quindi proporzionalmente aumenta la quantità di benzolo disciolto in un determinato volume di liquido.

Per separare il benzolo dall'olio si esegue un riscaldamento con vapore, meglio se con vapore diretto, perchè in tal caso si abbassa la tensione del vapore di benzolo che è diluito dal vapore; in tal modo però distillano sempre anche le frazioni più leggere dell'olio solvente. Il residuo viene raffreddato per separare la naftalina. Tale raffreddamento generalmente si esegue con miscele frigorifere, quindi si fa seguire una centrifugazione.

Distillazione del catrame.

La distillazione viene condotta di solito in modo da ottenere quattro tipi fondamentali di olii:

	Limite di distillazione
olio leggero	fino a 170°
olio medio	170 - 240°
olio pesante	240 - 270°
olio d'antracene	270 - 400°

Il catrame primario ottenuto a bassa temperatura (500°) contiene in media le seguenti proporzioni dei vari olii:

olii leggeri	18 - 25 %
olii medi	13 - 15 %
olii pesanti	20 - 25 %
olii d'antracene	5 - 8 %
peci	25 - 35 %

Nella distillazione del carbone, a bassa temperatura, si ottiene, come residuo, del semicoke (70%) che è meno puro del coke ordinario ma è più facilmente combustibile e può usarsi ad es. al posto dell'antracite.

La distillazione del catrame presenta particolari difficoltà per il fatto che questo prodotto è costituito da una miscela complessa di parti solide e liquide, sostanze carboniose sospese, e forti quantità di acqua emulsionata. Quest'ultima può essere in parte separata per decantazione a caldo; in tal modo si ottengono dal 3 al 15% di acque contenenti in soluzioni sali, come carbonato ammonico, solfuro ammonico ecc. che sono eventualmente impiegabili per il ricupero di NH_3 . La distillazione del catrame non viene di solito eseguita nelle officine da gas, ma solo nelle cokerie con una produzione di 100-200 tonn. al giorno; per produzioni minori l'operazione non risulta conveniente.

Processi discontinui -

Per la distillazione possono eseguirsi processi discontinui o processi continui. I primi presentano notevoli inconvenienti dovuti al surriscaldamento delle pareti in seguito alla separazione di carbonio elementare, inoltre la distillazione avviene in maniera poco regolare ed è accompagnata da schiuma e spruzzi. Per evitare l'accumulo di parti molto dense a contatto con la zona riscaldata e per facilitare lo scarico del residuo della distillazione (pece) gli apparecchi di distillazione hanno il fondo bombato verso lo interno (Fig.77). Lo scarico si esegue dal basso e si richiedono periodiche puliture per l'eliminazione dei residui pecciosi che restano attaccati alle pareti.

Nonostante tali inconvenienti i processi di-

ge di
is da
ggiorre
quindi
benzolo
ido.

esegue
vapo-
la ten-
dal va-
anche

Il
nafta-
esegue
lire

lito
ali di

zione

tempe-
i

scontinui non tendono ancora a scomparire perchè consentono una buona separazione delle varie fra-

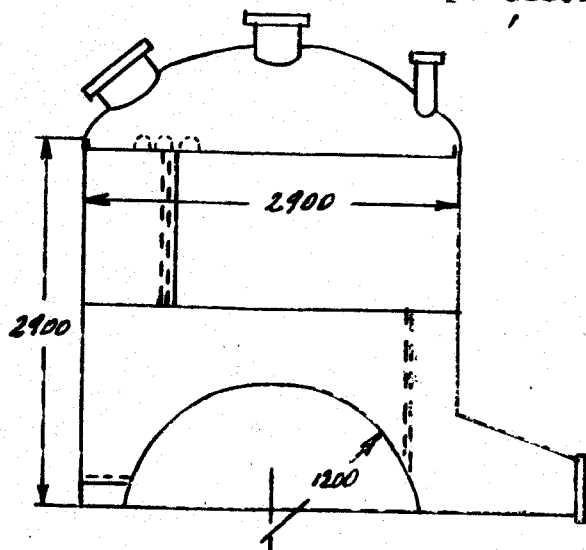


Fig. 77

zioni e richiedono delle apparecchiature poco complicate. Una volta si usava non spingere troppo la distillazione in modo da avere residui non troppo densi e facilmente scaricabili. Oggi invece si preferisce spingere la distillazio-

ne in modo da avere come residuo della pece molto ricca in carbonio che trova impiego per la fabbricazione di elettrodi. A tale scopo si usa pure carbonizzare anche altre sostanze organiche; ad es. si impiegano, come già accennato, le peci ottenute come residuo della distillazione del petrolio.

Per ciò che concerne la situazione italiana in questo campo, può dirsi che con la costruzione in corso delle nuove cokerie con cui la produzione nazionale sarà portata a 4 milioni di tonnellate di coke, si giungerà alla quasi completa autonomia nella produzione di coke e nei sottoprodotti del catrame. Questa autonomia è tuttavia fittizia per il fatto che quasi tutto il carbone da distillare viene importato dall'estero. La distillazione del carbone e la separazione dei suoi sottoprodotti in impianti nazionali rappresenta però un notevole alleggerimento dal lato valutario.

A seconda che il catrame è stato ottenuto

per distillazione ad alta temperatura come nelle cokerie (1000-1100°) o a temperatura media come nelle officine da gas (800-1000°) variano le sue caratteristiche. Nel secondo caso si ha un maggior contenuto in fenoli, composti paraffinici, naftenici ecc.; ad alta temperatura invece in seguito ad una parziale azione di craking, si ha una maggiore percentuale di composti aromatici e fortemente non saturi.

La tabella seguente dà le composizioni dei catrami ottenuti nei due casi:

	acqua	olii legg.	olii creosoto	naftalina	olii antr.	pece	C. libero
catrami di gas	2,9%	4	8,6	7,9	17,4	58,4	15,25
catrami di cokeria ..	2,2%	3,4	14,5	6,7	27,3	44,4	5,8

La distillazione discontinua del carbone può farsi in storte verticali oppure in storte orizzontali. Con queste ultime per il maggior contatto dei gas di distillazione con le pareti si ha una maggiore crakizzazione:

	p.s.	acque ammon.	olii legg.	olii medi	olii pes.	antracene	pece
storte verticali	1,1	2,17%	5,85	12,32	14,35	15,96	43,75
storte orizzont.	1,2	3,50%	3,10	7,68	10,15	11,54	62

Processi di distillazione continua -

I metodi brevettati sono numerosi. Nell'apparecchio Hirzel che è uno dei più noti (Fig.78) il catrame viene distillato a pressione ridotta: in queste condizioni le varie frazioni bollono a temperatura di oltre 100° inferiori di quelle che

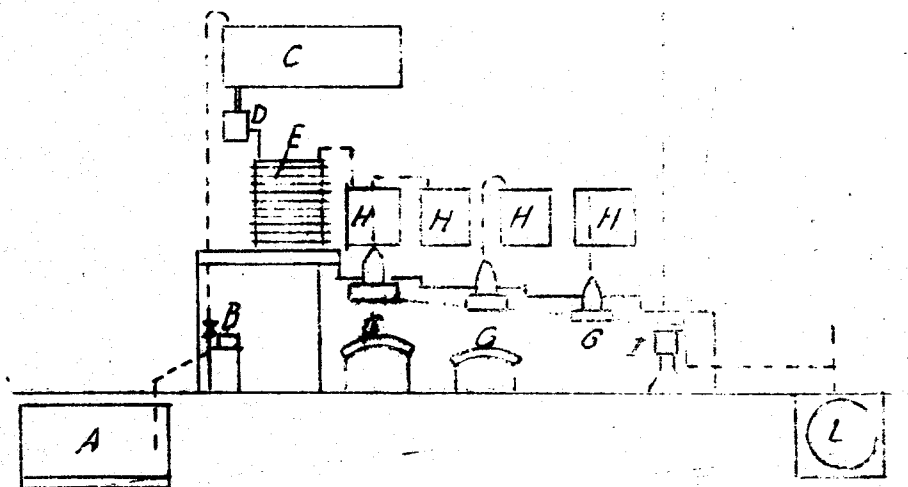


Fig. 78

SISTEMA HIRZEL

si hanno a pressione atmosferica ed è quindi possibile evitare in gran parte la decomposizione pirogenica che porta ad un impoverimento nei composti pesanti ad es. antrene, e producono difficoltà nella separazione delle varie frazioni. Nella Fig.78, C è un serbatoio elevato da cui il catrame scende attraversando il regolatore automatico B nell'apparecchio disidratante, e scaldato con vapore.

Qui si separa, o le frazioni leggere che condensano nel primo condensatore H; il catrame di E scorre successivamente nelle storte G, G, G, riscaldate a temperature crescenti, ognuna delle quali è in comunicazione con un proprio refrigerante; si hanno così tre frazioni di distillato mentre la pece dell'ultima storta cola nel recipiente J e si raccoglie in L.

Composizione dei prodotti di distillazione del catrame -

Diamo un elenco dei principali composti contenuti nei prodotti di distillazione del catrame. Di essi in seguito daremo le formule ed accenneremo alle più importanti proprietà.

Composizione degli olii leggeri

Fenoli	5 - 13 %
Basi piridiche (contenenti azoto che fa parte di nuclei aromatici eterociclici)	1 - 3 %
Composti solforati	0,2 - 0,3 %
Acetone, camarone, ecc.	1 - 1,5 %
Idrocarburi	il resto fino a 100

Gli idrocarburi sono costituiti da:

Olefine	3,5 %
Paraffine	0,5 - 1 %
Composti naftenici	1 - 1,5 %
<u>Idrocarburi aromatici</u>	il resto a 100

Gli idrocarburi aromatici sopra menzionati sono costituiti dall'80 % di benzolo ed omologhi ed il 20 % di naftalina. In complesso da 100 Kg. di olii leggeri possono ottenersi:

benzolo ed omologhi	Kg. 60 - 65
Naftalina	" 12 - 15
Fenoli ed omologhi	" 8 - 10
basi piridiche	" 1 - 3

Gli olii medi contengono circa il 40-50% di naftalina ed il 25% di olii acidi (fenoli).

Le frazioni più pesanti contengono accanto a naftalina e ad altri prodotti complessi, dell'antracene, che da essi viene separato.

Tutti i principali derivati della distillazione del catrame sono riportati nella tabella seguente.

Fra i componenti degli olii leggeri oltre al benzolo, composto di cui si è più volte parlato, si è menzionato il fenolo. Questo composto si ottiene per sostituzione di un atomo di idrogeno con un ossidrile in una molecola di benzolo

OH



esso però non ha proprietà basiche, ma si comporta come un debolissimo acido (acido fenico) poiché la dissociazione in soluzione avviene fra lo idrogeno e l'ossigeno del gruppo OH. Esso reagisce con soda caustica dando il fenato sodico.

ONa



composto facilmente idrolizzabile, che in presenza di piccole quantità di acidi, anche deboli (come il carbonico) si decompone, liberando il fenolo.

Accanto al fenolo esistono composti dello stesso tipo come i difenoli contenenti due ossidrili e i cresoli che contengono un ossidrile ed un gruppo metilico. Di entrambi questi composti esistono evidentemente tre isomeri, orto, meta e para.

Altri composti che compaiono negli olii leggeri sono:

0-50% di
i).

accanto
i, del-

istilla-
abella se-

oltre al
parlato,
to si ot-
rogeno
olo

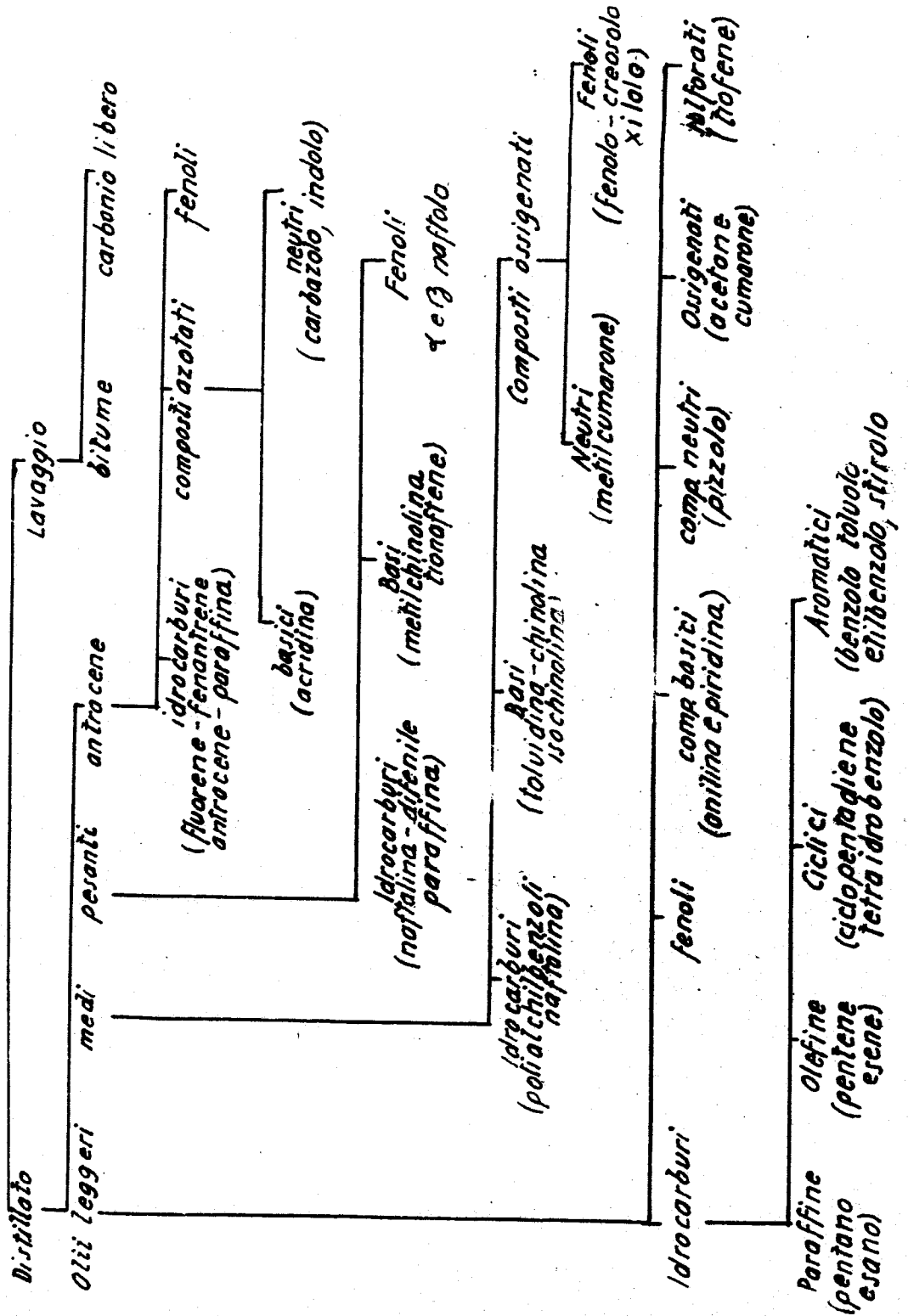
i compor-
co) poi-
e fra lo
so reag-
lico.

i presen-
boli (co-
il feno-

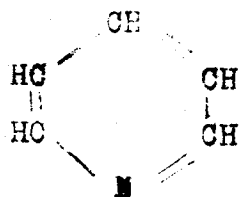
dello
e ossi-
rile ed
mposti
meta e

lii leg-

CATRAME

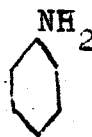


la piridina



composto azotato costituente essenziale delle cosiddette "basi piridiche;

l'anilina (benzilamina)

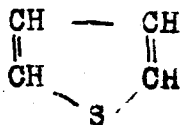


contenuta in piccole quantità, ma che viene fabbricata su larga scala per nitratura e riduzione del benzolo ed ha grandissima importanza nell'industria dei coloranti;

il pirrolo



il tiofene già visto in precedenza



il cumarone che è un chetone aromatico:



Negli olii medi si trovano derivati aromatici nella cui molecola sono presenti delle catene alifatiche (alchilbenzoli); inoltre

la naftalina



Si hanno pure basi come la toluidina e la chinolina

(toluidina)



(chinolina)

e composti ossigenati come il benzofurano, cresoli (metilfenoli) e xiloli (dimetilbenzoli)



benzofurano

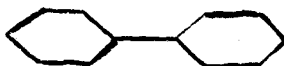


para-cresolo

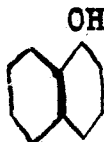


para-xilolo

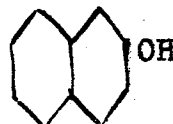
Negli olii pesanti, oltre a naftalina, si hanno composti policiclici di natura simile, come il difenile ($C_{12}H_{10}$)



e composti ossigenati di grande importanza: i naftoli analoghi ai fenoli, ma derivanti dalla naftalina:



α - naftolo



β - naftolo

che sono preparati in grande quantità per via sintetica dalla naftalina.

Negli olii di antracene si hanno altri composti dello stesso tipo della naftalina che ri-

sultano però assai difficilmente separabili fra loro



antracene



fenantrene



fluorene

questi, specialmente l'antracene, hanno importanza per la fabbricazione dei coloranti dell'alizarina di cui parleremo in seguito.

I composti ricordati sono solo i più importanti che potrebbero ricavarsi dalla distillazione del catrame; in trattà essi sono accompagnati da migliaia di altri composti inidentificabili e che hanno un valore assai limitato. Del resto la maggior parte dei composti sopra menzionati sono contenuti nel catrame in proporzione talmente limitata che non conviene eseguire la loro separazione e vengono invece preparati a scopo industriale per via sintetica a partire dai composti base che vengono separati, e cioè dal benzolo, fenolo, naptalina e antracene.

Per la separazione dei detti componenti, si eseguono dei successivi trattamenti sulle varie frazioni ottenute dalla distillazione del catrame.

Gli olii leggeri dopo un trattamento con NaOH per eliminare i fenoli, con H₂SO₄ diluito per eliminare le basi piridiche e con H₂SO₄ conc. per eliminare il tiofene, vengono ridistillati in colonna di rettifica; si ottengono tre frazioni. La prima è il benzolo greggio 1° che deve essere successivamente raffinato, la seconda o benzolo greggio 2°, viene distillata fornendo un prodotto che può essere unito al benzolo 1°, mentre il resto viene trattato con H₂SO₄ conc. e messo in commercio col nome di solvente nafta.

La 3ª frazione è il cosiddetto olio carbolico; esso viene raffreddato a -10° per separare la naftalina. Quest'ultima viene filtrata e quindi depurata con H_2SO_4 diluito e con soda; infine viene distillata

Gli olii medi vengono impiegati per ottenere il fenolo e altra naftalina. Prima si estrae quest'ultima per raffreddamento, come detto per gli olii carbolici, quindi il residuo si tratta con soda caustica, che forma del fenato sodico solubile in acqua e quindi facilmente esportabile. Dalla soluzione di fenati si libera facilmente il fenolo per trattamento con acidi diluiti o con CO_2 . Il fenolo greggio viene poi distillato per separarlo dai cresoli, xilenoli, ecc.

Ultimo importante prodotto ottenuto dal catrame è l'antracene che si ottiene dagli olii di antracene per raffreddamento, filtrazione e spremitura. La massa solida ottenuta è antracene greggio che si purifica per trattamento con solvente nafta in modo da allontanare tutte le impurezze. L'antracene è usato particolarmente per fabbricare i colori ottenuti dai derivati dell'antrachinone (ad es. dell'alizarina).

Le materie prime viste non possono essere trasformate, salvo rare eccezioni, direttamente in coloranti; esse vanno prima trasformate in prodotti, detti intermedi, che differiscono per il fatto di possedere uno o più gruppi atomici nuovi che ne modificano le proprietà e soprattutto ne rendono spiccata la reattività chimica.

La fabbricazione dei prodotti intermedi si esegue con reazioni semplici e generali, usando quasi sempre reattivi minerali. Tali reazioni sono le seguenti:

- Solfonazione
- Fusione alcalina
- Alogenazione

li fra



ene

importanti
l'alizarina

importanti
illazioni
pagnati
abili e
essendo
ti sono
ante li-
separa-
industria
ti base
fenolo,

ati, si
varie
catra-

con
luito
24 conc.
lla
e fra-
ne deve
da o
endo un
1°, men-
e
afta.

- Nitrazione
- Riduzione
- Alchilazione
- Ossidazione.

Solfonazione -

Si esegue usando agenti solfonanti più o meno energici a seconda della facilità con cui la materia prima reagisce e del numero di gruppi solfonici che si vuole introdurre; tali agenti sono nell'ordine: acido solforico poco concentrato, acido solforico concentrato (a freddo o a caldo); oleum, acido clorosolfonico.

Con questa operazione si ottengono i cosiddetti acidi solfonici del tipo dell'acido benzensolfonico:



ac. benzensolfonico

Con la stessa reazione ma impiegando acido più concentrato o meglio oleum, possono ottenersi anche degli acidi di e trisolfonici che posseggono rispettivamente due o tre gruppi solfonici.

La reazione di solfonazione è reversibile e si arresta quando la concentrazione dell'acido solforico si abbassa sotto un certo valore che si indica di solito con

$$\pi = \frac{H_2SO_4}{H_2SO_4 + H_2O}$$

Per l'acido benzensolfonico $\pi = 0,78$. Tale abbassamento della concentrazione deriva dal fatto che la reazione dà luogo a produzione di acqua. Per ottenere buoni rendimenti dalla solfonazione occorre quindi aggiungere acido solforico gradata-

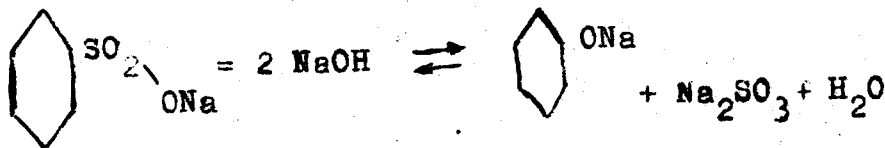
mente sempre più concentrato.

Gli acidi solfonici hanno delle proprietà caratteristiche: anzitutto la presenza del gruppo ~~licofilo - SO₃H~~ il rende solubili in acqua. Proprietà importantissima perchè in tal modo è possibile impiegarli per un gran numero di reazioni. I loro sali sodici sono invece spesso poco solubili, mentre ~~sono solubilissimi i sali di calcio~~ di questa proprietà si fa uso per la separazione di detti acidi dai liquidi di solfonazione. Infatti per aggiunta di calce si separa il solfato di calcio insolubile, mentre i solfonati di calcio sono solubili. Invece per salatura con cloruro sodico precipitano i solfonati sodici, mentre l'acido solforico resta in soluzione.

Fusione alcalina -

Con la solfonazione si è visto che è possibile rendere solubile in acqua un composto organico per se stesso insolubile. Gli acidi solfonici poi si prestano ad una reazione molto importante: la fusione alcalina, che ha luogo trattando con alcali liberi il sale alcalino di un acido solforico e scaldando sino a fusione.

La reazione è del tipo:



Il solfito si separa per filtrazione; acidificando poi con un acido minerale anche debole (come il carbonico), si ha la decomposizione del fenato con formazione di fenolo.

Per solfonazione e fusione alcalina è quindi possibile fabbricare il fenolo sintetico a partire dal benzolo (oppure naftoli a partire da naftalina ecc.). Queste reazioni sono di estrema importanza perchè i fenoli e i naftoli sono due del

più o me-
cui la
ruppi sol-
nti sono
trato, a-
caldo);

i ridet
enzensol-

H₂O

fonico

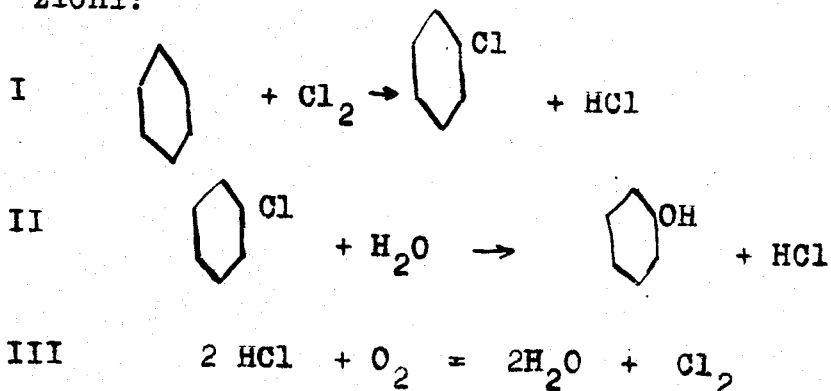
o acido
ottenersi
possegga-
tonici.

ssibile e
'acido
re che

fale abbag-
fatto che
qua. Per
zione oc-
gradata-

le sostanze intermedie più importanti per la fabbricazione dei coloranti.

Il fenolo sintetico può essere preparato anche con il processo Rashig, catalitico, basato sull'ossidazione del benzolo in presenza di cloro gassoso e vapor acqueo, eseguito alle seguenti reazioni:



Questo processo è stato recentemente introdotto in America. La reazione è favorita dalla presenza di catalizzatori solidi; il cloro agisce come un catalizzatore gassoso pur prendendo parte alla reazione, poichè viene rigenerato durante lo stesso processo.

Altri metodi per preparare i fenoli sono i seguenti a partire dalle ammine, su cui non ci dilunghiamo:

- 1) per idrolisi catalizzata delle ammine con acqua.
- 2) per trattamento delle ammine con bisolfito.
- 3) per decomposizione dei diazocomposti (ottenuti dalle ammine più acido nitroso).

Tali processi molto più costosi non sono adoperati che nel caso di alcuni fenoli sostituiti che si decomporrebbero con la fusione alcalina.

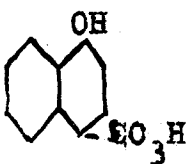
Molto importanti sono i composti contenuti contemporaneamente degli ossidrili e dei gruppi solfonici; fra questi in maniera particolare quel

li derivati dalla naftalina (acidi naftolsolfonici). Di questi esiste tutta una serie di termini che differiscono per il numero e per la posizione dei gruppi sostituiti. Si capisce immediatamente che questi acidi possono ottenersi:

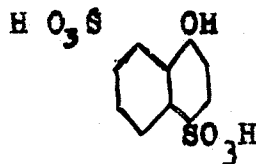
- 1) per solfonazione dei naftoli
- 2) per fusione alcalina degli acidi polisolfonici delle naftaline.

Un terzo metodo consiste poi nel trattamento degli acidi naftilaminosolfonici, nei quali con uno dei metodi prima indicati, si sostituisce poi il gruppo NH_2 con un ossidrile.

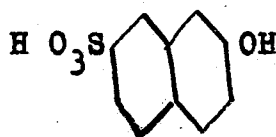
Ricordiamo degli acidi naftolsolfonici i seguenti:



ac. di Neville Winter



Acido S



Acido F

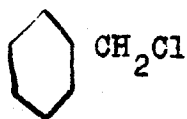
Alogenazione -

Consiste nella sostituzione con atomi di alogeno di uno o più atomi di idrogene. L'alogeno nella grande maggioranza dei casi è il cloro, quindi noi ci riferiamo solo alla clorurazione.

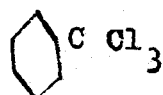
La clorurazione avviene direttamente trattando gli idrocarburi con cloro gas. A freddo si hanno composti di addizione che per riscaldamento si trasformano in composti di sostituzione.

Quando l'idrocarburo da clorurare contiene una catena laterale, il cloro può legarsi sia al nucleo che alla catena laterale. Usando catalizzatori metallici come ferro, antimonio, alluminio, molibdeno, la sostituzione avviene nel nucleo; il fosforo, lo zolfo e la luce favoriscono invece la sostituzione nella catena laterale.

Così trattando toluolo con cloro in presenza di tricoloruro di fosforo, si ottiene cloruro di benzile.



per clorurazione più spinta può ottenersi il cloruro di benzale o il fenilcloroformio che corrisponde alle formule seguenti



In presenza di catalizzatori metallici si hanno invece dei clorotoluoli.

Anche la luce agisce cataliticamente in modo selettivo, cosicché la clorurazione avviene in modo diverso alla luce che al buio. La luce favorisce la clorurazione delle catene laterali.

Nitrazione -

Questa operazione a cui si è già accennato parlando degli esplosivi si ottiene per azione della miscela solfonitrica.

Il derivato di nitrazione più importante per l'industria dei coloranti è il mononitrobenzolo che è la materia prima da cui si fabbrica l'anilina.

La nitrazione del benzolo può eseguirsi sia con gli ordinari apparecchi discontinui di cui si è parlato nel capitolo degli esplosivi, sia con apparecchi continui. Uno di questi è illustrato nella Fig.79.

Esso è costituito da una serie di piccoli autoclavi in serie muniti di agitatori e di doppia camicia per il raffreddamento o per l'eventuale riscaldamento.

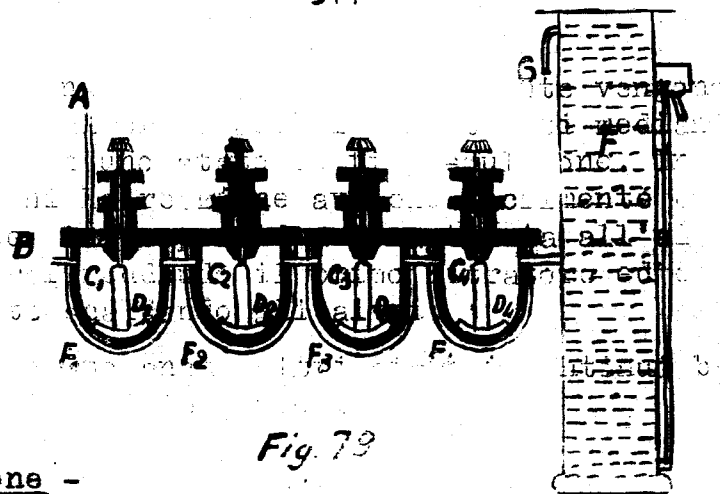


Fig. 79

Riduzione -

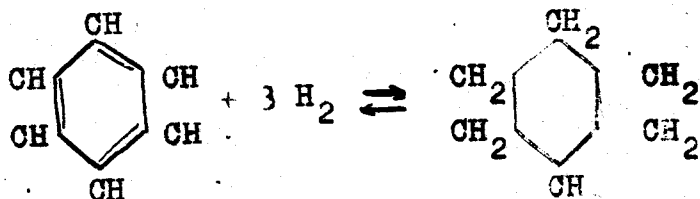
In generale in chimica inorganica si definisce come riduzione l'operazione che porta alla diminuzione delle cariche elettronegative od all'aumento delle cariche elettropositive dello ione considerato.

In chimica organica, dove la massima parte delle molecole non sono dissociabili e quindi non formano ioni con cariche elettriche, si intende con riduzione il fenomeno di sottrazione di elementi elettronegativi (ossigeno, zolfo, ecc.) oppure di azione di elementi elettropositivi (idrogeno).

Quando la riduzione ottenuta con idrogeno elementare porti un aumento del numero di atomi di idrogeno nella molecola, per saturazione di doppi legami o per rottura di catene, l'operazione viene ordinariamente chiamata: idrogenazione.

L'azione dell'idrogeno può avvenire in diversi modi:

- 1) addizionandosi semplicemente (in generale ai doppi legami). Esempio di questa reazione è quella che porta da benzolo a cicloesano.



presen-
loruro

il clo-
corri-

ci man

in modo
ne in mo-
e favori-

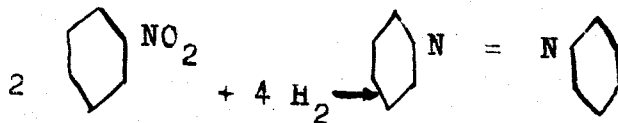
ennato
zione del

ante per
benzolo
l'ani-

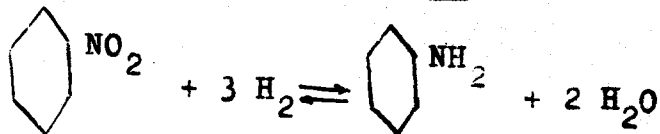
risia
li cui si
sia con
strato

piccoli au-
i doppia
attuale ri

2) asportando ossigeno dalla molecola per dar luogo ad acqua. Ad esempio il nitrobenzolo in opportune condizioni può perdere tutto il suo ossigeno secondo la seguente reazione, che dà luogo ad azobenzolo:



L'idrogeno non solo sottrae l'ossigeno ma può sostituirsi ad esso. Questa reazione è quella finale che avviene in quasi tutte le ordinarie riduzioni quando si dispone di un mezzo riducente sufficientemente energetico. Così mentre per riduzione in ambiente alcalino (ad es. con ferro + alcali) il nitrobenzolo dà luogo come detto ad azobenzolo, impiegando ferro + acido cloridrico la riduzione è completa fino ad anilina



Le stesse ragioni possono avvenire usando idrogeno elementare e la reazione decorre in modo diverso a seconda del pH del sistema, a seconda che si operi in ambiente alcalino od acido.

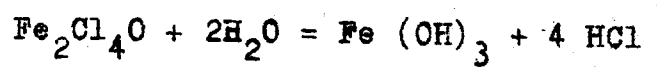
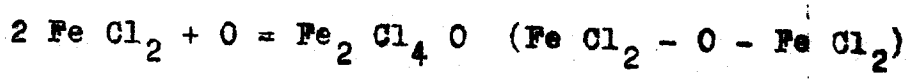
La riduzione di molecole polari può effettuarsi spesso con risultati diversi a seconda che si operi in ambiente acido, neutro o basico. Riduttori acidi sarebbero per se stessi alcuni acidi come il solfidrico, il formico, lo iodidrico e l'anidride solforosa; più energiche sono però le miscele metallo + acido che sviluppano idrogeno nascente (generalmente ferro o zinco + acido cloridrico). Tali procedimenti, assai costosi, usati molto in passato, tendono ora ad essere abbandonati.

Riduttori basici sono infine alcuni metalli

come l'alluminio e lo zinco che con alcali danno luogo a formazione di idrogeno e di zincati o aluminati alcalini.

Riduzione in ambiente neutro può avvenire per opera dell'idrogeno elementare catalizzato da alcuni metalli suddivisi o colloidali come il nichel, il cobalto, il ferro, il platino, il rame.

La miscela Fe - HCl che viene usata, ad es., per la fabbricazione dell'anilina, richiede in pratica una quantità di HCl di gran lunga inferiore a quella teorica che dovrebbe aversi qualora si formasse del FeCl₂ (circa 1/40). Questo fatto è dovuto all'azione riducente del cloruro ferroso che si ossida in presenza di ossidanti e di acqua e sale ferrico. I sali ferrici sono fortemente idrolizzati in presenza di acqua in idrossido ferrico ed acido cloridrico che prosegue l'attacco del ferro e la formazione di nuovo cloruro ferroso:



La prima reazione serve semplicemente da innesco, in seguito l'azione riducente è dovuta semplicemente alla seconda. La reazione si può più semplicemente scrivere in forma ionica.

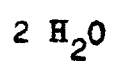
- (1) $Fe + 2H^+ + 2 Cl^- \rightarrow Fe^{++} + 2Cl^- + H_2$
- (2) $H_2 \rightarrow 2 H^+$ (- due cariche positive)
- (3) $2 Fe^{++} (+ \text{due cariche negative}) \rightarrow 2 Fe^{+++}$
- (4) $2 Fe^{+++} + Fe \rightarrow 3 Fe^{++}$

La sottrazione di cariche positive o l'aggiunta di cariche negative ha luogo a spese delle

er dar luogo in op- il suo og che dà



eno ma è quella linarie ri ducente per ridu- ferro+ al- o ad aso- ri la



usando i- in modo seconda do.

effet- conda che ico. Ri- cuni aci- didico no però o idroge- + acido ostosi, ssere ab-

metalli

sostanze da ridursi ed infatti solo in sua presenza hanno luogo le reazioni (2) e (3). In assenza di ossidanti hanno luogo solo le reazioni (1) ed eventualmente (4) con formazione di soli sali ferrosi e sviluppo di idrogeno.

L'anilina è un olio che bolle a circa 180°, la sua importanza nell'industria dei coloranti è straordinaria e deriva soprattutto dal fatto che essa, come vedremo, è la materia base per ottenere i coloranti azoici ed un gran numero di altri coloranti sintetici.

Sostanze coloranti -

Si deve anzitutto porre una distinzione fra sostanze colorate e sostanze coloranti.

Le sostanze appaiono colorate quando presentano delle bande oscure nei rispettivi spettri di assorbimento nel campo della luce visibile. La massima parte delle sostanze organiche non colorate presentano però bande di assorbimento nello ultravioletto e nell'infrarosso e quindi apparirebbero colorate per un occhio che fosse sensibile anche per la parte non visibile dello spettro. Così, ad es., l'antracene, che è incolore per gli occhi normali, appare colorato per un occhio a cui è stato asportato il cristallino, perchè in tali condizioni l'occhio è sensibile anche a radiazioni comprese fra 0,35, e 0,4 μ , intervallo a cui corrisponde la banda di assorbimento dello antracene.

Una sostanza colorata si dice anche che è colorante quando essa è suscettibile a fissarsi sulle fibre tessili in maniera stabile, cioè quando è in grado di tingere. Oltre a ciò in genere le sostanze coloranti presentano spettri di assorbimento intensissimi, risultando coloranti anche in soluzioni diluitissime.

E' intuitivo che la facoltà di assorbire o

meno la luce deve essere legata con la struttura molecolare o atomica del composto. Gli studi eseguiti su questo argomento hanno condotto alla conclusione che la disposizione relativa delle molecole nello spazio può generare solo dei fenomeni di dispersione, interferenza, polarizzazione cromatica, ecc., cioè i fenomeni di colorazione che presentano sostanze per sé stesse non colorate (ad es. le bolle di sapone).

La colorazione propria delle sostanze è invece dovuta alla struttura elettronica di certi atomi ed aggruppamenti di atomi presenti nella molecola.

Queste vedute sono in armonia con le moderne teorie strutturistiche della materia. Un'idea approssimata del fenomeno si può avere ricorrendo alla ormai classica rappresentazione atomica di Bohr. Come si è studiato in Fisica, si ammette che ogni elettrone di un atomo si trovi in un suo determinato "stato quantico" corrispondente ad un'orbita da cui esso può essere spostato ad una successiva per assorbimento di un quanto di energia sufficientemente elevato (nel nostro caso di un fotone corrispondente ad una data frequenza). La possibilità che si verifichi o meno il menzionato "salto quantico" dipende dalla disposizione degli elettroni nelle varie orbite, disposizione che a sua volta dipende dalla natura dell'atomo, oppure dal modo con cui l'atomo è legato nella molecola. Si capisce così come possano esistere degli "atomi colorati" che danno il colore a tutti i composti in cui essi sono presenti allo stato di jone (ad es. cromo, nichel, rame ecc.); questi atomi hanno la caratteristica di presentare sempre parecchie valenze possibili.

Oltre agli atomi che danno ioni colorati, possono aversi anche dei gruppi atomici radicali colorati, come si verifica generalmente nei comuni

coloranti. La cosa non deve meravigliare perchè secondo la teoria di Werner-Pfeifer al legame omeopolare corrisponde una variazione intima anche nella struttura elettronica degli atomi legati, variazione che può verificarsi anche a distanza (effetto induttivo). Al legame omeopolare corrisponde infatti, come già accennato, una associazione di due elettroni in una doppietta che è suscettibile di particolari stati quantici.

Nella grande maggioranza dei casi i gruppi colorati posseggono un doppio legame. L'esistenza dell'insaturazione è quindi in relazione con l'esistenza di elettroni eccitabili. Questo fatto è generale; ad es. gli idrocarburi saturi hanno elettroni stabili e assorbono sempre nell'estremo ultravioletto, invece l'etilene, che è non saturo, assorbe nel primo ultravioletto.

Lo studio qualitativo e quantitativo della facoltà di assorbire determinate lunghezze d'onda luminose (colorazione) si esegue sugli spettri di assorbimento. In corrispondenza alle frequenze assorbite si hanno righe oscure. In generale però non si notano delle righe, ma delle bande più o meno sfumate; ciò è dovuto al fatto che il fotone incidente oltre all'aumento del livello energetico dell'elettrone, produce anche su esso un effetto di rotazione e di vibrazione. Questi ultimi due effetti possono annullarsi operando a temperature molto basse.

Da quanto sopra scritto, assumono un preciso significato le conclusioni dell'antica teoria del Witt. Secondo questa teoria una sostanza, per essere colorata, deve contenere almeno uno di certi gruppi speciali detti cromofori legati a radicali aromatici. Sono cromofori:

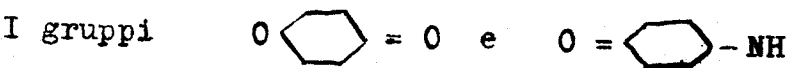
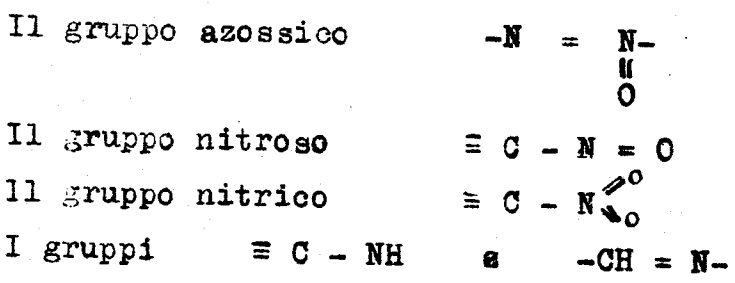
Il gruppo etilenico	$>C = C<$
Il gruppo carbonilico	$>C = O$
Il gruppo azoico	$-N = N-$

perchè
legame o-
ma an-
mi lega-
a distan-
lare cor-
a associa-
che è su-

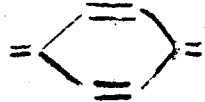
gruppi so-
sistenza
con l'e-
fatto è
anno e-
estremo
n- tu-

della
se d'on-
spettri
frequenze
tale però
più o
il foto-
lo energe-
so un ef-
di ultimi
a tempera-

preciso
del
per es-
di certi
radicali



Come si era già annunciato si tratta di gruppi contenenti tutti almeno un legame non saturo, che unitamente ai legami non saturi dei radicali ad essi uniti formano un complesso di 2 o 3 doppi legami coniugati (si intendono coniugati due doppi legami quando sono separati da un legame semplice). Tipico è il caso delle forme chinoniche:



colorate tautomere spesso di forme enoliche non colorate.

Il passaggio dalla forma enolica incolore alla chinonica colorata si osserva in modo evidente per alcuni indicatori fra i quali l'acidità e la alcalinità del mezzo rende più o meno stabili una delle due forme (vedi in seguito l'esempio della fenolftaleina).

La presenza di un cromoforo non è sufficiente a far sì che la sostanza colorata sia anche colorante. Occorre di più la presenza di certi altri determinati gruppi, detti auxocromi che producono nella sostanza una affinità per le fibre tessili. I più importanti auxocromi sono l'ossidrilico ed il gruppo amminico $-NH_2$, oppure i medesimi con al posto di uno o più atomi di idrogeno dei gruppi alchilici o acrilici.

Così l'azobenzolo è colorato ma non è anche

colorante, tale risulta invece ad es. l'ossiazobenzolo



A un dato cromoforo corrispondono certe date frequenze di assorbimento; queste frequenze però subiscono delle variazioni al variare dei gruppi a cui il cromoforo è legato. La tabella seguente dà la lunghezza d'onda corrispondente allo assorbimento massimo (zona centrale della banda di assorbimento) per vari chetoni in cui il cromoforo è sempre lo stesso, il carbonile:

	λ max $\overset{\circ}{\text{A}}$
acetone	2740
metilchetone	2770
Metilpropilchetone	2770
metilbutilchetone	2790
metilesilchetone	2790
metilnonilchetone	2790
dietilchetone	2780
dipropilchetone	2820

Si vede che nella serie contenente il radicale metilico arrivando al metilbutilchetone il valore di λ max non varia più praticamente, cioè il colore è costante. La presenza di più cromofori lontani fra loro produce un aumento di intensità della colorazione; se invece i cromofori sono vicini in modo da potere interagire fra loro, si ha uno spostamento della banda di assorbimento verso lo spettro visibile. Per avere sostanze colorate in generale occorre l'esistenza di almeno due cromofori interagenti, a meno che si tratti di cromo-

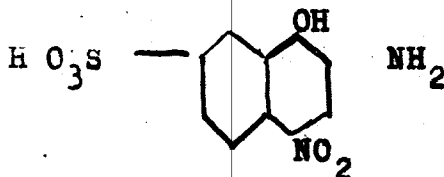
fori fortissimi come il gruppo nitroso e l'azoico, di cui basta uno solo per dare intensa colorazione nel campo visibile.

Facciamo ora in rassegna i principali tipi di coloranti accennando al loro sistema di impiego nella tintura.

Coloranti nitroderivati -

Sono coloranti di natura acida e si prestano bene per la tintura della lana e anche della seta, perchè queste fibre posseggono rispettivamente un gran numero di gruppi basici e acidi liberi, che possono legarsi ai gruppi nitrici, solfonici ed ossidrilici presenti in questa classe di coloranti. Risulta invece impossibile la tintura del cotone e del rayon perchè la cellulosa non possiede liberi che dei gruppi ossidrilici.

Fra questi colori, usati particolarmente nel passato si può ricordare l'acido picrico che ha un bel colore giallo; l'unico di essi che abbia ancor oggi una certa importanza è il giallo naftolo S (1 ossi, 2 amino, 4 nitro, 7 nafti(solfonico))



Coloranti azoici -

Questi coloranti hanno assunto enorme importanza perchè permettono la tintura delle fibre di cotone o di seta artificiale le quali risultano difficilmente colorabili col maggior parte dei comuni coloranti. Caratteristica di questi coloranti è di formarsi direttamente sulla fibra facendo venire a contatto una sostanza "copulante" di cui la fibra è stata impregnata, con la sostanza dia-

ossiazo-

OH
olo

certe da-
quenze pe-
dei grup-
lla se-
ente allo
a banda
il cro-

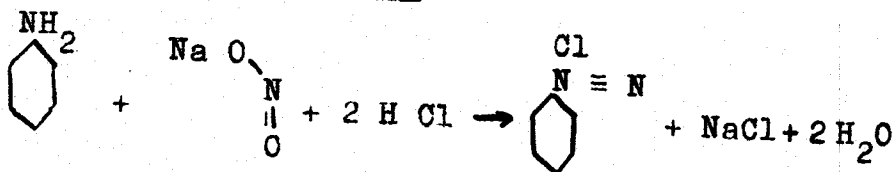
o
A

il radica
ne il va-
e, è il
profiori
intensità
sono vi-
pro, si ha
ento verso
colorate
no due cro-
i di cromo-

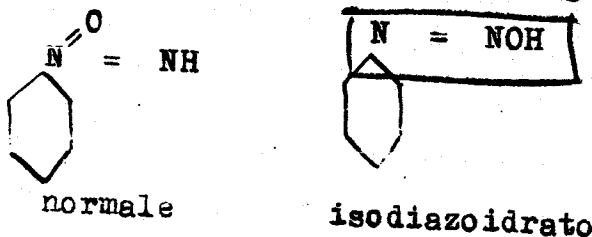
notata propriamente detta che reca il cromoforo.

La formazione di detti colori si divide in due fasi ben distinte: 1) la diazotazione; 2) la copulazione.

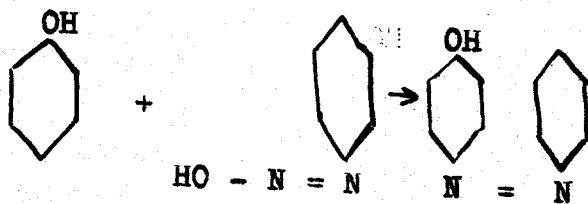
La diazotazione consiste nel trattare una ammina (ad es. anilina) con nitrito sodico e HCl. Si ha la seguente reazione, che dà luogo ad un cosiddetto sale di diazonio:



I sali di diazono sono facilmente idrolizzabili dando luogo alla corrispondente base, la quale a sua volta si trasforma in diazoidrato, che può esistere in due forme isomere (secondo Angeli):



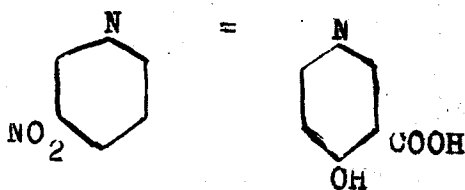
I diazoidrati sono i composti che prendono parte alla copulazione. Come sostanza copulante si impiegano fenoli oppure ammine. Trattando il tessuto imbevuto di queste sostanze con la soluzione contenente i diazoidrati, si hanno reazioni del tipo



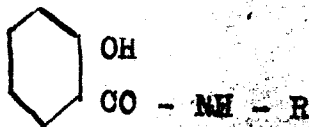
Il composto che si forma è il colorante monoazotico e resta in tal modo direttamente fissa-

to alla fibra. Si noti che nella copulazione con fenoli il legame avviene sempre in para rispetto all'ossidrile. Qualora si faccia avvenire la sostituzione di più gruppi azoici nello stesso fenolo, in modo da avere un diazoico o un trisazoico, la sostituzione avviene nelle due posizioni orto. E' altresì possibile copulare per la seconda volta un monoazoico con fenolo, in modo da avere un disazoico secondario, asimmetrico, oppure copulare un tetrazoidrato con due fenoli (disazoico secondario simmetrico).

Come sostanze copulanti può essere impiegato anche acido salicilico, in tal modo si ottiene ad es. il giallo di alizarina.



Copulanti usati oggi sono i naftoli ed in particolare il β naftolo e dei derivati dell'acido β ossinaftoico, che hanno formule del tipo:



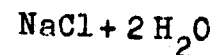
essendo R un radicale arilico. I naftoli con alcali danno sali che si fissano sulle fibre e che reagiscono assai bene con i diazoderivati.

Recentemente sono stati messi in commercio diazo stabili direttamente copulabili con i naftoli cosicchè viene evitata l'operazione di diazotazione prima della tintura.

Una classe molto importante di questi prodotti è quella dei diazoamminici ottenuti per copulazione dei sali di diazonio con le ammine.

romoforo.
divide in
one; 2) la

pare una am
co e HCl.
so ad un co

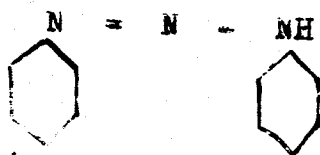


stabili
a le a
che può e-
ngeli):

ato

prendono
copulante
tando il
la solu-
reazio-

ante mo-
e fissa-

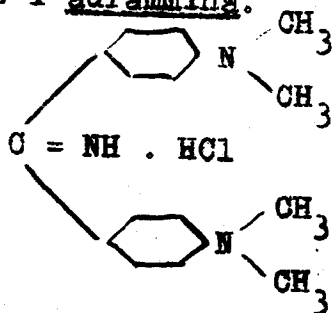


Coloranti basici -

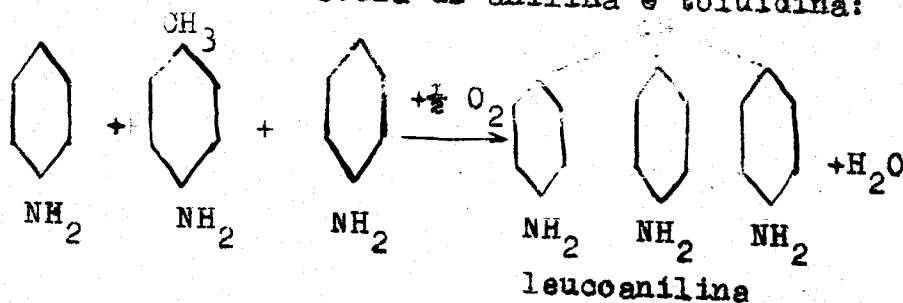
Questi colori hanno ormai importanza storica perchè, pur dando delle tinte bellissime, risultano poco stabili alla luce e agli ossidanti. Essi per la loro natura basica si prestano bene per la tintura della seta che contiene gruppi carbosillici dovuti agli aminoacidi presenti, però possono impiegarsi anche con il cotone mordenzato al tannino (in questo caso è il mordente che fornisce i gruppi acidi su cui si fissa il colorante).

Esistono due serie di tali coloranti, quella del difenilmetano e quella del trifenilmetano.

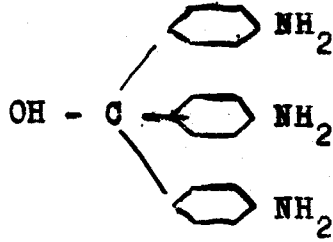
Rappresentante principale dei colori della prima serie è l'auramina.



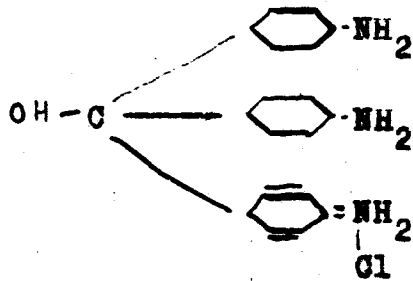
Fra i coloranti del trifenilmetano ricordiamo la pararosanilina (costituente principale della fucsina). Questa è stata ottenuta per ossidazione di una miscela di anilina e toluidina:



da cui per ossidazione successiva si ottiene la pararosanilina

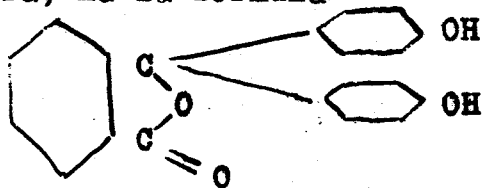


Come l'aureamina, questa sostanza si presenta colorata per la facilità con cui passa in forma chinonica (in soluzione acida)



Coloranti dello stesso tipo sono il verde malachite ed il violetto Doebner.

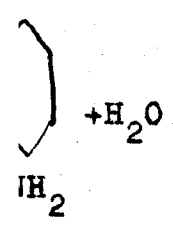
Un colorante sotto certi aspetti analogo ai precedenti è la fenolftaleina della classe delle ftaleine, che è largamente usato come indicatore in chimica analitica. La fenolftaleina si ottiene per condensazione dell'anidride ftalica con fenoli in presenza di disidratanti ed in soluzione acida o neutra; ha la formula



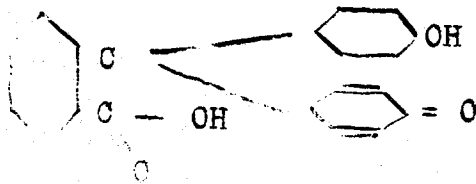
in soluzione anche solo appena alcalina essa passa in forma chinonica assumendo una intensa colo-

a stori-
ime, ri-
sidanti.
no bene
ruppi car
ti, però
ordenza-
nte che
il colo-
i, quel-
ilmetano.
i della

ricordia-
lpale
per ossi-
idina:



razione rossa, dovuta ai 3 doppi legami coniugati del legame chinonico

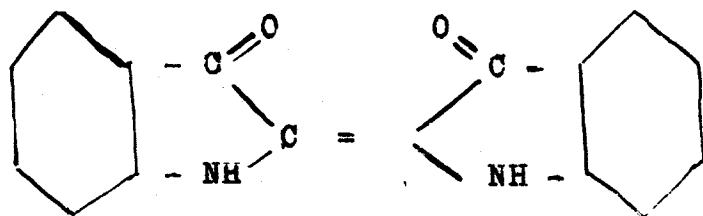


Coloranti al tino -

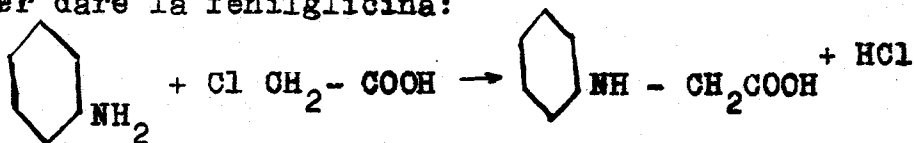
I coloranti di questa classe sono completamente insolubili in acqua; i loro prodotti di riduzione sono invece facilmente solubili ed incolori. La tintura si esegue nel modo seguente: si prepara il cosiddetto "tino" che si ottiene trattando il colorante con un riducente (ad es. idrosolfito). Nella soluzione così ottenuta alcalinizzata che contiene il leucoderivato (incolore) del colorante, si immerge il tessuto da tingere quindi lo si espone all'aria. Dopo un certo tempo per opera dell'ossigeno atmosferico compare il colore sul tessuto. Oggi per rapidità spesso la ossidazione viene effettuata con ossidanti.

Prototipo di questi coloranti è l'indaco. Esso era conosciuto da molto tempo come prodotti naturali, ma la sua fabbricazione per sintesi si ebbe solo intorno alla metà del secolo scorso, per opera di Bayer a partire dall'acido nitrocinnamico. Questa sintesi è rimasta giustamente celebre come esempio di fabbricazione sintetica di una sostanza naturale complessa, della cui costituzione non si possedeva alcuna idea precisa. Essa è stata resa possibile in seguito ad alcune geniali argomentazioni sui prodotti di decomposizione dell'indaco naturale e sui pesi molecolari.

La formula dell'indaco è la seguente:

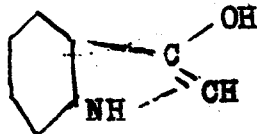


Di esso sono state in seguito proposte un gran numero di sintesi diverse, parecchie delle quali hanno avuto applicazione industriale. Ricordiamo il processo della fenilglicina impiegato anche in Italia a Cesano Maderno. Si parte da anilina che viene condensata con acido monocloroacetico per dare la fenilglicina:



fenilglicina

La fenilglicina per fusione alcalina dà indossile:



questa reazione si esegue in presenza di amiduro di sodio che abbassa la temperatura di pressione. Da due molecole di indossile per ossidazione se ne ottiene una di indaco. La produzione italiana di indaco supera il fabbisogno e viene in parte esportata.

L'acido monocloro acetico viene ottenuto per ossidazione dell'acetilene con cloro ottenendo la trielina:

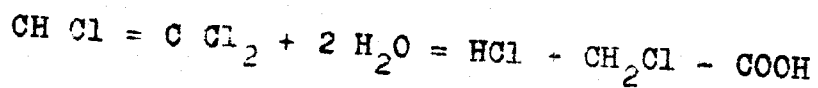


e sua saponificazione:

niugati

pleta-
di ri-
inco-
te: si
trat-
cali-
olore)
ngere
o tem-
pare il
so la

aco. Es-
dotto
ntesi
scorso,
itrocin-
te cele-
a di u-
costitu-
essa
e genia-
zione

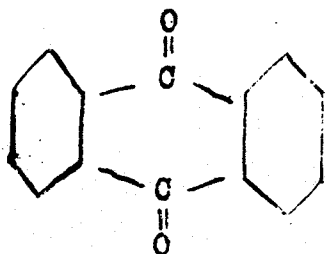


Coloranti a mordente -

Questa classe di composti comprende sostanze per se stesse non coloranti, ma che hanno la proprietà di formare con alcuni ossidi metallici delle combinazioni o lacche colorate molto stabili. Fra tali ossidi sono particolarmente importanti quelle di cromo, alluminio, ferro e anche stagno e calcio; essi vengono depositati sul tessuto immergendo la stoffa in un bagno che contiene i corrispondenti acetati che si idrolizzano. Le sostanze coloranti, fra le più importanti sono le alzarine, derivate dall'antracene, hanno caratteristiche di deboli acidi, ciò che spiega la facilità che esse hanno a fissarsi cogli ossidi anzidetti. Al variare dell'ossido varia il tono della colorazione ottenuta.

Questa classe di coloranti a mordente è molto importante, perchè oltre a prestarsi a tingere quasi tutte le fibre, essi permettono di ottenere colori straordinariamente brillanti, paragonabili a quelli del triphenilmetano, ed in più resistentissimi alla luce ed agli altri agenti esterni.

Quasi tutti questi colori si ottengono a partire dall'antraquinone

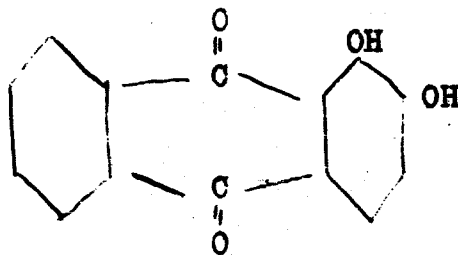


che può essere ottenuto per ossidazione dell'antracene o da anidride ftalica e benzolo con la sintesi di Friedel e Crafts (in presenza di cloruro di alluminio anidro). Per sostituzione di vari radi-

- COOH

cali nell'antrachinone si hanno dei coloranti. I derivati idrossilati, amidati o amido-idrossilati funzionano a mordente; si possono poi avere anche dei coloranti al tino (colori dell'indantrene) a cui accenneremo in seguito.

Fra i derivati ossidrilati, di gran lunga la più importante è l'alizarina:



che si ottiene per fusione alcalina del derivato monosolfonico dell'antrachinone. L'alizarina essendo insolubile viene usata spappolata nella soluzione in cui è immerso il tessuto mordenzato.

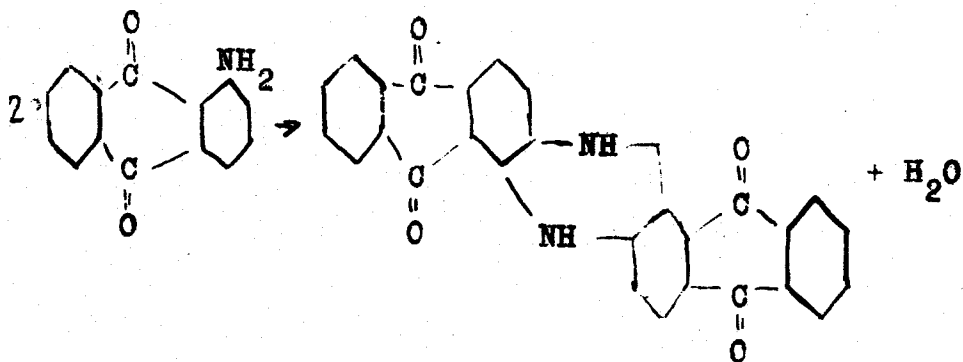
La facoltà di funzionare a mordente sembra dipendere dalla presenza dei due ossidrilici contigui nelle posizioni 1 e 2 che esalta la debole acidità del gruppo fenolico. Sono usati anche dei derivati dell'alizarina variamente sostituiti che permettono di ottenere un gran numero di toni. Particolarmente pregiati sono i derivati amminici che danno le colorazioni più brillanti e più solide.

Colori dell'indantrene -

Sono colori derivati dall'antrachinone ma che funzionano al tino. La tintura avviene solo in bagno fortemente alcalino; in tali condizioni la lana e la seta sarebbero attaccate, quindi questi colori si prestano solo per il cotone e per il rayon alla viscosa. Le colorazioni che si ottengono sono straordinariamente solide.

L'indantrene si prepara dal -amminoantra-

chinone per trattamento con alcali in presenza di ossidanti:

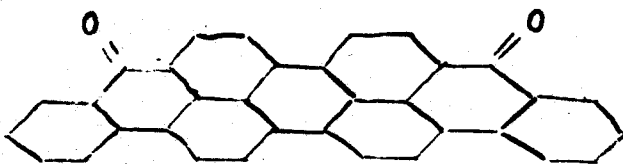


indantrene

Sono particolarmente interessanti i suoi derivati alogenati. Accenniamo infine ai colori del gruppo del benzantrone ottenuto riscaldando l'antrachinone con glicerina, H₂SO₄ e anilina



Il benzantrone per se stesso non è colorante però per fusione alcalina dà prodotti di condensazione impiegabili al tino, come il seguente bleu indantrene



che può esistere anche in forma isomera.

Si è accennato soltanto ad alcune delle più interessanti classi di coloranti.

E' facile comprendere la infinita varietà di coloranti che può fornirci la chimica organica aromatica. In pratica si sono sviluppati soltanto i coloranti derivanti dai più abbondanti idrocarburi aromatici (benzene, naftalina, antracene), ma altri numerosi gruppi possono derivare da altri composti ciclici o eterociclici (ad es. già sono descritti coloranti derivati dal furfurolo.

Per ogni classe di coloranti è possibile, variando i gruppi sostituiti, ottenere sempre nuovi prodotti. Oggi i maggiori perfezionamenti sono dovuti alla creazione di nuovi coloranti più stabili alla luce e adatti ai nuovi tessuti artificiali.

L'industria dei coloranti è attrezzata in modo da poter variare rapidamente la sua produzione a seconda delle esigenze del mercato e della moda. Ciò è facilmente ottenibile perchè la vasta gamma dei coloranti artificiali viene ottenuta applicando un numero ristretto di operazioni chimiche fondamentali. La stessa apparecchiatura si presta per ciò ad ottenere coloranti diversi.

Solo le industrie dei prodotti intermedi che sono in numero limitato, presenta maggiore stabilità e si avvicina come attrezzatura a quella della grande industria organica.

resenza di

+ H₂O



suoi de-
colori del
m... 'an
la

coloran-
di con-
seguente

CAP. IX - RESINE SINTETICHE

Appartiene a questa classe un gruppo di sostanze ottenute per sintesi le quali posseggono un elevatissimo peso molecolare, scarsa solubilità e scarsa volatilità, e che hanno una certa analogia nelle proprietà fisiche con alcune sostanze naturali come il caucciù, la cellulosa, alcune resine naturali e certi componenti di alcuni bitumi.

Queste sostanze sono ottenute per polimerizzazione o per condensazione con eliminazione di acqua, partendo da sostanze a basso peso molecolare che si combinano fra di loro formando macromolecole a peso molecolare elevatissimo. Il numero di molecole semplici che si uniscono per formare le macromolecole delle resine è spesso superiore a 100; il peso molecolare può variare notevolmente ad es. da 5000 a un milione. La formazione di tali polimeri può avvenire in modo da ottenere molecole monodimensionali ossia sviluppate linearmente, come ad es. quella della cellulosa, oppure in modo da avere molecole ramificate o complessi aggregati tridimensionali.

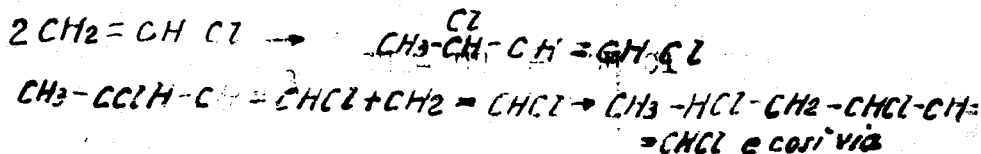
Le proprietà fisiche delle resine (scarsa volatilità, elevata temperatura di ramollimento, temperatura di fusione non definita, inerzia chimica, ecc.) sono dovute alla loro costituzione chimica ed in particolare al loro elevatissimo peso molecolare.

Fino a pochi anni fa le idee sulla costituzione di tali composti erano piuttosto oscure. Per molti polimeri monodimensionali invece che di lunghe molecole si riteneva che essi fossero formati

da aggregati micellari di molecole di dimensioni normali le quali sarebbero state tenute insieme da forze di valenza terziaria (forze di Van der Waals). E' chiaro che in tal modo la stabilità di tali aggregati sarebbe stata molto relativa ed essi non avrebbero potuto presentare una notevole resistenza, contrariamente a ciò che si verifica in pratica. Si deve all'analisi strutturistica in base alle interferenze coi raggi X la conferma della costituzione macromolecolare di detti composti e la possibilità di potere scrivere con relativa certezza anche le loro formule di struttura.

Le reazioni di polimerizzazione che portano alla formazione di altipolimeri possono essere di tipo diverso. Così si è già vista la reazione che presentano alcune sostanze provviste di un doppio legame, per cui si forma da due molecole semplici una molecola dimera provvista ancora di un doppio legame, capace di reagire con una molecola semplice dando una molecola trimera e così via.

Una reazione del tipo si ha nella polimerizzazione delle resine viniliche (derivanti dal vinile $CH_2 = CH -$) in cui si sommano dei polivinil-derivati: Ad es. dal cloruro di vinile:



La molecola rimane provvista di un doppio legame e la reazione progredisce formando delle lunghe catene (costituite da centinaia o migliaia di atomi di carbonio, fino a che non avviene che al doppio legame si leghino gruppi di altro tipo, ad es. prodotti di ossidazione che non sono più in grado di reagire.

Altra reazione di polimerizzazione caratteri-

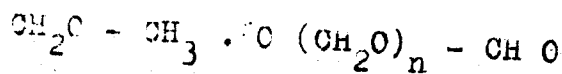
pe di so-
sseggono
solubili-
certa a-
une so-
lulosa, al-
di alcu-

polimeriz-
zione di
oleo-
ndo macro-
. Il nume-
per for-
esso supe-
ariare no-
. La forma-
modo da
la svilup-
ella cellu-
ramifica-
li.

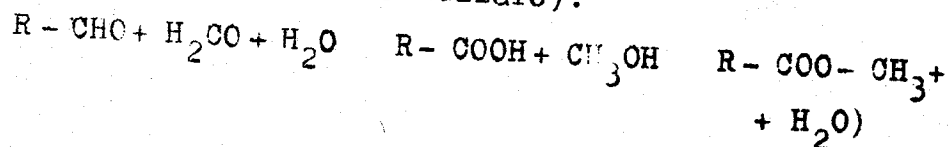
(scarsa vo-
llimento,
nergie chi-
itu-
atissimo pe-

a costitu-
oscure. Per
che di lun-
ero formati

stica è quella della formaldeide che per azione di acido solforico in soluzione acquosa dà origine a sostanze a lunga catena dette poliossimetileni, che, come già accennato a pag. hanno la formula grezza $(CH_2O)_n$:



La polimerizzazione potrebbe procedere in modo indefinito ma in parte si arresta per ossidazione o riduzione del gruppo aldeidico terminale (reazione di Cannizzaro):



oppure per reazione con lo stesso acido che catalizza la polimerizzazione.

Polimerizzando la formaldeide con acido solforico si ha un gruppo solforico terminale per ogni molecola di polimero. Staudinger ha potuto determinare il peso molecolare dei polimeri determinando la percentuale di zolfo combinato.

Tutti questi composti furono studiati da Staudinger il quale ha potuto determinare la variazione delle proprietà fisiche coll'aumentare del peso molecolare.

Per determinare il peso molecolare possono usarsi vari sistemi: è chiaro che qui non sono applicabili i metodi crioscopico ed ebullioscopico, perchè essendo il peso molecolare elevatissimo la pressione osmotica e quindi gli effetti crioscopici ed ebullioscopici presentano valori estremamente bassi e bastano quindi delle tracce di impurezze a basso peso molecolare per falsare completamente le misure. Si usano invece determinazioni basate su misure di viscosità.

In generale per molecole polidimensionali o

comunque per particelle sospese sferiche (sfero-colloidi) vale la legge di Einstein a cui si è già accennato

$$\eta_{sp} = K C$$

in cui C è la concentrazione; K una costante e η_{sp} è la viscosità specifica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_{soluz} - \eta_{solvente}}{\eta_{solvente}}$$

essendo η_r il rapporto della viscosità della soluzione e di quella del solvente.

Tale legge non vale per le molecole lineari, per le quali si adotta invece la legge di Staudinger (per soluzioni diluite)

$$\eta_{sp} = K_1 C L$$

essendo L la lunghezza molecolare. Quindi da misure di viscosità si può risalire alla lunghezza delle molecole. Le soluzioni di sostanze di tale tipo sono colloidali ma del tipo liofilo, cioè reversibili. Le monomolecole in soluzione sono sempre rivestite da uno strato di molecole del solvente, che si addensano attorno ad esse formando una specie di involucro poco mobile. Quando la concentrazione aumenta, nel caso di macromolecole di grande lunghezza, questi involucri di molecole di solventi che hanno perso la loro mobilità essendo associate alle molecole del colloide vengono ad influenzarsi reciprocamente. La viscosità già elevata per soluzioni diluitissime (concentrazioni a 1 % per certi colloidali) aumenta rapidamente ed ha luogo la gelatizzazione delle soluzioni colloidali.

Staudinger distinse le sostanze di questo tipo in emicolloidi con peso mol < 5000 , mesocolloida $5000 + 100000$ e eucolloidi > 100.000 .

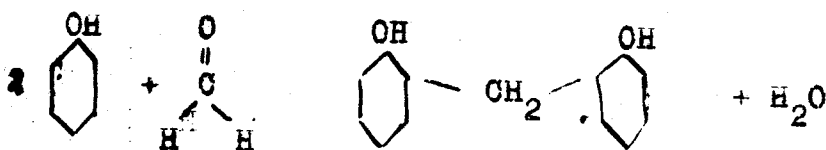
Per pesi molecolari elevatissimi ed in par-

ticolare quando il colloide pur essendo liofilo non è monodimensionale, il colloide in presenza del solvente si rigonfia notevolmente, ma non passa in soluzione.

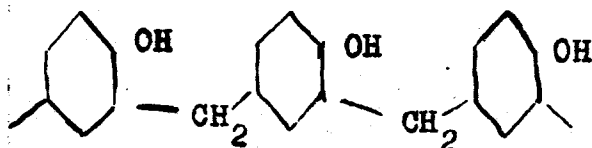
Gli emicollidi sono più solubili e le loro soluzioni hanno proprietà più simili a quelle delle sostanze a basso peso molecolare (cristalloidi).

Una delle prime resine sintetiche, oggi fabbricate su larga scala, è la bakelite appartenente alla classe dei fenoplasti, prodotti di condensazione della formaldeide con il fenolo.

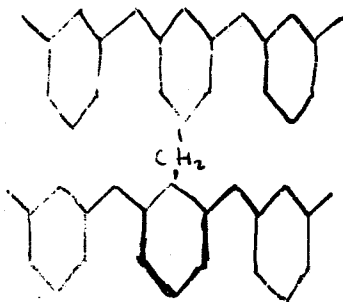
Il fenolo viene messo in difetto e la formaldeide è usata in soluzione leggermente ammoniacale. In tali condizioni si rapprende una massa vischiosa fusibile e solubile. Per riscaldamento tale massa si solidifica. La reazione è la seguente:



La reazione progredisce e si hanno catene del tipo (bakelite A)



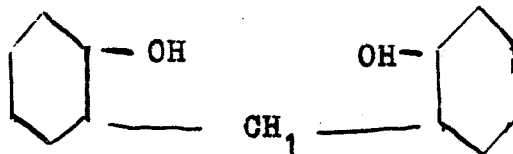
Per riscaldamento il prodotto diviene solido ma ancora plastico e poco solubile a caldo (bakelite B). Riscaldando ancora il prodotto diventa insolubile infusibile (bakelite C), solo per riscaldamento a oltre 300° carbonizza. Il passaggio è dovuto a formazione di ponti di atomi di carbonio fra una catena e l'altra, dovuti ad ulteriore azione della formaldeide con formazione di polimeri del tipo:



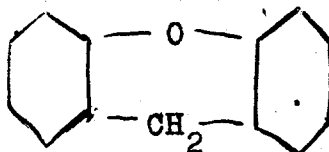
Cioè si formano polimeri polidimensionali che possono rigonfiarsi ma non sono solubili. Al crescere di questi legami si ha un prodotto del tutto insolubile e infusibile che è la bakelite C.

La bakelite A viene usata nella fabbricazione di vernici perchè polimerizza col tempo diventando insolubile. La bakelite B trova impiego per polveri di stampaggio mescolate a sostanze inerti e coloranti.

Facendo avvenire la condensazione in ambiente acido si può giungere a dei composti a struttura lineare del tipo (Novolak 2) contenente legami.



che per eliminazione di H₂O si trasforma in Novolak 3 contenente legami:



Operando in ambiente alcalino si può giungere invece al resene costituente essenziale degli oggetti stampati in fenoplasti, costituito da complessi polimeri tridimensionali.

La qualità di questi prodotti migliora se si usano fenoli contenenti cresoli. Usando inve-

liofilo
resenza
na non

le loro
delle del
stalloi-

oggi fab-
partenen-
li conden-

la for-
ammo-
una mag
colle-
ome è

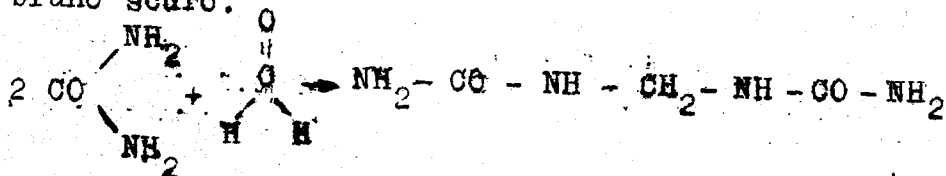
20

del ti

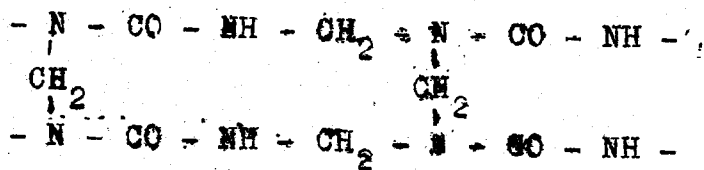
e soli-
aldo
ot di-
solo
Il
di ato-
dovuti
forma-

ce anilina si hanno altre resine che vengono chiamate amminoplasti.

Un tipo di resine (una volta impiegate anche per la loro trasparenza come vetri infrangibili) si ha condensando urea con formaldeide (polopas). Oggi tali resine sono molto usate per prodotti di stampaggio, perchè incolori mentre le bakeliti sono colorate dal giallo al rosso bruno scuro.



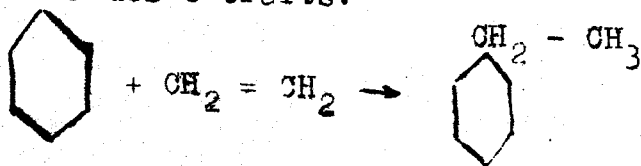
Le catene al solito possono legarsi con ponti



Questi prodotti presentano però qualche inconveniente perchè meno duri e alquanto rigonfiabili per lungo trattamento a calde con acque. Si fanno oggi spesso resine miste di fenoplasti e amminoplasti.

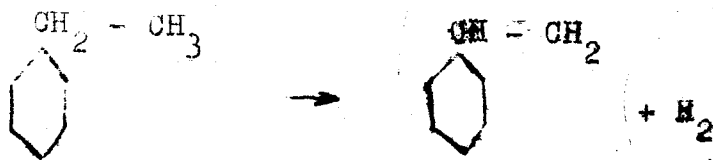
Per fabbricare vetri infrangibili oggi si usano resine ottenute da composti vinilici e acrilici e per condensazione dello stirolo.

Lo stirolo si ottiene dall'etilbenzolo fabbricato trattando benzolo con etilene in presenza di cloruro di alluminio con la nota sintesi di Friedel e Crafts:

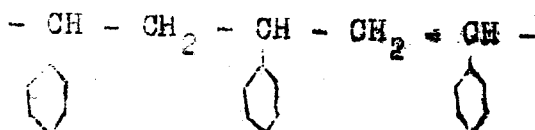


l'etilbenzolo per deidrogenazione catalitica dà

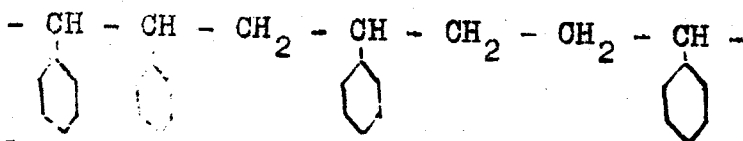
lo stirolo



Lo stirolo polimerizza dando catene del tipo



In pratica però gli aggruppamenti non sono regolari, ma si ritiene si presentino ad es. nel modo seguente:

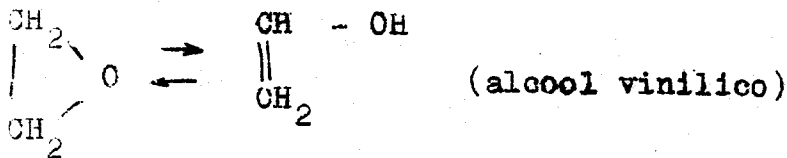


Oltre che in sostituzione del vetro queste resine si adottano molto bene per fabbricare isolanti per il fatto che non possedendo gruppi ossigenati liofili non hanno alcuna affinità per l'acqua.

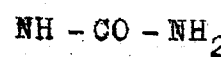
Una vasta serie di resine che hanno proprietà analoghe sono quelle ottenute ad es. dall'acido acrilico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ e suoi derivati ad es. metacrilato di metile.

Fra questi è il plexiglas che si presta bene ad es. per fabbricare vetri curvi per aeroplani e che viene fabbricato in Italia a Porto Marghera.

Altre resine poliviniliche si ottengono per polimerizzazione dell'ossido di etilene che può esistere in forma tautomera



vengono chia
 ienate an-
 i infrangi-
 aldeide (pol
 sate per
 ri mentre
 al rosso



on ponti

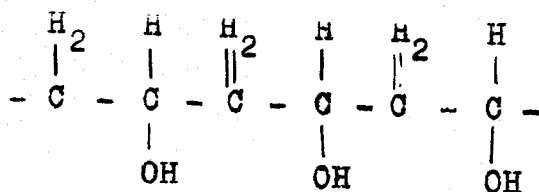
ne inconve-
 gonfiabili
 ue. Si fan-
 asti e ami-

i oggi si
 ilici e a-
 rolo.

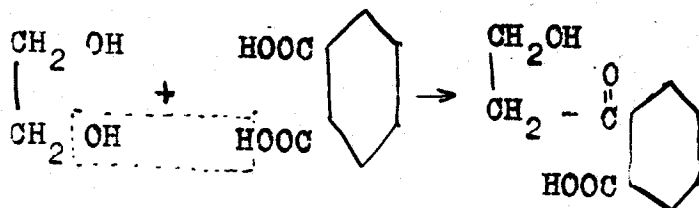
enzolo fab-
 in presen-
 a sintesi

alitica dà

e polimerizza dando polivinilalcooli o polivinil-eteri



Infine si ha una vasta serie di sostanze plastiche che sono ottenute per condensazione dei polialcooli con poliacidi, ad es. di glicoli con acidi polibasici. Dal glicoletilenico con acido ftalico si ha



e la reazione può al solito progredire per reazione dei gruppi acidi liberi con l'ossidrile di altre molecole di glicoli e degli ossidrili con altre molecole di anidride ftalica.

Si vede che usando il glicol non si possono ottenere che catene monodimensionali. Usando invece un alcool trivalente come la glicerina è possibile avere catene ramificate e quindi resine tridimensionali più pregiate.

Questo tipo di resine è stato usato prima in America ed oggi sta per essere introdotto anche in Italia. Come acido polibasico si può usare l'acido citrico.

Altri polimeri interessanti, particolarmente per la loro proprietà isolante, si ottengono per polimerizzazione delle olefine, in particolare dell'etilene ad alta pressione e temperatura relativamente bassa e dell'isobutilene. Que-

st'ultimo polimerizza a -70° con catalizzatore fluoruro di boro dando un polimero vischioso o addirittura solido ed elastico.

Operando la polimerizzazione a temperature meno basse si ottengono prodotti a peso molecolare minore (oli lubrificanti) e a temperature ancora più alte dei prodotti fluidi leggeri (benzine di polimerizzazione). La polimerizzazione a temperatura elevata avviene molto più rapidamente ma porta sempre a prodotti a basso peso molecolare.

Questa è una regola generale per le polimerizzazioni. L'aumento di peso molecolare nelle bakeliti nel passaggio da bakelite B a C a temperatura elevata non è dovuta a ulteriore polimerizzazione ma a reazioni secondarie di condensazione.

o polivinil-

nze plasti-
ne dei po-
icoli con
o con aci-



e per rea-
ssidrile di
idrili con

si possono
Usando in-
cerina è pos-
di resine

ato prima
ro to an-
si può usa-

ticolarmen-
ottengono
a partico-
temperatu-
lene. Que-

CAP. X - G O M M A

La gomma naturale è ottenuta per coagulazione del lattice di certe piante delle famiglie delle Euforbiacee che vegetano nelle zone equatoriali. Il comune caucciò proviene dalla *Hevea* originaria del Brasile ed in seguito ambientato nelle Indie Olandesi. Il lattice viene segregato dalla corteccia della pianta adulta opportunamente incisa.

La composizione del lattice è molto variabile; in media può ritenersi la seguente:

caucciò	31 %
resine	7 %
sostanze azotate	2 %
saccheri	3 %
sostanze minerali	0,2 %
acqua	56 %

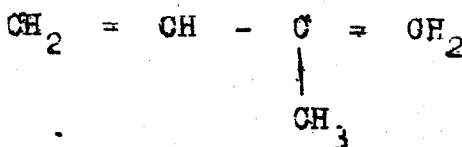
Il lattice coagulando dà luogo ad una massa plastica che costituisce la gomma grezza detta para. La coagulazione è provocata dalla presenza di sostanze acide. Gli indiani una volta usavano spalmarsi la pelle con il lattice e poi si davano a danze sacre; in tal modo per azione degli acidi secreti dalla pelle con il sudore si provocava la coagulazione del lattice. Un mezzo un po' meno primitivo consisteva nello spalmare di lattice bastoni che venivano fatti girare sul fuoco; in questo caso la coagulazione era dovuta all'acido acetico che si liberava nella distillazione del legno.

Oggi la coagulazione si esegue per aggiunta

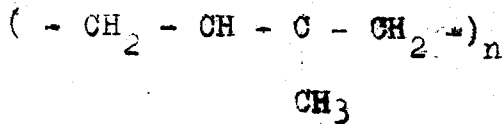
di acido acetico. Fino al 1910 la produzione della gomma era esclusivo monopolio del Brasile che possedeva grandi foreste naturali che fornivano circa 50.000 tonn. di caucciù all'anno. In seguito vennero create delle piantagioni in altre parti del mondo che in breve superarono di gran lunga la produzione delle prime, tanto che oggi si ha una produzione totale di oltre un milione e 200.000 tonn. superiore al fabbisogno mondiale, ragione per cui i prezzi della gomma hanno subito forti ribassi e sono variabilissimi a cagione dei trust tra i principali produttori e della speculazione. Poche materie prime hanno subito variazioni di prezzo così elevate (dalle 2 alle 30 lire italiane al Kg.).

Costituzione della gomma -

Come visto, il lattice contiene il 30-40% di sostanza coagulabile. Questa è composta in massima da idrocarburi di alto peso che possono immaginarsi ottenuti per polimerizzazione dell'isoprene.



(Tale polimerizzazione può essere eseguita artificialmente ottenendo dei prodotti assai simili al caucciù naturale). La struttura dei polimeri è lineare perchè si ha una trasposizione del doppio legame con formazione di valenze libere che si legano dando lunghe catene:



Il peso molecolare del polimero è compreso tra 50-100.000; esso è solubile negli idrocarburi e

agulazio-
iglie del
uatoria-
ea origi-
to.nelle
to dalla
ante in-

variabi-

ssa pla-
tta para.
za di so-
ano spel-
avano a
l'acidi
7000
po' me-
latti-
fuoco;
a all'a-
llezione

aggiunta

La ragione è sempre dovuta al fatto che le azioni meccaniche (ad es. calandrature) provocano la rottura dei legami meno forti di valenza i quali poi possono rinsaldarsi col riposo.

Spesso si aggiunge alla massa del nerofumo che ha la proprietà di indurire la gomma e di renderla più resistente alle abrasioni (copertoni di automobili). Questo nerofumo può essere ottenuto, per combustione in difetto di aria, da gas sottoprodotti dell'industria petrolifera.

In Germania oggi si usa eseguire combustione incompleta di gas di distillazione del carbone saturato con idrocarburi elevati, naftalina o antracene. Evidentemente tali processi danno rendimenti bassissimi perchè gran parte di questi prodotti bruciano e vanno quindi perduti. Un'altra via per produrre tale nerofumo sarebbe quella di decomposizione pirogenica dell'acetilene o del gas d'acqua. Però si è osservato che il prodotto ottenuto per quest'ultima via non dà buoni risultati; la ragione sembra sia da ascrivere al fatto che sia necessaria insieme al nerofumo la presenza di tracce di idrocarburi (residui della combustione), i quali facilitano l'associazione del nerofumo alla gomma. In tal modo si spiegherebbe l'enorme possibilità di occlusione del nerofumo nella gomma che può essere del 40% e per sino nelle proporzioni 1 : 1.

Nelle mescole di vulcanizzazione vengono fatte anche altre aggiunte di ingredienti che danno proprietà particolari alla gomma, come ossido di zinco, ossido di ferro. Deve sempre essere accuratamente evitata la presenza di ossidi di rame o manganese che essendo catalizzatori di ossidazione facilitano l'invecchiamento della gomma. Nelle mescole prima della vulcanizzazione si aggiungono sostanze varie (come ammine, bioammine, triacetidi ecc.) aventi funzioni di accelerare

vischio-
el sol-
aria).

aveva u-
plasti-
i finchè
izzazio-

ndo il
tasolfu-
narsi
a mole-
di 1-

CH₂ -

CH₂ -

amente
delle no-
tutto

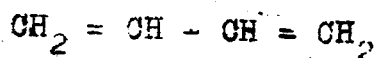
li ir-
e che per
passare
sempre
ltà che
icazio-
ne per
colloi-
anc.

e facilitare la vulcanizzazione o funzione anti-ossidante.

Gomma sintetica -

I primi tentativi per preparare la gomma sintetica erano basati sulla polimerizzazione dell'isoprene essendosi trovato che la gomma per distillazione pirrogenica si depolamerizza dando isoprene. La prima difficoltà che presentava questo processo consisteva nella preparazione e nell'alto prezzo dell'isoprene.

In seguito si osservò che non soltanto l'isoprene ma un gran numero di altri idrocarburi aventi due doppi legami coniugati hanno la proprietà di fornire polimeri elastici e vulcanizzabili. Si cercò allora di realizzare la polimerizzazione del più semplice idrocarburo avente due doppi legami coniugati, il butadiene:



che diede dei risultati migliori che non l'isoprene. Anche qui però sul principio si incontrarono difficoltà per l'alto costo. Il butadiene è contenuto in piccole quantità nei gas di craking del petrolio (1-3%); inoltre esso può essere prodotto per deidrogenazione del butano o del butilene. Queste reazioni però non si possono condurre in pratica in modo completo ma si arrestano e posizioni di equilibrio e forniscono perciò delle rese relativamente basse anche per le reazioni secondarie non del tutto evitabili. La difficoltà maggiore è la separazione del butadiene dal butilene (che presenta proprietà fisiche molto simili) per poter rimettere in lavorazione quest'ultimo.

In Russia e in Germania sono in attività grandi impianti per la produzione di gomma sintetica che realizzano la sintesi del butadiene ri-

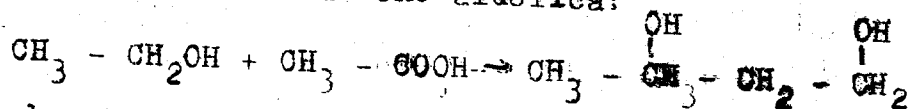
spettivamente a partire da alcool etilico e da acetilene.

Dall'alcool etilico potrebbe ottenersi butadiene attraverso la formazione intermedia di etilene (mediante catalizzatori disidratanti)

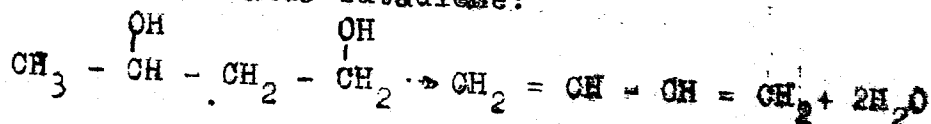


Dall'etilene per dimerizzazione e deidrogenazione potrebbe aversi butadiene. Quest'ultima reazione però non si è riusciti a realizzarla industrialmente.

In Russia il butadiene viene ottenuto per altra via, trattando l'etanolo con aldeide acetica (ottenuta per ossidazione dell'alcool etilico stesso). Per spiegare tale reazione si ammette la formazione come prodotto intermedio del glicol etilico per condensazione aldolica:



che appena formato si decompone subito per disidratazione dando butadiene:



Le rese del processo sono piuttosto basse per le reazioni secondarie e quindi esso può essere adottato solo se si ha a disposizione alcool etilico a basso prezzo.

Rese migliori fornisce il solo alcool condotto su catalizzatori speciali a proprietà particolari deidrogenanti condensanti e disidratanti coi quali si ha formazione contemporaneamente intermedia di acetaldeide e di idrogeno. Tale procedimento che è stato da noi perfezionato verrà applicato in Italia nell'impianto di Ferrara e fornisce rese doppie del vecchio processo russo che partiva da miscela alcool-aldeide.

zione anti-

a gomma
izzazione
a gomma per
zza dando
entava que
zione e nel

tanto l'i-
ocarburf a-
la proprie
anizzabili.
er azio-
due doppi

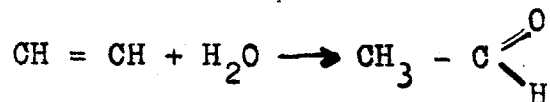
on l'isopre
contrarone
ene è con-
craking del
re prodot-
l butilene.
ndurre in
no e pasi-
ò delle re-
azioni se-
difficoltà
e buti-
olto simi-
quest'ul-

ttività
omma sinte-
adiene ri-

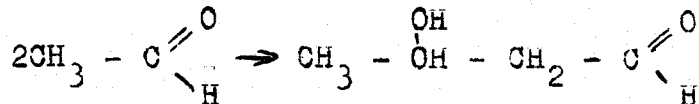
Rese alquanto più elevate dà invece il processo sfruttato in Germania che parte da acetilene ma che richiede impianti più complessi e da esercizio più costoso. Gli impianti tedeschi sembra siano in grado di fornire circa 50.000 tonn. di gomma sintetica l'anno che verrà elevata a 70-80.000 tonn., quantità che è quasi in grado di coprire l'intero fabbisogno germanico. L'importazione italiana è di circa 25.000 tonn.. La produzione mondiale che ascende, come già detto, a 1 milione e 200 mila tonn. corrisponde ad una superficie coltivata di 8000 acri uguali a circa 3.500.000 ettari. Si vede che la produzione di gomma naturale corrisponde a circa 1/3 di tonnellate per ettaro di terreno; quindi una grossa fabbrica che produce ad es. 30.000 tonn. di gomma sintetica, ha una produzione che equivale a quella di 100 mila ettari di terreno con un rapporto di area occupata di almeno 1 : 1000.

L'investimento di capitale per creare una nuova piantagione in zone tropicali inoltre è dello stesso ordine di grandezza di quello occorrente per fare una fabbrica di gomma sintetica. Il costo di esercizio di quest'ultima è però superiore.

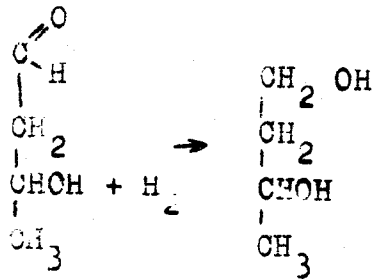
Il processo di sintesi si svolge in quattro stadi. Il primo stadio consiste nella reazione già vista che conduce alla formazione di acetaldeide:



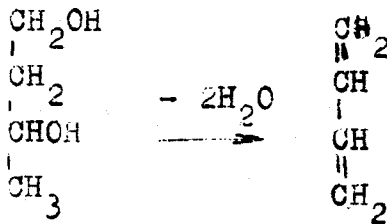
L'acetaldeide in presenza di sostanze basiche tende a dare un prodotto di condensazione, l'aldolo (contenente un gruppo aldeidico ed uno alcoolico)



L'aldolo per idrogenazione dà glicol butilenico



da cui per disidratazione si ha butadiene



Il primo stadio consiste in una catalisi eterogenea con catalizzatore fisso, il secondo in una catalisi omogenea in soluzione con catalizzatore disciolto; il terzo ed il quarto sono ancora processi di catalisi eterogenea, il terzo in fase liquida e gassosa ad elevata pressione e catalizzatore solido, il quarto in fase gassosa pure con catalizzatore solido.

Il butadiene veniva in passato (soprattutto in Russia) polimerizzato in presenza di sodio metallico.

A seconda che la polimerizzazione si esegue in maniera rapida o lenta si ottiene un prodotto liquido o solido.

In Germania la polimerizzazione si esegue in emulsione in presenza di sostanze emulsionanti e di perossidi che facilitano la polimerizzazione. Il butadiene non polimerizzato torna in ciclo; la produzione è continua e la gomma viene ottenuta sotto forma di un foglio che svolge in maniera continua.

La polimerizzazione in emulsione presenta il

pro-
etile-
da
i sem-
tonn.
a 70-
di co
rtazio
duzio-
1 mi-
superfi
.500.000
natura
r etta
che pro
a, ha u
m.
occupa-

una
e è del
corren-
a. Il
superio

uattro
ione già
ldeide:

che en
alcolio
colico)

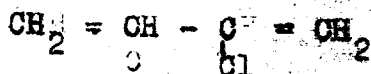
lenico

vantaggio di permettere aggiunta di sostanze particolari polimerizzanti insieme e contemporaneamente al butadiene che migliorano la qualità del prodotto costituito da polimeri inerti. Ad es. può aggiungersi dello stirolo C_6H_5 $CH = CH_2$ il quale come si è visto è già di per se stesso atto a dare polimeri.

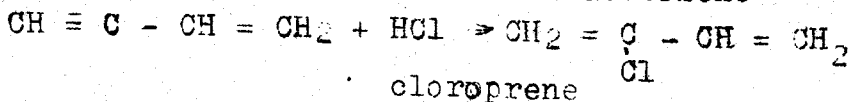
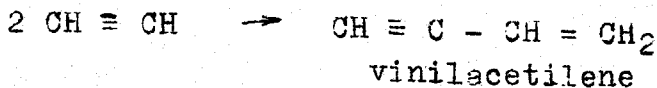
Le gomme contenenti stirolo si prestano molto bene per la fabbricazione di pneumatici. Altre gomme ottenute per polimerizzazione mista del butadiene con nitrile acrilico $CH_2 = CH - CN$ forniscono prodotti di grande durezza e resistentissimi ai solventi;

Il caucciù sintetico presenta da questo punto di vista proprietà superiori a quello naturale. La sua proprietà di resistere ai solventi organici, ad es. non ha riscontro nelle gomme naturali con le quali non è possibile fabbricare ad es. tubi per il trasporto di benzina.

In America è stato prodotto da qualche anno un polimero sintetico che si presta a fornire prodotti aventi proprietà molto simili all'ebanite (la quale ottenuta per vulcanizzazione molto spinta della gomma presenta scarsa elasticità ma maggior durezza. Il cloroprene (monoclorobutadiene)



a causa dei doppi legami coniugati può polimerizzare formando il cosiddetto Duprene (dal nome della Soc. Dupont che lo ha introdotto). Il cloroprene ottenuto dall'acetilene attraverso la formazione di vinilacetilene (per dimerizzazione catalitica in presenza di soluzioni di sali di rame) che viene poi trattata con acido cloridrico



Il cloroprene polimerizza dando polimeri vulcanizzabili meno elastici del caucciù naturale e di quelli sintetici ottenuti dal butadiene, ma che presentano una buona resistenza ai solventi ed agli agenti chimici. Si presta per rivestimenti di apparecchi metallici in sostituzione della ebanite o per la impermeabilizzazione di tubi flessibili per il trasporto della benzina.

Abbiamo agguantato alla struttura della gomma vulcanizzata e dei composti analoghi. Tale struttura dà ragione dell'elevato peso molecolare e della elevata viscosità, non però delle proprietà elastiche.

Recentemente si è osservato che il caucciù esaminato ai raggi X dà bande di diffrazione solo se viene stirato. Portato in condizioni normali tali bande scompaiono. Questo comportamento farebbe pensare che le molecole in condizioni normali si trovino in uno stato particolare (forse spiraleiforme) con gli atomi di carbonio più avvicinati fra loro di quanto competerebbe all'ordinario sviluppo della molecola in senso lineare. Inoltre le singole monomolecole sono disposte in modo irregolare come in un liquido ad alta viscosità.

Sottoponendo il caucciù a trazione si ha un allungamento in massima parte elastico notevole (fino a circa 10 volte la lunghezza originale). Il caucciù stirato fornisce spettri di diffrazione che dimostrano un orientamento delle molecole lineari nella direzione dell'allungamento (struttura fibrosa pseudocristallina come nelle fibre di cellulosa). Cessando l'azione di stiro il caucciù ritorna alla posizione originaria e scompaiono gli spettri di diffrazione. Se si gelee il caucciù stirato (ad es. con neve carbonica) rimane la struttura fibro-cristallina, che scompare per riscaldamento.

tanze par
mporenea-
alità del
ad es. può
il quale
atto a da-

stano mol-
ici. Altre
ta del bu-
fornisco
itissimi

esto pun-
naturale
ti organi-
li
ad es. tu-

che anno
ornire pro
'ebanite
molte spin-
tà ma mag-
tadiene)

polimeriz-
nome del-
l cloropre-
a formazio-
e cataliti-
ramo che

CH₂
ne

H = CH₂

Si ritiene che la presenza di doppi legami a distanze determinate nella catena del polimero porti ad una contrazione della lunga molecola (in assenza di stiro) dovuta alla azione reciproca delle potenze residue dei doppi legami medesimi.

Sottoponendo la molecola stessa a trazione si ha uno stiramento che la porta nelle condizioni geometriche a cui corrisponde la possibilità di dare spettri di diffrazione.

Oggi in Italia sono in costruzione due impianti per la produzione della gomma sintetica uno che parte dall'alcool etilico e l'altro dall'acetilene.

Le obiezioni che sono state fatte all'introduzione di tale produzione, obiezioni che si basano principalmente sul fatto che la gomma sintetica è ottenuta ad un prezzo superiore a quella naturale, non hanno molta consistenza. Ciò, a parte le ovvie ragioni autarchiche, per il fatto che si tratta di una industria giovane che avrà col tempo dei perfezionamenti sempre maggiori che porteranno a riduzione dei costi di lavorazione; inoltre è da tenersi presente il fatto già menzionato che i prezzi della gomma naturale nello attuale periodo si trovano ad un minimo e che la gomma artificiale ha delle caratteristiche superiori a quella naturale.

I N D I C E

Cap. I -	<u>Idrocarburi</u>	Pag. 3
	Distillazione del petrolio	" 8
	Cracking	" 20
	Depurazione delle benzine	" 36
	Idrogenazione	" 52
	Processo Fischer	" 72
	Processi di polimerizzazione	" 86
Cap. II -	<u>Alcooli</u>	" 92
	Alcool metilico	" 101
	Alcool etilico	" 119
	Rettificazione dell'alcool	" 133
	Saccarificazione del legno	" 154
	Alcool etilico sintetico	" 161
Cap. III -	<u>Aldeidi</u>	" 168
	Aldeide formica	" 168
	Aldeide acetica	" 181
	Acido acetico	" 186
	Acetone	" 196
Cap. IV -	<u>Grassi</u>	" 199
	Acidi organici	" 199
	Grassi	" 204
	Idrogenazione degli olii	" 211
	Saponi	" 214
	Glicol etilenico	" 220
	Glicerina	" 223
Cap. V -	<u>Explosivi</u>	" 235
	Polvere nera	" 253
	Cotone fulminante e cotone col- loidio.	" 254
	Nitroglicerina	" 263
	Inneschi	" 269
	Tritolo	" 272
	Pentrite	" 278
	Exogene	" 280

opi legami
el polimero
molecola
one recipro-
gami medesi-

trazione si
condizioni
ibilità, di

ne due im-
sintetica
'altro dal-

e all'intro-
che si ba-
gona sinte-
e a quella
. Ciò, a
er il fatto
e che avrà
maggiori che
avorazione;
o già men-
rale nello
mo e che la
tiche supe-