

Ente Nazionale Idrocarburi

E.N.I.

SCUOLA DI STUDI SUPERIORI SUGLI IDROCARBURI

LA SCUOLA IN AZIONE

La verità vi farà liberi.

Giov., VIII, 32.

11 DICEMBRE 1961

4

San Donato Milanese - Anno di Studi 1961-62

LA RIVISTA, COMPOSTA DI DUE FASCICOLI, ESCE OGNI DUE SETTIMANE - SPED. IN ABB. POST. GRUPPO II

407

415

AUTORITA' DELLA SCUOLA

Presidente dell'E.N.I.: On. Ing. ENRICO MATTEI.

Commissione consultiva: prof. GIOVANNI BATTISTA BONINO, prof. ing. GINO CASSINIS, prof. GIOVANNI DEMARIA, prof. MARCELLO BOLDRINI.

Direzione della Scuola: prof. MARCELLO BOLDRINI, *Preside*; prof. ing. EZIO CAMATINI, *Aiuto Preside*.

COADIUTORI

Prof. GIORGIO BRAGA, Primo Coadiutore; dott. GIOVANNI BELLONE, ing. TITO CACCIATORE, ing. CARMELO CARDANO, dott. RICCARDO DURANTE, prof. FRANCO FRANCHINI, dott. FRANCESCO MOLENA, ing. PAOLO ROMA, dott. TERESA RULFI, dott. GIOVANNI TESTA, dott. GIUSEPPE VENTURINI.

Segretaria della Scuola: dott. CHIARA ROBERTAZZI.

SOMMARIO

PETROLCHIMICA

PROF. ING. GIULIO NATTA, PROF. ING. ITALO PASQUON: Gli orientamenti della grande industria chimica organica . . .	5
PROF. ING. ITALO PASQUON: Petrolchimica generale . . .	67

In un prossimo numero verrà pubblicato:

PROF. ING. FERDINANDO DANUSSO: Materie plastiche, elastomeri, fibre.

Rivista registrata presso il Tribunale di Milano al n. 5172 del 25-1-1960 e catalogata presso « The Library of Congress » di Washington

Dir. resp.: Prof. Ing. EZIO CAMATINI

Società Tipografica « Multa Paucis » - Varese - 1961

Prof. Ing. GIULIO NATTA

Professore ordinario nel Politecnico di Milano, Accademico dei Lincei, Professore nella Scuola di Studi Superiori sugli Idrocarburi dell'E.N.I.

Prof. Ing. ITALO PASQUON

Professore incaricato nel Politecnico di Milano, Professore nella Scuola di Studi Superiori sugli Idrocarburi dell'E.N.I.

Orientamenti della grande industria
chimica organica

SOMMARIO

1. <i>Nuove materie prime per l'industria chimica - Nuovi processi per la sintesi di prodotti tradizionali</i>	9
1. Nuove materie prime per l'industria dell'acido solforico	10
2. Evoluzione dei processi di sintesi dal metano e da altri idrocarburi	10
3. Evoluzione dei processi di sintesi dall'etilene	12
4. Evoluzione dei processi di sintesi dal propilene	14
5. Evoluzione dei processi di sintesi dagli idrocarburi C _n	15
6. Idrocarburi aromatici dal petrolio e nuove sintesi dagli idrocarburi aromatici	16
2. <i>Nuovi prodotti sintetici</i>	18
I. Polimerizzazione stereospecifica e polimeri stereordinati	19
II. Nuove fibre - Cristallinità e orientamento delle macromolecole nelle fibre tessili	26
III. Nuovi elastomeri - Relazione tra struttura molecolare e proprietà degli elastomeri	36
IV. Nuove materie plastiche	54
3. <i>Progressi dell'ingegneria chimica</i>	58
4. <i>Razionalizzazione della ricerca e dello sviluppo dei processi</i>	60
5. <i>Dati di produzione dell'industria petrolchimica</i>	60
<i>Alcune opere di consultazione</i>	65

In questi ultimi anni si è assistito e si continua tuttora ad assistere ad una considerevole evoluzione dell'industria chimica.

Incrementi enormi di produzione si sono ad esempio verificati nelle industrie petrolchimiche, dell'ammoniaca sintetica, dei fertilizzanti, delle materie plastiche, dei detersivi sintetici e delle fibre sintetiche.

Numerosi fattori hanno contribuito e contribuiscono a tale evoluzione. Ricorderemo i più importanti, per la maggior parte tra loro interdipendenti:

- Impiego di nuove materie prime
- Esistenza di processi di sintesi che utilizzavano idrocarburi separati dai gas di cokeria
- Introduzione di nuovi processi di sintesi
- Sintesi di nuovi prodotti.
- Apertura di nuovi mercati
- Diminuzione dei costi di produzione connessa alla maggior potenzialità degli impianti
- Progressi dell'ingegneria chimica
- Razionalizzazione della ricerca e dello sviluppo dei processi.

1. NUOVE MATERIE PRIME PER L'INDUSTRIA CHIMICA - NUOVI PROCESSI PER LA SINTESI DI PRODOTTI TRADIZIONALI.

La disponibilità di nuove materie prime ha spesso stimolato la messa a punto di nuovi metodi di sintesi. Queste nuove possibilità interessano sia la chimica inorganica che la chimica organica.

1. Nuove materie prime per l'industria dell'acido solforico.

È ben noto che le materie prime per l'industria dell'acido solforico sono sempre state in gran parte, lo zolfo (in particolare negli U.S.A.) e le piriti (in Europa).

Recentemente sono stati scoperti in Francia (Lacq) giacimenti di gas naturali ricchi di H_2S , dal quale si può ottenere lo zolfo. Da questi gas sono state separate nel 1959, 426.500 tonnellate di zolfo e si prevede che la potenzialità degli impianti possa essere portata a 1,3 milioni di tonnellate all'anno. Per farsi un'idea dell'importanza di queste cifre è sufficiente tener presente il consumo mondiale di zolfo — che nel 1959 è stato valutato a circa 15 milioni di tonnellate — e che in Italia la produzione di zolfo fuso è stata nello stesso anno di 121.000 tonnellate.

La produzione di S e di H_2SO_4 da H_2S era già stata messa a punto in Germania.

Alcune industrie ricuperano i composti solforati provenienti dalle raffinerie, per la produzione di H_2SO_4 .

2. Evoluzione dei processi di sintesi dal metano e da altri idrocarburi.

In Europa ed in particolare in Italia dopo le recenti scoperte di giacimenti di gas naturali, il metano è diventato una importante materia prima dell'industria chimica. Ad esempio la quantità di metano usato per sintesi chimiche in Italia ha superato nel 1960 i 1000 milioni di m^3 (vedi tabella 1).

TABELLA 1

CONSUMI ITALIANI DI CH_4 PER SINTESI CHIMICHE
(in milioni di metri cubi)

	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
Millioni di m^3	214	275	335	365	595	915	1.080

Il gas naturale ed il petrolio, compatibilmente con le condizioni locali, hanno sostituito in svariate sintesi il carbone ed altri prodotti naturali, quali materie prime fondamentali.

Ad esempio negli U.S.A., il 95 % dell'idrogeno contenuto nell'ammoniaca sintetica prodotta in quel paese è attualmente ottenuto in processi di conversione ossidante (con ossigeno o con vapore) di idrocarburi naturali.

Si tenga presente che nel 1940 soltanto il 4 % dell'ammoniaca prodotta negli U.S.A. era ottenuta da idrocarburi naturali. Anche in Italia ed in altri paesi si è verificato un capovolgimento in tal senso, sia nel campo dell'ammoniaca (vedi tabella 2) sia nel campo del metanolo.

È opportuno ricordare che studi sulla conversione ossidante del metano a gas di sintesi erano già stati effettuati in Italia sin dal 1937.

TABELLA 2

QUOTE DI PRODUZIONE ITALIANA DI NH_3 in %, DA RIFERIRE AI DIVERSI PROCESSI

	1955	1956	1957	1958	1959	1960
Da metano e oli minerali	39,46	44,39	42,94	58,64	66,73	75,42
Da gas di cokeria	38,34	37,46	40,45	29,66	24,09	20,07
Da gas di gasogeno	10,34	9,12	8,63	7,20	5,02	1,42
Da idrogeno elettrolitico	11,77	9,03	7,98	4,50	4,16	3,09

Attualmente negli U.S.A. la miscela $CO + 2H_2$ per la sintesi del metanolo è ottenuta per il 99 % dagli idrocarburi naturali.

Da alcuni anni a questa parte, un'attenzione sempre crescente è rivolta all'impiego per la preparazione di gas di sintesi (CO e H_2), di idrocarburi liquidi di basso costo (nafta).

Particolarmente interessanti sono a questo riguardo i processi che realizzano la conversione ossidante sotto pressione. In effetti, in questi processi si realizzano sensibili risparmi di energia rispetto

agli altri processi, poichè con il solo lavoro richiesto per comprimere un liquido, si ottengono (dopo reazione) dei gas compressi.

Come è ben noto i gas di sintesi vengono utilizzati per la preparazione dell'ammoniaca e del metanolo, in processi che operano sotto pressione.

Il metano è diventato una materia prima importante anche per l'industria dell'acetilene. Fino a qualche anno fa l'acetilene era ottenuta quasi esclusivamente partendo da CaCO_3 , carbone e acqua, con produzione intermedia di CaC_2 .

Attualmente i processi più importanti partono dal metano o da idrocarburi liquidi.

Questi processi, che verranno descritti nel corso di « Petrochimica generale », sono attualmente i più economici per produrre l'acetilene, soprattutto se si ricuperano i gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) che accompagnano l'acetilene, per produrre metanolo o ammoniaca.

Osserveremo che la rapida differenziazione di questi processi è in gran parte dovuta al fatto che erano già stati messi a punto e sfruttati in Germania — durante l'ultima guerra — ove la materia prima era metano separato dai gas di cokeria.

Sintesi relativamente nuove che impiegano il metano come materia prima, sono l'ossosintesi ed altre che interessano le industrie dell'acido cianidrico e del solfuro di carbonio.

L'acido cianidrico è attualmente ottenuto in gran parte mediante reazione, condotta a circa 1000°C su reti di platino, tra metano, ammoniaca e aria.

Il solfuro di carbonio può essere ottenuto mediante reazione catalitica tra metano e zolfo.

3. *Evoluzione dei processi di sintesi dall'etilene.*

Le sempre maggiori necessità di olefine hanno richiesto la messa a punto di nuovi processi di sintesi, in particolare per l'etilene.

In passato l'etilene era separato da gas di craking — in cui era contenuto in percentuali limitate, nella maggior parte dei casi inferiori al 5% — e, in Europa, dai gas di cokeria.

Attualmente l'etilene, oltre ad essere separato dai gas di raffineria, è ottenuto in processi che operano in fase vapore senza catalizzatore, a temperatura compresa tra 700 e 1000°C a seconda dei processi; l'idrocarburo che viene crackizzato è etano o propano e, in taluni casi, soprattutto in Europa, gasolio o nafta.

In questi processi la percentuale di etilene nei gas crackizzati è generalmente compresa tra 25 e 37 %, mentre la percentuale di propilene raggiunge circa il 15 %, se si parte da idrocarburi liquidi e solo il 4-5 % partendo da propano.

L'etilene è il prodotto di partenza per numerose sintesi.

La più importante e la più moderna è la sintesi del polietilene.

Fino al 1956 il polietilene veniva preparato mediante polimerizzazione dell'etilene a pressioni superiori alle 1000 atmosfere, in presenza di piccole quantità di ossigeno (processo ICD), scoperto nel 1933, sfruttato nel regno unito durante la guerra, introdotto negli U.S.A. nel 1943 ed applicato in Italia nel 1952.

Attualmente, dopo la scoperta di opportuni catalizzatori, il polietilene viene anche ottenuto in processi che operano a pressione ambiente (processo Ziegler) o a pressioni inferiori alle 100 atmosfere (processo Phillips, Standard Oil of Indiana).

Prima del 1953 la produzione di questa materia plastica era limitata a pochi paesi e le produzioni erano modeste. Attualmente il polietilene è, perlomeno negli Stati Uniti, la materia plastica più importante. Nel 1960 la produzione di polietilene ha raggiunto in quel paese 560 mila tonnellate e ha superato la produzione di alcool etilico sintetico, avvicinandosi alle produzioni dell'ossido di etilene, prodotto che rappresenta tuttora negli U.S.A. il derivato più importante dell'etilene.

Prima della guerra l'ossido di etilene veniva preparato con il processo alla cloridrina etilenica. Il processo catalitico di ossidazione diretta in fase vapore che opera con eccesso d'aria, è stato introdotto solo successivamente.

Negli U.S.A. l'etilene è anche la materia prima più importante per ottenere l'alcool etilico. In effetti in quel paese l'85 % di

questo prodotto è ottenuto per idratazione dell'etilene in processi catalitici e non catalitici.

Negli U.S.A. l'alcool etilico è utilizzato per produrre acetaldeide.

Recentemente sono stati installati alcuni nuovi impianti per la produzione di acetaldeide mediante ossidazione diretta con aria o ossigeno dell'etilene.

Gli altri prodotti che si preparano dall'etilene ed i relativi processi verranno descritti nel corso di « Petrolchimica generale ».

4. *Evoluzione dei processi di sintesi dal propilene.*

Il propilene è una olefina molto importante per l'industria petrolchimica. Ci limiteremo a ricordare qui le sintesi più recenti.

Fra queste, le più importanti sono indubbiamente le sintesi del polipropilene isotattico e dei copolimeri etilene-propilene, sui quali viene riferito nel paragrafo « nuovi prodotti ».

Già qualche anno prima della scoperta del polipropilene isotattico, il propilene aveva trovato un'altra interessante applicazione per la preparazione del fenolo (e dell'acetone) via idroperossido di cumene.

Qualche interesse sembra anche presentare il nuovo processo di sintesi del nitrile acrilico da propilene ammoniacca e aria.

Recente è anche la notizia dell'avviamento dell'impianto della Shell in America per la sintesi della glicerina, partendo da soli propilene, acqua e aria con produzione intermedia di acqua ossigenata.

L'altro processo Shell per la sintesi della glicerina, che passa dal cloruro di allile, è stato introdotto nel 1940.

Si ricorda che la glicerina era sempre stata un classico sottoprodotto della preparazione del sapone dai grassi naturali.

L'avvento dei detersivi sintetici che sono per lo più ottenuti di trimeni e tetrameni del propilene e da benzolo, ha fortemente influenzato l'industria del sapone e ciò ha reso necessario lo sviluppo dei processi di sintesi della glicerina.

5. *Evoluzione dei processi di sintesi dagli idrocarburi C₄.*

Il butano ed i *n*-buteni costituiscono dalla fine dell'ultima guerra le materie prime più importanti dell'industria della gomma sintetica. Questa industria, la cui origine si può fare risalire alla prima guerra mondiale, è diventata petrolchimica soltanto verso la fine della seconda guerra mondiale.

In effetti, durante l'ultima guerra, negli U.S.A., furono preparati quantitativi imponenti di gomma sintetica (G R S e G R N), partendo da butadiene ottenuto da alcool etilico per lo più di fermentazione. Così dicasi per la gomma sintetica prodotta nello stesso periodo in U.R.S.S. e in Italia.

In Germania, durante la guerra, il butadiene necessario alla preparazione della Buna S e della Buna N era preparato in gran parte partendo da acetilene, ottenuto a sua volta da carbone.

Fu solo verso la fine della guerra, grazie alla scoperta di catalizzatori selettivi e alla messa a punto dei metodi di frazionamento, che si affermarono negli U.S.A. i processi di ottenimento del butadiene mediante deidrogenazione catalitica del butano e dei *n*-buteni.

Questi processi sono attualmente i più economici per preparare il butadiene.

Anche i pochi processi per la sintesi del butadiene ancora operanti nel modo, che partono da acetilene o da alcool etilico, sono diventati dei processi petrolchimici, poichè la materia prima di partenza è sempre un idrocarburo naturale dal quale viene preparato l'acetilene o l'alcool etilico.

Gli stessi processi di copolimerizzazione o di polimerizzazione del butadiene hanno subito una notevole evoluzione. Si producono attualmente più di 100 tipi di gomma SBR (copolimero butadiene-stirolo) e sono già operanti alcuni impianti che producono polibutadiene 1,4 cis, un nuovo elastomero di notevole interesse.

L'ossidazione diretta del butano o del propano in fase vapore, dà luogo, operando in opportune condizioni, ad una miscela di prodotti ossigenati quali formaldeide, metanolo e acetaldeide.

Questo processo è un classico esempio di processo che può essere sfruttato in modo economico soltanto su vasta scala, dato il numero elevato di prodotti ossigenati che si ottengono accanto a quelli sopracitati. In effetti solo pochissimi impianti nel mondo, tutti di potenzialità molto elevata, sfruttano tale processo.

Recentemente è diventato operante negli U.S.A. il più grande impianto del mondo (della Celanese) per la produzione di acido acetico. In questo impianto l'acido acetico è ottenuto direttamente per ossidazione catalitica in fase liquida del butano, evitando così le fasi intermedie di produzione e di successiva ossidazione dell'acetaldeide. Si ricorda che gran parte dell'acetaldeide è utilizzata per la preparazione dell'acido acetico.

Citeremo infine il recente processo di sintesi dell'anidride maleica mediante ossidazione dei buteni.

6. Idrocarburi aromatici dal petrolio e nuove sintesi dagli idrocarburi aromatici.

La concorrenza del petrolio ha anche colpito la più classica industria dei derivati del carbone, quella degli idrocarburi aromatici.

Già durante la guerra vennero prodotti negli U.S.A. quantità elevate di idrocarburi aromatici, mediante deidrogenazione catalitica di idrocarburi naftenici (processi platforming) o mediante deidrogenazione e aromatizzazione catalitica di paraffine. Anche in Germania fu prodotto durante la guerra toluolo a partire da idrocarburi C₇ preparati mediante sintesi Fischer-Tropsch.

Con i processi platforming in cui si opera a circa 500° C, vengono attualmente preparati negli U.S.A., non solo toluolo e xiloli, ma anche benzolo. È interessante osservare che in quel paese, il benzolo, prodotto tipico derivato dal carbone, è ormai ottenuto in percentuale superiore al 50 %, dall'industria petrolchimica.

I maggiori incrementi di produzione di idrocarburi aromatici verificatisi in questi ultimi tempi si sono avuti per gli xiloli.

In particolare il para-xilolo trova impiego per la preparazione del dimetiltereftalato il quale, addizionato al glicol etilenico, consente di ottenere una fibra sintetica (Terilene o Dacron), la cui produzione è in continuo aumento.

L'orto-xilolo ha trovato a sua volta una interessante applicazione per la preparazione dell'anidride ftalica, mediante ossidazione catalitica.

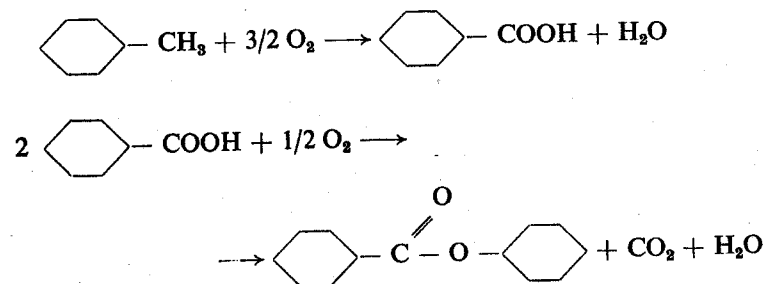
Anche l'utilizzazione del meta-xilolo si sta affermando, in particolare per la preparazione di acido isoftalico, che trova applicazione per la produzione di plastificanti.

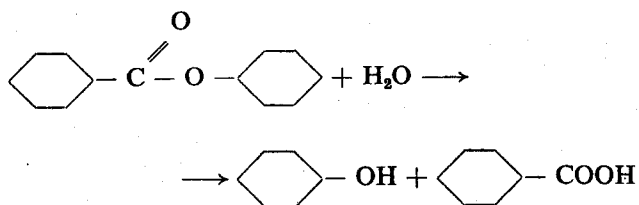
Un altro prodotto la cui richiesta continua ad aumentare è la naftalina. Questo composto è in effetti utilizzato in grande quantità per la produzione di anidride ftalica mediante ossidazione catalitica.

Negli Stati Uniti la naftalina prodotta dalle cokerie è ormai insufficiente a coprire i fabbisogni dell'industria; per tale ragione sono già entrati in fase operativa diversi impianti che produrranno naftalina mediante dealchilazione catalitica, in presenza di idrogeno, di opportune frazioni di petrolio.

Questi processi di sintesi di prodotti aromatici dal petrolio, verranno sfruttati anche in Europa.

Recentemente il toluolo, che tra i diversi idrocarburi aromatici era quello meno utilizzato per sintesi chimiche, ha trovato due interessanti applicazioni. La prima riguarda la preparazione del fenolo secondo il processo Dow-California Research Corp., che sfrutta le seguenti reazioni:





Questo processo scoperto tre anni fa è in fase di sviluppo.

L'altra sintesi dal toluolo, destinata ad avere notevole importanza, è il recente processo SNIA Viscosa per la preparazione del caprolattame.

In questo processo il toluolo, mediante ossidazione e idrogenazione, viene trasformato in acido esaidrobenzoico.

Facendo reagire questo prodotto con l'acido nitrosilsolforico (la nitrosa degli impianti per la produzione di H_2SO_4 , con il metodo alle camere di piombo) si libera CO_2 e si ottiene il caprolattame dal quale mediante policondensazione si ottiene il Perlon.

Il Perlon assieme al Nylon è fra tutte le fibre sintetiche quella attualmente più importante.

Il processo SNIA per l'ottenimento del caprolattame, che è più economico dei processi più classici che partivano da fenolo e idrossilamina (prodotti entrambi relativamente costosi) contribuirà ad abbassare i costi di produzione delle fibre poliammiche sintetiche.

2. NUOVI PRODOTTI SINTETICI.

In questi ultimi anni sono stati sintetizzati numerosi nuovi prodotti, soprattutto di origine petrolchimica. I più importanti sono di natura polimerica.

Questi nuovi prodotti interessano in particolare l'industria delle materie plastiche, degli elastomeri, delle fibre sintetiche,

voci che sono tra le più importanti dell'industria chimica organica.

È ben noto ad esempio che negli U.S.A. le materie plastiche e gli elastomeri sintetici occupano i due primi posti nella graduatoria dei prodotti organici.

Dal canto loro le fibre sintetiche rappresentano un gruppo di materiali la cui produzione ha subito incrementi rilevanti in questi ultimi anni.

I nuovi polimeri più importanti sono i polimeri stericamente ordinati, ottenuti con i processi di polimerizzazione stereospecifica scoperti in Italia nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano. Questi processi hanno consentito di produrre negli ultimi sette anni numerose nuove classi di macromolecole lineari destinate ad enormi sviluppi anche nel campo applicativo. In alcuni campi speciali, ad es. in quello delle fibre tessili, e in quello delle gomme elastiche, hanno portato a dei risultati che sono stati definiti rivoluzionari.

I. Polimerizzazione stereospecifica e polimeri stereordinati.

La polimerizzazione stereospecifica di monomeri contenenti almeno un doppio legame, si differenzia dagli altri tipi di polimerizzazione (ad esempio di tipo radicalico) in quanto dà prodotti aventi una configurazione sterica regolare.

Dato un qualsiasi monomero, la prima condizione per ottenere un polimero regolare è l'addizione testa-coda delle varie unità monomeriche. Questa condizione non è però sufficiente. Consideriamo ad esempio un monomero del tipo $\text{CH}_2 = \text{CHR}$. All'atto della polimerizzazione ciascuna molecola può dar luogo a due tipi di unità monomeriche enantiomorfe, che differiscono tra di loro solo per la configurazione sterica, l'una essendo l'immagine speculare dell'altra. L'apertura del doppio legame dà luogo ad una unità monomerica contenente un atomo di carbonio asimmetrico, che non si aveva nel monomero di partenza.

Affinchè si ottenga un polimero stericamente ordinato è necessario che le unità monomeriche si addizionino tra di loro in modo regolare per quanto riguarda il succedersi della loro configurazione sterica.

Ad esempio, le unità che si addizionano possono avere tutte la stessa configurazione e in tale caso si ottiene un polimero *isotattico*; se l'addizione avviene invece in modo che le unità monomeriche successive presentino alternativamente ed in modo regolare l'una e l'altra configurazione sterica, si ottiene un polimero *sindiotattico*. Se la polimerizzazione avviene in modo casuale si ottiene un polimero *atattico*.

È chiaro che se immaginiamo in questi diversi casi di disporre la catena polimerica su un piano, si avranno, nel primo caso (polimero *isotattico*), tutti i sostituenti *R* dalla stessa parte del piano, nel secondo caso (polimero *sindiotattico*) i sostituenti alternativamente da una parte e dall'altra, e nell'ultimo caso (polimero *atattico*) i sostituenti disposti in modo casuale dalle due parti del piano (vedi figura 1).

I polimeri ordinati appartenenti alle classi sopracitate si definiscono stereordinati o stereoregolari.

Tale definizione non può essere estesa, ad esempio, al polietilene (che è un polimero cristallino), poichè la molecola di etilene, data la sua simmetria, dà luogo ad una unità monomeriche che non presenta fenomeni di stereoisomeria.

La conformazione geometrica delle macromolecole dei polimeri stereoregolari allo stato cristallino può assumere aspetti diversi a seconda del tipo di polimero.

In molti casi la catena principale del polimero allo stato cristallino assume una configurazione ad elica, configurazione alla quale corrisponde evidentemente un minimo di energia. Nel caso dei polimeri isotattici di monomeri vinilici, numerosi sono gli esempi di eliche ternarie (tre unità monometriche per passo, come nel caso del polipropilene isotattico) (vedi fig. 2). All'aumentare dell'ingombro del sostituente *R* nel monomero vinilico, l'elica può diventare quaternaria o eptanaria (sette unità mono-

meriche per due passi) e ciò si verifica in particolare nel caso di monomeri in cui il gruppo *R* presenta ramificazioni in prossimità dell'atomo di carbonio in posizione β . Il polietilene ha invece una catena planare.

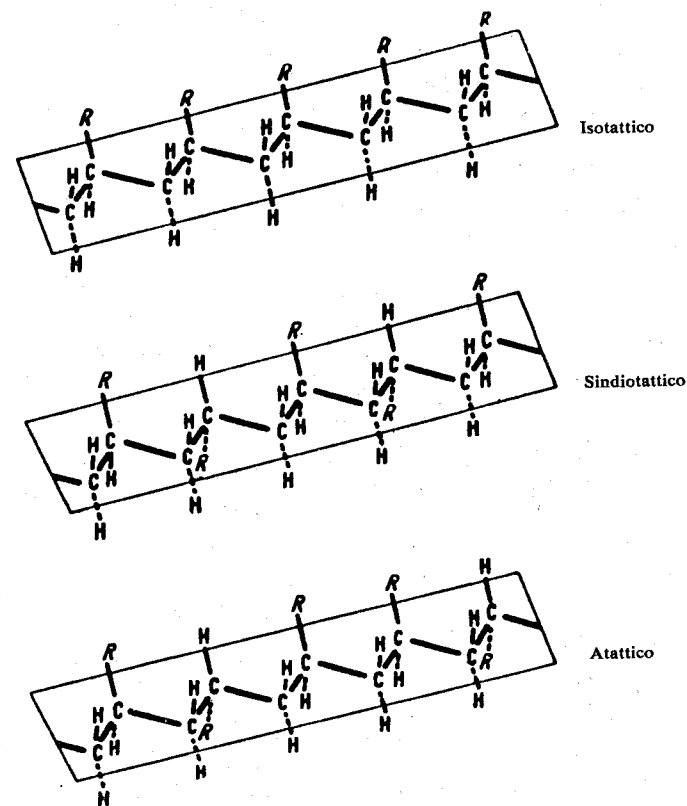


Fig. 1 - Catene di diversi polimeri stereoisomeri supposte stese su un piano.

Una conseguenza molto importante della regolarità sterica delle catene polimeriche è costituita dal fatto che, per tale caratteristica, esse possono impacchettarsi tra di loro in modo regolare dando luogo a cristalli. Per un dato polimero, ciascuna

cella elementare contiene diversi tipi di eliche (destra, sinistra, con i sostituenti laterali inclinati verso l'alto o verso il basso) disposte a loro volta con tipi diversi di regolarità.

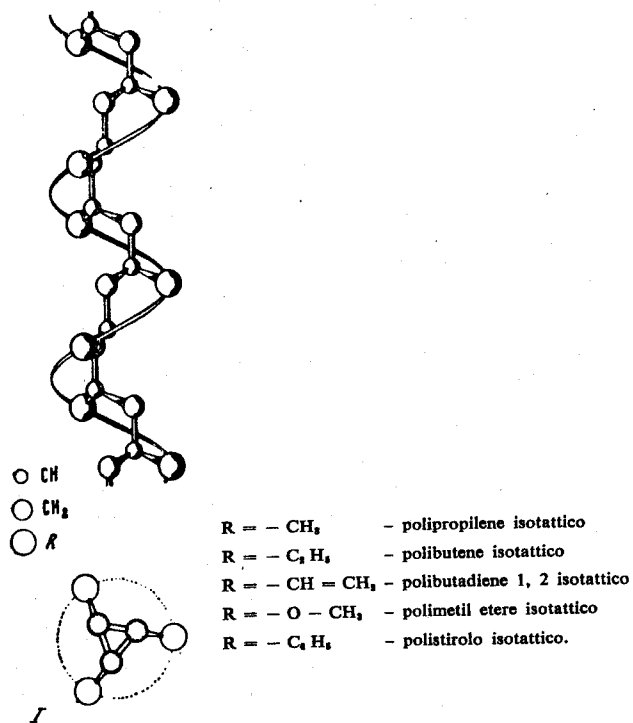


Fig. 2 - Configurazione della catena di polimeri isotattici allo stato cristallino.

È interessante osservare che l'*isotassia* non è una condizione sufficiente perchè il polimero possa cristallizzare; in effetti, in alcuni casi, la forma geometrica del sostituente laterale nei monomeri vinilici è tale da impedire la cristallizzazione.

La possibilità di avere dei polimeri cristallini presenta vantaggi enormi.

In effetti la regolarità di struttura dà luogo alle seguenti caratteristiche (tra le più importanti):

- Il polimero presenta un punto di fusione netto e spesso molto elevato. Ad esempio il polipropilene isotattico cristallino fonde a 177°C, mentre il propilene amorfo (atattico) anche a peso molecolare elevato, già a temperatura ambiente, ha l'aspetto di un prodotto liquido viscoso, o tutt'al più di un prodotto gommoso amorfo. Si preparano anche polimeri isotattici aventi punto di fusione superiore a 360°C come ad esempio è il caso del poliortometilstirolo.
- I polimeri cristallini presentano rispetto ai polimeri amorfi una resistenza ai solventi nettamente superiore. Ad esempio, il polipropilene amorfo è solubile in etere etilico all'ebollizione, mentre il polipropilene isotattico cristallino è insolubile non solo in etere etilico, ma anche in n.eptano all'ebollizione. Queste proprietà vengono sfruttate per frazionare miscele di polimeri contenenti parti amorfie e parti aventi gradi diversi di cristallinità.
- I polimeri cristallini hanno caratteristiche meccaniche ben diverse e nettamente superiori a quelle dei polimeri amorfi. Si vedano ad esempio i diagrammi sforzo-allungamento relativi a due tipi di polipropilene, l'uno isotattico cristallino (1) e l'altro amorfo (2), riportati in figura 3.

I sistemi catalitici definiti da uno degli autori: *stereospecifici*, che consentono di ottenere i polimeri stereoregolari possono essere di natura alquanto diversa, a seconda del monomero polimerizzato, ma nel caso di monomeri idrocarburici essi sono generalmente preparati a partire da un composto contenente legami metallo-carbonio.

Ciascun monomero viene polimerizzato dando luogo ad un dato tipo di polimero, soltanto con sistemi catalitici ben definiti.

Il meccanismo della polimerizzazione stereospecifica non è ancora del tutto chiarito. Si può tuttavia precisare che non si

tratta di un meccanismo radicalico. Nella maggior parte dei casi si tratta, come è stato precisato da uno di noi, di un meccanismo anionico-coordinato. Solo in alcuni casi particolari, in cui si opera a temperature molto basse, alcuni sistemi catalitici, che danno luogo ad un meccanismo cationico, possono risultare stereospecifici nella polimerizzazione di alcuni monomeri particolari.

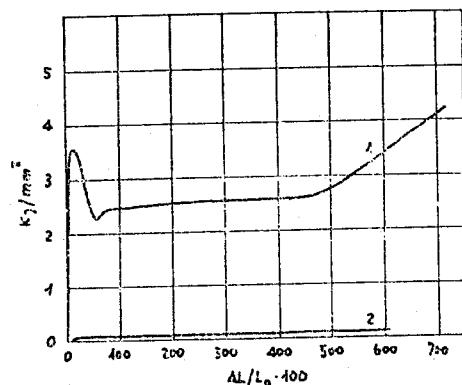


Fig. 3 - Diagrammi sforzo-allungamento.
1 - polipropilene isotattico
2 - polipropilene amorfo.

Nella polimerizzazione anionica coordinata, il complesso catalitico sul quale inizia la polimerizzazione può essere così rappresentato: $[cat]^{(+)(-)}R$, ove R è il radicale alchilico contenuto nel composto metallorganico di partenza. La polimerizzazione avviene mediante inserimento delle unità monomeriche sul legame polarizzato del complesso catalitico. La configurazione sterica che assumono le unità monomeriche all'atto della polimerizzazione è condizionata dalla configurazione sterica del complesso catalitico stesso e dagli effetti polarizzanti indotti da quest'ultimo.

Secondo le nostre ipotesi le inversioni di configurazione sterica delle unità monomeriche che si verificano talvolta durante la po-

limerizzazione, sarebbero dovute in gran parte a fenomeni di dissociazione e successiva riassociazione ai complessi catalitici delle catene polimeriche in accrescimento. Ciò è in accordo con l'ipotesi avanzata da uno di noi secondo cui i sistemi catalitici maggiormente stereospecifici sono quelli contenenti metalli che possono dare complessi più stabili.

Ad esempio, nel caso della polimerizzazione della alfa-olefine con catalizzatori costituiti da titanio tricloruro (modificazioni viollette) e da un composto metallorganico, si è constatato che la stereospecificità aumenta al diminuire del raggio ionico del metallo del composto metallorganico e al diminuire della sua elettronegatività.

Dal punto di vista scientifico la disponibilità di nuovi tipi di macromolecole ha consentito di chiarire molti vecchi concetti ed in particolare di comprendere meglio le relazioni tra struttura chimica e sterica delle macromolecole e loro proprietà fisiche (ad es. meccaniche e dinamiche) che ne determinano l'applicabilità pratica.

Prima di descrivere le nuove gomme, le nuove fibre ed i nuovi polimeri scoperti in questi ultimi anni, riteniamo opportuno premettere alcune considerazioni di carattere generale ed esporre alcuni nuovi punti di vista sulle relazioni tra struttura delle macromolecole e loro attitudine a fornire fibre tessili o gomme sintetiche pregiate.

In entrambi i casi è necessario disporre, come materiale di partenza, di macromolecole lineari aventi peso molecolare relativamente alto. La loro capacità di orientarsi e di cristallizzare in determinate condizioni sono fattori determinanti le proprietà sia delle fibre sia degli elastometri. Per questi ultimi sono richieste inoltre delle proprietà viscoso-plastiche che consentono attraverso trattamenti meccanici, e blandi trattamenti termici, la deformazione plastica e la mescolanza intima con ingredienti e ste inoltre delle proprietà viscosoplastiche che consentono attraverso trattamenti termici (vulcanizzazione) la formazione di legami a ponte

tra macromolecole, diverse con conseguente impedimento degli scorrimenti viscosi nei prodotti finiti.

II. Nuove fibre - Cristallinità e orientamento delle macromolecole nelle fibre tessili.

Come è noto, tutte le fibre tessili organiche (sia naturali che sintetiche) sono costituite da macromolecole aventi una lunghezza di catena di migliaia di Å, centinaia e migliaia di volte maggiori del loro diametro. Queste proprietà determinano la loro capacità di disporsi parallelamente, per effetto di uno stiramento meccanico e di associarsi in fasci paralleli. Però solo quelle macromolecole che sono costituite da sequenze regolari di gruppi equivalenti, sia chimicamente che stericamente, possono cristallizzare.

La linearità e la flessibilità delle singole catene, che inducono la cristallinità dei loro aggregati, sono fattori, che insieme all'orientamento, determinano le proprietà meccaniche delle fibre tessili.

Le fibre più importanti e le più tenaci, naturali o sintetiche, sono tutte più o meno cristalline. Il cotone, la seta, il nylon, il terilene, il « Saran », sono tutti cristallini. La tenacità inferiore di certe fibre cellulose artificiali, rispetto al cotone, è da attribuirsi alla minore cristallinità della cellulosa rigenerata, rispetto a quella della cellulosa presente nelle fibre naturali. L'energia reticolare che lega ciascuna macromolecola all'edificio cristallino si oppone allo scorrimento di una macromolecola rispetto all'altra nelle fibre cristalline orientate e ne eleva la tenacità.

Questi concetti non erano ben chiari sino a poco tempo fa perchè si riteneva che la cristallinità non fosse di per sé la causa determinante della tenacità delle fibre, ma che questa fosse necessariamente dipendente da ragioni chimiche, quali la presenza di gruppi polari associabili (cloruro di polivinile e poliacrilonitrile) o di ponti di idrogeno (cellulosa e nylon), che consentono delle associazioni nei fasci tra macromolecole orientate

che ne impediscono gli scorrimenti viscosi. Questa è infatti la ragione per cui è possibile ottenere delle fibre di cloruro di polivinile e di poliacrilonitrile pur trattandosi di polimeri aventi bassa cristallinità. Essi però presentano bassa tenacità, molto minore di quella che presenterebbero se tali polimeri avessero una struttura sterica regolare che consentisse una elevata cristallinità. Essi cionondimeno possono fornire, a differenza di altri polimeri vinilici atattici, delle fibre contenenti fasci orientati di macromolecole a causa delle piccole dimensioni dei sostituenti laterali (Cl, CN) della catena principale. Nel caso del nylon, polimero tipicamente cristallino, la temperatura di fusione dipende dalla frequenza dei ponti di idrogeno e si abbassa da 260° per il nylon 6-6 a circa 200° per il nylon 10, e si possono prevedere ulteriori abbassamenti per una minore frequenza dei ponti di idrogeno sino a 138° in assenza di questi ultimi, essendo 138° la temperatura di fusione massima della catena polietilenica di altissimo peso molecolare. Ciò faceva ritenere impossibile ottenere delle fibre tessili pregiate dai polimeri idrocarburi alifatici e in tutti quei casi in cui l'assenza di ponti di idrogeno e di associazioni polari non impedisca lo scorrimento viscoso tra le singole macromolecole. Ciò appariva confermato dalla bassa tenacità delle fibre di polietilene ottenuto con i processi I.C.I. ad alta pressione, la cui temperatura di fusione (120-125°C) risulta, a causa della presenza di ramificazioni nella macromolecola, inferiore a quella del polimetilene e dei polietilene rigorosamente lineari (137-138°).

La scoperta dei polimeri isotattici ha consentito di disporre di macromolecole idrocarburi cristalline avente alta temperatura di fusione che consente contro ogni precedente aspettativa, di ottenere delle fibre a elevata tenacità. Nelle Tabelle 3 e 4 sono indicate le temperature di fusione di alcuni polimeri isotattici idrocarburi. Con l'aumentare della lunghezza dei gruppi laterali diminuiscono la temperatura di fusione, nel caso che tali gruppi laterali siano costituiti da catene idrocarburi normali,

mentre si osserva un aumento di temperatura di fusione se si passa da catene lineari a catene ramificate o a catene cicliche.

TABELLA 3
POLIMERI CRISTALLINI DI ALFA-OLEFINE

Polimero	T.F. °C
Polietilene	138
Polipropilene	177
Polibutene-1	136
Polipentene-1	80
Poliesene-1	- 55
Polieptene-1	- 40
Poli 3-metilbutene-1	ca. 300
Poli 4-metilpentene-1	ca. 235
Poli 4,4-dimetilpentene-1	> 320

Particolare interesse presentano le fibre di polipropilene isotattico che possiede, quando stericamente puro, una temperatura di fusione di 177°C. Tale temperatura è sufficientemente bassa

TABELLA 4
POLIMERI CRISTALLINI
DI MONOMERI VINIL AROMATICI

Polimero	T.F. °C
Polistirolo	240
Poli-o-metilstirolo	> 360
Poli m-metilstirolo	215
Poli 2,4-dimetilstirolo	310
Poli 2,5-dimetilstirolo	330
Poli 3,4-dimetilstirolo	240
Poli 3,5-dimetilstirolo	290
Poli o. fluorostirolo	240
Poli p. fluorostirolo	265
Poli 2-metil-4 fluorostirolo	> 360
Poli 1-vinilnaftalina	> 360

per consentire una facile ed economica filatura per estrusione del polimero fuso, con la possibilità di ottenere fibre anche di dia-

metro molto piccolo corrispondente a titoli molto bassi. La temperatura di fusione è però sufficientemente alta per consentire alti carichi di rottura a temperature di impiego inferiori a 130°C che consentono il lavaggio a caldo e la sterilizzazione con acqua bollente o vapore.

Nella fabbricazione delle fibre per estrusione del polimero fuso si passa, prima di giungere alla fibra finita, attraverso stadi comprendenti una forma cristallina smettica (instabile) e stadi intermedi a cristallinità e orientamento limitati. Per estrusione, che viene effettuata a temperatura di 210-250° C, si ottiene infatti, per raffreddamento, dapprima la modificazione smettica che subisce un orientamento per parallelizzazione dei cristalli con l'asse delle catene nella direzione della fibra durante un primo stiramento a freddo (temperatura minore di 40°). Per trattamenti successivi sotto stiro a temperature superiori (120°) si ottiene un completo orientamento e la trasformazione nella modificazione monoclinale stabile con ottenimento di fibre aventi elevata tenacità.

Ad elevata cristallinità corrisponde alta densità.

L'orientamento dei cristalli appare evidente all'esame con i raggi X degli spettri di fibra. Nelle sostanze macromolecolari la cristallinità non raggiunge mai il 100 %. Ciò è dovuto al fatto che i singoli cristalli presentano in generale dimensioni minori della lunghezza delle singole macromolecole, cosicchè ciascuna di queste entra a fare parte di cristalli diversi oppure ripiegandosi su se stessa occupa zone diverse dello stesso cristallo. Le parti delle singole catene che collegano cristalli diversi, o zone diverse dello stesso cristallo, risultano perciò amorfe. Ciò spiega come con l'aumentare del peso molecolare oltre un certo limite, la cristallinità, a parità di condizioni, tende a diminuire.

Per pesi molecolari piuttosto piccoli (dell'ordine di grandezza del migliaio) ossia per lunghezze di catene dell'ordine di grandezza del centinaio o delle decine di Å, la maggiore probabilità di impacchettamento delle singole macromolecole consente di ottenere alte cristallinità, ma le proprietà meccaniche delle fibre

sono scadenti, perchè mancano collegamenti fra cristallo e cristallo ed i prodotti risultano fragili per la facilità con cui avvengono fratture intercristalline.

Per pesi molecolari più alti (decine di migliaia o centinaia di migliaia) la cristallinità si riduce. Poichè le parti amorfe possono subire facilmente scorrimenti viscosi, aumenta l'allungamento a rottura e la capacità di assorbire lavoro per deformazione. Ciò entro certi limiti migliora la resistenza delle fibre all'usura. Con l'aumentare del peso molecolare a valori superiori a qualche centinaio di migliaia, l'aumento della viscosità, sia in soluzione che allo stato fuso, rende più difficili le operazioni tecnologiche di filatura e ne limita l'impiego alla produzione di monofilamenti di elevato diametro. Nel caso dei polimeri stereocoordinati, vi è un altro fattore che presenta un'enorme importanza per la cristallinità ed è la purezza sterica. In ciascuna macromolecola solo i tratti che presentano struttura sterica regolare possono entrare a fare parte dei cristalli, mentre i tratti atattici fanno parte di zone amorfe.

Le parti amorfe a temperatura superiore a quella di transizione di II ordine si comportano come gomme e presentano perciò un'elevata elasticità. Gli scorrimenti viscosi di ciascuna macromolecola rispetto a quelle vicine, sono però impediti dalla presenza di zone cristalline nelle quali l'energia reticolare si oppone allo scorrimento viscoso e perciò le macromolecole che abbiamo definito a « stereoblocchi » si comportano come se facessero parte di gomme vulcanizzate in cui la vulcanizzazione chimica dovuta a ponti che legano le macromolecole viene sostituita da una vulcanizzazione fisica dovuta all'associazione di parti di macromolecole in cristalli. Quest'ultima vulcanizzazione di natura fisica è termolabile e naturalmente scompare alla temperatura di fusione dei cristalli. Interessante notare che i polimeri a stereoblocchi presentano temperature di fusione dipendenti dalla loro purezza sterica e dal modo con cui le irregolarità steriche sono distribuite nei cristalli.

È facile comprendere come la presenza di molecole a stereoblocchi ad alto peso molecolare possa modificare in modo notevole le proprietà delle fibre dei polimeri isotattici, ed in certi casi, in modo favorevole all'ottenimento di prodotti più elastici aventi più elevata resistenza all'usura. La presenza di macromolecole atattiche non cristallizzabili è sempre nociva, perchè peggiora le caratteristiche meccaniche e favorisce scorrimenti viscosi irreversibili.

Quanto sopra accennato dimostra che le proprietà delle fibre di polimeri stereoregolari possono variare entro larghi limiti a seconda della regolarità della struttura sterica delle macromolecole e della presenza di piccole quantità di polimeri aventi struttura sterica irregolare o meno regolare.

La prima fibra tessile messa in commercio (dalla Montecatini) a base di polipropilene è il Meraklon e rappresenta uno tra i tanti possibili tipi di fibre polipropileniche. Essa viene ottenuta da un polimero avente un indice di isotatticità (% di polimero non estraibile con n-eptano bollente, di almeno il 95% ed avente una viscosità intrinseca non superiore a 1,6 (corrispondente a un peso molecolare viscosimetrico di 226.000). Viscosità intrinseche superiori al valore sopra indicato non consentirebbero le altissime velocità di filatura attualmente realizzate a meno di non operare a temperature superiori a 250°, alle quali potrebbe aver luogo una degradazione delle macromolecole.

Uno degli inconvenienti iniziali del polipropilene è quello di non essere tingibile con i numerosi coloranti usati con il cotone e con la lana, è stato superato per diverse vie. La più semplice è la tintura in pasta introducendo dei pigmenti coloranti prima della filatura.

L'ACNA ha sviluppato dei coloranti al romantrene per la tintura diretta.

Noi al Politecnico e la Società Polymer nei laboratori di Terni abbiamo studiato metodi diversi per rendere più facilmente tingibile la fibra del polipropilene. Tra i diversi metodi possibili accenneremo ai metodi di innesto sulla macromolecola

perossidata di gruppi chimici aventi affinità per certi coloranti. Tale innesto può avere luogo previa perossidazione del carbonio terziario di alcune unità monomeriche della macromolecola e successivo innesto di monomeri non saturi (contenenti gruppi basici o acidi) polimerizzabili con radicali liberi. Un altro modo consiste nell'introdurre piccole percentuali di polimeri (aventi affinità per i coloranti) aventi struttura preferibilmente lineare, solubili in polipropilene fuso e cofilabili.

Subito dopo la scoperta dei polimeri vinilici stereordinati, si è presentato il problema di modificare le fibre acriliche e viniliche non cristalline o poco cristalline adottando nella polimerizzazione dei processi stereospecifici.

Le attuali fibre acrilonitriliche o cloroviniliche presentano una cristallinità nulla o molto bassa.

Nel caso del cloruro di polivinile la cristallinità è minore del 10 % ed è dovuta, come noi stessi abbiamo illustrato, ad una prevalenza delle alternanze di configurazione delle unità monomeriche vicine, rispetto alla conservazione di configurazione delle medesime, causando delle limitate regioni cristalline aventi struttura sindiotattica. La cristallinità è però troppo bassa per esercitare un effetto determinante sulle proprietà del polimero che non presenta un'apprezzabile temperatura di fusione.

Le fibre di cloruro di polivinile (ad es. quelle prodotte in Italia con il nome di Movil ed in Francia col nome di Rovil) possono essere usate soltanto a temperature non elevate, perchè vicine a quelle di transizione di secondo ordine (transizioni vetrose) si contraggono fortemente. Nel caso delle fibre ottenute da polimeri amorfi, la filatura viene per lo più fatta in soluzione (ad es. per le fibre acriliche e cloroviniliche), meno frequentemente allo stato fuso (polistirolo atattico) allo scopo di paralizzare le macromolecole, le quali a temperature inferiori a quella di transizione di secondo ordine, restano come congelate evitando scorimenti viscosi. Naturalmente delle fibre fatte con gli stessi monomeri ma con polimerizzazione stereoregolare, dovrebbero presentare una temperatura di fusione notevolmente superiore a

quella di transizione di secondo ordine, e quindi proprietà meccaniche superiori e possibilità di impiego a temperature più alte. Sebbene operando in condizioni particolari si riescano ad ottenere polimeri più cristallini del cloruro di polivinile, cionondimeno non si è potuto usare vantaggiosamente per la produzione di fibre, nè si prevede il problema possa essere facilmente risolto. È prevedibile che un polivinilcloruro isotattico o sindiotattico ad alto peso molecolare fonda a temperatura di circa 250° (alla quale il polimero già tende a decomporsi per deidrogenazione) e non sia solubile nei solventi e nelle condizioni usate attualmente per la filatura. Polimeri a basso peso molecolare (dell'ordine di grandezza del migliaio) aventi struttura sindiotattica, sono stati ottenuti sia da noi sia da altri, ma a causa della bassa solubilità e del basso peso molecolare, sono inadatti per la produzione di fibre, che risulterebbero troppo fragili.

Il problema di ottenere fibre aventi basso costo e temperatura di fusione molto alta (superiore a 300°) è tuttora insoluto, sebbene la Du Pont produca fibre di polimeri fluorurati (piuttosto costosi) ad altissima temperatura di fusione.

Ad un'alta temperatura di fusione corrisponde in generale una relativamente elevata temperatura di transizione del secondo ordine che impartisce una certa fragilità ai manufatti di tali polimeri. La parallelizzazione delle macromolecole nella direzione della fibra riduce tale fragilità, ma non la elimina completamente. In questi casi la tecnologia della filatura deve subire delle modifiche in quanto l'orientamento delle macromolecole, che per le fibre di polipropilene isotattico e del polietilene lineare viene effettuato per stiro a temperatura ambiente o poco superiore, dovrebbe essere sostituito con uno stiro a temperature superiori a quella di transizione di secondo ordine (ad es. 85° C nel caso del polistirolo isotattico che presenta lo stesso valore della transizione di secondo ordine di quello atattico).

L'importanza nel campo tessile delle polimerizzazioni stereospecifiche deriva dal fatto che esse rendono possibile l'im-

piego di monomeri di bassissimo costo, di cui si può disporre in quantità praticamente illimitate per la fabbricazione di polimeri filabili aventi caratteristiche pregiate. Il propilene ad es. è uno dei monomeri meno costosi (il suo costo può essere valutato da 2,5-6 centesimi di dollaro la libbra). Si prevede che con l'affinamento dei processi di polimerizzazione e di filatura e con l'aumento della potenzialità degli impianti, le fibre di polipropilene costeranno molto meno di qualsiasi altra fibra sintetica e probabilmente anche meno del costo attuale del cotone.

Uno dei pregi della fibra polipropilenica è la sua bassissima densità; 0,90-0,91 in confronto dell'1,5 delle fibre cellulosiche. Ciò significa che a parità di peso si ottiene il 65% in più di fibra o di tessuto.

Nella tabella 5 sono indicate alcune caratteristiche delle principali fibre naturali e sintetiche.

Nella figura 4 sono paragonate le catene polimeriche regolari di alcune fibre.

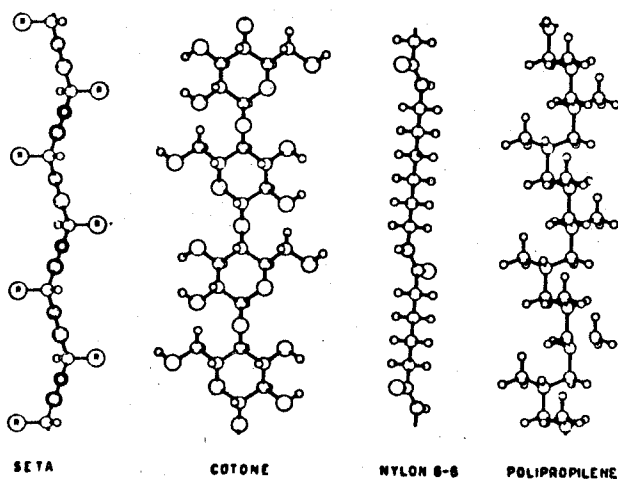


Fig. 4 - Confronto tra le catene di alcune fibre naturali e sintetiche.

La scoperta recente dei processi di polimerizzazione stereospecifica di monomeri contenenti ossigeno o azoto rende possi-

CARATTERISTICHE DI ALCUNE FIBRE

	Tenacità g/denaro	Allungamento a rottura %	Densità	Cristallinità	Resistenza al calore	Resistenza chimica
Cotone	2 ÷ 6	4 ÷ 8	1,50 ÷ 1,55	69 ÷ 70	buona	media
Lana	1,2	25 ÷ 45	1,30 ÷ 1,32	bassa	buona	media
Rayon viscosa	2 ÷ 4,6	17 ÷ 30	1,50	37 ÷ 40	buona	media
Nailon	4,5 ÷ 9,2	14 ÷ 25	1,14	55 ÷ 75	buona (p.f. 265°)	buona
Polipropilene	6 ÷ 8	10 ÷ 30	0,90 ÷ 0,92	70 ÷ 85	media (p.f. 177°)	buona
Orlon	2,5	15 ÷ 25	1,17	< 10	media	buona
Acrlilan	2,5 ÷ 4,5	30 ÷ 36	1,17	molto bassa	media	buona
Terilene	3,6 ÷ 5	15 ÷ 30	1,38 ÷ 1,39	65 ÷ 70	buona (p.f. 250°)	buona
Saran	1,4 ÷ 2,3	27	1,72	media	media-bassa	media
Movil	2,5 ÷ 3,5	25 ÷ 30	1,35 ÷ 1,38	< 10	media-bassa	buona
Polieltene lineare (bassa pres- sione)	4 ÷ 6	20 ÷ 30	0,96	65 ÷ 85	bassa (p.f. 137°)	buona
Poliene (alta pressione)	1 ÷ 2,5	21 ÷ 42	0,92	40 ÷ 50	bassa	buona

bile la produzione di nuove classi di polimeri cristallini, adatti alla produzione di fibre.

Nella tabella 6 sono indicate le temperature di fusione di alcuni polimeri isotattici non idrocarburici. Rispetto ai polimeri idrocarburici essi risultano notevolmente più costosi, alcuni di essi però presentano il vantaggio di una più facile tingibilità, senza richiedere trattamenti chimici speciali.

TABELLA 6
POLIMERI CRISTALLINI NON IDROCARBURICI

Polimero	T.F. °C
Poli 2-vinil piridina	ca. 215
Poli dimetilchetene	ca. 255
Poli vinilisopropiletero	ca. 98
Poli vinilisobutiletero	117
Poli vinil neopentiletero	155

Taluni presentano l'inconveniente di essere più solubili nei solventi (ad esempio trielina) usati nel lavaggi a secco.

III. Nuovi elastomeri - Relazione tra struttura molecolare e proprietà degli elastomeri.

1° *Definizione degli elastomeri.* Vengono denominati elastomeri (o gomme elastiche) le sostanze che presentano caratteristiche fisiche di alta elasticità, e che sono cioè caratterizzate da deformazioni molto elevate per effetto di sforzi meccanici relativamente piccoli, e da un allungamento massimo a rottura di qualche centinaio sino al migliaio per cento, riferito alla lunghezza iniziale (valori enormi, se confrontati con quelli della massima parte dei solidi cristallini e vetrosi per i quali l'allungamento a rottura risulta di qualche unità per cento). Gli elastomeri posseggono un modulo di elasticità a trazione molto basso dell'ordine di grandezza dei 10 Kg/cm² (invece delle migliaia o decine di migliaia di Kg/cm² che si osservano per molti corpi cristallini o vetrosi).

Gli elastomeri devono le loro proprietà ad uno stato particolare della materia, intermedio tra lo stato liquido e quello solido: essi presentano infatti un coefficiente di Poisson molto più alto di quello degli altri corpi solidi e dei vetri, molto vicino a 0,5 (eguale a quello dei liquidi o dei prodotti eterogenei contenenti una fase liquida predominante).

Le caratteristiche di alta elasticità non devono essere confuse con quelle della vera elasticità. La vera elasticità, caratterizzata dal fatto che l'oggetto deformato ritorna rapidamente e completamente alle dimensioni iniziali quando cessa lo sforzo che ha prodotto la deformazione, non si verifica in generale in un modo perfetto che per certi materiali duri e rigidi (come l'acciaio). In tutte le gomme, anche in quella naturale, si provoca in generale, per effetto di una deformazione prolungata, un effetto di rilassamento, cosicché lo sforzo necessario per provocare una certa deformazione diminuisce col tempo ed inoltre si constatano sensibili fenomeni d'isteresi, per cui una certa parte del lavoro assorbito non è più recuperabile ma è disperso sotto forma di calore. Spesso si osserva un comportamento che si definisce elasticità ritardata, per cui cessato lo sforzo, una parte notevole del ritorno elastico verso la forma iniziale, ha luogo in un tempo assai lungo (di minuti o di ore).

Lo stato particolare della materia al quale corrispondono proprietà elastomeriche è connesso con una particolare struttura delle molecole ed è limitato ad un certo intervalli di temperatura, caratteristico per ciascun elastomero.

2° *Struttura degli elastomeri.* La scoperta recente di nuovi tipi di elastomeri aventi proprietà elastiche pregiate, ci consente oggi di meglio chiarire le relazioni tra le strutture delle molecole e le loro proprietà elastomeriche.

I lavori di Staudinger (1924) resero noto che la gomma naturale è formata da macromolecole lineari aventi un peso molecolare medio comprese tra 200.000 e 400.000.

Come è stato illustrato da Katz (1925) e da Meyef e Mark, queste macromolecole possono cristallizzare se vengono paralizzate per effetto di deformazione a trazione superiore al 400 %.

La teoria cinetica dell'elasticità si basa su alcune ipotesi semplici:

I) esistenza di lunghe macromolecole lineari caratterizzate da una considerevole flessibilità interna. Nelle gomme costituite da idrocarburi essa è dovuta alla facile rotazione del legame alifatico semplice. Se il legame semplice è posto tra due gruppi di CH_2 , la rotazione completa di un gruppo CH_2 sul cono di valenza deve superare tre barriere di potenziale di circa 3000 categorie, poste a 120° una dall'altra. Se il legame semplice è adiacente a un doppio legame è è perciò compreso tra un gruppo CH ed uno CH_2 , come succede per una parte dei legami della catena principale della gomma naturale, la barriera di potenziale è ancora più bassa che nel caso precedente ed è ridotta ancora di più se il legame semplice è adiacente ad un legame acetilenico;

II) le interazioni tra le molecole devono essere deboli, dello stesso tipo di quelle che si esercitano tra le molecole di un liquido non associato;

III) è necessaria la presenza di un certo numero di legami trasversali tra le macromolecole, in modo da formare un reticolo tridimensionale che limiti i movimenti relativi delle macromolecole impedendo gli scorrimenti viscosi. Si ottiene così una maggiore reversibilità dei processi di deformazione. Secondo la teoria di Flory si ammette una distribuzione gaussiana per le distanze tra le estremità dei segmenti della catena. Si suppone che gli elementi di ciascuna catena sono soggetti al movimento browniano, come quelli di un liquido, con la differenza che i segmenti non sono del tutto indipendenti di quanto fanno parte di lunghe molecole.

Queste vibrazioni in ciascuna macromolecola presentano una ampiezza maggiore nelle direzioni perpendicolari che in quelle della catena, in quanto le forze che tendono ad impedirle (valenza secondaria) sono più piccole di quelle che agiscono nella direzione

della catena (valenza principale). Si cerca così una repulsione fra le catene parallele e distese che causa una retrazione delle estremità delle catene che tendono così ad assumere una disposizione irregolare ma statisticamente determinata.

Lo studio della funzione di distribuzione conduce alla conclusione che la distanza più probabile tra le estremità della catena è proporzionale a $l\sqrt{n}$ mentre allo stato teso è proporzionale a ln (l distanza fra gli atomi della catena, n eguale al numero di unità della catena).

Il rapporto medio tra le distanze tra gli estremi delle catene considerare allo stato teso e allo stato più probabile è conseguentemente proporzionale a \sqrt{n} . Questa tendenza ad assumere una conformazione disordinata corrisponde, dal punto di vista termodinamico, al principio dell'entropia massima. Il lavoro assorbito nella deformazione della gomma ideale dovrebbe corrispondere così ad una diminuzione dell'entropia e non di energia interna proprio nella compressione dei gas perfetti.

Questa teoria cinetica è confermata dal fatto sperimentale, che se si deforma per trazione un provino di gomma vulcanizzata, la tensione indotta è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta per lo meno quando è impedito lo scorrimento viscoso.

Sulla base di questa teoria lo stato gommoso appare come uno stato particolare della materia, differente dallo stato cristallino e dallo stato vetroso; lo stato gommoso può trasformarsi alle basse temperature in uno dei due precedenti, poichè nel campo delle basse temperature aumentano le forze intermolecolari e si attenuano i movimenti browniani.

Il passaggio dallo stato gommoso a quello vetroso avviene senza cambiamento delle proprietà estensive (come l'entalpia, il volume specifico etc.) ed è chiamato perciò transizione di 2° ordine.

A tale temperatura si ha una variazione delle derivate di tali grandezze ossia si ha variazione dei calori specifici, dei coefficienti di dilatazione etc.

Il passaggio dello stato gommoso a quello cristallino corrisponde invece ad una transizione di 1° ordine e non si presenta che per certe strutture delle catene, in certi casi per certe particolari configurazioni degli atomi che compongono le macromolecole. Lo si ottiene sia per raffreddamento sia disponendo, con azioni meccaniche, le molecole parallelamente le une alle altre.

Le vecchie teorie sullo stato gommoso non consentivano di differenziare in modo quantitativo i diversi elastomeri, le cui proprietà dipendono in modo notevole dalla struttura e dalla flessibilità delle singole catene. Numerosi autori hanno recentemente tentato di risolvere questo problema determinando la distanza più probabile tra le estremità delle catene in base alla facilità di rotazione dei singoli legami ed alla probabilità maggiore o minore che essi hanno di assumere ciascuna delle diverse conformazioni a cui corrispondono minimi di energia potenziale.

Flory ha supposto che le diverse conformazioni corrispondono ad un equilibrio termo-dinamico. Egli ha verificato la teoria sperimentalmente al caso del polietilene lineare, che presenta proprietà elastomeriche ottime a temperatura superiore a quella di fusione (138°), se viene vulcanizzato.

Nel caso del polietilene i successivi legami $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ possono mantenere la conformazione zig-zag planare caratteristica nello stato cristallino, oppure una delle due conformazioni distorte (gauche) che si ottengono per rotazioni attorno a un legame carbonio-carbonio di 120° in un senso o nell'altro.

Mentre la conformazione zig-zag planare della macromolecola tesa corrisponde alla massima distanza delle estremità della catena, tale distanza si raccorcia in modo tanto maggiore, quanto maggiore è il numero di legami distorti.

La sostituzione nella catena del polietilene di atomi di idrogeno con gruppi più voluminosi, aumenta la barriera di potenziale che si oppone alla rotazione dei legami C-C peggiorando: le proprietà elastomeriche.

3° *Copolimeri etilene-propilene.* I nuovi processi di polimerizzazione ionici coordinati, hanno consentito di sintetizzare nuovi tipi di macromolecole lineari. Nel caso dei monomeri vinilici, l'impiego di catalizzatori stereospecifici fornisce macromolecole isotattiche aventi struttura sterica regolare, per lo più cristallina a temperatura ambiente, adatte perciò all'impiego come materie plastiche e per la produzione di fibre e di film.

L'impiego invece, di catalizzatori non stereospecifici fornisce, con gli stessi monomeri, polimeri lineari amorfi che, alla temperatura ambiente, si comportano come elastomeri non vulcanizzati; quando la temperatura di transizione di 2° ordine è inferiore alla temperatura ambiente, oppure come dei solidi vetrosi quando la temperatura di transizione è superiore.

Ad es. il propilene polimerizzato con catalizzatori anionici coordinati non stereospecifici (come quelli ottenuti da certi composti ossigenati del vanadio per reazione con composti metalorganici) caratterizzati dall'assenza di una fase cristallina, fornisce dei polimeri atattici ad alto peso molecolare che presentano le proprietà di elastomeri non vulcanizzati. Essi possono venire vulcanizzati per trattamento con perossidi che forniscono radicali liberi e facilmente si trasferiscono sugli atomi di carbonio terziario presenti nella catena principale del polipropilene, consentendo la formazione dei legami a ponte tra le macromolecole e quindi la vulcanizzazione. È possibile anche vulcanizzare il polipropilene previa introduzione di gruppi reattivi quali quelli ottenuti per solfoclorurazione per reazione con miscele di cloro ed anidride solforosa. Il prodotto solfoclorurato può essere vulcanizzato per reazione con ossidi di metalli bivalenti (quali l'ossido di magnesio, di zinco, di piombo). Questo metodo di solfoclorurazione era già stato applicato dalla Dupont per trasformare il polietilene ottenuto ad alta pressione in un elastomero. In questo caso però è necessario introdurre nel polimero il 25-30 % in peso di cloro affinché l'aumento di irregolarità dovuto ad una sostituzione casuale di idrogeno con altri atomi o gruppi più voluminosi distruggono la cristallinità del polietilene di parten-

za. Il materiale risultante è stato prodotto commercialmente dalla Dupont, sotto il nome di Hypalon.

Tale prodotto presenta la caratteristica di non richiedere per la vulcanizzazione l'impiego di nero fumo, e si presta perciò all'ottenimento di prodotti finiti bianchi o di tinte chiare.

Il polipropilene atattico presenta il vantaggio, rispetto al polietilene di essere già amorfo e perciò è sufficiente l'introduzione dell'1 % di zolfo e di pochissimo cloro per renderlo vulcanizzabile.

Gli elastomeri a base di polipropilene, presentano allungamenti elastici molto elevati ed un ritorno elastico pure elevato: essi presentano però, in confronto alla gomma naturale, delle proprietà dinamiche mediocri, dovute ad un'elevata isteresi, per cui una parte notevole del lavoro di deformazione, non è meccanicamente recuperabile, e si trasforma in calore. La resa elastica presenta alla temperatura ordinaria valori piuttosto bassi che sono nettamente inferiori a quelli della gomma naturale. La causa delle peggiori proprietà dinamiche del polipropilene atattico rispetto alla gomma naturale è dovuta oltre che all'elevata temperatura di transizione del 2° ordine anche al fatto che le barriere di potenziale che è necessario superare per far rotare a 120° il legame $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ della catena principale corrispondente a circa 6000 calorie, mentre la corrispondente barriera per la rotazione del legame CH_2-CH presente nella catena principale della gomma naturale, è molto inferiore.

Nel caso del poliisobutilene, che costituisce il principale componente della gomma butile, la barriera di potenziale, che si oppone alla rotazione del legame $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, è molto più alta.

Per ottenere polimeri idrocarburici saturi aventi buone proprietà elastiche e dinamiche, il materiale più adatto sarebbe la catena polimetilenica, ma occorre distruggere la tendenza a cristallizzare che essa presenta.

Questo problema è stato risolto presso l'Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano copolimerizzando l'etilene con il propilene con catalizzatori anionici coordinati, che con-

sentono una distribuzione casuale dei due tipi di unità monomeriche dipendente soltanto dalle concentrazioni di ciascuno dei due monomeri e dai rapporti di reattività. Nel caso che il copolimero contenga più del 25 % di unità monomeriche derivanti dal propilene (o dal butilene o da altra alfa-olefine) scompare la cristallinità dovuta alle sequenze dei gruppi metilenici.

Per la produzione dei copolimeri amorfi etilene-alfa-olefine, i più tipici catalizzatori Ziegler, ottenuti ad es. da TiCl_4 e $\text{Al}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$, non sono adatti, perchè tali catalizzatori sono eterogenei e contengono centri attivi di diverse attività e corrispondenti a rapporti diversi di reattività.

Con tali catalizzatori si ottengono dei copolimeri di composizione più eterogenea e anche nel caso di una composizione media corrispondente a tenori di propilene superiori al 25 %, si formano dei prodotti che presentano la cristallinità del polietilene a causa della presenza di macromolecole molto più ricche di unità monomeriche etileniche. I catalizzatori da noi usati per la produzione di elastomeri sono invece di composizione più omogenea e contengono un solo tipo di centri attivi, caratterizzati da ben definiti rapporti di reattività.

L'aumento del tenore in etilene, migliora le proprietà dinamiche dei copolimeri. I migliori prodotti sono quelli che contengono la quantità minima di propilene (o di alfa-butene) sufficiente ad eliminare la cristallinità del polietilene, come risulta dalla fig. 5, in cui sono riportate le rese elastiche in funzione della temperatura di copolimeri di diversa composizione; quelli a maggior contenuto di etilene presentano anche migliore comportamento a bassa temperatura. Le temperature dei minimi di resa elastica corrispondono a quelle di transizione di 2° ordine (transizione vetrosa) che sono funzioni lineari della composizione (vedi fig. 6).

La resa elastica in funzione della temperatura di un copolimero etilene-propilene è paragonata in fig. 7 con quella di altri elastomeri.

L'interesse suscitato nel mondo dai copolimeri etilene propilene, è dovuto alle loro buone proprietà elastiche e dinamiche, accompagnate da una maggiore resistenza all'ossidazione ed all'invecchiamento, in confronto alle gomme diolefiniche naturali e sintetiche, e soprattutto dal minor costo delle olefine in confronto alle diolefine.

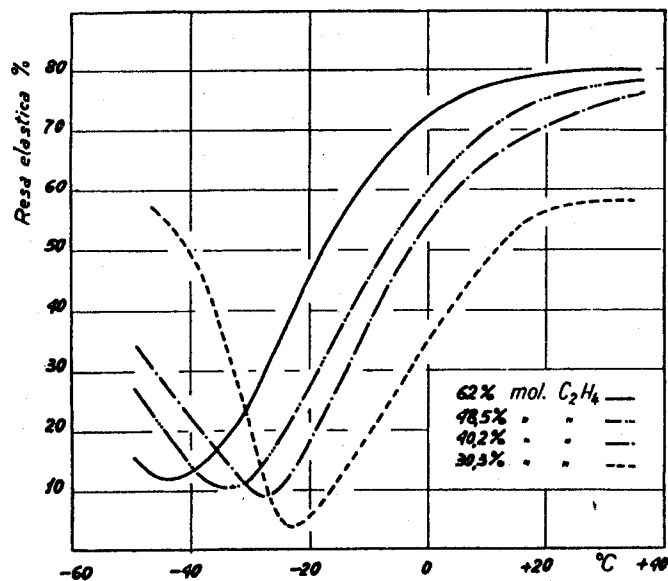


Fig. 5 - Resa elastica in funzione della temperatura di copolimeri etilene-propilene aventi diverso contenuto in etilene e viscosità intrinseche comprese tra 2 e 4,5.

Tali copolimeri richiedono però metodi di vulcanizzazione diversi da quelli che i gommai sono abituati ad usare nell'impiego delle gomme naturali o sintetiche non sature normalmente impiegate finora. Il problema di rendere vulcanizzabile con zolfo i copolimeri etilene-propilene è stato risolto al Politecnico di Milano con metodi diversi che consentono di introdurre un piccolo numero di insaturazioni nei copolimeri stessi. Tale risultato è stato ottenuto per vie diverse sia operando sul copolimero saturo

(ad es. per blanda clorurazione e successiva deidroclorurazione termica o per deidrogenazione per reazione con zolfo ad alta temperatura) o meglio nella fase di copolimerizzazione agendo con catalizzatori speciali che consentono la copolimerizzazione di etilene e del propilene con diolefine. Un particolare interesse presenta l'impiego di diolefine non coniugate contenenti un doppio legame vinilico ed un doppio legame interno. Tali monomeri copolimerizzano con l'etilene come se fossero alfaolefine e le

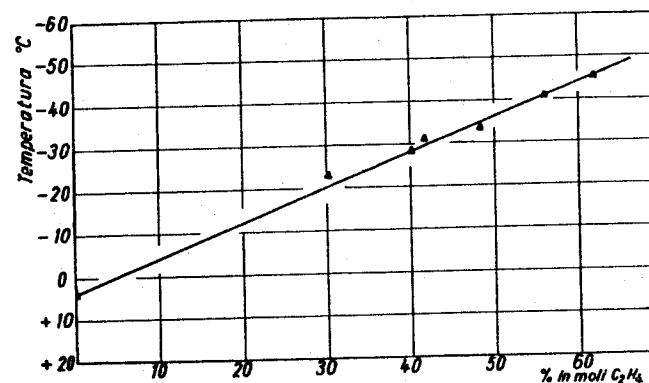


Fig. 6 - Temperature di minima resa elastica in funzione del contenuto in etilene dei copolimeri etilene-propilene.

unità monomeriche, da esse derivanti, contengono un doppio legame, non polimerizzabile con l'etilene, presente nelle corte catene laterali. Tali doppi legami sono reattivi nella vulcanizzazione con lo zolfo, ma non indeboliscono la resistenza all'ossidazione della catena principale, che mantiene le proprietà elastomeriche dei copolimeri C_2C_3 e la elevata resistenza chimica delle catene paraffiniche sature. Nel caso delle diolefine coniugate, contenenti almeno un doppio legame vinilico si ottiene qualcosa di analogo solo quando la polimerizzazione ha luogo con concatenamento 1-2 o 3-4 ma solo per quelle che non contengono, come il butadiene, due gruppi vinilici terminali.

Nel caso del butadiene il concatenamento 1-2 lascia un legame vinilico nella catena laterale, con pericolo di reticolazione già in fase di polimerizzazione con formazione di geli.

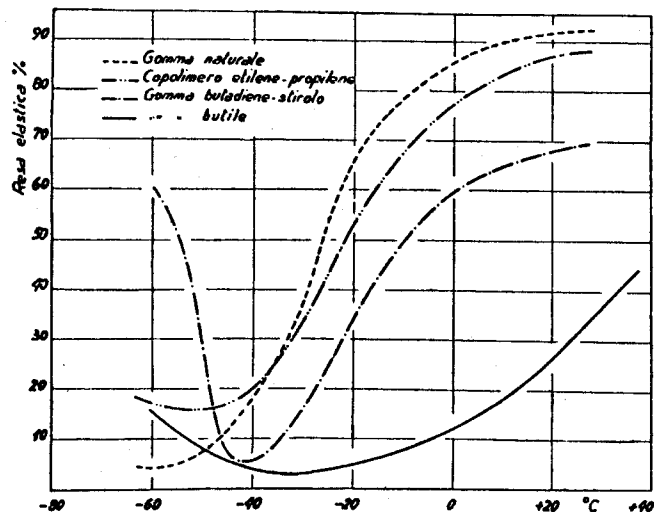


Fig. 7 - Resa elastica in funzione della temperatura, di elastomeri diversi vulcanizzati, confrontati con un copolimero etilene-propilene contenente il 63% in moli di etilene ($[\eta] = 5$).

Terpolimeri C_2C_3 con comonomeri endometilenici ad es. col dicitlopentadiene forniscono anch'essi gomme non sature vulcanizzabili con zolfo.

In generale qualunque sia il metodo usato per introdurre le insaturazioni, è sufficiente una percentuale dell'1-3% di unità monomeriche non sature per ottenere prodotti vulcanizzabili usando mescole del tipo di quelle usate per la gomma butile.

A causa della piccola quantità di diolefine richieste, il costo di questi terpolimeri si mantiene basso, si poco superiore a quello dei copolimeri C_2C_3 . Essi presentano il vantaggio sulla gomma butile di richiedere temperature meno basse per la polimerizzazione rendendo meno costosa questa fase della produzione. Inol-

tre, come già accennato, questi terpolimeri presentano proprietà dinamiche molto buone, come i copolimeri C_2C_3 .

Il confronto delle rese elastiche di una serie di elastomeri, da noi esaminati, ed i valori particolarmente alti, che si rivelano effettuando misure con apparecchi del tipo del pendolo Pirelli, basate su rapide e piccole deformazioni, ci fa ritenere che meccanismi diversi intervengono, in grado diverso, nelle deformazioni elastiche prontamente reversibili ed in quelle corrispondenti alla elasticità ritardata. Il meccanismo, recentemente studiato da Flory, basato sulle ampie rotazioni dei legami semplici, che involgono l'equilibrio chimico tra le diverse conformazioni possibili, dovrebbero influire, in modo determinante, sui processi di elasticità ritardata. È da tener presente che, anche le molecole più flessibili, possono subire elevate deformazioni elastiche, che portano all'allontanamento delle estremità delle catene, senza necessariamente coinvolgere ampie rotazioni che richiedono il superamento di elevate barriere energetiche.

Se consideriamo ad es. le sequenze $-CH_2-$ in un polimero elastico dell'etilene, è facile comprendere come rotazioni di pochi gradi di ciascun legame, possano aver luogo per opera di minimi sforzi, corrispondenti a bassi moduli elastici. Rotazioni di pochi gradi per ciascun legame $-CH_2-CH_2-$ in una macromolecola contenente una elevata proporzione di tali legami, può portare di per sé a un notevole allontanamento delle estremità delle singole catene senza che debbano necessariamente intervenire deformazioni più ampie che, per la loro reversibilità richiedono l'intervento di equilibri termodinamici tra le diverse conformazioni. Ci ripromettiamo di esaminare questi problemi da un punto di vista quantitativo confrontando polimeri e copolimeri in composizione diversa, e sottoponendoli a deformazioni a diverse temperature e di diversa grandezza.

4° *Polimeri stereordinati di diolefine.* Uno dei campi in cui la applicazione di processi di polimerizzazione stereospecifica ha portato ai risultati più sensazionali, è quello della polimerizza-

zione delle diolfine. Il problema è complicato dal fatto che oltre agli esomeri chimici provenienti dal concatenamento 1-4 oppure 1-2 (o 3-4) si possono presentare fenomeni diversi di stereoisomeria di tipo geometrico (nel caso del concatenamento 1-4; isomeri cis o trans) e del tipo dovuto alla presenza di atomi di carbonio asimmetrici (con possibilità di ottenimento di polimeri isotattici, sindiotattici, atattici per la presenza di atomi di carbonio terziari nella catena principale, nel caso della polimerizzazione con concatenamento 1-2 o 3-4).

Le ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica delle diolefine sono state iniziate quasi contemporaneamente in Europa e negli USA 7 od 8 anni or sono. Mentre in America ci si era prevalentemente concentrati sulla polimerizzazione dell'isoprene con l'ottenimento del poliisoprene 1,4 cis avente una configurazione sterica corrispondente a quella della gomma naturale, le ricerche condotte nell'Istituto di chimica del Politecnico di Milano sono state rivolte prevalentemente alla polimerizzazione del butadiene a causa della maggior difficoltà di disporre di isoprene ad altissima purezza e della nostra convinzione che il butadiene fosse una materia prima preferibile, perchè già disponibile ed ottenibile più a buon mercato e a causa delle nostre previsioni che un polimero di butadiene avente un concatenamento 1-4 cis dovesse presentare, se stericamente puro, le stesse proprietà del poliisoprene 1-4 cis per quanto riguarda le proprietà elastiche e dinamiche. Già nei primi mesi del 1954 iniziammo una serie di ricerche sistematiche sulla polimerizzazione stereospecifica del butadiene e per primi arrivammo alla sintesi del polibutadiene 1-4 trans e del poliisoprene 1-4 trans aventi alta purezza sterica. Le maggiori difficoltà si erano riscontrate nella sintesi del polibutadiene 1-4 cis, cionondimeno riuscimmo a separare per frazionamento con solventi, su polimeri grezzi ottenuti con catalizzatori eterogenei, frazioni molto ricche in unità monomeriche 1-4 cis.

Riteniamo che il primo polimero di composizione e di purezza sterica tal da fornire prodotti aventi temperatura di fusione $> 0^{\circ}\text{C}$ che, vulcanizzati, cristallizzano sotto stiro a temperatura

anche superiore alla temperatura ordinaria, sia stato ottenuto al Politecnico di Milano.

Tali proprietà sono dovute alla presenza di sequenze di unità monomeriche molto lunghe aventi la stessa configurazione.

Nel frattempo la Phillips usando catalizzatori a base di Ti J_4 perveniva all'ottenimento di prodotti che presentano una bassa temperatura di fusione (circa -9°) probabilmente a causa di una maggiore dispersione delle impurezze (unità monomeriche di diversa natura chimica o sterica). Come conseguenza di ciò il polibutadiene Phillips non presenta proprietà elastiche e dinamiche così buone come la gomma naturale e come il polibutadiene 1-4 cis più puri che cristallizzano sotto stiro a temperature superiori a quella ordinaria. Le differenze di proprietà si osservano soprattutto sui prodotti vulcanizzati in assenza di cariche rinforzanti. Polibutadieni aventi purezza sterica superiore al 97-98 % (anche superiore quindi a quella della gomma naturale che contiene il 97 % di unità monomeriche 1-4 cis) sono stati ottenuti dall'Istituto Donegani e dal Politecnico di Milano con l'impiego di catalizzatori omogenei al cobalto.

L'altra purezza sterica per l'ottenimento di prodotti aventi superiori proprietà meccaniche ed in particolare dinamiche è molto importante. Infatti le previsioni pubblicate in America estrapolando i dati di polimeri stericamente meno puri portavano a caratteristiche peggiori della realtà. In fig. 8 sono indicate le curve sforzo-allungamento di polibutadiene 1-4 cis aventi un titolo superiore al 97 % vulcanizzati senza impiego di cariche rinforzanti. Si osservi il basso modulo elastico iniziale del prodotto amorfo e l'impennamento della curva sforzo-allungamento dovuto all'aumento del modulo elastico per la cristallizzazione che subiscono le molecole parallelizzate dallo stiro, per allungamenti superiori al 400 %.

Questo fenomeno che si osserva pure per la gomma naturale e in grado minore per il poliisoprene 1-4 cis sintetico (stericamente meno puro) è dovuto al fatto che la cristallizzazione ha un effetto paragonabile ad una vulcanizzazione fisica reversibile

nell'impedire lo scorrimento viscoso elevando un carico di rottura. Interessante è anche l'elevata elasticità che il polibutadiene 1-4 cis mostra anche a temperature molto basse alle quali la maggior parte delle altre gomme si infragiliscono. Tutti gli altri stereoisomeri del butadiene (polibutadiene 1-4 trans, polibutadieni a concatenamento 1-2 isotattico e sindiotattico) sono stati sintetizzati la prima volta al Politecnico di Milano a purezza sterica

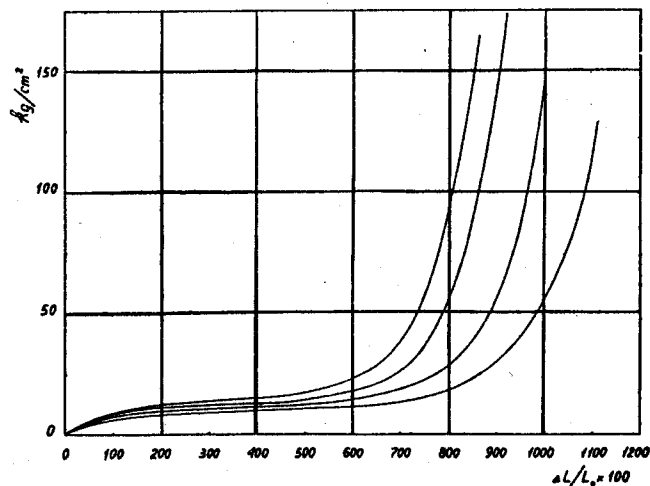


Fig. 8 - Curve sforzo-allungamento del polibutadiene 1,4 cis vulcanizzato in assenza di cariche rinforzanti.

elevata. A causa della loro alta temperatura di fusione (vedi tab. 7) essi non sono degli elastomeri a temperatura ambiente a meno che non se ne abbassi la temperatura di fusione con accorgimenti diversi. La cosa può avere interesse per il polibutadiene 1-4 trans e per il poliisoprene pure 1-4 trans per l'ottenimento di gomme dure aventi buone caratteristiche dinamiche a temperatura elevata.

Di tutti i diversi stereoisomeri del butadiene abbiamo determinato la struttura cristallina ed in particolare la conformazione delle catene nei cristalli (fig. 9).

L'altro nuovo polimero sintetico importante per la preparazione di elastomeri e il poliisoprene 1,4 cis.

TABELLA 7

PROPRIETÀ DEI POLIMENI STEREOREGOLARI DEL BUTADIENE

Tipo di polimero	Temperatura di transizione di 1° ordine °C	Densità
1,2 isotattico	126	0,96
1,2 sindiotattico . .	155	0,96
1,4 cis	1	1,01
1,4 trans	75	1,02
	145 (fusione)	

Il poliisoprene 1,4 cis, ha praticamente la stessa configurazione della gomma naturale e quindi anche le caratteristi-

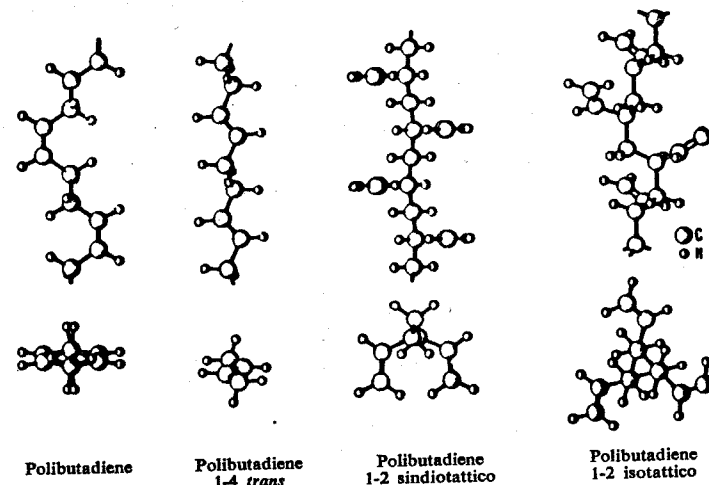


Fig. 9 - Struttura delle catene dei diversi stereoisomeri del polibutadiene nei cristalli.

che di elasticità e di proprietà dinamiche. Lo si prepara polimerizzando l'isoprene, in un solvente idrocarburo in presenza

di litio metallico o di litio alchile (processo Firestone), oppure in presenza di alluminio trialchile e tiranio tetracloruro (utilizzati in rapporto 1 : 1 molare).

Anche questa polimerizzazione analogamente a quella del butadiene 1,4 cis, richiede l'impiego di reagenti sufficientemente puri.

La sintesi del poliisoprene 1,4 cis ha creato il problema della preparazione dell'isoprene ad un elevato grado di purezza, su scala industriale.

Quando l'isoprene si potrà ottenere a costi sufficientemente bassi, e tale epoca sembra alquanto vicina, la preparazione del poliisoprene 1,4 cis diventerà estremamente interessante.

Per queste ragioni, in questi ultimi anni, lo studio della preparazione di questa diolefina è stato oggetto di particolari attenzioni.

I processi che sembrano presentare maggiore interesse sono i seguenti:

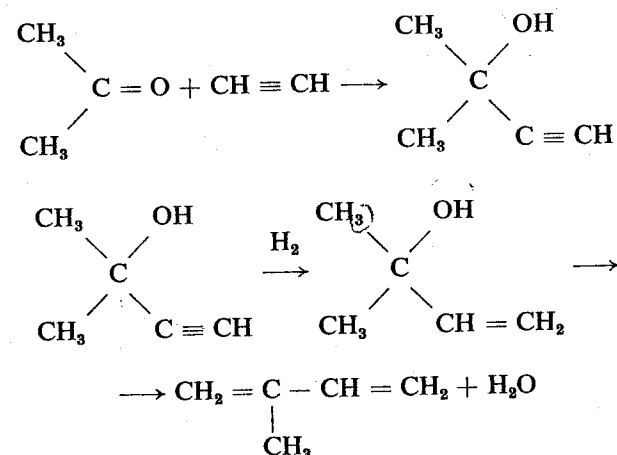
- deidrogenazione catalitica degli isoamileni (2-metil-butene-1 e 2-metil-butene-2);
- deidrogenazione catalitica dell'isopentano;
- sintesi da acetone e acetilene;
- sintesi da isobutilene e formaldeide;
- sintesi da propilene.

Il primo di questi processi ha già trovato applicazione negli U.S.A. Gli isoamileni utilizzati sono separati da gas di craking. Per tale separazione è stato descritto un interessante metodo con acido solforico che non richiede la diluizione con acqua dell'acido per ricuperare gli isoamileni. La deidrogenazione degli isoamileni si può effettuare in impianti molto simili a quelli in uso per l'ottenimento del butadiene da buteni e con gli stessi catalizzatori.

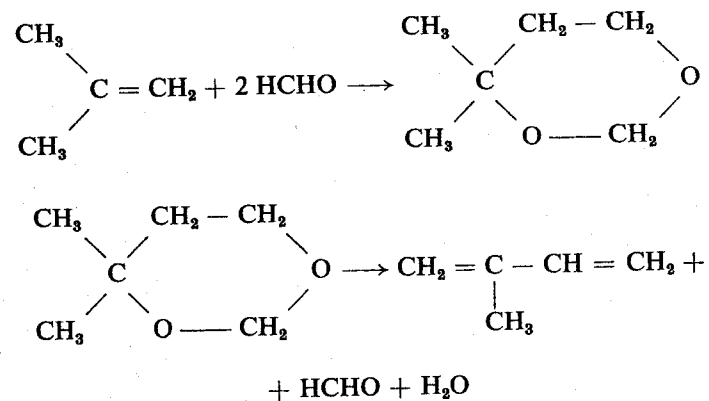
Secondo recenti brevetti Shell le deidrogenazioni dei buteni e degli isoamileni per ottenere butadiene e isoprene, possono essere effettuate contemporaneamente in uno stesso reattore; si realizzano così sensibili risparmi nel costo degli impianti.

Il secondo processo, parallelo al processo Houdry di preparazione del butadiene da butano, darebbe luogo a molti prodotti secondari, in particolare piperilene e composti acetilenici.

Il terzo processo che è stato sviluppato dall'E.N.I., sfrutta le seguenti reazioni:



Il quarto processo è stato messo a punto dall'Institut Français du Pétrole:



L'ultimo processo utilizza la frazione C₃ separata dai gas di craking e di raffineria. Da questa frazione può essere preparato, con rese elevate, il 2-metil-pentene-1 mediante addizione del profilene all'alluminio tripofilo. L'isomerizzazione di questo composto dà luogo al 2-metil-pentene-2, dal quale mediante demetanazione si ottiene l'isoprene.

È ancora presto per precisare quale di questi processi risulterà tra tutti il più interessante.

È comunque interessante osservare che tutti i processi sopra riportati partono da materie prime di origine petrolchimica diverse da un caso all'altro.

IV. Nuove materie plastiche.

In questi ultimi anni è stata annunciata la preparazione di una quantità innumerevole di nuovi polimeri (omopolimeri, copolimeri, omopolimeri modificati).

Un vasto numero di questi è stato ottenuto al Politecnico di Milano con processi di polimerizzazione stereospecifica.

1° *Polipropilene isotattico*. Tra i nuovi polimeri utilizzati per la produzione di materie plastiche il polipropilene isotattico sul quale è già stato riferito nei paragrafi precedenti occupa una posizione di primo piano.

I migliori catalizzatori per la sintesi del polipropilene isotattico sono i catalizzatori Natta, preparati da titanio tricloruro violetto e da alluminio dialchil monoalogenuro. Questi sistemi catalitici consentono di ottenere polimeri grezzi aventi un contenuto in polimero isotattico (prodotto inestraibile con n-eptano all'ebollizione) anche superiore al 95%.

I catalizzatori Natta appartengono alla stessa classe dei catalizzatori Ziegler per la polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione; si differenziano però da questi per la presenza in essi di un particolare substrato cristallino, che risulta determinante agli effetti della stereospecificità.

In effetti i sistemi catalitici preparati ad esempio mediante reazione tra titanio tetracloruro e un composto alchilico impiegati per la polimerizzazione dello etilene, consentono difficilmente di ottenere polimeri grezzi del propilene contenenti più del 60 % di polipropilene isotattico. Così dicasi per i sistemi catalitici preparati da un composto alluminio alchilico e da titanio tricloruro cristallino modificazione bruna, ottenuto ad esempio mediante reazione a bassa temperatura tra titanio tricloruro e alluminio trietile.

La particolare configurazione delle catene del polipropilene isotattico conferisce alle materie plastiche preparate con questo prodotto (Moplen) caratteristiche eccezionali. La resistenza alla trazione del polipropilene è superiore a quella dei politeni ad alta densità. La sua durezza superficiale ed il suo modulo elastico sono molto elevati: ottime sono anche le sue proprietà elastiche. La sua elevata temperatura di fusione ne consente l'impiego anche a temperature largamente superiori ai 100 °C.

Inoltre le materie plastiche di polipropilene isotattico sono tra le più leggere che si conoscano poichè hanno una densità uguale a 0,90.

Un'altra interessante applicazione del polipropilene riguarda il campo dei films trasparenti (Moplefan). In effetti, una delle forme cristalline (forma smettica) del polipropilene isotattico risulta altamente trasparente. Ciò costituisce un fatto singolare poichè generalmente i polimeri cristallini (ad esempio polietilene ad alta densità) sono opachi o traslucidi poichè contengono zone amorfe e zone cristalline di differente densità ottica.

La trasparenza della forma smettica del polipropilene è dovuta al fatto che la sua densità (0,86 — 0,88) è di ben poco superiore a quella del polipropilene amorfo (0,85).

I films di polipropilene che vengono stirati in due direzioni ortogonali hanno alte caratteristiche meccaniche, dovute all'orientamento planare dei cristalli, ed elevata flessibilità.

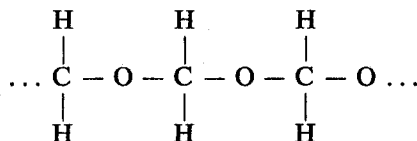
Date le molteplici applicazioni del polipropilene, sono previsti per i prossimi anni, rapidi e rilevanti incrementi di pro-

duzione di questo polimero. Si prevede che negli U.S.A. la produzione di polipropilene isotattico superi già quella del polietilene a bassa pressione.

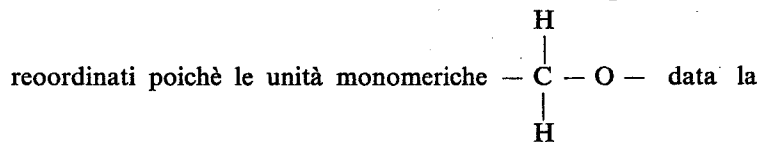
Il polipropilene isotattico è attualmente prodotto o verrà prodotto a breve scadenza su scala industriale, in diversi parti del mondo.

Oltre al polipropilene isotattico sono stati preparati al Politecnico di Milano diversi altri polimeri isotattici dello stirolo, di stiroli sostituiti, di α -olefine. Tra questi segnaleremo il polibutene-1 e il poli 4-metil pentene-1 che sembrano presentare maggior interesse pratico.

2° Poliacetali. Dopo molti anni di studio la Du Pont ha messo appunto la sintesi di un nuovo e interessante polimero della formaldeide.



Questo prodotto al quale è stato dato il nome di Delrin, trova applicazioni per la preparazione di materie plastiche. Il Delrin è un prodotto termoplastico cristallino che fonde a 175°C. Non è tuttavia da farsi rientrare nella classe dei polimeri stereoreordinati poichè le unità monomeriche



loro simmetria, non presentano fenomeni di stereoisomeria.

Il Delrin ha un insieme di caratteristiche che lo rendono particolarmente adatto a sostituire i metalli leggeri quali l'alluminio e le sue leghe.

Vanno segnalate in particolare la sua durezza e rigidità, la sua elevata resistenza accoppiata ad una buona elasticità. Queste ca-

ratteristiche sono conservate anche in ambiente umido, in presenza di solventi o a temperature relativamente elevate.

La sua densità (1,425) è relativamente elevata, ma ben inferiore a quella dei metalli leggeri.

I primi tentativi per ottenere polimeri lineari dalla formaldeide risalgono quasi all'inizio del secolo.

Molto interessanti furono gli studi effettuati da Staudinger, ma non era mai stato possibile ottenere un polimero lineare cristallino sufficientemente stabile.

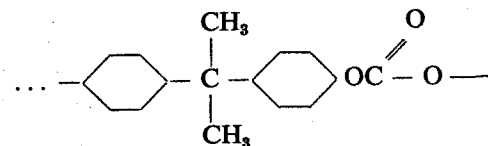
Secondo i brevetti DuPont questo ostacolo è stato superato preparando polimeri aventi un peso molecolare molto elevato, acetilando i gruppi terminali delle macromolecole e aggiungendo al prodotto degli antiossidanti. La polimerizzazione è iniziata da svariate sostanze, in particolare da ammine.

L'interesse suscitato dal Delrin, è evidentemente connesso al basso costo delle materie prime necessarie per la sua preparazione.

Questa industria è anch'essa petrolchimica, poichè attualmente i gas per la sintesi del metanolo, dal quale per deidrogenazione si prepara la formaldeide, sono ottenuti da idrocarburi, in particolare mediante conversione ossidante con ossigeno.

La produzione del Delrin è stata iniziata dalla DuPont nel 1957 su scala pilota e, successivamente, su scala industriale. Un altro impianto DuPont dovrebbe diventare operante in Olanda entro il 1962.

3° Policarbonati. Tra i nuovi prodotti polimerici interessanti citeremo ancora i policarbonati. Questi polimeri possono essere considerati dei poliesteri dell'acido carbonico con un glicol (ad esempio bisfenolo). Un tipo commerciale di policarbonato ha la seguente formula:



3. PROGRESSI DELL'INGEGNERIA CHIMICA.

Si può affermare che l'apporto dell'ingegneria chimica allo sviluppo della grande industria chimica è stato determinante.

Basti pensare a questo riguardo all'importanza dei processi di frazionamento nell'industria petrolchimica.

Ad esempio il frazionamento di miscele di idrocarburi aventi punti di ebollizione molto vicini tra loro, compresi entro pochi gradi, come ad esempio nel caso della frazione C_4 , e talvolta entro un grado, è stato possibile soltanto con l'introduzione di tecniche particolari quali la distillazione estrattiva o l'assorbimento frazionato.

Queste tecniche di frazionamento hanno anche consentito di ottenere in grandi quantità prodotti allo stato molto puro, requisito indispensabile per il successo di numerosi processi catalitici.

Recentemente sono sorti alcuni impianti in cui le operazioni di frazionamento, anche di idrocarburi aventi punti di ebollizione molto prossimi, vengono effettuate mediante semplice rettifica. Ciò richiede l'impiego di colonne aventi un numero elevato di piatti, la cui costruzione ed installazione ha richiesto la risoluzione di non pochi problemi di ingegneria.

Potremmo citare a questo riguardo l'impianto Cosden, per l'ottenimento dello stirolo, in cui l'etilbenzolo (temperatura di ebollizione $136,2^\circ C$) viene separato da altri idrocarburi e dal paraxilolo (temperatura ebollizione $138,4^\circ C$) con l'ausilio di tre colonne aventi ciascuna 60 metri di altezza.

Queste diverse operazioni di frazionamento richiedono spesso l'impiego di numerose apparecchiature (e quindi impianti costosi), anche per l'ottenimento di un solo prodotto puro e ciò giustifica la necessità di potenzialità sufficientemente elevate per dar luogo a processi economici. Attualmente questa necessità è ancora più sentita, tenuto presente che, data la continua evoluzione dell'industria petrolchimica, gli impianti devono essere ammortizzati in pochissimi anni.

Lo studio e la scoperta di nuovi materiali ha consentito di adottare nuove tecniche per l'ottenimento di un dato prodotto.

Ad esempio le reazioni di preparazione di olefine, diolefine, acetilene, aromatici, gas di sintesi, dagli idrocarburi, sono in molti casi reazioni endotermiche, che richiedono quindi apporto di calore e che vengono condotte a temperature comprese tra circa 500 e $1500^\circ C$ a seconda dei prodotti che si vogliono preparare.

La costruzione delle apparecchiature necessarie per la realizzazione o il perfezionamento di queste reazioni, è stata in molti casi possibile soltanto dopo la scoperta di acciai particolari.

Un altro esempio interessante, riguardante l'evoluzione della tecnologia chimica, è dato dai processi in cui reazioni che richiedono di essere condotte a temperatura ben controllata, vengono realizzate in reattori a letto fluido. Sono ben noti a questo riguardo i processi di cracking catalitico a letto fluido dell'industria petrolifera, in cui circolano decine di tonnellate/ora di catalizzatore.

Attualmente tali tecniche vengono applicate ad altri processi catalitici quali ad esempio: ossidazione catalitica dell'etilene ad ossido di etilene, ossidazione dell'ortoxilolo o della naftalina ad anidride ftalica, idrogenazione del nitrobenzolo ad anilina.

Non meno importanti dei precedenti sono gli sviluppi raggiunti nell'industria chimica dal controllo e dalla automazione.

I diversi perfezionamenti che si riscontrano nell'industria chimica si traducono spesso in un maggior rendimento energetico del processo complessivo. In molti processi si tende a recuperare energia ovunque sia possibile. Molto significativi a questo riguardo sono ad esempio i processi Fauser-Montecatini per la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, ed il processo Natta-Montecatini per la produzione di formaldeide da metanolo — applicato a Castellanza in un impianto per la capacità di 190.000 tonn/anno (al 37%) — processi in cui il calore di reazione viene recuperato per produrre vapore (anzichè consumarne, come nel caso di altri impianti per la produzione di formaldeide).

4. RAZIONALIZZAZIONE DELLA RICERCA E DELLO SVILUPPO DEI PROCESSI.

È fuori dubbio che la ricerca è alla base di qualsiasi progresso nel campo dell'industria chimica. Tuttavia solo recentemente e soltanto presso pochi complessi industriali, sia in Italia sia all'estero, lo studio e lo sviluppo di nuovi processi vengono affrontati su basi veramente rigorose. È auspicabile che in questo campo vengano sempre più largamente applicate le leggi della statistica, dell'economia, dell'analisi dimensionale e della teoria dei modelli, oltre a quelle della chimica-fisica e della fluidodinamica, allo scopo di consentire sempre più ampi e rapidi sviluppi all'industria chimica.

5. DATI DI PRODUZIONE DELL'INDUSTRIA PETROLCHIMICA.

Nei paragrafi precedenti sono già stati messi in evidenza alcuni aspetti qualitativi dello sviluppo dell'industria petrolchimica.

Nel presente paragrafo riporteremo alcuni dati quantitativi.

Dal 1940, e soprattutto dopo la guerra, l'industria petrolchimica si è enormemente sviluppata, non solo negli U.S.A., ma anche in diversi altri paesi ed in particolare in Europa, fino a diventare, in alcuni paesi, l'industria chimica più importante.

Ad esempio l'industria petrolchimica U.S.A. ha prodotto nel 1959 più del 30 % di tutti i prodotti chimici ottenuti in quel paese, ed il valore dei prodotti petrolchimici è ammontato a quasi il 60 % del valore di tutti i prodotti chimici. (Vedi Tabella 8).

L'incremento di produzione verificatosi dal 1958 al 1959 è stato di circa il 15 %.

I prodotti organici sintetizzati negli U.S.A. dall'industria petrolchimica, rappresentano l'80 % di tutta la produzione organica di quel paese.

Notevole è anche l'espansione in atto dell'industria petrolchimica nel Canada, Messico, Brasile, Argentina ed altri paesi del-

l'America Latina, Giappone, Australia, Europa Orientale ed Occidentale, in particolare in Gran Bretagna, Germania, Francia, Italia, Olanda.

TABELLA 8

PRODUZIONE PETROLCHIMICA NEGLI U.S.A.

	Milioni di tonnellate		Miliardi di dollari	
	1958	1959	1958	1959
Derivati alifatici	12,0	13,9	3,95	4,51
Derivati aromatici	2,05	2,6	0,76	0,97
Derivati inorganici	5,13	5,9	0,41	0,53
Totale petrolchimici	19,18	22,4	5,12	6,01
Totale prodotti chimici	69,0	79,0	9,19	10,40

Ad esempio dal 1955 al 1958, la produzione petrolchimica europea è stata triplicata e nel 1959 si sono avute le seguenti produzioni di prodotti petrolchimici organici (espressi in migliaia di tonnellate di carbonio contenuto):

Gran Bretagna	385
Germania	362
Francia	186
Italia	164

Nel 1960 tale produzione nell'Europa occidentale è stata di due milioni di tonnellate e in Italia di 150.000 tonn. Quest'ultima cifra è rilevante se si tiene conto che l'industria petrolchimica italiana è nata nel 1950.

Nell'ultimo biennio sono state investite nell'industria petrolchimica europea le seguenti cifre espresse in milioni di dollari: 211 in Francia, 181 nel Regno Unito, 120 in Germania, 111 in Italia.

Sono previsti a breve scadenza investimenti per un altro miliardo di dollari.

In Italia i maggiori investimenti si sono avuti e sono previsti nei principali centri petrolchimici del paese: Brindisi, Ravenna, Marghera, Ferrara, Mantova, Rho, Priolo, Ragusa, Gela, Porto Torres, Rossignano, Terni.

I dati di produzione relativi all'industria petrolchimica U.S.A. sono riportati nelle tabelle 9 e 10. Nella Tabella 10 viene riportata, per alcuni prodotti, la percentuale di prodotto ottenuta dalla petrolchimica.

TABELLA 9

PRODUZIONE U.S.A.
(in migliaia di tonnellate)

	1947	1957	1958	1959	1960
Materie plastiche	565	1.960	2.040	2.650	2.780
Elastomeri sintetici	544	1.070	1.000	1.280	1.330
Fibre non cellulose	17,5	231	224	295	
Prodotti chimici per la lavorazione della gomma	45,4	836	765	950	905
Agenti tensioattivi	131	545	612	675	693
Plasticanti	63	200	189	236	273
Disinfettanti organici	56	231	244	264	293

Alcuni dati di produzione relativi all'Italia sono riportati nella Tabella 11.

Si osserva che tra tutte le produzioni predomina quella dell'ammoniaca, che ha subito sensibili incrementi, anche recentemente.

Tra i prodotti organici sintetici, quelli più importanti sono le materie plastiche. Tra queste, in ordine di importanza per l'industria U.S.A. troviamo il polietilene, i polimeri vinilici ed il polistirolo. Le produzioni di questi polimeri sono state nel 1959 rispettivamente: 662.000 tonn., 595.000 tonn. e 480.000 tonn. su una produzione complessiva di tre milioni di tonnellate di materie

plastiche, contro una produzione nel 1958 rispettivamente: 540.000 tonn., 525.000 tonn. e 440.000 tonn., su un totale di 2,7 milioni di tonn.

TABELLA 10

PRODUZIONI U.S.A.
(in migliaia di tonnellate)

	1947	1957	1958	1959	% produzione petrolchimica 1958
Ammoniaca	1.100	3.160	3.450	4.050	95
Metanolo	250	685	690	794	99
Alcool etilico	394	700	735	745	85
Stirololo	140	527	533	710	60
Ossido di etilene	90	560	475	630	95
Glicol etilenico	102	541	517	550	90
Urea	70	435	480	540	90
Alcool isopropilico	310	540	465	495	100
Anidride acetica sintetica	285	412	436	495	97
Acetaldeide	190	405	405	450	90
Dicloroetano	—	360	349	360	—
Cloruro di vinile	73	282	312	335	—
Acetone	179	294	276	333	83
Fenolo sintetico e naturale	120	251	228	312	72
Acido acetico sintetico	163	237	247	292	97
Formaldeide (37 %)	235	610	614	790	95
Cloruro di etile	—	272	242	260	—
Tetracloruro di carbonio	90	143	141	167	—
Anidride ftalica	62	161	136	162	—
Trielina	—	152	133	153	—

In altri paesi la situazione è diversa, essendo tuttora più importante la produzione di polimeri vinilici clorurati.

In Italia ad esempio i polimeri vinilici clorurati rappresentano ancora più del 30 % della produzione complessiva di materie

plastiche, ma tale situazione, dopo la messa in marcia dei nuovi impianti per la produzione del politene, si avvicinerà a quella U.S.A.

TABELLA 11

ALCUNE PRODUZIONI CHIMICHE ITALIANE
Prodotti organici e petrolchimici (in migliaia di tonnellate)

	1957	1958	1959	1960
Ammoniaca	487	609	726	816
Materie plastiche	149	180	220	305
Urea	90	108	119	126
Metanolo	39	43	48	58
Acido acetico	28	35	35	36
Trielina	34	35	33	36
Formaldeide (100 %)	21	20	24	29
Fibre poliammidiche	9	12,9	19,4	25,4
Fibre poliviniliche	1	0,9	1,5	1,7
Fibre poliestere	0,5	1,0	1,9	3,2
Fibre cellulosiche	150	141,3	159,9	166,2
Fibre proteiche	5,6	4,4	2,8	3,1

In altri paesi la produzione di materie plastiche è stata (in migliaia di tonnellate):

	1958	1959
Germania Occ.	643	845
Gran Bretagna (vendite)	416	500
Francia	202	256
Germania Orien.	93	—

Dopo le materie plastiche troviamo gli elastomeri sintetici, la cui produzione mondiale dovrebbe avere superato nel 1960 i 2.000.000 di tonnellate (valore molto prossimo al consumo di

gomma naturale). Nel 1959 il consumo mondiale di elastomeri sintetici ha superato 1,5 milioni di tonnellate.

Gli U.S.A. sono tuttora i maggiori produttori e consumatori di elastomeri sintetici.

In questi ultimi anni l'industria della gomma sintetica si è sviluppata in altri paesi. Uno dei primi impianti installati in Europa è l'impianto A.N.I.C. di Ravenna.

Dopo questi prodotti, troviamo i prodotti chimici per la lavorazione della gomma, alcuni classici prodotti dell'industria organica (metanolo, alcool etilico, ossido di etilene, stirolo, ecc.) e gli agenti tensioattivi (detersivi sintetici).

Nel 1958 la produzione italiana di detersivi sintetici è stata di 80.000 tonnellate.

Citeremo infine le fibre sintetiche la cui industria è attualmente in piena evoluzione. Nel 1959 la produzione mondiale di fibre sintetiche e proteiche è risultata di 575,8 mila tonnellate, rispetto a 421,4 mila del 1958, con un aumento del 36,6 %.

ALCUNE OPERE DI CONSULTAZIONE.

Evoluzione dell'industria chimica - Nuovi prodotti sintetici.

Riviste:

Riviste italiane:

- La Chimica e l'Industria.
- La Rivista dei combustibili.

Riviste americane:

- Petroleum Refiner.
- Oil and gas Journal.
- Chemical and Engineering News.
- Industrial and Engineering Chemistry.
- Chemical Engineering.
- Chemical Industries Week.

Riviste inglesi:

- Chemistry and Industry.

Riviste tedesche:

Angewandte Chemie.
Chemische Industrie.
Erdöl und Kohle.
Chemie Ingenieur Technik.

Riviste francesi:

Chimie et Industrie.
L'Industrie Chimique.

Catalisi stereospecifica e polimeri stericamente ordinati.

G. NATTA, I. PASQUON, *Advances in catalysis*, Academic Press, New York, 1959.

Riviste:

Riviste italiane (articoli di G. Natta e Coll.):
La Chimica e l'Industria, 42, 1207 (1960).
Atti dell'Accademia dei Lincei.
Nuovo Cimento.
Experientia Supplementum, 7 (1958).

Riviste tedesche:

G. NATTA, *Makromolekulare Chemie*, 35, 93 (1950) (testo in inglese).

Dati di produzione.

Riviste:

Riviste italiane:
La Chimica e l'Industria (ISTAT).

Riviste americane:
Chemical Engineering News.

Riviste francesi:
L'Industrie Chimique en Europe OECE (Parigi).

Nuovi elastomeri sintetici.

Riviste (articoli di G. Natta e Coll.):

Riviste italiane:
La Chimica e l'Industria, 39, 653 (1957).
La Chimica e l'Industria, 41, 123 (1959).
Experientia Supplementum, 7, 21 (1958).

Riviste inglesi:

Rubber and Plastics Age, 38, 6 (1957).

Riviste americane:

Rubber Age, 44, 6 (1960).

Nuove fibre sintetiche.

Riviste:

G. NATTA, *La Chimica e l'Industria*, 41, 647 (1959).

66 ~

Prof. Ing. ITALO PASQUON

Professore incaricato nel Politecnico di Milano, Professore nella Scuola di Studi Superiori sugli Idrocarburi dell'E.N.I.

Petrolchimica generale

SOMMARIO

1. <i>Principali processi di sintesi dal metano e da idrocarburi liquidi</i>	71
I. <i>Produzione di gas di sintesi e di idrogeno</i>	71
II. <i>Produzione di acetilene</i>	86
III. <i>Produzione di acido cianidrico</i>	96
IV. <i>Cenni sugli altri processi di sintesi dal metano (o da idrocarburi liquidi)</i>	100
2. <i>Principali processi di sintesi dell'acetilene</i>	102
3. <i>Utilizzazione dei gas di sintesi (CO + H₂)</i>	121
4. <i>Processi moderni di produzione di ossigeno</i>	137
I. <i>Generalità sulla liquefazione dei gas</i>	137
II. <i>Evoluzione degli impianti di frazionamento dell'aria</i>	138
5. <i>Principali processi di sintesi dall'etilene</i>	149
6. <i>Principali processi di sintesi dal propilene</i>	173
7. <i>Principali processi di sintesi dagli idrocarburi C₄</i>	190
8. <i>Industria petrolchimica degli idrocarburi aromatici</i>	199

1. PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DAL METANO E DA IDROCARBURI LIQUIDI.

L'importanza del metano nell'industria petrolchimica è già stata messa in evidenza nel corso « Orientamenti della grande industria organica ».

In questo capitolo descriveremo alcuni tra i principali processi di sintesi che partono da questo gas (o da altri idrocarburi naturali) schematizzati nella tabella 1.

In questa tabella non è indicata la sintesi Fischer-Tropsch, per la produzione di benzine sintetiche da CO e H₂, poichè attualmente tale sintesi non ha più l'interesse immediato che ha avuto in Germania durante la guerra.

I. PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI E DI IDROGENO.

Le reazioni che possono essere direttamente sfruttate per produrre idrogeno o miscele CO, H₂ (gas di sintesi) da metano sono le seguenti:

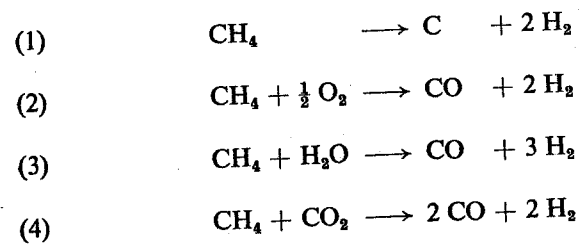
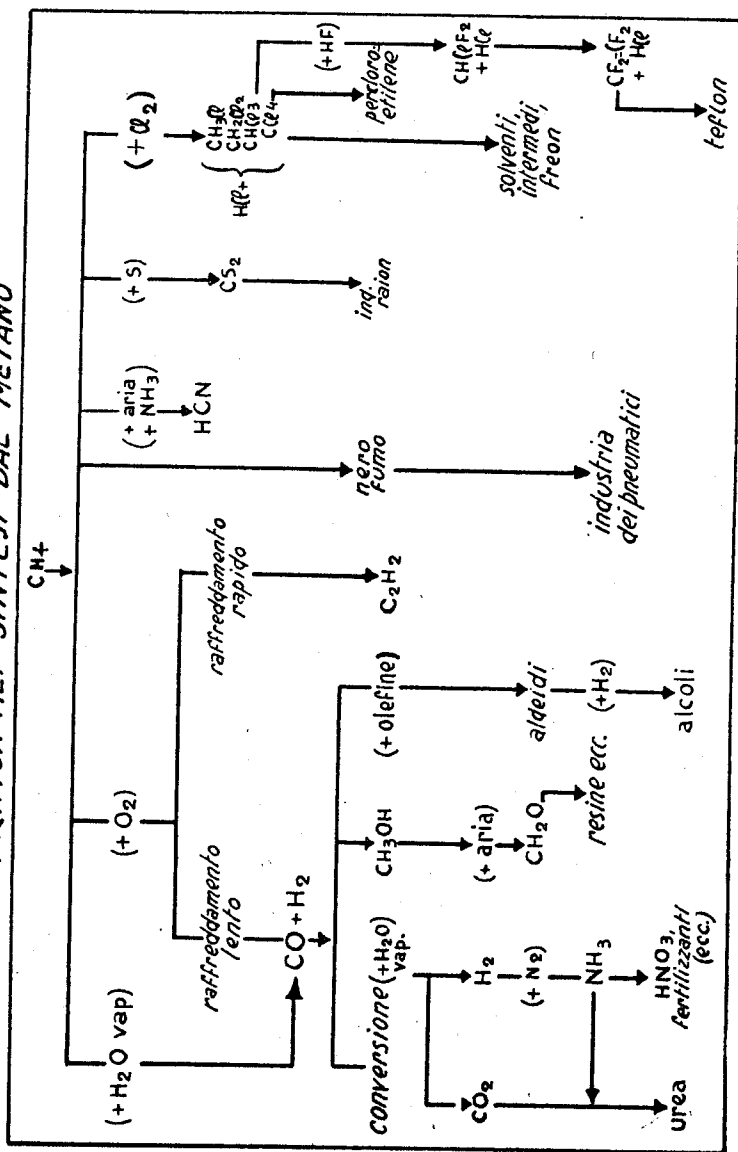


TABELLA 1

PRINCIPALI SINTESI DAL METANO



I dati termodinamici relativi a queste reazioni si possono dedurre dai seguenti valori delle energie libere standard di formazione dagli elementi di ciascun reagente:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_4} = -21250 + 25,96 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}, \dots} = -59138 + 13,16 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CO}} = -26582 - 21,22 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} = -94234 - 0,35 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

(ove T è compreso tra 600 e 1500 $^{\circ}\text{K}$).

Si ottiene rispettivamente, per le reazioni (1-4):

$$\Delta G^{\circ}_1 = +21250 - 21,96 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_2 = -5332 - 47,18 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_3 = +53806 - 60,34 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_4 = +62320 - 77,05 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

In queste relazioni il primo termine dopo il segno di eguaglianza è circa uguale al ΔH di reazione. Pertanto tutte le reazioni all'infuori della (2) sono endotermiche.

Tra queste reazioni la (1) non presenta interesse industriale per la preparazione di idrogeno. La si sfrutta invece per produrre nero fumo. Soltanto le successive e soprattutto la (2) e la (3) vengono sfruttate industrialmente per produrre gas di sintesi.

1. *Processi endotermici - Conversione ossidante con vapore (processo Hercules e simili).*

I processi di questo tipo si appoggiano principalmente sulla reazione (3) sopra riportata:



È opportuno che, dopo la reazione, i gas contengano la minor percentuale possibile di metano compatibilmente con l'economia del processo. In effetti i gas di sintesi vengono utilizzati in processi (sintesi dell'ammoniaca e del metanolo), che operano sotto pressione ed in cui si effettuano ricicli; ciò dà luogo ad un accumulo dei gas inerti nel ciclo di reazione; è quindi opportuno che detti inerti (CH_4 e Argo nella sintesi dell'ammoniaca, CH_4 e N_2 nella sintesi del metanolo) siano contenuti solo in percentuali limitate nei gas di alimentazione dei reattori.

La reazione considerata dovrà quindi essere condotta in modo da dare luogo, in un solo passaggio, ad una resa molto elevata (espressa in moli di CO formate per mole di metano introdotto).

A tale scopo, tenuto presente che la reazione (3) è endotermica, si opera ad una temperatura superiore a quella (900°K) per la quale il ΔG° della reazione si annulla; inoltre il rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ nell'alimentazione è mantenuto al disopra del valore stechiometrico.

La reazione è condotta in presenza di un catalizzatore a base di Ni. Poichè questi catalizzatori sono sensibili ai composti solforati è necessario che i gas da trattare siano accuratamente depurati. Si opera a circa 700°C con un eccesso di vapore.

Si può osservare che la reazione è endotermica per circa 54.000 calorie. Il calore di reazione viene fornito riscaldando il reattore dall'esterno.

Per tale ragione il catalizzatore è contenuto in tubi aventi un diametro generalmente non superiore ai 200 mm. Per poter sopportare le notevoli sollecitazioni termiche e l'azione corrosiva dei gas, questi tubi sono costruiti in acciai fortemente legati (ad es. contenenti 25 % di cromo e 20 % di nichel).

Date queste sollecitazioni, solo con materiali particolari è possibile operare sotto pressione, ma ciò è stato realizzato solo in pochi impianti.

In molti impianti, per diminuire la percentuale di metano nei gas, si effettua una post-combustione: all'uscita del reattore pri-

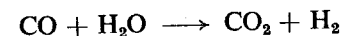
mario i gas, che contengano ancora circa 2-3 % di metano, vengono inviati in un reattore secondario nel quale si introduce aria o ossigeno, la temperatura si innalza e il metano reagisce ulteriormente.

Il gas ottenuto con questo processo non contiene nero fumo. Un esempio di composizione di un gas ottenuto con il processo Hercules con post-combustione è il seguente:

H_2 75,5 %; CO 19 %; CO_2 5 %; CH_4 0,3 %; N_2 0,2 %.

Per 1 Nm^3 di metano si ottengono circa 2,5 Nm^3 di $\text{H}_2 + \text{CO}$.

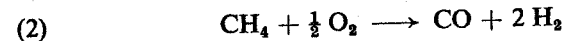
In questi impianti, analogamente a quanto si verifica nella maggior parte dei casi, il calore sensibile dei gas (di reazione o di combustione) viene recuperato per preriscaldare i reagenti stessi e per vaporizzare l'acqua che serve successivamente alla reazione di conversione:



Nella fig. 1 è riportato uno schema di impianto Hercules per la produzione di gas di sintesi.

2. *Processi autotermici non catalitici - Conversione ossidante con ossigeno (processo Texaco e simili).*

Questi processi che sfruttano la reazione



hanno trovato larga diffusione solo recentemente dopo l'affermazione del processo Texaco.

In effetti è molto difficile evitare che la reazione (2) sia accompagnata dalla reazione di cracking del metano con relativa formazione di nero fumo. Sperimentalmente si osserva ad esempio

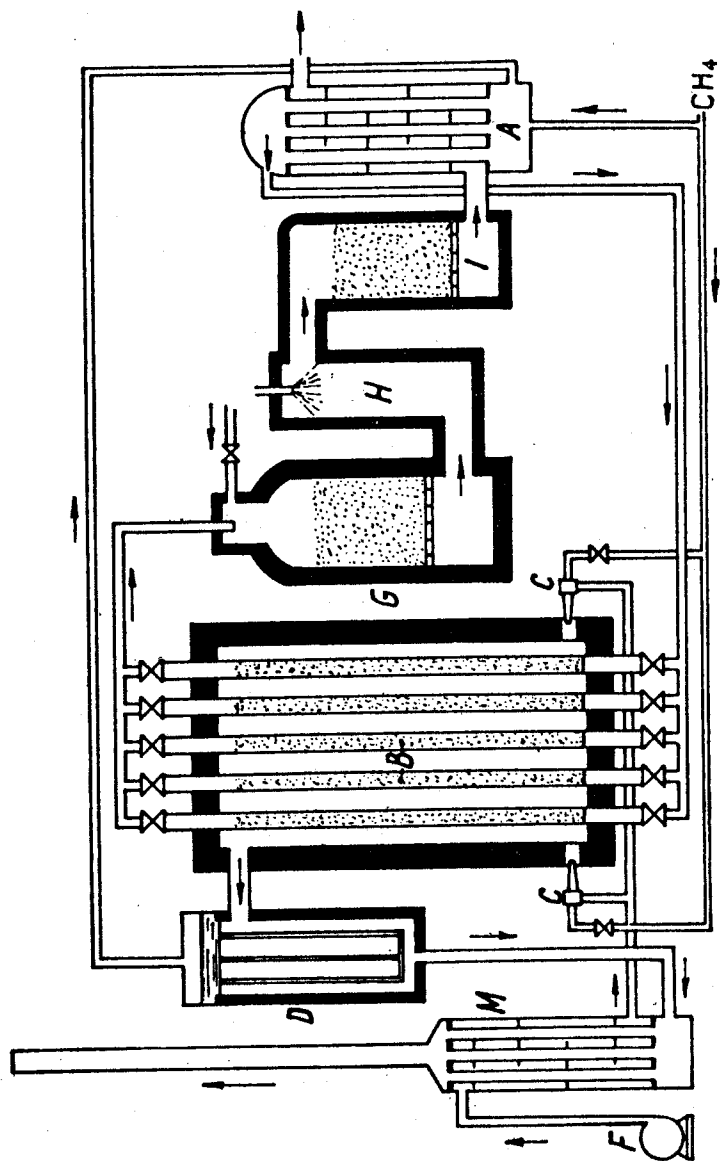


Fig. 1 - Schema d'impianto per la produzione del gas di sintesi mediante conversione ossidante del metano con vapore.

che operando verso 700-800° in assenza di catalizzatore la formazione di nero fumo è rilevante. Soltanto operando a temperature superiori a 1200° C e con opportuni rapporti O_2/CH_4 la formazione del nero fumo può essere (termodinamicamente) evitata.

Si può ad esempio calcolare che per una data pressione ed una data temperatura (superiore a circa 1200° C) esiste un rapporto O_2/CH_4 (superiore a 0,5) oltre il quale, il sistema, in condizioni di equilibrio, non contiene nero fumo (vedi fig. 2).

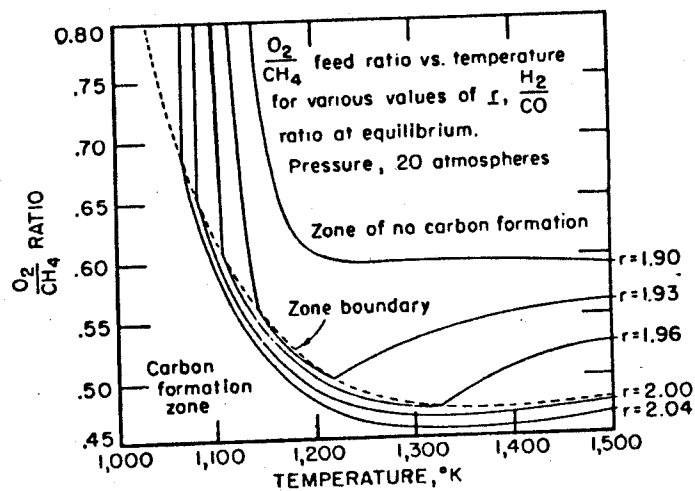


Fig. 2 - Relazioni tra rapporto O_2/CH_4 , temperatura e rapporto H_2/CO , nella reazione di conversione ossidante del metano con ossigeno a CO e H_2 . - (Dati calcolati).

Malgrado ciò è molto difficile ottenere in questi processi dei gas esenti da nero fumo. Solo recentemente questo inconveniente è stato superato; a tale scopo è necessario dimensionare opportunamente il bruciatore, onde realizzare un'intima miscelazione tra metano e ossigeno.

La temperatura di reazione raggiunge i 1500° C.

Si deve osservare che il solo calore di reazione della (2) non sarebbe sufficiente a rendere il processo autotermico. Perciò è necessario preriscaldare i reagenti: il metano può essere pre-

riscaldato a 500° C e recentemente è stato possibile preriscaldare anche l'ossigeno a questa temperatura. Inoltre si opera con un rapporto O_2/CH_4 superiore a 0,5 (in pratica si opera con un rapporto uguale a circa 0,6-0,7), in modo da ottenere oltre a CO e H_2 , anche limitate percentuali di CO_2 e H_2O , che si formano in reazioni molto esotermiche. Per altro il rapporto O_2/CH_4 è alquanto vincolante. È sufficiente un aumento del 5 % di questo rapporto per dare luogo ad incrementi di temperatura superiori ai 100°.

Un aspetto molto interessante di questi processi è la possibilità di operare sotto pressione: si possono raggiungere le 30 atmosfere.

Sebbene la reazione (2) avvenga con aumento di volume e sia quindi termodinamicamente favorita dalle basse pressioni, si osserva che la compressione preventiva consente un notevole risparmio di energia poichè, operando in tale modo, si comprime la metà del volume che si dovrebbe comprimere dopo reazione. Si tenga presente che i gas di sintesi vengono utilizzati in reazioni condotte sotto pressione.

Inoltre, operando sotto pressione si diminuisce, a parità di potenzialità, il volume (e il costo) delle apparecchiature.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione si ritiene che nella prima zona del reattore avvenga la reazione esotermica di combustione totale del metano. Successivamente il metano non ossidato reagisce con il vapor d'acqua e con l'anidride carbonica formatesi nella prima zona del reattore.

È opportuno tener conto di tale meccanismo, nel dimensionamento del reattore, in modo che le calorie liberate nella prima zona si possano trasmettere facilmente alla zona in cui hanno sede le reazioni endotermiche.

Lo schema di un impianto Texaco è riportato nella fig. 3.

Il reattore è costituito da un tubo cilindrico di acciaio al carbonio, rivestito internamente da più strati di refrattario; lo strato interno sarebbe di allumina pura. In particolare il refrattario ha lo scopo di evitare che l'ossigeno possa venire a contatto

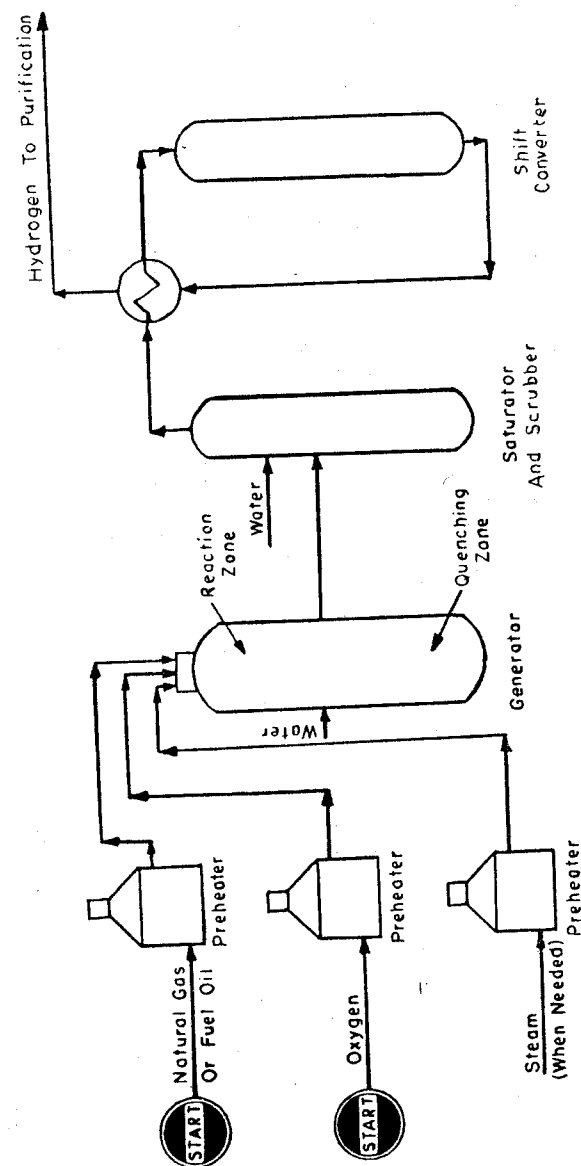
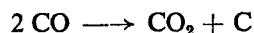


Fig. 3 - Schema d'impianto per la produzione di gas di sintesi mediante conversione ossidante (non catalitica) di idrocarburi con ossigeno.

con l'involucro metallico. Dopo la reazione i gas vengono raffreddati rapidamente mediante lavaggio con acqua, allo scopo di superare la zona critica di 500-600° in cui potrebbe aver luogo la reazione:



(esotermica e quindi favorita dalle basse temperature).

Detta reazione è catalizzata dal nero fumo.

Il lavaggio con acqua consente di abbattere il nero fumo (se questo è contenuto in percentuali molto limitate) e consente di produrre, a spese del calore sensibile dei gas, il vapore necessario alla successiva reazione di conversione.

Un esempio di composizione di un gas ottenuto con il processo Texaco, partendo da metano ed operando a 15 atm, è il seguente:

CO 38 %, CO₂ 2,2 %, H₂ 59,6 %, N₂ 0,1 %, CH₄ 0,1 %.

Si osserva che il tenore in metano è molto basso.

3. Processi autotermici catalitici - Conversione ossidante con ossigeno in presenza di vapor d'acqua (Processo Fauser-Montecatini e simili).

Nei processi di questo tipo si opera a circa 850-900°C in presenza di catalizzatori a base di Ni.

La miscela di alimentazione è costituita da ossigeno e metano (nel rapporto $\approx 0,6$). Si aggiunge inoltre del vapor d'acqua, che ha lo scopo di evitare la formazione di nero fumo.

Poichè il processo è autotermico, il reattore nel quale è contenuto il catalizzatore è un recipiente cilindrico rivestito internamente di refrattario.

I gas, opportunamente preriscaldati ed umidificati, vengono introdotti nel reattore previa miscelazione (vedi fig. 4).

I gas provenienti dal reattore contengono meno di 0,2-0,3 % di metano ed il rapporto H₂/CO è molto prossimo a quello

necessario per la sintesi del metanolo. Da 1 Nm³ di metano si ottengono circa 2,8 Nm³ di H₂ + CO.

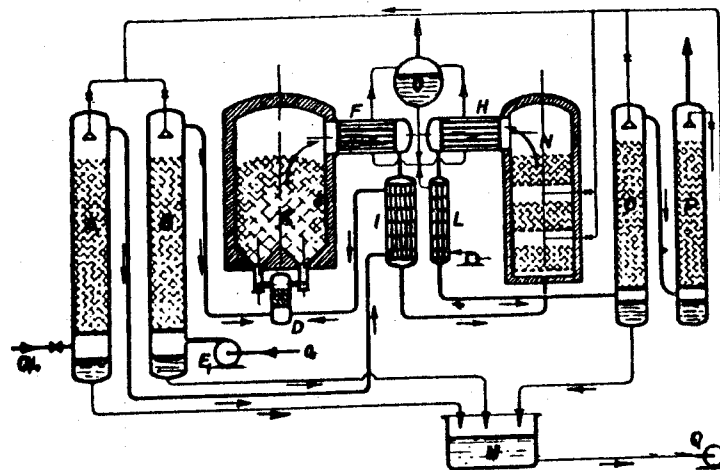


Fig. 4 - Schema d'impianto per la produzione di gas di sintesi mediante conversione ossidante (catalitica) del metano con ossigeno.

Analogamente a quanto si verifica per i casi precedenti i gas caldi provenienti dal reattore vengono raffreddati in scambiatori di calore per preriscaldare gas e produrre vapore o mediante aggiunta di acqua che produce il vapore necessario alla reazione di conversione (vedi fig. 4); detta reazione si effettua ogni volta che si desidera preparare H₂ dai gas di sintesi.

Anche questi processi possono operare sotto pressione (fino a 25-30 atm).

4. Impiego di idrocarburi liquidi per la produzione di gas di sintesi.

L'impiego degli idrocarburi liquidi, per la preparazione di gas di sintesi, presenta notevole interesse soprattutto nei casi in cui non si dispone di idrocarburi gassosi. Particolarmente inte-

ressante, da un punto di vista economico, è l'utilizzazione di idrocarburi liquidi di basso costo come ad esempio i residui di distillazione sotto vuoto.

I processi attualmente più interessanti che utilizzano queste materie prime, sfruttano una conversione ossidante con ossigeno, ed operano sotto pressione in assenza di catalizzatori.

La realizzazione di questi processi presenta però alcune difficoltà dovute alla facilità con la quale gli idrocarburi liquidi possono crackizzare.

In effetti è ben noto che la velocità di decomposizione termica degli idrocarburi aumenta notevolmente all'aumentare del loro peso molecolare. Anche in questo caso il fattore più importante connesso alla formazione di nero fumo è il miscelamento idrocarburo-ossigeno.

In alcuni impianti moderni i tecnici sarebbero riusciti ad effettuare la conversione ossidante con ossigeno, di idrocarburi liquidi leggeri, evitando la formazione di nero fumo. A tale scopo è necessario vaporizzare la carica e successivamente mescolarla intimamente con l'ossigeno in un bruciatore opportunamente dimensionato.

Con idrocarburi più pesanti, che sarebbero più convenienti, perchè meno costosi, ciò non è possibile data l'impossibilità di vaporizzarli senza dare luogo a formazione di coke di petrolio.

In questi casi per limitare la formazione di nero fumo (o di coke di petrolio) durante la reazione, la carica è nebulizzata mediante aggiunta di vapor d'acqua.

Il consumo di ossigeno in questi processi è superiore a quello relativo ai processi che utilizzano idrocarburi gassosi.

In effetti non è possibile preriscaldare l'idrocarburo pesante a temperature elevate data la sua tendenza a crackizzare. Inoltre l'aggiunta di vapor d'acqua, che deve anch'esso essere portato alla temperatura di reazione, richiede un maggior sviluppo di calore durante la reazione (e quindi un maggior consumo di ossigeno). Poichè la maggior quantità di calore necessario alla

reazione si ottiene mediante reazioni di combustione totale, che danno luogo a CO_2 e a H_2O , i gas ottenuti in questi processi sono più ricchi in CO_2 .

D'altra parte la possibilità di operare sotto pressione risulta in questi casi più interessante di quanto non lo fosse nel caso degli idrocarburi gassosi. In effetti con i soli lavori di compressione dell'idrocarburo liquido e dell'ossigeno, si ottiene, dopo reazione, un notevole volume di gas compressi.

In questi impianti, a differenza dei casi precedenti, si presenta la necessità di depurare i gas prodotti dal nero fumo.

Tale depurazione può essere effettuata con più metodi; molto sfruttati sono i lavaggi con acqua. Citeremo qui un tipo di lavaggio che presenta particolare interesse. I gas uscenti dal reattore alla temperatura di circa 1400°C vengono avviati in un condotto avente la forma di un tubo di Venturi, in cui la velocità aumenta ed in cui vengono raffreddati a circa 200°C , con aggiunta di acqua. In un successivo condotto, avente la forma del precedente, viene aggiunta una ulteriore quantità di acqua che porta la temperatura a circa 170°C e che dà luogo ad una ulteriore agglomerazione delle particelle di nero fumo. In questo secondo condotto l'acqua in parte condensa trattenendo le particelle di nero fumo. I gas che vengono separati dalla fase acquosa sono esenti da nero fumo e contengono una quantità di vapore sufficiente ad effettuare la successiva reazione di conversione. Il nero fumo può essere separato dall'acqua.

In altri casi il lavaggio viene effettuato con nafta. La nafta proveniente dal lavaggio e contenente il nero fumo in sospensione può essere utilizzata come combustibile.

Fra i processi autotermici che utilizzano idrocarburi liquidi pesanti per la produzione di gas di sintesi citeremo il processo Texaco (vedi fig. 3) ed il processo Fauser-Montecatini.

Il processo Texaco opera in reattori identici a quelli sopra citati che utilizzano idrocarburi gassosi. È solo diverso il bruciatore. La temperatura di reazione è di circa $1200-1300^\circ\text{C}$ e la pressione di 20-30 atm.

I reattori Fauser-Montecatini sono anch'essi dei cilindri rivestiti internamente con un materiale refrattario. All'uscita del reattore i gas caldi ($\approx 1200^\circ\text{C}$) passano in una caldaia ove producono vapore. Successivamente passano nei tubi Venturi dove vengono depurati dal nero fumo mediante lavaggio con acqua sotto pressione.

Anche questo processo opera sotto pressione.

Con 1 kg di nafta e $0,82 \text{ Nm}^3$ di ossigeno si producono $2,8 \text{ Nm}^3$ di $\text{H}_2 + \text{CO}$. La composizione dei gas ottenuti operando a 16 atm è la seguente:

H_2 48 %, CO 46 %, CO_2 4 %, CH_4 0,3 %, N_2 1,7 %.

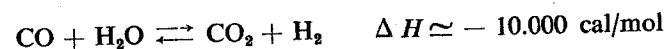
Tale composizione si riferisce a gas che sono stati depurati dai composti solforati. In effetti si deve tener presente che gli oli residui di distillazione contengono sempre composti solforati.

5. Cenni sul trattamento dei gas ottenuti mediante conversione ossidante di idrocarburi liquidi o gassosi.

I gas ottenuti nei processi di conversione ossidante degli idrocarburi sono prevalentemente costituiti da CO e H_2 , ma accanto a questi gas contengono percentuali più o meno limitate di CO_2 , N_2 , CH_4 , composti solforati, oltrechè vapor d'acqua. Se i gas sono destinati alla sintesi dell'ammoniaca essi devono essere depurati dai composti solforati, da CO , da CO_2 e da H_2O che avvelenerebbero i catalizzatori. Inoltre il metano ed altri eventuali gas inerti devono essere contenuti entro limiti sufficientemente bassi.

Per la sintesi del metanolo i gas non devono contenere composti solforati ed è opportuno che le percentuali degli altri componenti (all'infuori evidentemente di CO e H_2 , il cui rapporto deve essere prossimo a 1/2) siano limitate.

Dai gas destinati alla sintesi dell'ammoniaca la maggior parte del CO viene eliminata mediante conversione:



Questa reazione viene condotta a circa 400°C , con un eccesso di vapore, in presenza di catalizzatori a base di $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Questi catalizzatori possono tollerare piccole percentuali di composti solforati senza essere avvelenati. Dopo la conversione la percentuale di CO è ridotta a circa 2-3 %.

L'anidride carbonica è successivamente allontanata mediante lavaggio sotto pressione con acqua, oppure con soluzioni basiche (etanolammine, carbonati alcalini — ad es. K_2CO_3 che sono utilizzati a temperature superiori a 100°C — soluzioni ammoniacali).

Il lavaggio con soluzioni basiche, soprattutto con etanolammine, consente di allontanare dai gas anche H_2S .

I composti solforati organici (COS , CS_2 , tiofene, ecc.) sono allontanati previa trasformazione catalitica a H_2S (nel caso di COS e CS_2) oppure sotto forma di solfati (nel processo ferro soda). In alcuni casi il tiofene è separato mediante adsorbimento. È opportuno ridurre il tenore in composti solforati a poche parti per milione.

Il CO e la CO_2 ancora contenuti nei gas dopo la conversione ed i lavaggi sopra citati, sono separati mediante lavaggio cuproammoniacale ad alta pressione.

Negli impianti moderni, in particolare in quelli che sfruttano reazioni di conversione ossidante con ossigeno, le piccole percentuali di CO e CH_4 vengono allontanate mediante lavaggio con azoto liquido.

I composti solforati eventualmente contenuti nei gas destinati alla sintesi del metanolo vengono separati analogamente a quanto sopra descritto.

In questo caso è opportuno condurre la reazione di conversione ossidante in modo da non dover effettuare successivamente la reazione di conversione del CO con vapore. Si può ad esem-

pio correggere il rapporto CO/H_2 , se questo è superiore a 1/2, mediante piccole aggiunte di CO_2 . Ciò non è tuttavia sempre possibile e dipende evidentemente dal tipo di conversione ossidante utilizzato (con vapore o con ossigeno).

II. PRODUZIONE DI ACETILENE.

È noto come l'acetilene sia un prodotto di importanza fondamentale per la grande industria organica. Da questo gas si ottengono infatti numerosi composti di importanza industriale, la cui preparazione verrà illustrata in seguito.

Fino a pochi anni fa l'acetilene era ottenuto quasi esclusivamente da carburo di calcio, prodotto in forni elettrici da coke e CaO .

Attualmente quantità rilevanti di acetilene vengono prodotte partendo da idrocarburi naturali, mediante processi che sono diventati più economici del processo al carburo, a meno che non si disponga di energia elettrica a basso costo.

In questi ultimi anni, con l'installazione di impianti a grande potenzialità, il rendimento energetico dei processi da carburo è stato in effetti sensibilmente migliorato, abbassando i consumi di energia da 11 a 9 kWh/m^3 di acetilene, valore molto prossimo al valore teorico. Inoltre sono stati adottati forni che consentono di recuperare il CO che può venire così impiegato, previa depurazione, in sintesi chimiche, e generatori a secco dell'acetilene, che consentono il ricupero dell'idrossido di calcio.

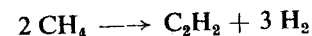
Nonostante questa ripresa imprevista dei processi da carburo, si può tuttavia prevedere che i perfezionamenti più recenti introdotti nei processi che partono da idrocarburi consentiranno a questi ultimi di affermarsi in misura sempre crescente.

Processi di sintesi dell'acetilene da idrocarburi.

La materia prima impiegata in questi processi può essere indifferentemente: metano, idrocarburi leggeri o idrocarburi

pesanti. I processi che partono da idrocarburi pesanti sembrano essere i più economici.

Nel caso si parta da metano, la reazione più semplice da realizzare è la seguente:

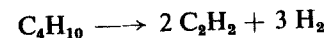


Questa reazione è endotermica per circa 96.000 calorie ed il suo

$$\Delta G^\circ = 95900 - 66,00 T (\text{°K})$$

si annulla a $T = 1450^\circ\text{K}$. In altri termini la reazione è termodinamicamente favorita per temperature superiori a tale valore.

Partendo invece da idrocarburi superiori al metano è possibile operare a temperature inferiori: ad esempio per la reazione:



risulta

$$\Delta G^\circ = 143280 - 127,76 T$$

per cui

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ per } T \simeq 1120 \text{ °K}$$

Per ottenere rese soddisfacenti in questi processi, si deve quindi operare a temperature superiori a 1000°C .

Per quanto riguarda l'aspetto cinetico del problema, a temperature così elevate le velocità di reazione sono notevoli e tali da non richiedere l'intervento di catalizzatori: però in queste condizioni di temperatura l'acetilene è termodinamicamente instabile e, data l'elevata temperatura, tenderebbe a decomporsi rapidamente. Per tale ragione la reazione viene condotta con tempi di contatto molto brevi ed inoltre all'uscita del reattore i gas vengono bruscamente raffreddati con getti d'acqua in modo da portarli rapidamente a temperature più basse, alle

quali l'acetilene, pur essendo termodinamicamente ancora più instabile, non si decompone, per motivi cinetici.

Malgrado questi accorgimenti solo in alcuni rari impianti sembra sia stato possibile evitare la formazione di nerofumo (ottenuto nelle reazioni, tra tutte termodinamicamente le più favorite, di decomposizione totale degli idrocarburi). Accanto all'acetilene si ottengono altri prodotti quali olefine, composti acetilenici superiori ed aromatici. In questi processi pertanto, a differenza del processo da carburo, si presenta il problema della separazione dell'acetilene dalla miscela di gas provenienti dalla reazione.

Il primo problema che si presenta tuttavia è quello di fornire alla miscela gassosa il calore necessario alla reazione, ad alta temperatura, e in un tempo molto breve. Tale scopo non può essere raggiunto mediante scambio termico attraverso una parete.

1. *Processi all'arco elettrico.*

Nel primo impianto per la sintesi dell'acetilene da metano (che veniva separato dai gas di cokeria) realizzato a Hüls in Germania nel 1940, il calore necessario alla reazione veniva fornito da un arco elettrico. Il consumo di energia era molto elevato, circa 12,5 kWh per m³ di acetilene, per cui il processo era stato abbandonato, non presentando vantaggi essenziali rispetto al processo da carburo di calcio.

Altro processo utilizzante un arco elettrico, ma in questo caso rotante, è stato il processo Schotch.

La temperatura media raggiunta in questi processi era di circa 1500°C. La produzione di nero fumo era rilevante.

Negli Stati Uniti la Du Pont starebbe mettendo a punto un nuovo processo all'arco.

2. *Processo Wulff.*

Un altro sistema per fornire il calore necessario alla reazione è quello realizzato nel processo Wulff, particolarmente studiato

in USA. L'idrocarburo gassoso viene mandato su masse di refrattario, precedentemente riscaldate: dopo reazione i gas vengono bruscamente raffreddati ed inviati alla separazione dell'acetilene. Il gas residuo, per lo più costituito da idrogeno e metano, viene utilizzato come combustibile per riscaldare la massa di refrattario.

Il processo opera in modo continuo con l'ausilio di due forni.

Una composizione caratteristica di gas ottenuti con questo processo, partendo da metano, è la seguente:

$$\text{C}_2\text{H}_2 \simeq 10\%, \quad \text{CH}_4 \simeq 15\%, \quad \text{H}_2 \simeq 71\%, \quad \text{N}_2 < 3\%$$

$$\text{CO}_2 \simeq 0,5\%, \quad \text{O}_2 < 0,1\%, \quad \text{acetilenici superiori} \simeq 0,30\%$$

3. *Processi autotermici.*

Un altro metodo, che viene sfruttato per fornire il calore necessario alla reazione, consiste nell'abbinare alla reazione endotermica una reazione esotermica in modo da realizzare un processo complessivamente autotermico.

Il prototipo di questi processi, che sono attualmente di gran lunga i più importanti, è il processo Sachs. La reazione esotermica associata è una reazione di combustione parziale con ossigeno dell'idrocarburo di partenza, che può essere gassoso o liquido.

Nei casi in cui si parta da metano il rapporto O_2/CH_4 , è compreso tra 0,6 e 0,7, cioè praticamente uguale a quello impiegato nella preparazione di gas di sintesi mediante conversione ossidante del metano. La differenza sostanziale tra i due processi è nel tempo di contatto, molto più breve nei processi per la produzione dell'acetilene. L'ossigeno utilizzato è al 95-98 %.

Nei reattori che utilizzano il processo Sachs (vedi fig. 5), vi è una prima zona in cui avviene la miscelazione dei gas preriscaldati a circa 500°C, seguita da uno strato di materiale refrattario munito di numerosi fori, che ha la funzione di bru-

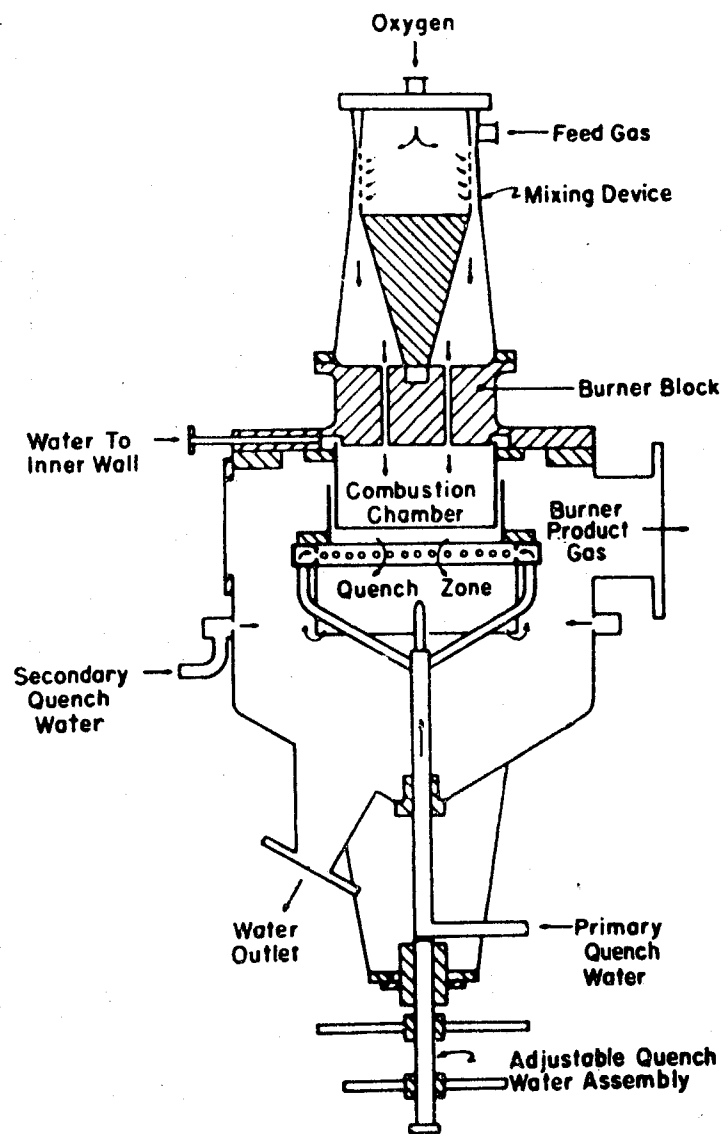


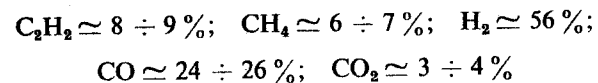
Fig. 5 - Schema di reattore per la produzione di acetilene da metano e ossigeno (processo autotermico).

ciatore. All'uscita del bruciatore la fiamma è raffreddata con getti d'acqua. Nel processo si raggiungono temperature superiori ai 1400°C.

Il tempo di contatto è dell'ordine di qualche millesimo di secondo.

In questi processi sono molto importanti i controlli del rapporto O_2/CH_4 e della velocità dei gas, quest'ultimo allo scopo di evitare ritorni di fiamma.

Partendo da metano si ottengono gas aventi all'incirca la seguente composizione:



Sono sempre presenti inoltre etilene e composti acetilenici superiori. Dopo la separazione del nerofumo, dell'acetilene e degli altri idrocarburi, si ottiene con questi processi un gas di sintesi (CO e H_2), la cui composizione è molto prossima a quella necessaria per la produzione di metanolo.

È già stato osservato che l'impiego di idrocarburi superiori al metano consente di operare a temperature inferiori, inoltre la quantità di calore da fornire è inferiore poiché l'endotermicità della reazione a parità di numero di atomi di carbonio è inferiore.

Ad esempio operando con propano o butano è possibile condurre la reazione con aria anziché con ossigeno. Ciò non presenta tuttavia un vantaggio poiché l'azoto dell'aria diluisce ulteriormente i gas prodotti e ciò aumenta il costo di separazione dell'acetilene.

In questi ultimi anni sono state fatte numerose ricerche per apportare modifiche e perfezionamenti ai processi autotermici di sintesi dell'acetilene, dato che è assai sentito il bisogno di abbassare i costi di produzione per rendere il processo sempre più competitivo nei riguardi del processo da carburo.

È evidente l'elevatissimo spreco di calorie che vengono perdute nel raffreddamento brusco dei gas con acqua. Onde recu-

perare almeno in parte queste calorie è stato sviluppato recentemente un processo Fauser-Montecatini, in cui la reazione viene condotta sotto pressione di qualche atmosfera. Se si opera con una opportuna velocità di flusso dei due gas CH_4 e O_2 , la resa in acetilene è praticamente uguale a quella che si ottiene a pressione atmosferica, mentre si ottiene un gas saturo di vapore ad una temperatura di circa 125°C (operando ad esempio a 4 atm); il calore di condensazione del vapore può essere utilizzato per produrre le frigorifiche necessarie all'impianto di refrigerazione del solvente dell'acetilene.

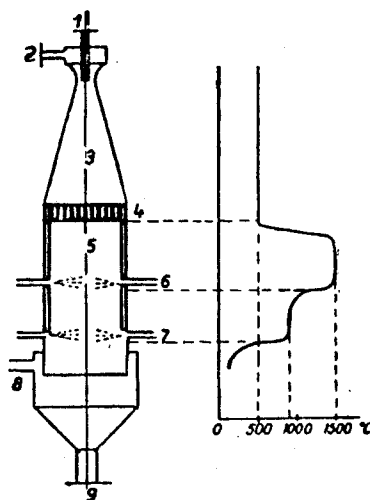


Fig. 6 - Schema di reattore per la produzione di acetilene da metano, benzina e ossigeno.

- 1 e 2 - alimentazione di ossigeno e metano
- 3 - camera di miscelazione
- 4 - distributore
- 5 - camera di combustione.
- 6 - iniezione di benzina
- 7 - raffreddamento con acqua
- 8 - scarico dei gas
- 9 - scarico dell'acqua.

L'inconveniente dovuto al fatto che all'aumentare della pressione diminuisce la temperatura di infiammabilità della miscela,

è stato superato aggiungendo una piccola quantità (2%) di vapore acqueo. In questo caso viene facilitata anche l'eliminazione del nerofumo dai gas di reazione.

Un'altra interessante variante sfruttata in alcuni reattori ed anche nel recente impianto Fauser sopra citato, consiste nell'effettuare un primo raffreddamento dei gas da 1500°C a 800°C , nella zona di reazione, mediante iniezione di un idrocarburo liquido (ad esempio benzina) (vedi fig. 6).

Si ha così un cracking dell'idrocarburo liquido, a spese del calore sensibile dei gas, con produzione di un'ulteriore quantità di acetilene, etilene e idrogeno; ad esempio da 100 kg di benzina e 1000 m^3 di CH_4 si ottengono circa 72 kg di C_2H_2 e 220 kg di C_2H_4 . Va ricordato che la decomposizione della benzina ad acetilene e etilene avviene a temperature inferiori a quelle relative al metano. Il rendimento termico totale raggiunto in questo processo Fauser supera il 95%.

In alcuni impianti l'acetilene è ottenuto in processi autotermici che utilizzano solo idrocarburi liquidi che possono essere di svariata natura. In questi casi, accanto all'acetilene si ottengono anche percentuali elevate di etilene.

4. Separazione dell'acetilene.

È già stato osservato che i gas provenienti dai reattori per la produzione di acetilene da idrocarburi, contengono solo percentuali limitate di acetilene accanto ad altri gas e a nero fumo (vedi tab. 2).

Da questi gas, dopo aver separato il nero fumo, è opportuno recuperare H_2 e CO (nel processo autotermico) e l'etilene, soprattutto nei casi in cui si utilizzano idrocarburi liquidi.

In alcuni processi il nero fumo viene separato facendo passare i gas in un tubo Venturi, dove vengono spruzzati con nafta. Si ha successivamente un separatore dove il gas viene separato dalla nafta che trattiene tutto il nero fumo e che viene poi usata come combustibile.

In altri impianti il nero fumo è separato mediante lavaggi con acqua e successiva filtrazione attraverso tele.

TABELLA 2

COMPOSIZIONI TIPICHE DI GAS OTTENUTI IN ALCUNI PROCESSI PER LA PRODUZIONE DI ACETILENE (% IN VOLUME)

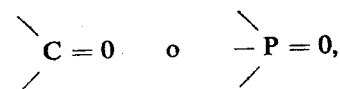
Componente	Processo autotermico (da metano)	Processo all'arco elettrico (da metano)	Processo Wulff (da propano)
Acetilene	7,8	12,0	14,4
Idrogeno	55,3	37,4	48,6
Metano	4,4	45,0	17,5
Etilene	0,3	0,9	8,3
Metilacetilene	0,08	0,5	0,6
Vinilacetilene	0,05	0,05	—
Diacetilene	0,11	1,2	0,2
Benzolo	0,1	0,1	—
Ossido di carbonio	26,3	1,0	6,6
Anidride carbonica	3,8	1,4	1,1
Azoto	1,7	0	1,7
Ossigeno	0,1	0	—
Idrocarburi pesanti	—	—	0,7

Per separare l'acetilene non è opportuno operare mediante rettifica, previa liquefazione, per l'alta pericolosità dell'acetilene e dei composti acetilenici superiori allo stato liquido. Non è neppure opportuno operare mediante adsorbimento poichè, in particolare i composti acetilenici superiori, sono più facilmente adsorbibili dall'acetilene.

Si utilizzano pertanto processi di assorbimento che impiegano solventi selettivi quali dimetilformamide, esametilsformamide, metanolo (a bassa temperatura), acetone.

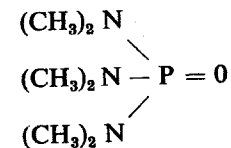
I migliori solventi dell'acetilene sono i composti la cui mo-

lecola contiene gruppi

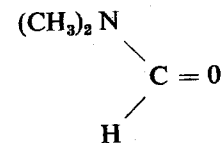


quest'ultimo gruppo essendo più efficiente.

I sostituenti legati ai gruppi hanno notevole influenza sul potere assorbente del composto. I gruppi NR_2 sono a questo riguardo più efficienti. Si giustifica così il fatto che l'esametilsforamide



è il miglior solvente dell'acetilene, seguito dalla dimetilformamide



Le operazioni di frazionamento vengono generalmente effettuate sotto pressione. In linea di massima, dopo essere stati depurati dal nero fumo, i gas vengono compressi a qualche atmosfera e inviati ad un primo lavaggio con solvente in cui vengono trattenuti selettivamente i composti acetilenici superiori, che sono più solubili dell'acetilene.

L'acetilene viene assorbito in una seconda fase e successivamente recuperato dal solvente.

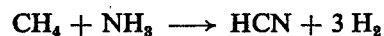
Nel processo Fauser-Montecatini sopra descritto, il solvente utilizzato è il metanolo, che unisce buona selettività, basso costo e inalterabilità. Si deve però operare a bassa temperatura.

L'assorbimento dell'acetilene si effettua a -70°C , dopo che dai gas sono stati separati l'anidride carbonica (mediante lavaggio ammoniacale) ed i composti acetilenici superiori ed in particolare diacetilene e vinilacetilene. Dopo separazione dell'acetilene, il gas residuo che si trova compresso, a bassa temperatura, anidro e privo di CO_2 , viene inviato ad un impianto di frazionamento a bassa temperatura, dal quale si ottengono, separati, etilene, metano e gas di sintesi (CO e H_2), che possono essere inviati direttamente alla sintesi del metanolo o, previa conversione, alla sintesi dell'ammoniaca.

Nella fig. 7 viene riportato lo schema di uno di questi impianti.

III. PRODUZIONE DI ACIDO CIANIDRICO.

Un processo per la produzione di HCN che si è affermato negli ultimi anni, e che è diventato più importante degli altri processi precedentemente impiegati per ottenere questo prodotto, è quello che impiega metano e ammoniaca come materie prime. La reazione desiderata dovrebbe essere la seguente:



I dati termodinamici relativi a questa reazione si calcolano dalle energie libere di formazione dei componenti:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{HCN}} = -30874 - 7,75 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{NH}_3} = -12972 + 27,84 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_4} = -21250 + 25,96 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

Questi dati sono validi per l'intervallo di temperatura compreso tra 600 e 1500°K .

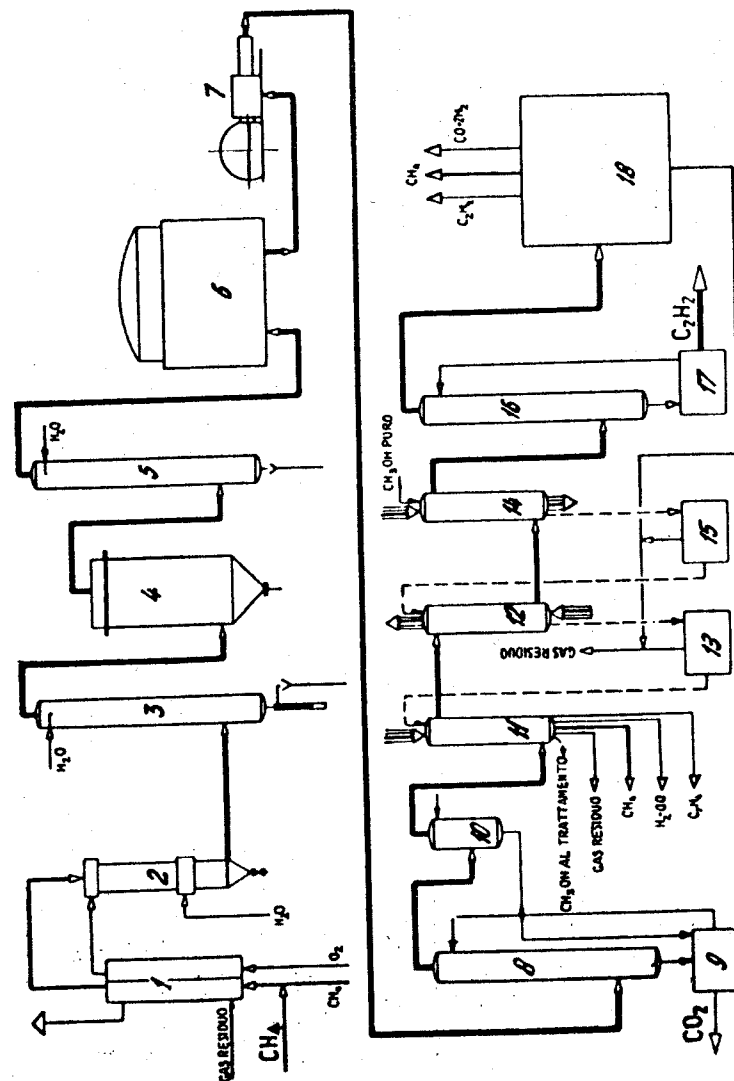


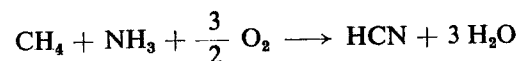
Fig. 7 - Schema d'impianto Fauser per la produzione di acetilene da metano. - 1. Scambiatori di calore. - 2. Reattore. - 3. Lavaggio. - 4. Filtri per la separazione del nerofumo. - 5. Refrigerante. - 6. Gasometro. - 7. Compressore. - 8-9. Lavaggio con soluzione ammoniacale per l'eliminazione di CO_2 . - 10. Lavaggio. - 11-12-14. Scambiatori di calore e colonne di lavaggio con CH_3OH degli acetilenici superiori. - 13-15. Rigenerazione del metanolo. - 16. Assorbimento C_2H_2 a -70°C con CH_3OH . - 17. Rigenerazione del metanolo e separazione di C_2H_2 . - 18. Unità di frazionamento a bassa temperatura.

Si ottiene per la reazione considerata:

$$\Delta G^{\circ} = 65096 - 61,55 T (^{\circ}\text{K}) \text{ cal/mol}$$

Si osserva che la reazione è endotermica per circa 65000 cal/mol. Il suo ΔG° si annulla a $T = 1050 ^{\circ}\text{K}$.

In pratica si opera in presenza di aria realizzando così la seguente reazione esotermica:



Si opera a circa 1000°C e ad una pressione di poco superiore all'atmosferica, facendo passare i gas, con velocità spaziale elevata, su delle reti di platino, analoghe a quelle utilizzate per l'ossidazione dell'ammoniaca a NO.

Una composizione tipica dei gas ottenuti in questi processi è la seguente:

	% mol
HCN	5,9
NH ₃	1,6
CO ₂	0,2
CO	4,4
CH ₄	0,5
H ₂	0,1
N ₂	56,7
H ₂ O (vap)	23,1
	100,0

La separazione dell'acido cianidrico è effettuata mediante lavaggio con acqua, dopo aver allontanato l'ammoniaca.

Nella figura 8 viene riportato uno schema d'impianto.

I reagenti previamente depurati dalle polveri e da eventuali composti solforati, vengono miscelati e inviati nel reattore. I gas caldi uscenti dal reattore passano in una caldaia ove produ-

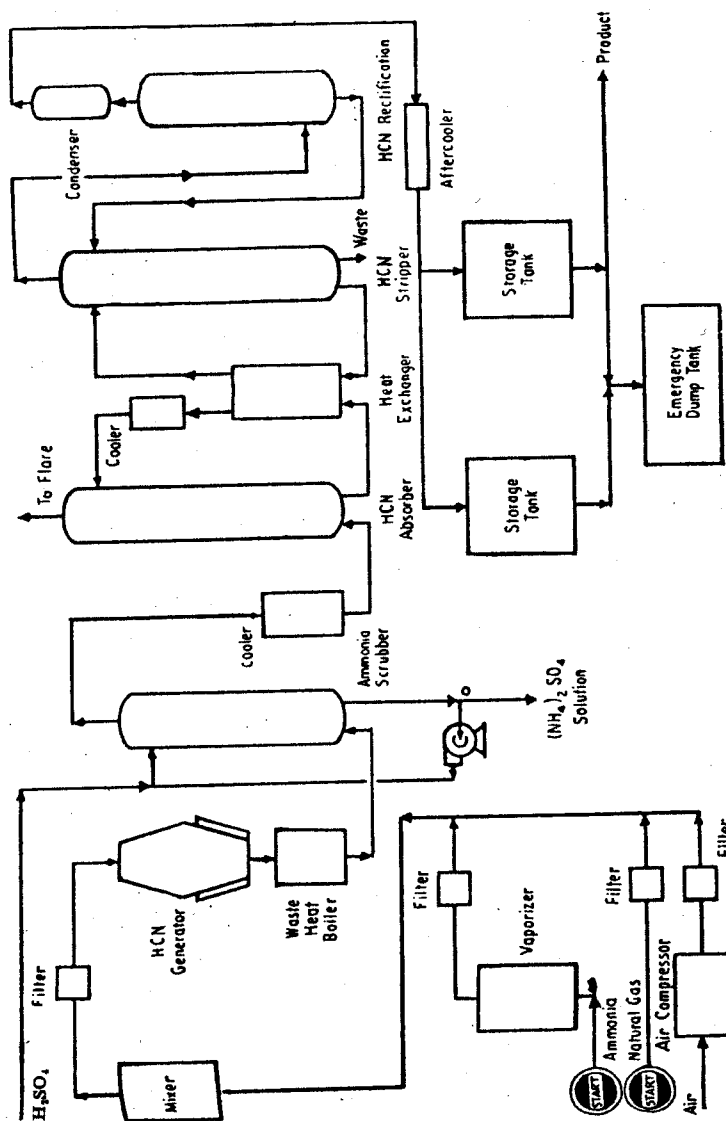


Fig. 8 - Schema d'impianto per la produzione di acido cianidrico da metano, ammoniaca e aria.

cono vapore. Successivamente i gas vengono depurati da NH_3 , mediante lavaggio con una soluzione diluita di acido solforico e solfato d'ammonio.

L'ammoniaca in eccesso è così utilizzata per produrre solfato d'ammonio.

L'acido cianidrico è infine separato dai gas mediante lavaggio con acqua. Lo si recupera dalla soluzione acquosa mediante degasaggio. Il prodotto grezzo ottenuto è successivamente rettificato (l'acido cianidrico bolle a $-13,2^\circ\text{C}$). L'acido cianidrico è molto tossico e polimerizza molto facilmente anche in modo esplosivo. Lo si conserva in presenza di inibitori di polimerizzazione.

IV. CENNI SUGLI ALTRI PROCESSI DI SINTESI DAL METANO (O DA IDROCARBURI LIQUIDI).

1. Produzione di nero fumo.

Questi processi interessano le industrie della gomma per la produzione di pneumatici e le industrie per la produzione di inchiostri.

Il nero fumo è preparato mediante demolizione termica di idrocarburi gassosi o liquidi.

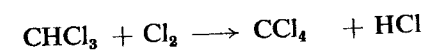
In quasi tutti gli impianti il calore necessario alla reazione endotermica: idrocarburo \rightarrow carbonio e idrogeno (nel caso del metano: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), è fornito mediante combustione parziale con aria dell'idrocarburo.

Evidentemente il punto delicato di questi impianti riguarda l'abbattimento ed il ricupero del nero fumo.

2. Prodotti clorurati dal metano.

Mediante clorurazione diretta del metano si ottengono diversi prodotti clorurati, di importanza commerciale.

Le reazioni sfruttate sono le seguenti:



Da questi processi si recupera sempre l'acido cloridrico.

Le reazioni vengono generalmente condotte in più stadi, con rapporti Cl_2/CH_4 e tempi di contatto opportuni per ottenere la maggior concentrazione nel prodotto desiderato.

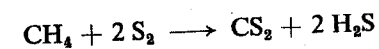
Ad esempio in un impianto commerciale, una prima clorurazione a $350-370^\circ\text{C}$, operando con una miscela $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 1,7/1$, dà luogo a un prodotto contenente circa 60 % di cloruro di metile, 30 % di cloruro di metilene e percentuali inferiori dei prodotti più clorurati.

I prodotti vengono separati mediante rettifica. Alcuni di essi possono essere riciclati e sottoposti ad ulteriore clorurazione.

Questi prodotti clorurati trovano impiego come solventi. Sono inoltre dei prodotti intermedi per la preparazione di altri prodotti (ad es. freon e teflon).

3. Produzione di solfuro di carbonio da metano e zolfo.

Alcuni impianti per la produzione di CS_2 sfruttano la seguente reazione



Si opera a circa $550-600^\circ\text{C}$ in presenza di un catalizzatore a base di allumina o di silica gel.

Le rese in CS_2 rispetto al metano, raggiungono il 90-95 %.

2. PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DALL'ACETILENE.

I principali processi di sintesi dall'acetilene sono riportati nella tabella 3.

Prima di descrivere tali processi è opportuno riportare alcuni dati riguardanti le condizioni in cui si deve operare affinché l'acetilene non dia luogo a fenomeni di esplosione.

1. Pressioni limiti di decomposizione dell'acetilene - Fenomeni di esplosione.

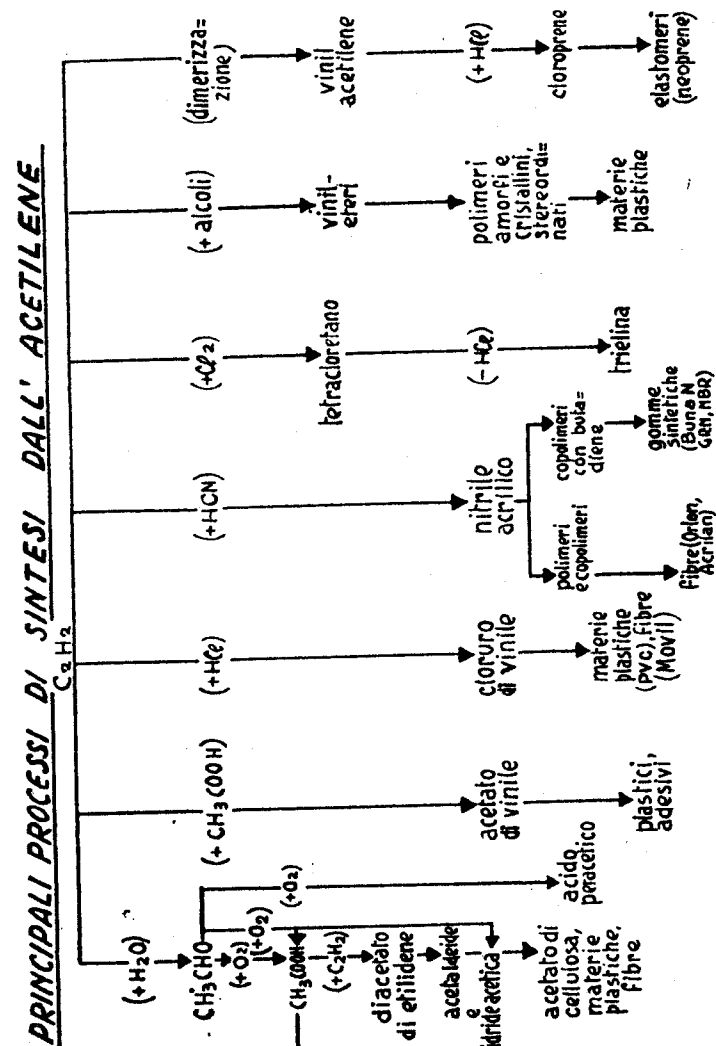
L'acetilene è un composto endotermico e instabile (come risulta dal valore del ΔG° di formazione: $\Delta G^\circ = 54096 - 16,68 T$ cal/mol e $\Delta G^\circ = 53400 - 15,46 T$ cal/mol, rispettivamente per T compreso tra 300 e 600 °K e 600 e 1500 °K).

Questo gas richiede pertanto particolari precauzioni ed accorgimenti per essere utilizzato senza pericolo. La reazione di decomposizione, avente un carattere esplosivo, si innesca tanto più facilmente quanto più alte sono la temperatura e la pressione. Tale reazione, che procede con meccanismo radicalico, è una reazione a catena ramificata, analogamente ad altri tipi di reazioni esplosive. Ciò giustifica il fatto che la pressione al di sopra della quale si può verificare l'esplosione dell'acetilene, dipende anche dalle dimensioni del recipiente che la contiene: è noto infatti come le pareti abbiano un effetto disattivante sui radicali liberi.

In tubi di pochi millimetri di diametro la pressione di sicurezza può essere di qualche atmosfera.

È necessario quindi, nelle apparecchiature destinate a contenere acetilene sotto pressione, evitare al massimo gli spazi vuoti: se il diametro è grande, è opportuno riempire lo spazio, ad esempio con tubi di piccolo diametro, e qualora si vogliono raggiungere pressioni notevoli, operare in presenza di un gas che agisca da diluente. Con questo accorgimento si possono raggiungere

TABELLA 3



pressioni totali di 100 e più atmosfere, con pressioni parziali di acetilene anche di qualche decina di atmosfere come si è potuto osservare da recenti ricerche (fig. 9).

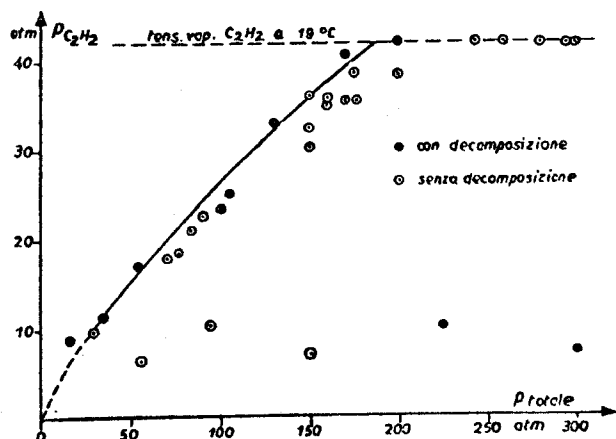


Fig. 9 - Pressioni limiti di decomposizione delle miscele $C_2H_2 - CO$ a $19^\circ C$.

Il diluente assorbe l'energia liberata nella ricombinazione dei radicali responsabili della propagazione della catena.

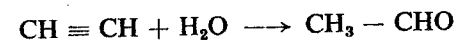
Da esperienze di laboratorio si è osservato che anche la pressione massima raggiunta dopo esplosione dipende dalle dimensioni dell'apparecchiatura. In apparecchiature piccole (ad es. tubi di lunghezza inferiore al metro) l'aumento di pressione è di circa dieci volte; in apparecchiature di notevoli dimensioni (ad es. tubi di lunghezza di decine di metri) la pressione di esplosione può raggiungere un valore cento volte superiore alla pressione iniziale. In tale condizione il fenomeno assume il carattere di una detonazione.

Il problema però non è ben noto in tutti i suoi aspetti, e onde evitare spiacevoli sorprese è indispensabile prendere tutte le precauzioni possibili ed usare la massima attenzione.

Ancora più instabili sono certi composti acetilenici superiori ed in particolare il diacetilene che può esplodere anche a -20° , a pressioni parziali alquanto inferiori a una atmosfera.

2. Acetaldeide.

Dall'acetilene, l'acetaldeide si prepara per reazione con acqua a temperature relativamente basse ($\sim 85^\circ C$) ed in presenza di un catalizzatore costituito da solfato mercurico e acido solforico:



La reazione è esotermica.

L'acetaldeide viene allontanata dal reattore (vedi figura 10), con un eccesso di acetilene. I gas uscenti dal reattore sono raffreddati e lavati con acqua allo scopo di assorbire l'acetaldeide. L'eccesso di acetilene, che viene assorbito solo in piccola quantità, è riciclato.

La soluzione acquosa di acetaldeide (circa all'8%) è inviata sotto pressione in una colonna di rettifica, dall'alto della quale si ottiene acetaldeide (t. eb. $20,9^\circ C$) al 99,5%.

L'acetilene disciolto nella soluzione è recuperato e riciclato.

L'aldeide crotonica è uno dei principali prodotti secondari della reazione.

Durante la reazione lo ione mercurico è continuamente ridotto a mercurio metallico e si formano composti metallorganici del mercurio. L'entità della riduzione può essere limitata aggiungendo solfato ferrico al sistema catalitico.

In effetti il solfato ferrico ossida il mercurio alla valenza superiore, riducendosi a solfato ferroso.

La soluzione contenente il solfato ferroso e il composto di mercurio in uno stato di valenza inferiore alla massima, è scaricata in continuo dal reattore e inviata alla rigenerazione del catalizzatore.

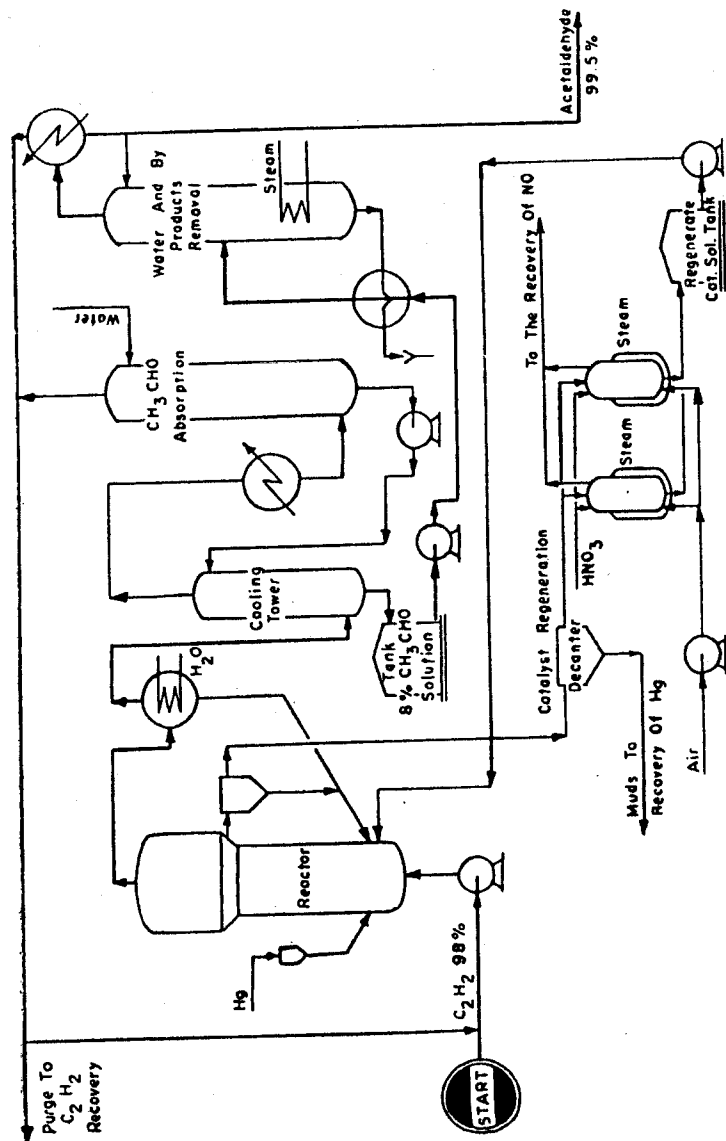


Fig. 10 - Schema d'impianto per la produzione di acetaldeide da acetilene e acqua.

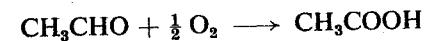
In un primo decantatore si separano dei fanghi dai quali si recupera il mercurio; il composto di ferro è ossidato alla valenza massima con acido nitrico e aria e successivamente è riciclato.

È relativamente recente la notizia di un nuovo processo per la preparazione dell'acetaldeide a partire da acetilene, in cui si evita l'impiego di composti di mercurio quali catalizzatori. Questo procedimento consiste essenzialmente in una reazione tra un glicol e l'acetilene con formazione di un acetale quale prodotto intermedio. L'acetaldeide, viene anche prodotta soprattutto negli USA, a partire dall'alcol etilico sintetico e mediante altri processi, che verranno descritti successivamente.

In un nuovo e interessante processo l'acetaldeide è prodotta mediante ossidazione diretta dell'etilene.

3. Acido acetico.

L'acetaldeide è in gran parte impiegata per la preparazione dell'acido acetico:



La reazione è condotta a circa 50-70°C, in presenza di acetato di manganese per facilitare la decomposizione dell'acido peracetico (esplosivo) che si forma durante la reazione.

La reazione essendo molto esotermica, si deve procedere ad un energico raffreddamento.

Nella fig. 11 è riportato lo schema di un moderno impianto continuo per l'ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico.

L'acetaldeide è inviata nella torre di ossidazione dopo essere stata mescolata con la soluzione di riciclo, raffreddata.

L'ossigeno è introdotto a diverse altezze nella torre di ossidazione con una piccola percentuale di aria (5%).

Si opera con ossigeno anziché con aria allo scopo di evitare eccessivi trascinamenti di vapori di aldeide da parte dell'azoto.

Nella condotta della reazione è necessario tener presente la possibilità di formazione di miscele esplosive nel cuscinetto gas-

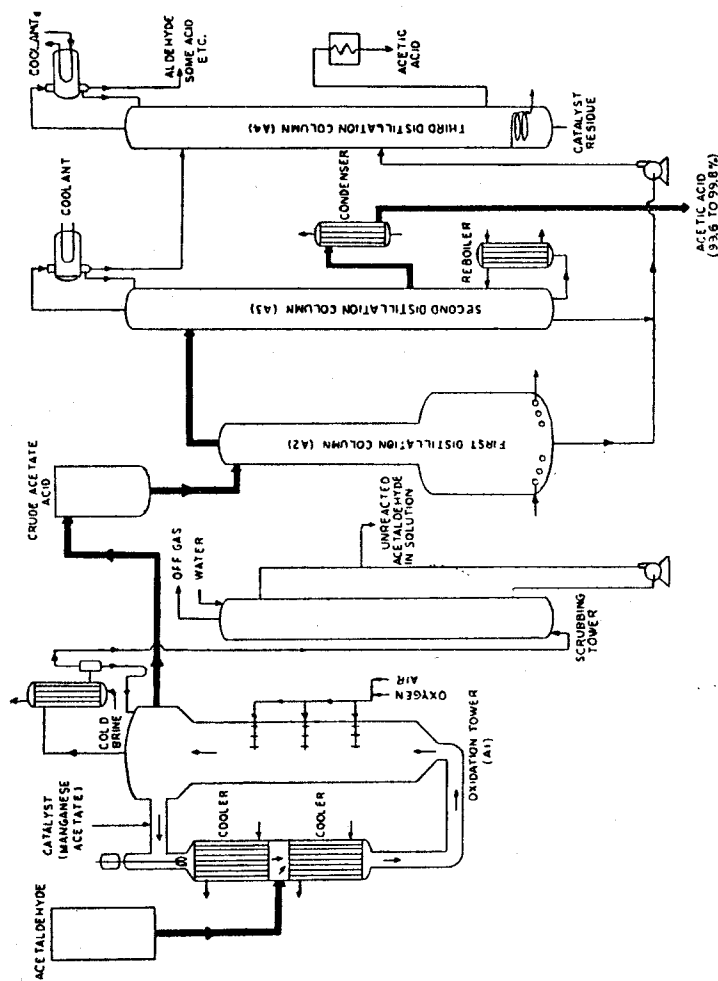


Fig. 11 - Schema d'impianto per la produzione di acido acetico da acetaldeide.

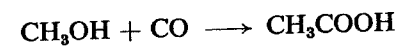
so che si ha in testa al reattore. Per tale ragione si introduce una piccola percentuale di azoto che si accumula in testa.

È interessante osservare che in questi processi, la composizione delle bolle di ossigeno sature di vapori di acido acetico e di acetaldeide che salgono nel reattore, si trova entro i limiti di esplosività. Nonostante ciò, il processo non risulta pericoloso data la presenza di fase liquida.

I gas uscenti dalla testa del reattore, che contengono 40-50 % di CO_2 , N_2 , acido acetico e acetaldeide, sono raffreddati e successivamente lavati con acqua (allo scopo di recuperare l'aldeide e l'acido), prima di essere scaricati.

La soluzione (contenente circa 90-95 % di acido acetico) esce in modo continuo dall'alto del reattore; una parte è riciclata al reattore, previo raffreddamento; il resto è inviato in una serie di colonne di rettifica, nelle quali l'acido acetico (t.eb. $118,1^\circ\text{C}$) è separato dall'acetaldeide (t.eb. $20,9^\circ\text{C}$).

Un altro processo che potrebbe sembrare molto interessante per la sintesi dell'acido acetico, ma che non ha avuto sviluppi su scala industriale si basa sulla reazione



che viene condotta a 300°C e 700 atm, sebbene a questa temperatura il ΔG° della reazione sia alquanto negativo. È opportuno inoltre operare con gas contenenti non più di 5 % di alcol metilico, e in presenza di un catalizzatore. La reazione è accompagnata dalla formazione di acetato di metile.

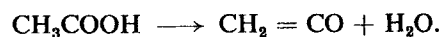
In seguito verrà descritto un altro processo per la produzione di acido acetico.

4. Anidride acetica.

Dall'acido acetico, mediante due processi fondamentali, si può ottenere l'anidride acetica, che trova applicazione in diverse

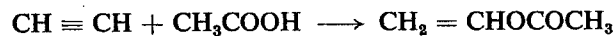
reazioni di acetilazione ed in particolare per la preparazione dell'acetato di cellulosa.

In un primo processo l'acido acetico riscaldato a 700-800°C è fatto passare rapidamente in tubi, insieme con fosfato trietile. In questa operazione si ottiene chetene, secondo la reazione endotermica:

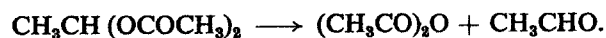


All'uscita del reattore tubolare i prodotti di reazione vengono stabilizzati mediante aggiunta di ammoniaca e rapidamente raffreddati allo scopo di separare l'acqua che si ricombinerebbe con il chetene. Il chetene viene poi fatto assorbire in acido acetico glaciale dando così luogo ad anidride acetica.

In un secondo processo si parte da acetilene e acido acetico che, per reazione in fase liquida a circa 70°C, in presenza di solfato e acetato di mercurio e acido solforico danno luogo successivamente ad acetato di vinile e diacetato di etilene, secondo le reazioni:



Dalla soluzione scaricata dal reattore si allontanano, per decantazione, i prodotti solidi contenenti il mercurio che, dopo ossidazione, è riciclato. La soluzione, ricca di diacetato di etilene, viene neutralizzata ed inviata in una colonna ove il diacetato di etilene è decomposto, in presenza di pirofosfato di sodio o cloruro di zinco, secondo la reazione:



I prodotti vengono frazionati. L'acetato di etilene non decomposto è riciclato.

In un altro importante processo l'anidride acetica è ottenuta per ossidazione diretta dell'acetaldeide in fase liquida. Si opera a circa 60°C in presenza di acetati di rame e di cobalto (o di manganese). Per facilitare l'allontanamento dell'acqua di reazione si opera in presenza di un diluente, che può essere acetato di metile o di etile o benzolo.

Dopo frazionamento l'acetaldeide e il diluente vengono riciclati.

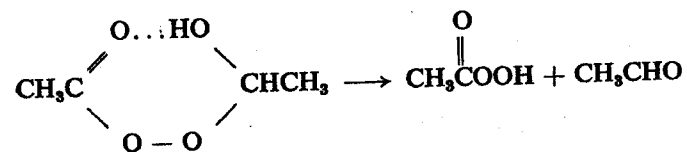
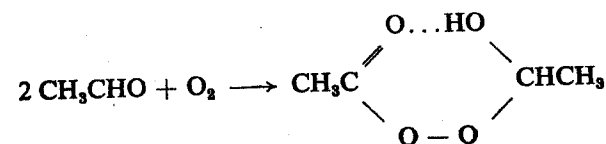
In questo processo è possibile ottenere anche acido acetico accanto all'anidride acetica.

Di questi tre processi utilizzati per preparare l'anidride acetica i più importanti sono il processo di ossidazione diretta e il processo al chetene.

5. Acido peracetico.

Un nuovo interessante processo in cui si realizza una ossidazione dell'acetaldeide è il processo dell'Union Carbide per la produzione di acido peracetico.

In una prima fase l'acetaldeide è ossidata con ossigeno in presenza di ozono, ad una temperatura inferiore a 0°C, al monoperacetato corrispondente. Il monoperacetato viene successivamente decomposto termicamente, o in presenza di un catalizzatore acido. Le reazioni sono le seguenti:

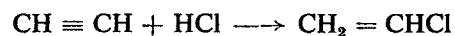


Si opera in presenza di acetone quale solvente sia del monoacetato sia dell'acido peracetico.

Dall'impianto si ottiene una soluzione di acido peracetico in acetone che viene stabilizzata con pirofosfato di sodio. L'acido peracetico presenta interesse in quanto reagisce facilmente con le olefine dando gli epossidi corrispondenti.

6. Cloruro di vinile da acetilene.

Il cloruro di vinile oltrechè da etilene e cloro, come verrà descritto in seguito, si prepara con la seguente reazione:



La reazione (esotermica) si conduce a 100-180°C, a seconda dell'età del catalizzatore che è costituito da cloruro mercurico supportato su carbone attivo.

I gas dopo essere stati essiccati e miscelati (vedi fig. 12) sono inviati in un reattore multitubolare. Il calore di reazione è allontanato da un fluido che circola all'esterno dei tubi.

La resa raggiunge l'85-90 %. I gas che escono dal reattore contengono accanto al cloruro di vinile, piccole percentuali di prodotti secondari quali acetaldeide, cloruro di etilidene e acido cloridrico e acetilene non reagiti. Questi gas sono raffreddati; l'acido cloridrico e l'acetilene sono così separati dal cloruro di vinile grezzo che è rettificato in un'altra colonna.

In alcuni impianti il cloruro di vinile è separato dai gas mediante assorbimento in un solvente inerte (ad esempio dicloretano) dal quale è successivamente ricuperato.

Il cloruro di vinile, data la sua facile tendenza a polimerizzare, si conserva in presenza di un inibitore di polimerizzazione (ad esempio fenolo).

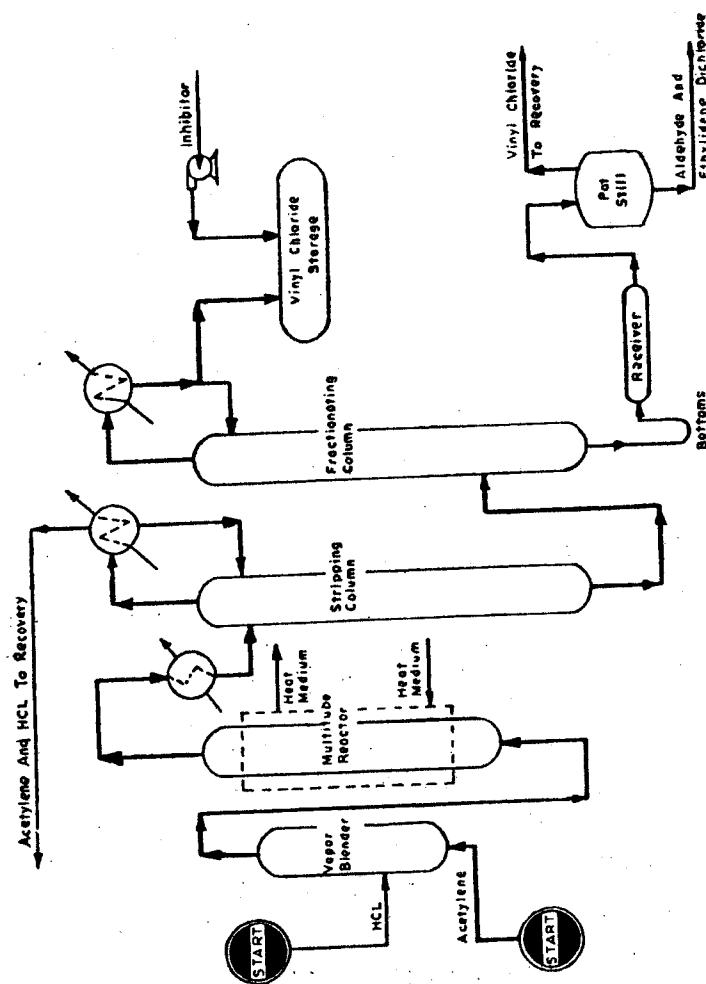
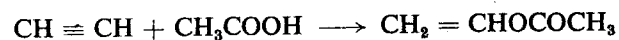


Fig. 12 - Schema d'impianto per la produzione di cloruro di vinile da acetilene e acido cloridrico.

7. Acetato di vinile.

Questo monomero si prepara in base alla seguente reazione



Nei processi più moderni la reazione è condotta a circa 170° C in fase vapore, in presenza di un catalizzatore costituito da acetato di zinco supportato su carbone attivo.

L'acido acetico glaciale al 99,5 % (vedi figura 13), è vaporizzato e miscelato (in rapporto 1 : 4-5 molare) con acetilene puro (al 99,5 %). I reagenti, dopo essere stati preriscaldati, vengono inviati nel reattore multitubolare. Anche in questo caso la reazione è esotermica e molto favorita. Il calore di reazione è allontanato da un liquido (ad esempio dowterm) circolante attorno ai tubi che contengono il catalizzatore.

La resa per passaggio è elevata (80 % rispetto all'acido).

I prodotti di reazione sono raffreddati e condensati (t.eb. dell'acetato di vinile: 72°C).

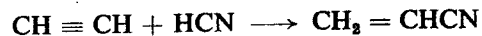
I gas in eccesso (acetilene) dopo essere stati lavati con acido acetico vengono riciclati.

Il condensato (acetato di vinile grezzo), che contiene oltre ad acido acetico piccole percentuali di acetaldeide e di diacetato di etilidene, è rettificato in una serie di colonne. L'acido acetico separato è riciclato.

Anche l'acetato di vinile si conserva in presenza di inibitori (ad es. difenolammina o fenolo).

8. Nitrile acrilico.

La reazione



è catalizzata, nel processo più diffuso, da $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ in soluzione acquosa.

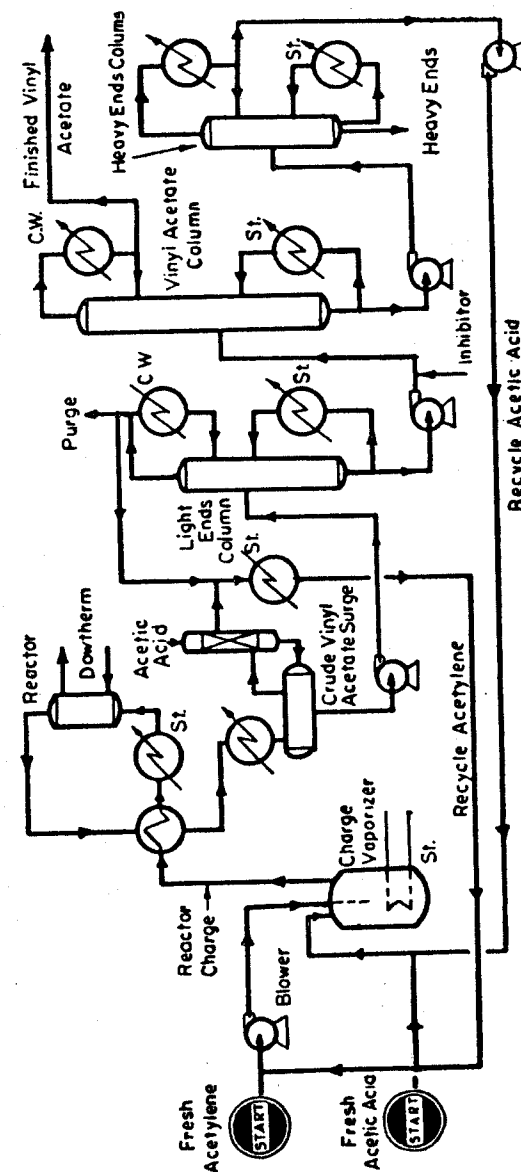


Fig. 13 - Schema d'impianto per la produzione di acetato di vinile da acetilene e acido acetico.

Si opera a circa 70-80°C e a pressione atmosferica.

L'acetilene e l'acido cianidrico (nel rapporto molare 10/1) sono alimentati in un reattore cilindrico, riempito per i due terzi dalla soluzione catalitica, contenente circa 25 % di cloruro rameoso (vedi fig. 14).

Il catalizzatore deve essere periodicamente rigenerato. Ad esempio, dalla soluzione scaricata dal reattore, si può precipitare il rame con zinco e ripreparare il cloruro rameoso.

I gas uscenti dal reattore contengono l'acetilene in eccesso, l'acrilonitrile, piccole percentuali di acido cianidrico, acetaldeide, vinilacetilene, ed altri composti.

I gas sono lavati con acqua che scioglie il nitrile acrilico, l'acido cianidrico e alcuni prodotti secondari. I prodotti non assorbiti sono riciclati.

La soluzione acquosa contenente 1,5-2 % di nitrile acrilico è distillata in una colonna, dall'alto della quale si ottiene un azeotropo che, dopo condensazione e raffreddamento smiscela dando luogo ad una fase contenente circa 80 % di nitrile acrilico. La seconda fase (strato acquoso) è riciclata nella colonna di rettifica.

Il nitrile acrilico grezzo così ottenuto è rettificato in una serie di colonne fino ad ottenere un prodotto al 99 %. Il nitrile acrilico bolle a 78,5°C. La resa totale rispetto all'acetilene è di circa 80 %, e rispetto all'acido cianidrico raggiunge 90-95 %.

Il prodotto secondario che si forma in maggiore quantità è il vinilacetilene. In effetti, il vinilacetilene si prepara industrialmente condensando due molecole d'acetilene in presenza di un catalizzatore simile a quello utilizzato in questo processo.

9. Tricloroetilene (Trielina).

La trielina, prodotto che trova vasti impieghi come solvente, si prepara mediante le seguenti reazioni:

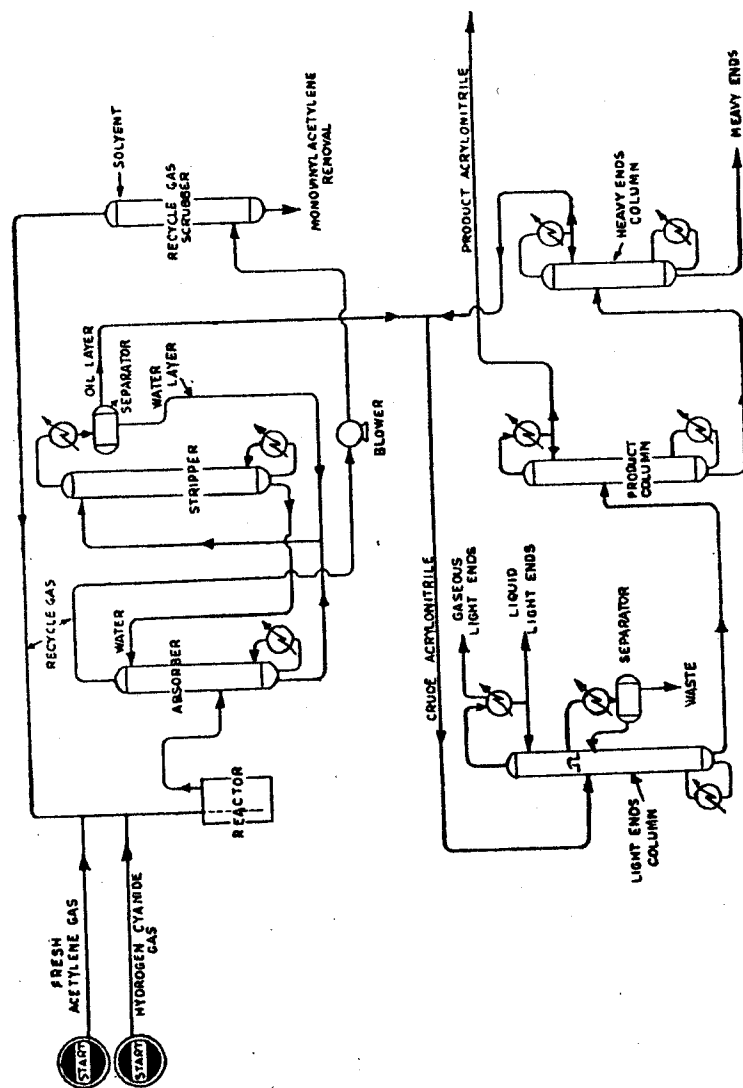
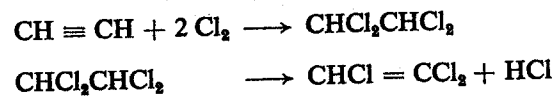


Fig. 14 - Schema d'impianto per la produzione di nitrile acrilico da acetilene e acido cianidrico.

La prima di queste reazioni è molto esotermica; è catalizzata da cloruro di antimonio o cloruro ferrico.

Si opera a circa 80° C in presenza di tetracloroetano come diluente; il calore di reazione è allontanato raffreddando con salamoia parte della soluzione, che viene successivamente riciclata al reattore (vedi fig. 15).

La seconda reazione può essere effettuata in presenza di calce, oppure in fase vapore (deidroclorurazione termica).

Nel processo che opera per via termica, dopo aver purificato il tetracloroetano ottenuto nella prima reazione, lo si vaporizza e lo si invia in un reattore multitubolare, contenente cloruro di bario supportato su carbone attivo. La temperatura è mantenuta a circa 250-300° C da un fluido caldo circolante, che fornisce il calore di reazione.

La conversione per passaggio raggiunge il 90 %.

I prodotti dalla reazione sono raffreddati e condensati: si allontana HCl che può essere recuperato. Il tricloroetilene grezzo contenente il tetracloroetano non reagito e prodotti secondari formati nella reazione, è frazionato in una serie di colonne di rettificazione (t. eb. della trielina = 87,2° C).

La trielina si conserva in presenza di stabilizzanti (ad es. trimetilammina).

Attualmente un altro solvente clorurato: il percloroetilene (CCl₂ = CCl₂), sta sostituendo, specialmente negli USA, la trielina come smacchiatore.

La trielina trova però sempre maggiori impieghi come solvente industriale. Il percloroetilene si prepara da CCl₄ ad alta temperatura (800-900° C).

10. Vinileteri.

Le reazioni di sintesi dei vinileteri:

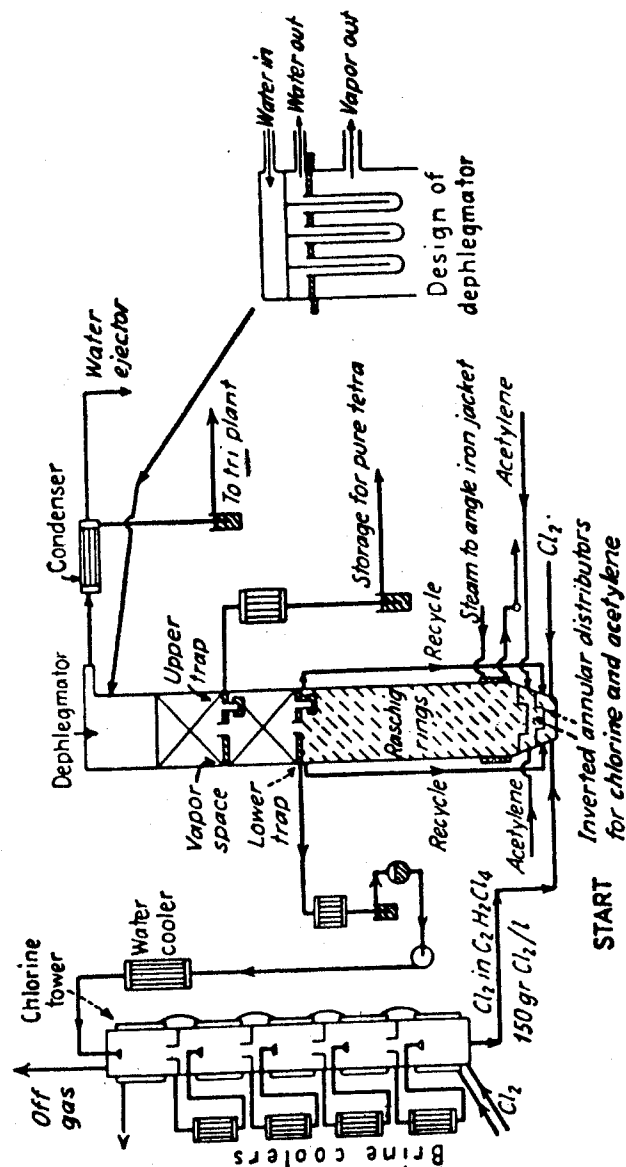
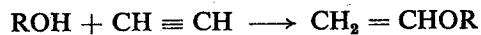


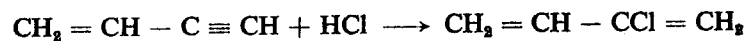
Fig. 15 - Produzione di tetracloroetano.

sono esotermiche per circa 30000 calorie; si conducono a circa 150-160° C (nel caso del metanolo si opera però a 120° C) e quindi sotto pressione.

Il catalizzatore è costituito da una soluzione alcolica contenente 0,5 ÷ 1 % di Na o K metallici. Talvolta si aggiunge KOH o NaOH.

11. Cloroprene.

Il cloroprene si prepara da acetilene e acido cloridrico secondo le seguenti reazioni:



La reazione di dimerizzazione dell'acetilene a vinilacetilene è catalizzata da un sale rameoso in soluzione acquosa acida per HCl e contenente KCl.

Si opera a circa 60° C.

I gas, che sono scaricati in modo continuo dal reattore, contengono il vinilacetilene (t. eb. 5,5° C). In un condensatore si separa l'acqua trascinata; i gas vengono successivamente essiccati su CaC₂ e da essi si separa poi il vinilacetilene.

Il vinilacetilene reagisce con l'acido cloridrico in presenza di una soluzione acquosa di cloruro rameoso. In un primo tempo si ottiene il 1-cloro-2, 3-butadiene che isomerizza poi a cloroprene.

La reazione si effettua a circa 40° C.

I gas uscenti vengono raffreddati: condensa H₂O che è riciclata al reattore.

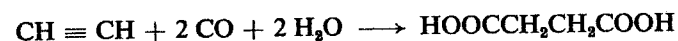
Il cloroprene grezzo (t. eb. 59,4° C) è purificato mediante rettifica.

12. Altri processi di sintesi dall'acetilene.

Dall'acetilene si preparano numerosi altri prodotti.

Durante la guerra ad esempio in Germania l'acetilene fu una materia importante per la preparazione del butadiene.

Recentemente è stata messa a punto in Italia la sintesi dell'acido succinico:



che si effettua in presenza di dicobalto octocarbonile.

Da queste stesse materie prime si prepara anche l'acido acrilico (processo Reppe). Per questo ed altri processi si rimanda alla descrizione delle sintesi di Reppe riportate in numerosi testi.

3. UTILIZZAZIONE DEI GAS DI SINTESI (CO + H₂)

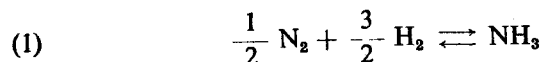
I gas di sintesi sono attualmente utilizzati su scala industriale per la preparazione di idrogeno (destinato in gran parte alla sintesi dell'ammoniaca) e di metanolo dal quale mediante deidrogenazione si prepara la formaldeide.

La miscela CO + H₂ viene anche utilizzata assieme ad un olefina, nei cosiddetti processi di ossosintesi, per la preparazione di aldeidi e successivamente di alcoli.

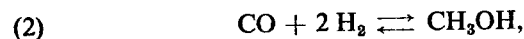
Nel presente capitolo ci limiteremo a riportare alcuni aspetti dei processi di sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, con particolare riferimento al funzionamento dei reattori utilizzati in tali sintesi ed illustreremo i processi di sintesi della formaldeide ed alcuni processi di ossosintesi.

1. *Reattori per la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo - Sintesi del metanolo.*

La reazione di sintesi dell'ammoniaca:



e la reazione di sintesi del metanolo:



sono entrambe esotermiche ed interessate da un equilibrio.

Per queste reazioni si ha rispettivamente:

$$\Delta G^{\circ}_1 = -11606 + 25,56 T \text{ cal/mol per } T \text{ tra } 300 \text{ e } 600 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$\text{e} \quad -12972 + 27,84 T \text{ cal/mol per } T \text{ tra } 600 \text{ e } 1500 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta G^{\circ}_2 = -22858 + 56,02 T \text{ cal/mol per } T \text{ tra } 300 \text{ e } 600 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$\text{e} \quad -24748 + 59,17 T \text{ cal/mol per } T \text{ tra } 600 \text{ e } 1500 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Le variazioni di energia libera standard si annullano rispettivamente a 450° K e a 405° K.

Non sono noti catalizzatori che consentano di condurre queste reazioni a temperature così basse, e pertanto, per ragioni cinetiche, si deve operare a temperature superiori, ove le reazioni sono termodinamicamente meno favorite. Malgrado ciò, poichè le reazioni avvengono entrambe con diminuzione del numero di moli, si possono ottenere rese soddisfacenti operando sotto pressione.

Le sintesi dell'ammoniaca si effettua a pressioni comprese tra 100 e 1000 atmosfere e a temperature comprese tra 450 e 650° C, a seconda dei processi e dei catalizzatori usati.

La sintesi del metanolo si effettua per lo più con catalizzatori a base di ZnO e Cr₂O₃, l'ossido di cromo avente la funzione di promotore. Il tenore di ZnO è di circa 90 %; in queste condizioni i catalizzatori ZnO — Cr₂O₃, presentano un massimo di attività. La pressione di sintesi è generalmente compresa tra 300 e 400 atm. La temperatura di reazione è compresa tra 350 e 420° C; non si opera a temperature superiori per limitare la formazione di prodotti secondari. Ciò differenzia nettamente la sintesi del metanolo da quella dell'ammoniaca, poichè quest'ultima sintesi non è interessata da reazioni secondarie.

Una reazione secondaria che si cerca di limitare nella sintesi del metanolo è la formazione di metano da CO e H₂. Questa reazione che è termodinamicamente molto più favorita della reazione di formazione del metanolo, è assai esotermica e può dar luogo a pericolosi innalzamenti di temperatura. Inoltre essa provoca la formazione di un gas inerte che si accumula durante il riciclo con conseguente abbassamento della pressione utile di sintesi. La reazione di formazione del metano è catalizzata dal Fe, pertanto la presenza di tale metallo deve essere accuratamente evitata nel catalizzatore. È inoltre da tener presente che il Fe può facilmente provenire dalla decomposizione, sul catalizzatore, del Fe (CO)₅ trascinato dai gas di sintesi. È consigliabile provvedere alla depurazione dei gas da tale composto e limitarne comunque la formazione con l'impiego di acciai legati (ad esempio 18/8), anzichè di acciaio comune, per la costruzione di alcune parti dell'impianto.

Per progettare i reattori per la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo o per interpretarne il funzionamento è necessario conoscere i dati cinetici oltre ai dati termodinamici delle reazioni.

Nella fig. 16 vengono riportate alcune isoterme di reazione relative alla reazione di sintesi del metanolo, effettuata con un catalizzatore costituito da 89 parti (in peso) di ZnO e 11 parti di Cr₂O₃.

Sulle ascisse è riportato il « fattore tempo »: $\tau = W/F$, ove W è il peso di catalizzatore e F l'alimentazione del reattore espressa

in moli/h di miscela CO + H₂; sulle ordinate è riportata la conversione « y » espressa in moli di CH₃OH formate per mole di alimentazione.

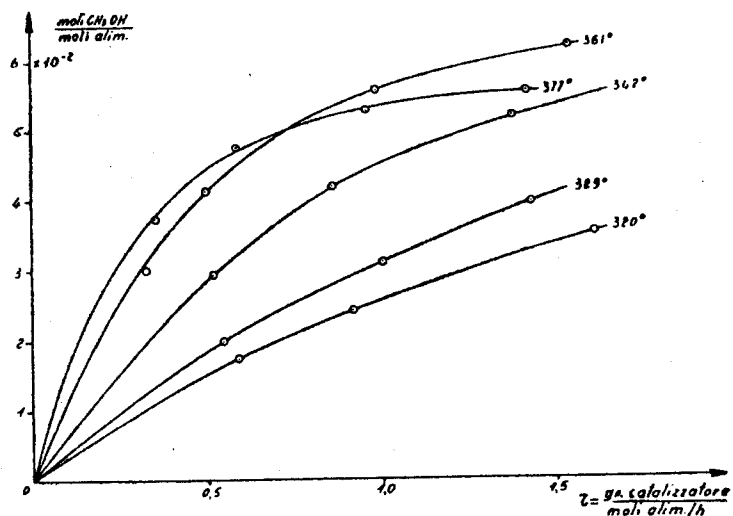


Fig. 16 - Isotherme di reazione per la sintesi del metanolo; gas di alimentazione: CO = 9,1 %; H₂ = 90,90 %; pressione = 300 atm.; catalizzatore ZnO/Cr₂O₃ = 89/11.

L'andamento di queste curve è caratteristico delle reazioni esotermiche interessate da un equilibrio.

All'aumentare del fattore tempo, la reazione tende a portarsi all'equilibrio termodinamico che, teoricamente, viene raggiunto per un tempo di contatto infinito, ma che in pratica può essere raggiunto in tempi relativamente brevi se si opera a temperature sufficientemente elevate.

La derivata $dy/d\tau$ è uguale, per definizione, alla velocità di reazione. Tale derivata è uguale alla pendenza della tangente dell'isoterma nel punto τ considerato. La tangente all'origine ($\tau = 0$) di ciascuna isoterma rappresenta la velocità iniziale della reazione alla temperatura e nelle condizioni considerate.

In generale le velocità iniziali aumentano sempre all'aumentare della temperatura. Ciò risulta ovvio per le reazioni cinematicamente semplici, poichè in questo caso le velocità iniziali sono direttamente proporzionali alle k di velocità che sono sempre funzioni crescenti della temperatura.

Nel caso delle reazioni eterogenee catalizzate, o comunque cinematicamente complesse, se si riporta in diagramma il logaritmo della velocità iniziale in funzione di $1/T$ (°K), si ottiene una curva che può essere assimilata (per intervalli di temperatura non troppo ampi) ad una retta.

Ponendo il coefficiente angolare di tale retta uguale a E_{app}/R (ove R = costante dei gas), il termine E_{app} prende il nome di « energia apparente » di attivazione della reazione.

Per valori di τ diversi da zero la velocità globale di reazione non aumenta necessariamente all'aumentare della temperatura. Ciò è dovuto al fatto che, per una reazione esotermica, all'aumentare della temperatura la resa all'equilibrio diminuisce. Pertanto se si riportano in diagramma le velocità di reazione che si hanno per una data conversione, a diverse temperature, si ottiene una curva che passa per un massimo e che si annulla alla temperatura per la quale la reazione è all'equilibrio per la conversione considerata.

Nella fig. 17 viene riportato un esempio qualitativo di curve di questo tipo.

La curva tratteggiata che passa per i massimi delle curve prende il nome di « curva o profilo optimum di funzionamento del reattore ».

Per realizzare il reattore optimum sarebbe quindi opportuno iniziare la reazione ad alta temperatura (compatibilmente con la stabilità del catalizzatore e con l'andamento delle reazioni secondarie) e raffreddare successivamente, in modo continuo, il sistema di reazione.

Le difficoltà di carattere tecnologico che si dovrebbero superare per raggiungere tale risultato appaiono evidenti.

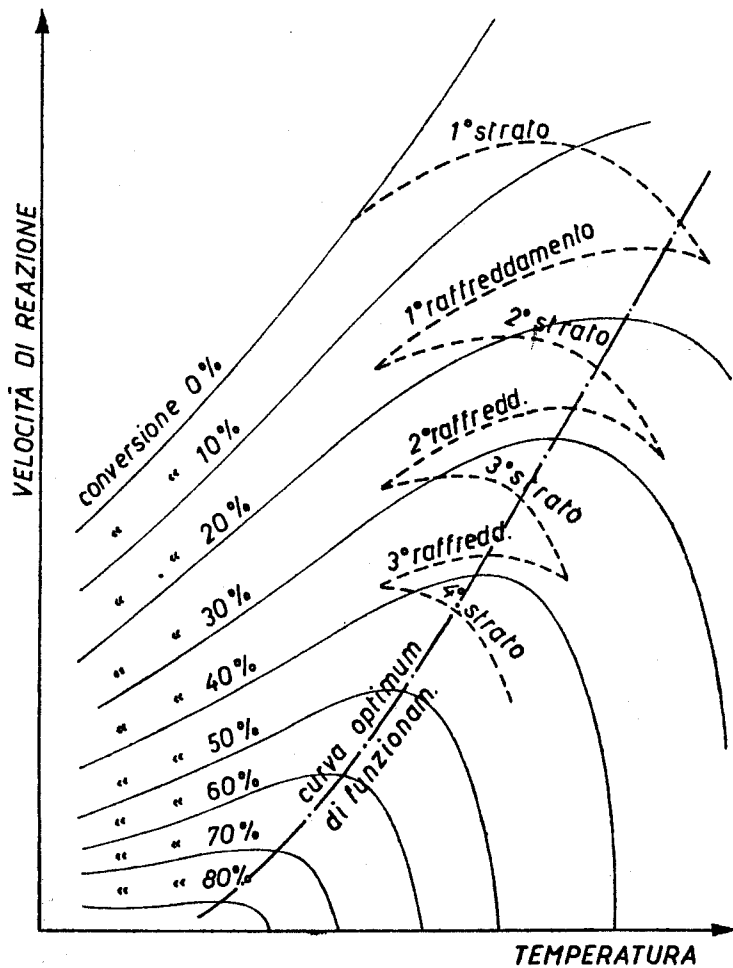


Fig. 17 - Curve ottimum di funzionamento d'un reattore per la condotta di una reazione esotermica interdetta da un equilibrio - Curve velocità-temperatura.

In numerosi reattori industriali per la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo il catalizzatore è raffreddato in modo continuo, per tutta la lunghezza del reattore dagli stessi gas di alimentazione. In altri reattori, più moderni, tra uno strato di catalizzatore e un altro, sono interposti dei serpentini nei quali circola acqua. Si assicura così un raffreddamento in zone opportune e il calore di reazione è recuperato per produrre vapore.

Tale schema è realizzato nelle colonne di sintesi Fauser (vedi fig. 18).

La curva velocità-temperatura per tale tipo di reattore è una spezzata. Sul catalizzatore la reazione avviene e i reagenti si riscaldano; tra due strati di catalizzatore si provvede al raffreddamento. È opportuno osservare che il raffreddamento è effettuato a conversione costante poichè in corrispondenza dei serpentini non vi è catalizzatore.

La disposizione dei serpentini può essere prevista in modo che le curve velocità-temperatura si avvicinino il più possibile alla curva di funzionamento optimum.

Il calcolo delle curve velocità-temperatura non presenta eccessive difficoltà. In effetti secondo lo schema della fig. 18 si può ritenere che in ciascun strato di catalizzatore la reazione proceda in modo pressochè adiabatico. Pertanto dopo aver fissato la temperatura iniziale e la conversione (e quindi il calore sviluppato), noti i calori specifici dei reagenti si calcola immediatamente la temperatura finale.

È interessante osservare che la conoscenza delle curve velocità-temperatura consente di calcolare facilmente la quantità di catalizzatore per ottenere una data conversione.

In effetti le diverse grandezze fino ad ora introdotte sono legate dalla seguente relazione, che rappresenta un bilancio microscopico.

$$F dy = r dW$$

ove

F = alimentazione del reattore ad es. in moli/h

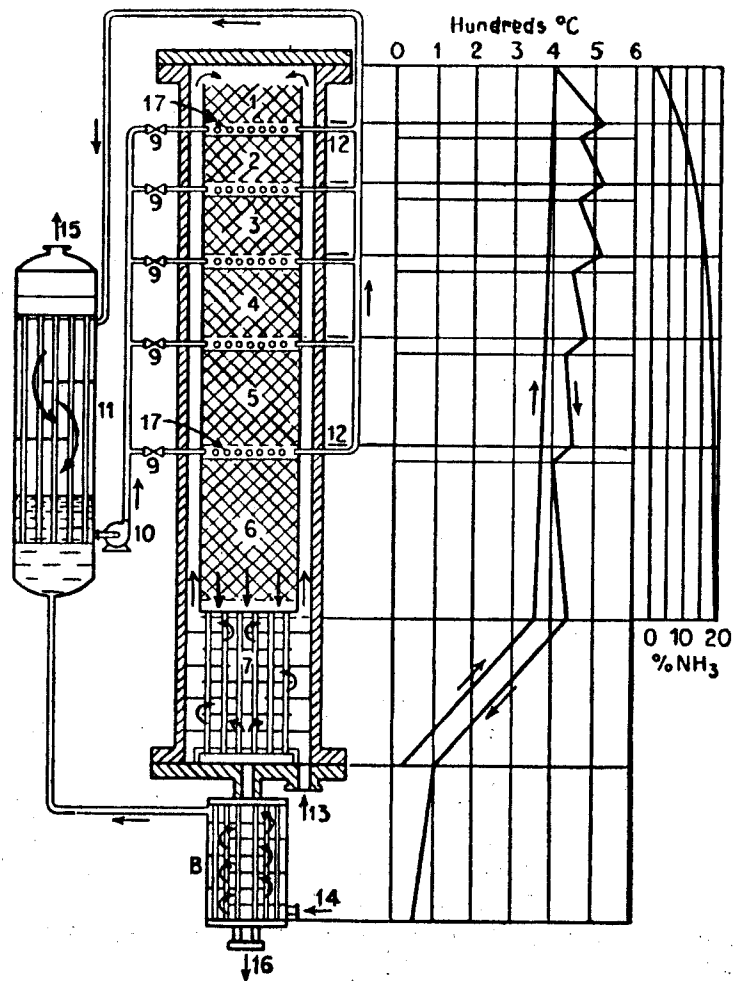


Fig. 18 - Schema semplificato di un reattore Fauser per la sintesi del metanolo o dell'ammoniaca.

y = conversione ad es. in moli di prodotto per mole di alimentazione

r = velocità di reazione ad esempio in moli di prodotto per ora e per unità di peso di catalizzatore

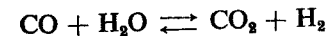
dW = peso dell'elemento di catalizzatore in cui la velocità è uguale a r .

Quest'equazione, trasformata e integrata, dà luogo alla seguente:

$$\frac{\Delta W}{F} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{r}$$

La conoscenza di $1/r$ in funzione di y (deducibile dalle curve velocità-temperatura) e di F , consente di calcolare la quantità di catalizzatore ΔW per passare dalla conversione y_1 alla conversione y_2 .

Le considerazioni fin qui riportate sono valide in linea generale, per tutte le reazioni esotermiche interessate da un equilibrio, quali ad esempio la reazione di conversione:



e la reazione di ossidazione di SO_2 a SO_3 ; in questi casi vengono in effetti adottati accorgimenti analoghi a quelli sopracitati, nella costruzione del reattore e nella condotta del processo.

È opportuno osservare che la sintesi del metanolo presenta a questo riguardo alcuni aspetti singolari. In effetti è già stato osservato che per limitare le reazioni secondarie è opportuno condurre la sintesi a temperature non superiori a $400-410^\circ \text{C}$. Dal calcolo si osserva che per conversioni corrispondenti a quelle che si raggiungono in un passaggio nei reattori industriali, la curva optimum di funzionamento del reattore si trova oltre $400-410^\circ \text{C}$; si conclude pertanto che la sintesi del metanolo, con i catalizza-

tori sopracitati dovrebbe essere condotta a circa 400° C e quindi in condizioni isoterme.

Nella fig. 19 è riportato lo schema di un moderno impianto per la sintesi del metanolo a partire da gas naturale e aria. Nello schema sono anche indicati il frazionamento dell'aria e le operazioni di purificazione del metanolo, mediante le quali vengono allontanati i prodotti secondari (etere dimetilico, alcoli superiori, acqua, aldeidi, chetoni...) che si erano formati accanto al metanolo durante la sintesi.

2. Formaldeide.

Una percentuale rilevante di metanolo (ad es. negli USA, circa il 50 %) viene impiegata per preparare la formaldeide, prodotto che trova importanti applicazioni per la preparazione di materie plastiche.

Si potrebbe pensare di ottenere formaldeide per sintesi diretta da CO e H₂, ma questa reazione non è termodinamicamente favorita; come lo si può osservare dal valore del ΔG° : $-2536 + 14,69 T$ per T tra 300 e 600° K e $-3745 + 12,68 T$ cal/mol tra 600 e 1500° K. Anche operando sotto elevatissime pressioni ed a temperature relativamente basse si raggiungerebbero trasformazioni limitate.

Si ricorre quindi ad altre vie; una via possibile potrebbe essere la deidrogenazione del metanolo: questa reazione è endotermica (per circa 20.000 cal/mol) ed è quindi favorita ad alte temperature e basse pressioni poichè avviene con aumento di volume. Il suo $\Delta G^\circ = 21.000 - 2941 T/100$ cal/mol, è negativo a temperature superiori a circa 710° K, e a 700° C la resa raggiunta all'equilibrio termodinamico è del 99 %. Ad alta temperatura però, la formaldeide è termodinamicamente instabile e tende a decomporsi in CO e H₂; si potrebbe rimediare a tale inconveniente operando con tempi di contatto molto brevi. Tuttavia, operando la semplice reazione di deidrogenazione del metanolo, si osserva sperimen-

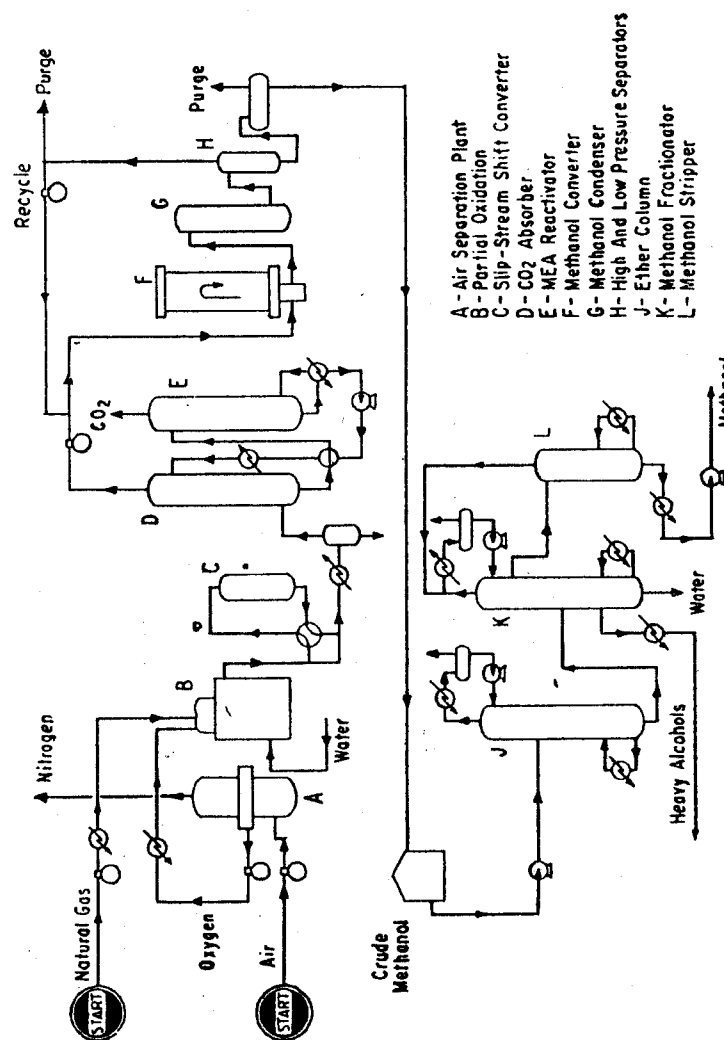
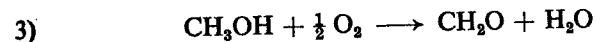


Fig. 19 - Schema d'impianto per la sintesi del metanolo da metano e aria.

talmente che la reazione è accompagnata dalla decomposizione dei prodotti con produzione di nerofumo, il quale riduce rapidamente l'attività del catalizzatore. Non è quindi possibile ottenere formaldeide dal metanolo, mediante semplice deidrogenazione, contrariamente al caso della deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide. Inoltre si presenta il problema di fornire al sistema reagente il calore necessario alla reazione in un tempo molto breve. Ciò si ottiene inviando dell'aria insieme al metanolo da convertire. Operando in questo modo è possibile diminuire i tempi di contatto rendendoli ancora più brevi di quelli necessari alla semplice deidrogenazione, dato che, sottraendo l'idrogeno man mano che si forma, aumenta la velocità del processo di deidrogenazione del metanolo. Si limita in tale modo la reazione di decomposizione della formaldeide. Complessivamente si hanno quindi le seguenti reazioni:



oppure:



Nella realizzazione del processo si deve evitare di operare entro i limiti di esplosività della miscela metanolo-aria.

Sono stati sviluppati due tipi di processi. Nei primi processi introdotti, in cui si impiegava un eccesso di metanolo, si operava a 600°C, con catalizzatori costituiti da reti di argento o di rame. Nei processi moderni si opera con eccesso di aria a circa 300°, con catalizzatori costituiti da ossidi metallici (ad es. ossidi di Mo, Fe, V). In questi processi la reazione complessiva che avviene è la reazione 3.

Il calore di reazione (che per la reazione 3 è circa di 38000 cal/mol) è asportato dal reattore per mezzo di un fluido termo-

statizzante, che viene successivamente raffreddato in una caldaia, producendo vapore.

All'uscita del reattore la formaldeide ed il metanolo, eventualmente non reagito, vengono assorbiti in acqua e frazionati.

Un vantaggio notevole dei processi moderni consiste nel fatto che, operando con eccesso di aria, si ha conversione quasi totale del metanolo. Ciò facilita notevolmente le operazioni di rettifica, poichè si ottiene un prodotto contenente generalmente meno dell'1 % di metanolo.

Un moderno schema di impianto per la produzione di formaldeide da metanolo, con eccesso di aria è riportato nella fig. 20.

In quest'impianto, che è installato a Castellanza, si producono 350 kg di vapore a 20 atm per tonnellata di prodotto. La resa di formaldeide rispetto al metanolo supera il 90 %.

3. Processi di ossosintesi.

Le materie prime utilizzate nei processi di ossosintesi, sono l'ossido di carbonio, l'idrogeno e un'olefina. Operando sotto pressione e in presenza di catalizzatori, si ottengono in questi processi delle aldeidi aventi un atomo di carbonio in più dell'olefina di partenza.

Le aldeidi così ottenute vengono, in molti casi, successivamente idrogenate all'alcool corrispondente.

I processi di ossosintesi industrialmente più importanti sono i seguenti:

- produzione dell'aldeide propionica e dell'alcool n. propilico da propilene
- produzione delle aldeidi butirriche (normale e iso), degli alcool corrispondenti e dell'alcool etilico
- produzione di alcool isottilici da epteni, ottenuti a loro volta mediante reazioni di addizione tra propilene e buteni
- produzione di aldeidi e di alcool da polimeri del propilene aventi basso peso molecolare (nonene e dodecene).

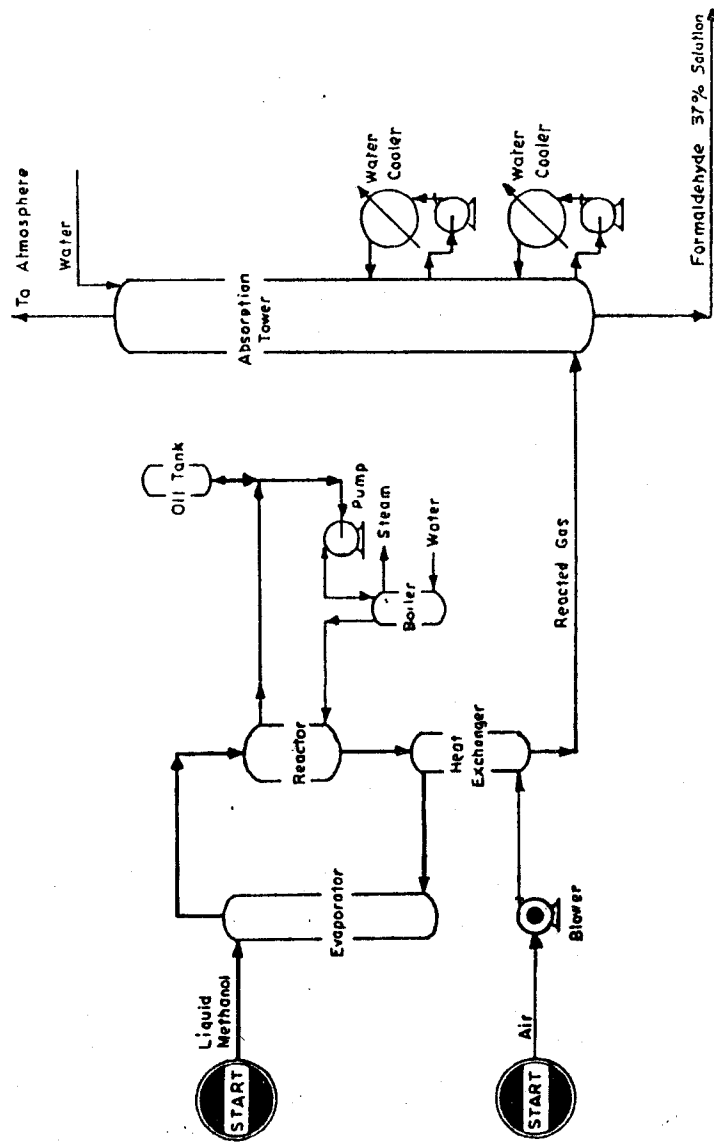
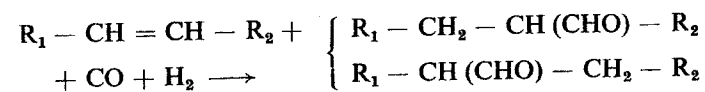
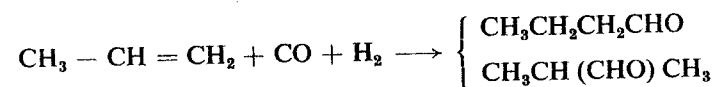
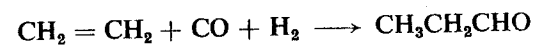


Fig. 20 - Schema d'impianto per la produzione di formaldeide da metanolo e aria.

Le reazioni di ossosintesi possono essere così schematizzate:



Ad esempio da etilene e propilene si ottengono rispettivamente i seguenti prodotti:



Le reazioni di ossosintesi sono esotermiche e termodinamicamente favorite.

Il catalizzatore utilizzato in questi processi è un composto di cobalto (ad esempio naftenato di cobalto), che si trasforma durante la reazione stessa a dicobalto ottocarbonile $[Co(CO)_4]_2$ e ad altri composti carbonilati di cobalto.

Lo schema di un impianto di ossosintesi è riportato nella fig. 21.

Il gas di sintesi in rapporto H_2/CO poco superiore a 1, è alimentato nel reattore a circa 200 atm, oltre all'olefina e al composto di cobalto. La reazione avviene a circa 175° C. I prodotti gassosi uscenti dalla testa del reattore sono raffreddati, lavati (con il diluente utilizzato nell'impianto) ed eventualmente riciclati.

I prodotti di reazione sono inviati in un separatore e successivamente in una colonna dove si procede alla distruzione dei composti carbonilati di cobalto. Questa operazione si conduce a circa 150° e 6 atm eventualmente in presenza di idrogeno. La soluzione ottenuta, contenente cobalto metallico in sospensione è successivamente idrogenata a circa 200° C e 200 atm. Si ottengono con gli alcoli corrispondenti alle aldeidi che si erano formate nel reattore di ossosintesi. Tale fase è evidentemente omessa se i prodotti desiderati sono le aldeidi.

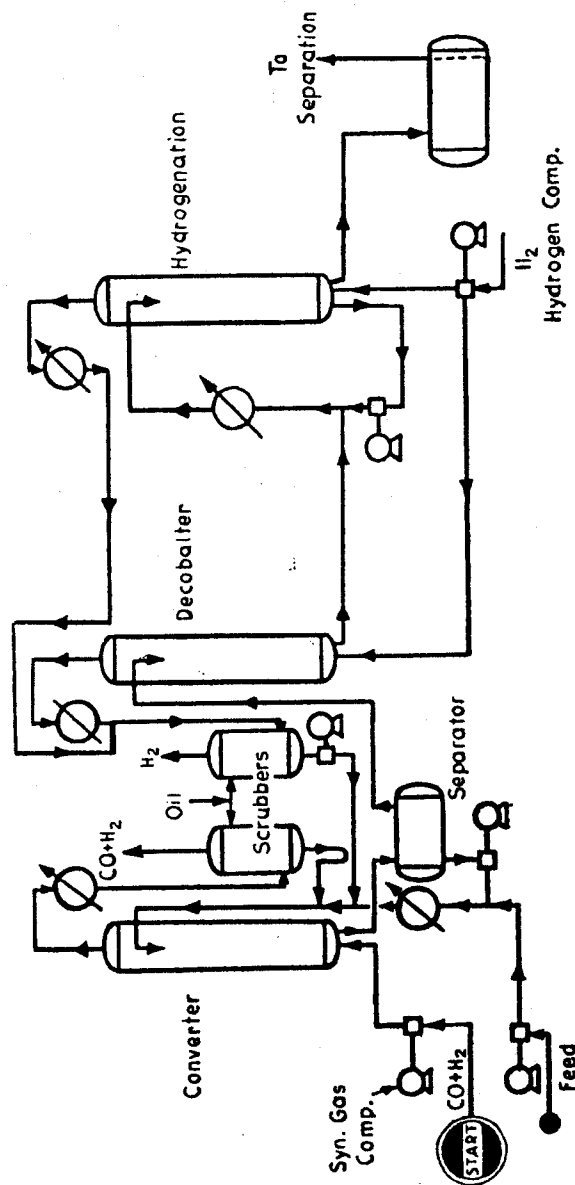


Fig. 21 - Schema d'impianto per la produzione di aldeidi e alcoli mediante ossosintesi.

La soluzione che si scarica dalla colonna di idrogenazione è successivamente frazionata.

La natura del diluente introdotto nel reattore assieme ai reagenti, riveste in taluni casi un'importanza particolare. Ad esempio nella sintesi delle aldeidi da propilene, il prodotto che presenta maggiore interesse è l'aldeide n-butirrica.

Negli impianti moderni si utilizza come diluente l'iso-butano. Si è osservato in effetti che operando con tale solvente si ottengono rese più elevate in aldeide n-butirrica.

4. PROCESSI MODERNI DI PRODUZIONE DI OSSIGENO.

Una materia prima che trova impiego in molti settori dell'industria petrolchimica è l'ossigeno ottenuto, come è noto, dal frazionamento dell'aria. I classici processi di frazionamento Claude e Linde, che operano a pressioni più o meno elevate, sono oggi sostituiti, quando possono venire soddisfatte certe condizioni che vedremo, dai moderni processi a bassa pressione.

La possibilità di impiegare l'ossigeno nelle varie sintesi è strettamente legata al suo costo, che a sua volta è funzione della potenzialità dell'impianto. In effetti è dimostrato che l'ossigeno può essere prodotto a prezzi vantaggiosi soltanto in impianti la cui potenzialità sia di almeno un centinaio di tonnellate/giorno. La produzione di ossigeno a basso costo è quindi compatibile soltanto con consumi elevati.

Un altro fattore che contribuisce alla diminuzione dei costi è il fatto che in molti casi non è richiesto per l'ossigeno una purezza elevata. L'ossigeno prodotto negli impianti ad alta potenzialità è generalmente al 95-98 %.

I. GENERALITÀ SULLA LIQUEFAZIONE DEI GAS.

Il frazionamento delle miscele gassose per condensazione frazionata o per rettifica della miscela portata allo stato liquido,

interessa diversi campi dell'industria chimica. Tra gli esempi più significativi citeremo, oltre alla separazione dell'ossigeno e dell'azoto dall'aria, il frazionamento delle miscele di idrocarburi leggeri e la separazione dell'idrogeno dai gas di cokeria.

In tali processi una delle operazioni fondamentali è la liquefazione parziale o totale del gas.

Per liquefare un gas puro è necessario operare al di sotto della sua temperatura critica. Anche nel caso di miscele la liquefazione, parziale o totale, sarà possibile soltanto a temperature inferiori ad un certo valore.

Per liquefare un gas avente una temperatura critica molto bassa è quindi indispensabile avere a disposizione mezzi che consentano di raggiungere basse temperature.

Industrialmente tali mezzi sfruttano:

- la vaporizzazione di un liquido;
- l'espansione isoentalpica di un gas reale (effetto Joule-Thomson);
- l'espansione isoentropica di un gas in una macchina, con produzione di lavoro esterno.

Nel caso di frazionamento dell'aria solo questi due ultimi metodi vengono applicati.

II. EVOLUZIONE DEGLI IMPIANTI DI FRAZIONAMENTO DELL'ARIA.

Fino a qualche anno fa la maggior parte degli impianti industriali seguiva schemi che possono essere ricondotti a quelli degli impianti convenzionali Linde e Claude. In questi impianti la pressione di esercizio è sempre relativamente elevata.

Negli impianti moderni si cerca invece di operare alla più bassa pressione possibile per evidenti ragioni di carattere economico. Un notevole impulso in questo senso è stato dato dalla Germania qualche anno prima della seconda guerra mondiale, quando questo paese si trovò di fronte alla necessità di preparare ingenti quantità di benzina sintetica (Fisher-Tropsch) da miscele

CO—H₂, preparate mediante gasificazione dei combustibili solidi. L'impiego dell'ossigeno in questa operazione di gasificazione presentava tali vantaggi che furono messi a punto impianti ad elevata potenzialità per la produzione di ossigeno a basso costo (impianti Fränkl-Linde (1930-1932)).

Da allora i processi di frazionamento dell'aria hanno subito importanti modifiche di carattere tecnologico e si contano attualmente numerosi tipi di impianti tra loro diversi. Molti di questi servono a preparare ossigeno in grande quantità: « Tonnage Oxygen » secondo la denominazione USA.

L'abbassamento dei costi è strettamente vincolato all'abbassamento della pressione di esercizio (che non può però essere abbassata sotto 5-6 atm poiché tale pressione rappresenta il valore minimo che consente un funzionamento termico autonomo delle doppie colonne di rettifica dell'aria liquida) e al metodo utilizzato per eliminare l'acqua e l'anidride carbonica dall'aria.

La pressione di esercizio è a sua volta vincolata alle perdite che si hanno nell'impianto. Queste perdite sono di due tipi:

- 1) perdite di freddo per trasmissione di calore, dall'ambiente alle parti fredde dell'impianto;
- 2) perdite dovute allo scambio non perfetto del calore negli scambiatori (tali perdite sono di natura sia entalpica che entropica).

Per compensare le perdite (entalpiche) si hanno a disposizione due mezzi:

- a) diminuzione dell'entalpia dell'aria che entra negli scambiatori, mediante compressione, o abbassandone la temperatura con un ciclo di refrigerazione ausiliario;
- b) espansione dell'aria in una macchina che produce lavoro esterno.

I consumi di energia e di conseguenza la pressione di esercizio potranno quindi essere ridotti attraverso le seguenti vie:

- 1) accorgimenti per diminuire le perdite di freddo nell'impianto;

- 2) perfezionamento degli scambi termici;
- 3) perfezionamento dell'efficienza delle macchine di espansione.

Le perdite di freddo dipendono prevalentemente dalla superficie esterna dell'impianto e dall'isolamento. (Tutte le parti fredde dell'impianto vengono accuratamente isolate, ma lo spessore dell'isolamento non può essere portato vantaggiosamente oltre un certo limite).

Al diminuire del rapporto superficie/volume, le perdite riferite all'unità di volume, diminuiscono. Di conseguenza per impianti di potenzialità sempre maggiore la pressione ed i costi di esercizio potranno essere, da questo punto di vista, continuamente diminuiti.

Per quanto riguarda il miglioramento della trasmissione del calore negli scambiatori, un notevole perfezionamento è stato raggiunto con l'introduzione degli scambiatori « Fränkl o derivati ». Con questi scambiatori che vengono descritti in un paragrafo successivo, si può raggiungere all'estremità calda dello scambiatore una differenza di temperatura anche solo di 1 o 2 gradi.

Anche le macchine di espansione hanno subito importanti trasformazioni. Dalle prime macchine a pistone di Claude si è passati alle turbine degli impianti Fränkl-Linde, ed ai turboespansori di Kapitza. L'efficienza delle turbine di Kapitza raggiunge l'80 % invece del 55-60 % delle migliori turbine degli impianti Linde e delle macchine a pistone.

Si deve osservare che negli impianti a bassa pressione, l'abbassamento di entalpia che subisce l'aria durante la compressione è troppo piccolo per compensare le perdite di freddo ed è necessario produrre la totalità del freddo espandendo l'aria in una macchina con produzione di lavoro esterno. La possibilità di operare a bassa pressione ha inoltre consentito l'impiego di compressori centrifughi, ad alta efficienza, per portate elevate, che non danno luogo a trascinamento di olio, inconveniente che si verifica nelle macchine a pistone.

L'aria che viene inviata alla rettifica deve essere assolutamente esente da umidità e da anidride carbonica che, solidificandosi alle basse temperature dell'impianto, potrebbero dar luogo a pericolose ostruzioni. Oltre alla CO_2 , ed all'umidità è opportuno eliminare dall'aria le tracce di idrocarburi ed in particolare di acetilene in essa contenuti. Questo si effettua per lo più facendo passare l'aria a bassa temperatura in filtri a gel di silice ed allumina.

Negli impianti convenzionali (Linde e Claude) l'anidride carbonica viene eliminata per via chimica facendo passare l'aria in una soluzione di soda e di potassa caustica. Le soluzioni impiegate in questa operazione devono essere continuamente rigenerate e ciò incide sensibilmente sul costo dei prodotti.

Negli impianti a bassa pressione l'applicazione di tali metodi chimici di depurazione presenta notevoli difficoltà per i volumi che dovrebbero raggiungere le apparecchiature. Questo ostacolo è stato superato con l'introduzione dei rigeneratori Fränkl, e in un'epoca più recente, con i ricuperatori o scambiatori reversibili introdotti in America. Nello stesso tempo i rigeneratori Fränkl rappresentano una notevole fonte di risparmio poichè, come vedremo, essi consentono di effettuare la separazione della CO_2 e dell' H_2O per via puramente fisica. Hanno però l'inconveniente di dar luogo a prodotti meno puri.

Un ultimo fattore determinante è la purezza e lo stato fisico dell'azoto e dell'ossigeno che l'impianto deve fornire. Per esempio l'industria dell'ammoniaca richiede azoto il più puro possibile e soltanto alcuni tipi di impianti consentono di raggiungere gradi di purezza sufficienti.

Per quanto riguarda l'ossigeno è già stato riferito che in taluni casi non è necessario disporre di ossigeno molto puro. Ricorderemo che gli impianti Fränkl-Linde e derivati forniscono ossigeno ad un grado di purezza spesso limitato, ma sufficientemente elevato per molti scopi industriali.

Diremo infine che negli impianti che producono ossigeno liquido la potenzialità del ciclo di refrigerazione dovrà essere au-

mentata, rispetto agli impianti convenzionali, aumentando la pressione di esercizio. In questi impianti l'efficienza delle macchine di espansione assume una importanza predominante.

1. Rigeneratori Fränkl (accumulatori di freddo).

Il Fränkl sostituì agli scambiatori di calore in controcorrente normalmente utilizzati nei classici impianti Claude e Linde dei rigeneratori, o accumulatori di freddo, il cui principio di funzionamento è simile a quello dei recuperatori Martin-Siemens, costituiti da colonne riempite di materiale avente una elevata capacità termica. Se il calore deve essere scambiato tra un gas caldo ed un gas freddo, le due correnti gassose vengono inviate nel rigeneratore alternativamente una dopo l'altra ed in senso opposto.

Generalmente ciascun sistema di rigeneratori è costituito da due gruppi di due torri di 5-6 m d'altezza. Mentre in una torre passa l'aria calda compressa, nell'altra passa l'azoto (o l'ossigeno) freddo (od espanso) (fig. 22). Dopo ogni ciclo (di una durata non superiore ai 3 minuti) i sensi vengono automaticamente invertiti.

Il materiale di riempimento è costituito da pacchetti di lamine ondulate per lo più di alluminio o di sue leghe.

Recentemente è stato proposto dalla Società tedesca Linde un riempimento con frammenti di quarzite aventi particolari caratteristiche meccaniche e termiche.

Questi rigeneratori presentano i seguenti vantaggi sui normali scambiatori di calore:

- 1) costano meno e sono di più facile costruzione;
- 2) consentono di ottenere elevate superfici di scambio in uno spazio limitato (più di 1000 m² in 1 m³);
- 3) la perdita di carico è notevolmente inferiore a quella che si avrebbe in uno scambiatore tubolare di uguale superficie e può essere limitata a 0,10 ÷ 0,15 atm;

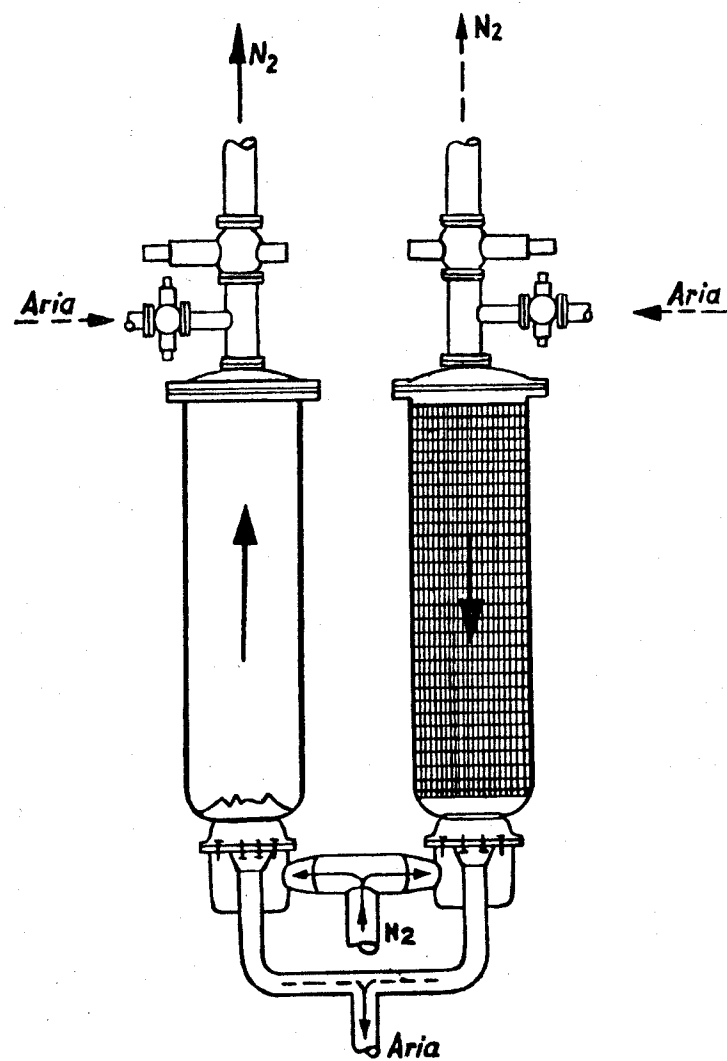


Fig. 22 - Rigeneratori Fränkl

4) il loro impiego consente di eliminare i mezzi chimici per la depurazione dell'aria; vedremo infatti che la CO_2 e l' H_2O depositate nella fase ad aria possono essere allontanati nella fase successiva, dai gas freddi.

Quest'ultimo punto rappresenta tuttavia anche una limitazione all'impiego dei rigeneratori. Infatti dopo la fase ad aria il rigeneratore contiene le impurezze in esso depositate e l'aria residua. L'azoto e l'ossigeno uscenti saranno quindi contaminati. Questa contaminazione dipende dalla durata di ciascun ciclo e dal volume dei rigeneratori. Il principio della purificazione dell'aria dalla CO_2 e dall'umidità è il seguente: quando l'aria passa nel rigeneratore, portato nella fase precedente a bassa temperatura, l'umidità e l'anidride carbonica in essa contenute si depositano allo stato solido. Quando si inverte il flusso il gas di ritorno asporta i prodotti depositati. Questa operazione è possibile sebbene il gas di ritorno sia più freddo del solido depositato, per il fatto che la pressione dei gas di ritorno è inferiore a quella dei gas di andata.

2. Impianti Fränkl-Linde e impianti derivati.

Attualmente i moderni impianti Fränkl-Linde per la produzione di ossigeno o di ossigeno e azoto, operano interamente a bassa pressione, tutto il freddo necessario per compensare le perdite essendo ottenuto mediante espansione dell'aria in una turbina.

Per ottenere la totale eliminazione della CO_2 dai rigeneratori è necessario regolare la differenza di temperatura tra aria e azoto in particolare nella parte fredda del rigeneratore.

Si giunge a tale risultato aumentando il flusso dei gas freddi rispetto al flusso dei gas caldi che passano in una data sezione in modo da compensare il calore specifico più elevato dell'aria compressa.

Negli impianti moderni è possibile effettuare la completa eliminazione della CO_2 e dell' H_2O dai rigeneratori, anche sfrut-

tando soltanto una frazione dei gas introdotti. In questo modo è anche possibile ottenere una parte dei gas (ossigeno o azoto) esenti da impurezze, facendoli passare nei rigeneratori in condotti fissi.

Si costruiscono pertanto impianti che, a seconda delle esigenze, producono:

— O_2 dal 70 al 95-99,5 % per scopi chimici e N_2 più o meno impuro. È stato installato in Germania un impianto Linde di questo tipo che produce 40.000 Nm^3/h di O_2 al 98 % e più di 60.000 Nm^3/h di N_2 (con meno di 0,5 % di O_2) ed è in costruzione un impianto per la produzione di 50.000 Nm^3/h di O_2 al 98 %;

— O_2 a più del 99,5 % per la saldatura, e N_2 impuro;

— O_2 al 95-98 %; N_2 impuro e N_2 puro che può essere impiegato per la sintesi dell'ammoniaca.

In fig. 23 è riportato lo schema di uno di questi ultimi impianti.

L'aria dopo essere stata compressa a 5,7 atm, in un turbo-compressore, è raffreddata a 10°C in una colonna a pioggia di acqua, raffreddata a sua volta dai gas di ritorno ancora freddi (8°C) uscenti dal rigeneratore. Tutta l'aria viene poi inviata in due gruppi di rigeneratori (rigeneratori N_2 e rigeneratori O_2) divisa in parti corrispondenti all'incirca al rapporto N_2/O_2 nell'aria, e si libera della CO_2 e dell' H_2O .

All'uscita dai rigeneratori l'aria raffreddata a circa 90°K viene riunita ed inviata alla base della colonna a media pressione. Dalla base di questa colonna l'aria ricca (al 39 % di O_2) viene inviata allo stato liquido in due filtri a riempimento di silicagel, a funzionamento alternato, dove si depositano le ultime tracce di CO_2 e l'acetilene. Dopo essere stata raffreddata in uno scambiatore, l'aria ricca viene inviata nella parte centrale della colonna superiore.

Circa metà dell'azoto liquefatto nel condensatore-evaporatore ricade nella colonna a media pressione (costituendo il ri-

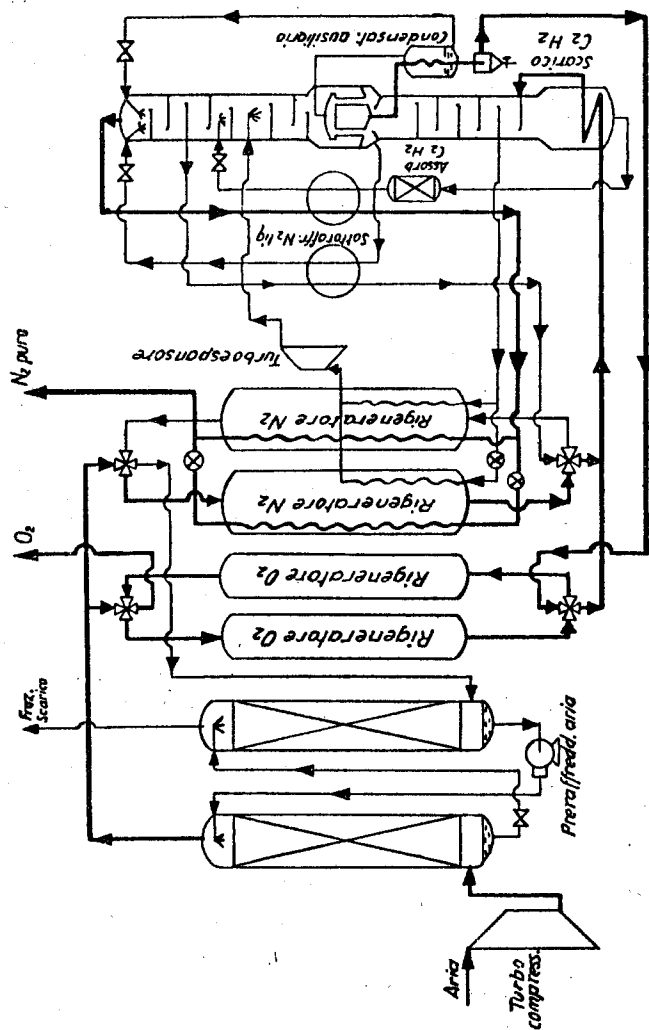


Fig. 23 - Impianto Frankl-Linde a bassa pressione per la produzione di O_2 al 95-98% e di azoto puro.

flusso), il resto, previo sottoraffreddamento in uno scambiatore, e dopo espansione, va a costituire il riflusso della colonna superiore.

Le frigorificazioni necessarie per il processo sono prodotte per espansione di una frazione, prelevata dalla colonna a media pressione, in una turbina, dalla quale passa nella colonna a 1,3 atm. Per il buon funzionamento delle colonne di rettifica la quantità di gas inviata all'espansore non deve superare il 25 % dell'aria totale.

Dopo essere stata prelevata dalla colonna a media pressione e prima di alimentare l'espansore, questa frazione passa in un condotto separato nella parte fredda del rigeneratore N_2 , dove abbassa la differenza di temperatura tra aria entrante e azoto uscente, consentendo lo spurgo della CO_2 e dell' H_2O .

L'ossigeno è prelevato sia allo stato gassoso, sia allo stato liquido, dalla base della colonna a bassa pressione.

Prima di essere inviata al rigeneratore la frazione liquida viene evaporata in un condensatore ausiliario. La piccola frazione liquida che si accumula nell'assorbitore sottostante al condensatore è periodicamente scaricata. Questa frazione contiene tutte le sostanze relativamente altobollenti ancora presenti nei gas, che contaminavano l'aria, come per esempio l'acetilene o altri idrocarburi.

L'ossigeno ottenuto impuro per A , N_2 , CO_2 e H_2O è al 95-98 %. Dalla testa della colonna a bassa pressione si preleva l'azoto puro che viene scaricato dopo che ha ceduto le sue frigorificazioni in uno scambiatore e nel rigeneratore. Tale azoto, che passa nel rigeneratore in un condotto separato, può essere ottenuto al 99,998 %, ossia sufficientemente puro per la sintesi dell'ammoniaca.

Lo spurgo dei rigeneratori N_2 dalla CO_2 e dall' H_2O è assicurato da una frazione (azoto impuro) prelevata dalla colonna a bassa pressione.

È interessante osservare che in questi impianti moderni lo spurgo dei rigeneratori è possibile anche se la percentuale dei

gas che riattraversano la massa del rigeneratore è soltanto il 55 % dell'aria totale entrante.

Uno di questi impianti per 15.000 Nm³/h di aria aspirata produce:

2500 Nm³/h di O₂ al 95-98 %,

4500 Nm³/h di N₂ al 99,998 % (5 ppm di O₂, resto A).

La differenza è costituita da azoto impuro, che non viene utilizzato.

Nella tabella 4 sono riportati i consumi che si hanno negli impianti Fränkl-Linde a bassa pressione per la produzione di O₂ al variare della potenzialità dell'impianto e della purezza dell'ossigeno. Si osserva, come era prevedibile, che i consumi di energia diminuiscono notevolmente all'aumentare della potenzialità dell'impianto ed aumentano all'aumentare della purezza dell'ossigeno ottenuto. Anche la pressione di esercizio aumenta all'aumentare della purezza dell'ossigeno.

TABELLA 4
DATI TECNICI DELL'IMPIANTO FRANKL-LINDE PER LA PRODUZIONE DI O₂

1. Aria aspirata	m ³ /h	6.700	13.700	26.650	52.900
2. m ³ /h di ossigeno:					
a) purezza 99,5% - pressione esercizio 5,8 ata »		790	2.185	4.625	9.500
b) » 99% - » » 5,8 » »		900	2.360	4.855	9.850
c) » 98% - » » 5,6 » »		1.000	2.500	5.000	10.000
d) » 95% - » » 5,5 » »		1.130	2.775	5.480	10.900
e) » 90% - » » 5,3 » »		1.210	2.970	5.880	11.700
3. Consumi di energia per m ³ di O ₂ puro (100%): kWh/m ³					
a) purezza 99,5% - pressione esercizio 5,8 ata »		0,78	0,59	0,51	0,46
b) » 99% - » » 5,8 » »		0,69	0,55	0,48	0,44
c) » 98% - » » 5,6 » »		0,61	0,51	0,47	0,43
d) » 95% - » » 5,5 » »		0,55	0,47	0,44	0,41
e) » 90% - » » 5,3 » »		0,53	0,45	0,42	0,39
4. Acqua di raffreddamento	m ³ /h	45	190	350	650

5. PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DALL'ETILENE.

È già stato precisato che l'acetilene è l'olefina maggiormente utilizzata dall'industria petrolchimica.

I principali processi di sintesi che partono da questo prodotto sono indicati nella tabella 5.

Prima di descrivere tali processi richiameremo brevemente i metodi industriali di produzione dell'etilene.

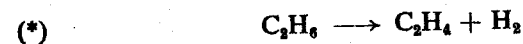
1. Preparazione dell'etilene.

In passato l'etilene era separato da gas di cracking in cui era contenuto in percentuali limitate (nella maggior parte dei casi inferiori al 5 %).

In effetti i processi di cracking catalitici o non, erano condotti a temperature generalmente inferiori a 550°C.

Per ragioni termodinamiche questa temperatura è troppo bassa per consentire l'ottenimento di gas contenenti percentuali elevate di etilene. Operando in queste condizioni si ottenevano invece percentuali più importanti di propilene (dall'8 al 20 %) a seconda dei processi e di buteni (fino al 12 %).

In effetti si consideri la reazione:



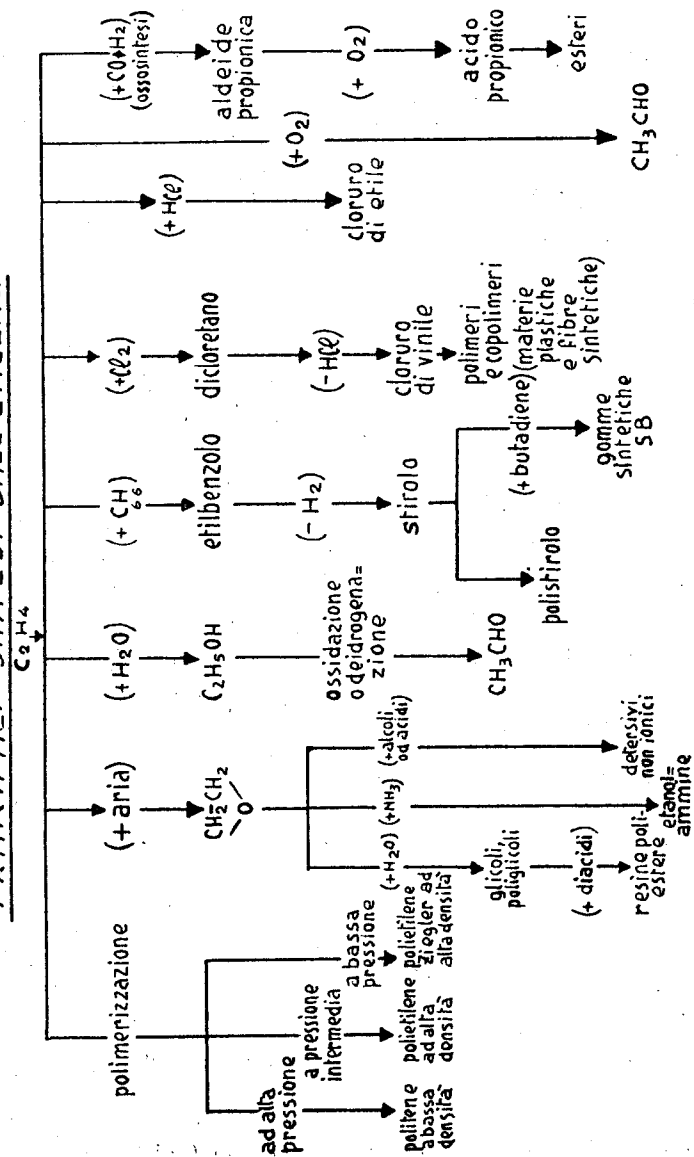
$$\Delta H = 34000 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 34038 - 31,05 T \text{ cal/mol (per } T \text{ tra } 600 \text{ e } 1500 \text{ }^\circ\text{K)}$$

Si osserva che il ΔG° si annulla a circa 800 °C. In queste condizioni, all'equilibrio termodinamico della reazione (*), la percentuale di etilene nei gas (operando a 3 atm.) raggiunge solo il 33,33 per cento.

Per ottenere gas con un tenore superiore in etilene, si dovrebbe operare a temperatura più elevata (poichè la reazione è

PRINCIPALI SINTESI DALL'ETILENE



endotermica) oppure in depressione (poichè la reazione avviene con diminuzione del numero di molecole).

Partendo da un idrocarburo superiore all'etano, la temperatura alla quale si annulla il ΔG^0 è inferiore a quella relativa all'etano. Ciò risulta chiaramente dal diagramma (vedi fig. 24) di Francis (nel quale sono riportati i valori di $\Delta G^0/n$, di formazione dei diversi idrocarburi, al variare della temperatura). Un fenomeno analogo è già stato messo in evidenza nella seduta relativa alla preparazione dell'acetilene dagli idrocarburi saturi.

Attualmente l'etilene oltre ad essere separato dei gas di raffineria è ottenuto in processi di cracking che operano in fase vapore senza catalizzatori, a temperature comprese tra 700 e 1000° C; l'idrocarburo che viene deidrogenato o crackizzato è etano, propano, butano o idrocarburi liquidi.

In Europa sono molto diffusi processi che utilizzano gasolio o nafta. In questi processi la percentuale di etilene nei gas crackizzati è generalmente compresa tra 25 e 37 %, mentre la percentuale di propilene raggiunge circa il 15 % se si parte da idrocarburi liquidi e solo il 4-5 % se si parte da propano.

Nella fig. 25 viene riportato lo schema di un impianto Kellogg per la produzione di etilene. La materia prima può essere: gas di raffineria, etano, propano, butano, pentano, gasoline naturali, nafta, gas olio o prodotti più pesanti.

Durante il cracking si forma acetilene che, pur essendo in quantità limitate, deve essere eliminato; a tale scopo i gas, in un certo punto dell'impianto, vengono inviati su un catalizzatore (dopo essere stati depurati dai composti solforati), ove l'acetilene è idrogenato selettivamente ad etilene.

Il frazionamento dei prodotti provenienti dal forno di cracking viene effettuato in colonne di rettifica. Per recuperare i prodotti leggeri (etilene, etano, propilene) si opera sotto pressione e a bassa temperatura.

Nella tabella vengono riportate le temperature di ebollizione degli idrocarburi leggeri.

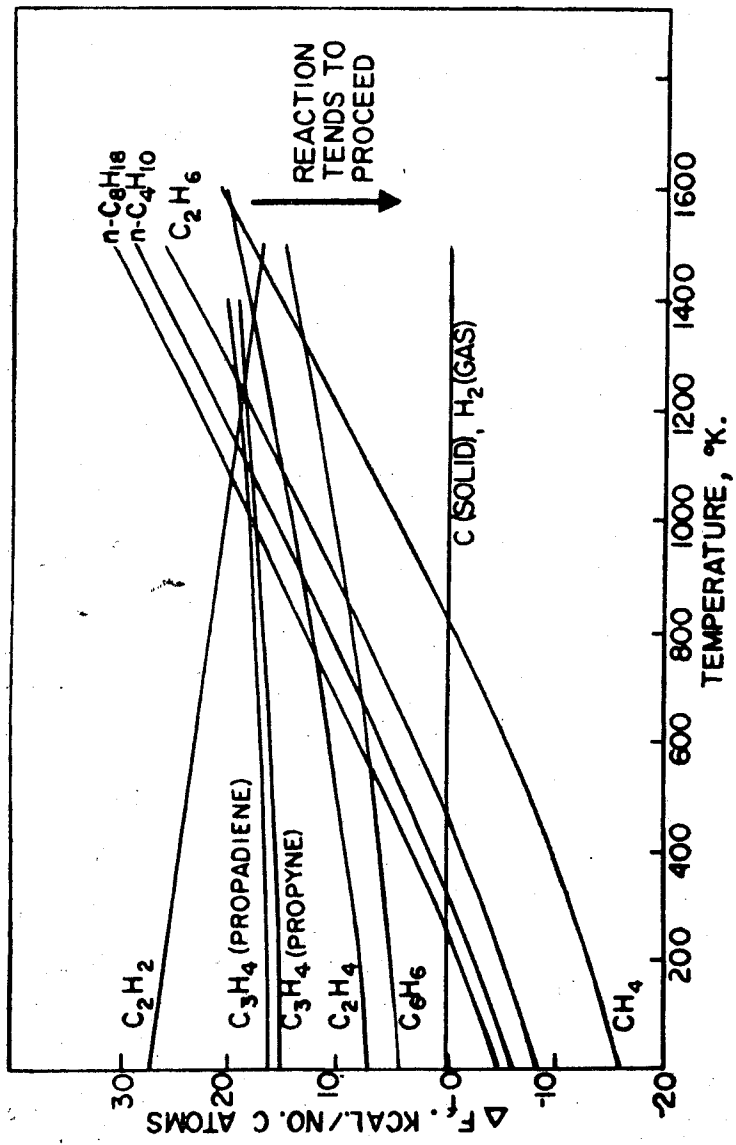


Fig. 24 - Energia libera di formazione degli idrocarburi (Diagramma di Francia).

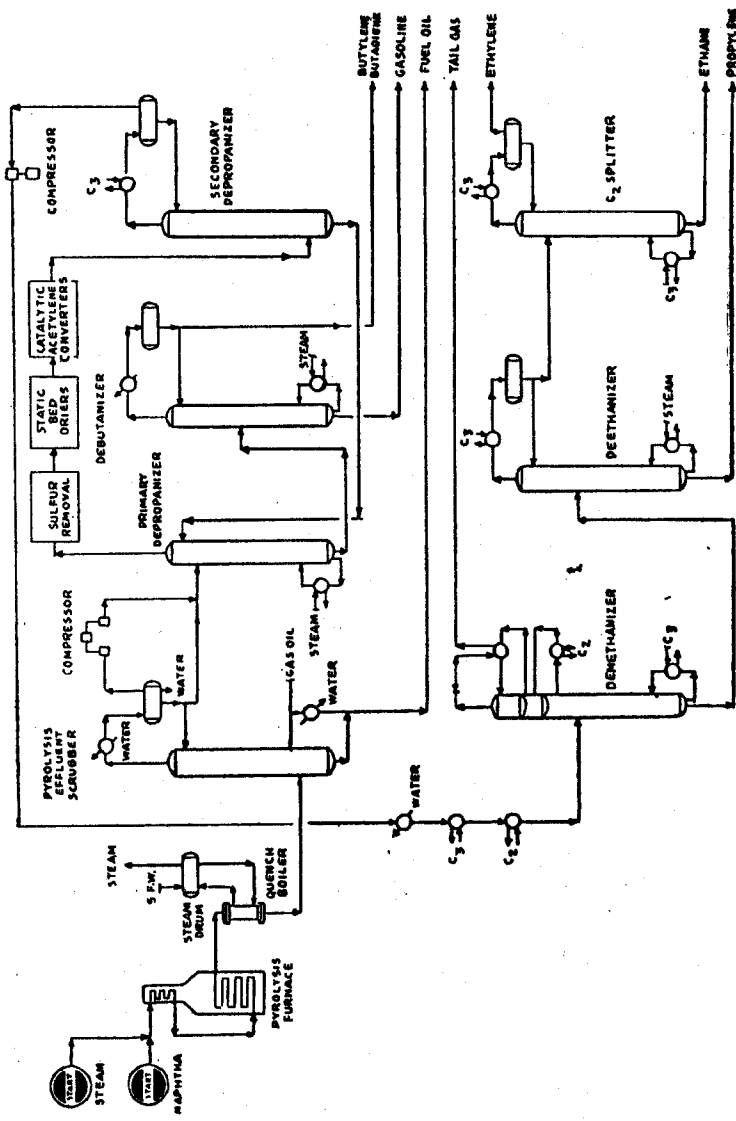


Fig. 25 - Schema d'impianto per la produzione di etilene.

TABELLA 6

TEMPERATURE DI EBOLLIZIONE DEGLI IDROCARBURI LEGGERI

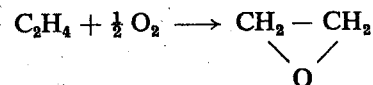
Metano	- 161,4	<i>i</i> -butano	- 11,7
Etilene	- 103,9	<i>i</i> -butene	- 6,9
Etano	- 88,3	1-butene	- 6,3
Propilene	- 47,0	1,3-butadiene	- 4,4
		<i>n</i> -butano	- 0,5
Propano	- 42,5	2-butene-trans	+ 0,9
		2-butene cis	+ 3,7

Nell'impianto riportato la frazione « propilene » contiene dal 90 al 95 % di propilene, il resto essendo soprattutto propano. La frazione « butilene-butadiene » contiene circa 95 % di prodotti insaturi: la resa in etilene è circa il 25 % in peso rispetto al prodotto di partenza.

2. Ossido di etilene.

L'ossido di etilene è tutt'oggi il derivato più importante dell'etilene.

Attualmente è ottenuto in gran parte mediante ossidazione diretta dell'etilene.



La reazione è esotermica per circa 35000 cal/mol ed è termodinamicamente favorita; lo è tuttavia meno della reazione di combustione completa che è esotermica per circa 316000 cal/mol. Per tale ragione si deve operare in presenza di catalizzatori e in opportune condizioni.

La temperatura è 250-300°C. Il catalizzatore è a base di Ag supportato. Per facilitare gli scambi termici può essere opportuno operare a qualche atmosfera.

La percentuale di etilene nei gas di alimentazione è mantenuta attorno al 3 %. Si opera quindi con un forte eccesso di aria, anche allo scopo di evitare la formazione di miscele esplosive.

In taluni impianti si impiega ossigeno anzichè aria. Talvolta, assieme ai gas, si introducono tracce di vapori di sostanze organiche (ad es. dicloreto) che agiscono da inibitori della combustione totale.

La conversione per passaggio raggiunge 40-50 %.

Nella fig. 26 viene riportato lo schema di un impianto per la produzione di ossido di etilene. Dopo essere stati mescolati, l'etilene e l'aria vengono inviati sul catalizzatore.

Il reattore è costituito da tubi contenenti il catalizzatore, attorno ai quali circola un fluido termostattante che ha lo scopo di asportare il calore di reazione e soprattutto di mantenere la temperatura al valore desiderato. In effetti in questo processo, data la possibilità di reazioni secondarie, la temperatura deve essere accuratamente controllata.

In alcuni impianti moderni la costanza della temperatura in tutto il reattore è assicurata operando in letto fluidizzato.

L'ossido di etilene viene separato dai gas che escono dal reattore mediante assorbimento in acqua.

I gas che escono dalla prima colonna di lavaggio con acqua contengono etilene e vengono inviati in un secondo reattore (oppure riciclati al primo reattore). L'ossido di etilene è recuperato dalla soluzione acquosa mediante distillazione (l'ossido di etilene bolle a 10,7° C).

Il prodotto grezzo ottenuto è successivamente rettificato.

L'ossido di etilene trova impiego per la preparazione di numerosi prodotti.

3. Polietilene.

L'etilene viene impiegato in quantità sempre maggiori per la produzione di polietilene. Il polietilene viene attualmente ottenuto in tre tipi di processi.

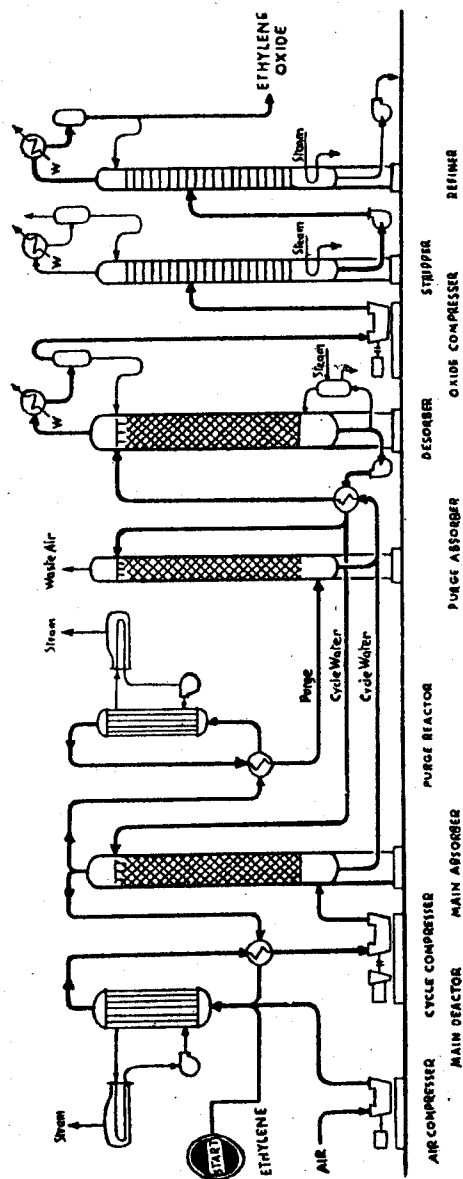


Fig. 26 - Schema d'impianto per la produzione di ossido di etilene da etilene e aria.

Nel processo ICI (il primo, in ordine cronologico, che abbia avuto applicazione industriale) si opera ad altissima pressione (> 1000 atm) e a temperature comprese tra 150° e 300° C. La reazione di polimerizzazione, che procede con meccanismo radicalico, è attivata da tracce di ossigeno (0,02-0,08 %). Questo processo presenta interesse, sebbene richieda elevate pressioni, perchè consente di ottenere direttamente un prodotto particolarmente puro che può essere stampato senza ulteriori depurazioni; inoltre si opera senza solventi.

Nella figura 27 viene riportato uno schema di impianto per la sintesi del polietilene ad alta pressione.

L'etilene prima di essere inviato al reattore, viene depurato dal metano e dall'etano e compresso a 1500 atm. All'uscita del reattore si separa il polietilene allo stato fuso che viene raffreddato e ridotto in granuli. I gas non reagiti sono riciclati.

Nel processo Phillips la polimerizzazione dell'etilene viene effettuata a $100-180^{\circ}$ C a pressioni di poche decine di atmosfere, in presenza di un catalizzatore costituito da 2-3 % di Cr_2O_3 , supportato su silice-allumina. Il catalizzatore viene utilizzato sia in letto fisso, sia sospeso in un solvente. In questo processo, il solvente, saturo di etilene e contenente il catalizzatore, viene inviato in un reattore, dal quale si scarica con continuità una sospensione contenente il polimero allo stato quasi interamente disciolto. Il polimero viene depurato dal catalizzatore mediante completa solubilizzazione. Esso viene successivamente precipitato dal solvente, filtrato ed essiccato.

Un processo dello stesso tipo del processo Phillips è il processo Standard in cui si opera a circa 200° C e 70 atm in presenza di ossidi metallici (di Ni, Co e Mo) supportati e di composti metallorganici o idruri metallici.

Il terzo processo, che si differenzia dai precedenti, è il processo Ziegler, in cui si opera a pressioni di poco superiori alla pressione atmosferica e a circa 70° C. Il catalizzatore impiegato è costituito da TiCl_4 e AlR_3 . Si opera in presenza di un diluente idrocarburico (ad esempio benzina). Data la reattività dei

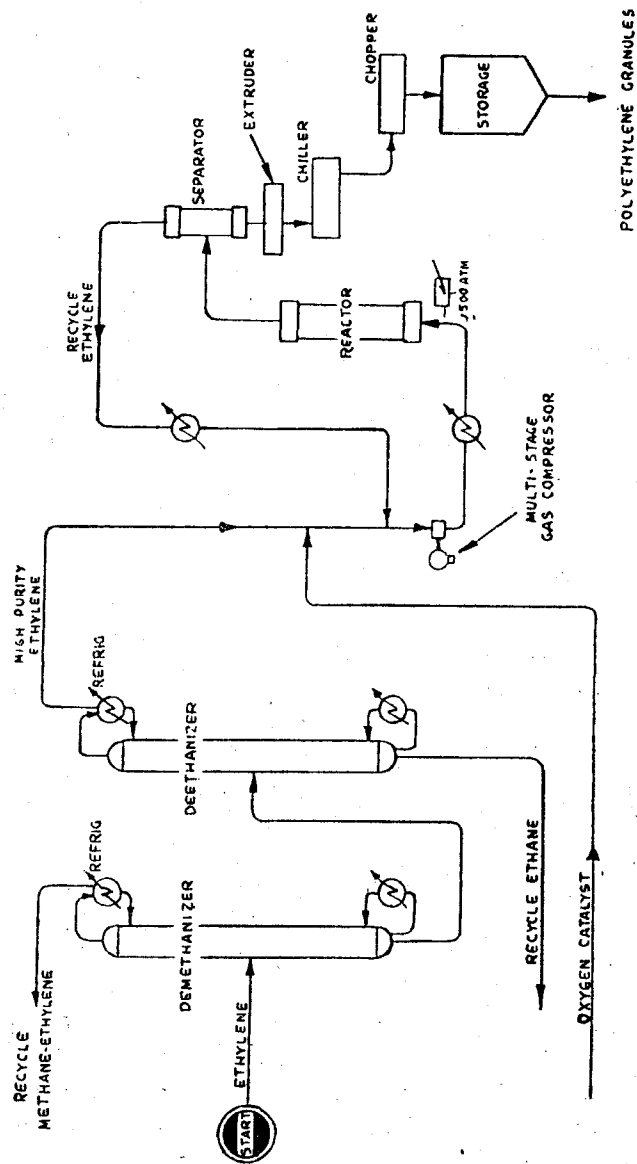


Fig. 27 - Schema d'impianto per la polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione.

componenti il sistema catalitico con l'aria e con l'umidità, il solvente e l'etilene impiegati devono essere anidrificati e esenti da ossigeno.

A fine reazione i composti metallorganici vengono decomposti con alcool o con acqua: la parte inorganica che costituiva il catalizzatore viene solubilizzata e separata mediante filtrazione. Il polimero recuperato viene successivamente essiccato. Il solvente è riciclato previa anidificazione. Uno schema di impianto per la sintesi del polietilene Ziegler è riportato nella fig. 28.

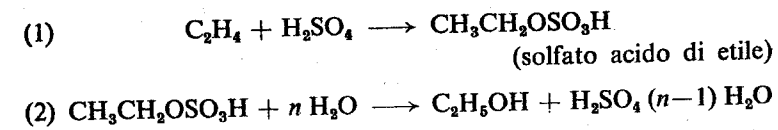
È interessante osservare che il costo di produzione del polietilene con il processo Ziegler è superiore a quello del prodotto ottenuto nel processo ad alta pressione. In quest'ultimo infatti la semplicità dell'impianto rende il processo complessivamente più economico, anche se si deve operare ad altissima pressione.

È opportuno precisare che i prodotti ottenuti con questi diversi processi presentano, tra loro, caratteristiche diverse. Il polietilene ottenuto a bassa pressione e bassa temperatura è molto lineare (presenta poche ramificazioni) e molto cristallino. Quelli ottenuti nei processi ad alta pressione ove si opera a temperature più elevate, sono meno cristallini ed hanno temperature di fusione inferiori; essi presentano tuttavia minore rigidità.

È recente a questo riguardo la notizia della produzione su scala industriale di un polietilene ottenuto a bassa pressione, modificato mediante copolimerizzazione con piccole percentuali di butene.

4. Alcool etilico sintetico.

L'alcool etilico sintetico viene preparato a partire dall'etilene in due tipi di processi: il processo in due fasi (non catalitico) che sfrutta le seguenti principali reazioni:



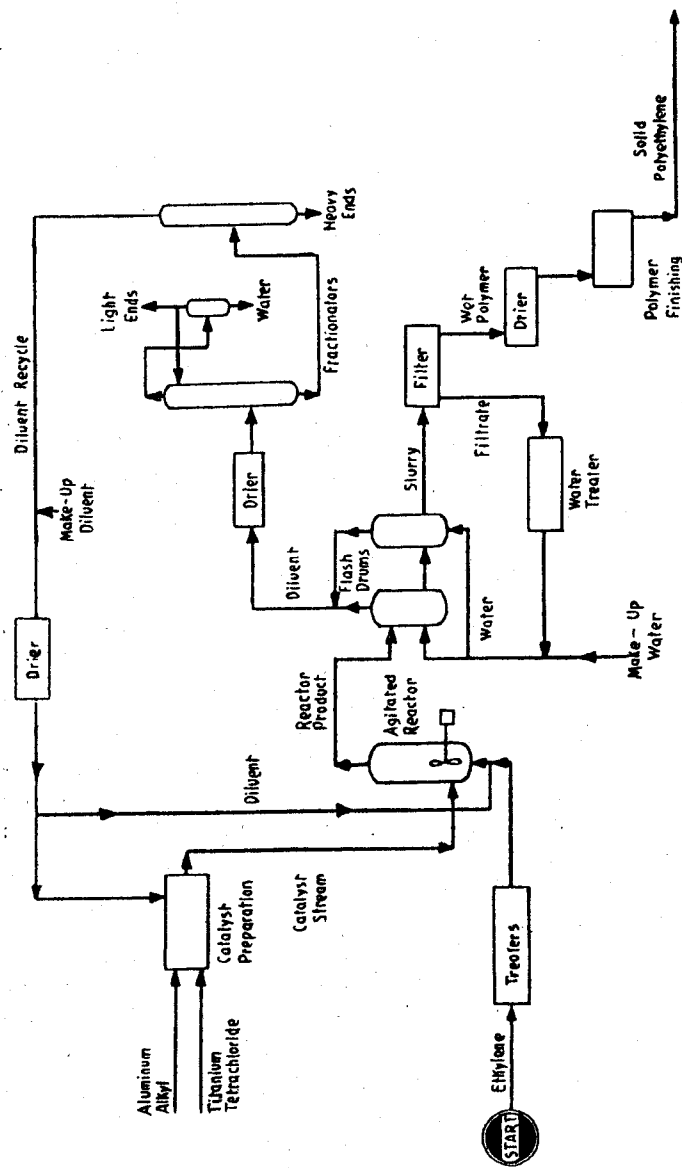


Fig. 28 - Schema d'impianto per la polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione.

L'etilene è assorbito in acido solforico al 90-98 % e a 80-90° C. Si opera preferibilmente sotto pressione a 12-30 atm.

L'etilene utilizzato può non essere puro, ma non deve contenere olefine superiori.

La reazione è esotermica e la temperatura è controllata agendo sulla portata dei reagenti.

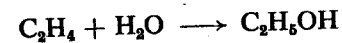
All'uscita del reattore la soluzione è inviata in un idrolizzatore nel quale si introducono quantità controllate di acqua, dove avviene la reazione (2).

La soluzione così ottenuta è inviata in una colonna nella quale l'alcool grezzo è separato dall'acido solforico diluito. Quest'ultimo è riciclato previa concentrazione.

I vapori di alcool grezzo sono successivamente lavati con una soluzione di NaOH, allo scopo di allontanare le tracce di acido. Si procede successivamente alla rettifica mediante la quale si allontanano i prodotti secondari (per lo più etere etilico) che si sono formati durante la reazione e l'eccesso di acqua. Si ottiene un alcool al 95 %.

Il processo catalitico ha assunto in questi ultimi anni maggiore importanza del precedente.

La reazione diretta di idratazione dell'etilene:



è una reazione termodinamicamente poco favorita come risulta dal suo ΔG° (per componenti allo stato gassoso):

$$\Delta G^\circ = -11170 + 32,7 T (^\circ K) \text{ cal/mol,}$$

Poichè il ΔG° si annulla a circa 70° C, la reazione (che è esotermica) sarà termodinamicamente favorita al disotto di tale temperatura. In queste condizioni però, per ragioni cinetiche la reazione non avviene.

Per poter operare a temperature superiori è necessario spostare la reazione verso destra, operando in fase vapore sotto pressione (poichè la reazione avviene con diminuzione di volume).

In pratica la reazione è condotta a 300° C, a circa 70 atm, in presenza di un catalizzatore a base di acido fosforico supportato. Nella fig. 29 è riportato uno schema di impianto.

Il vapore d'acqua e l'etilene — avente una purezza superiore al 95 % — (in rapporto 0,6:1) dopo essere stati vaporizzati e preriscaldati vengono inviati sotto pressione nel reattore.

La conversione per passaggio è di circa 4-5 %, rispetto all'etilene. I prodotti di reazione sono neutralizzati con soda e inviati in un separatore liquido-vapore.

I vapori contengono etilene non reagito, che è riciclato previa depurazione mediante lavaggio con acqua dell'alcool trascinato.

Poichè l'etilene non è purissimo, è necessario effettuare uno spurgo degli inerti (metano, etano) che si accumulerebbero.

Il liquido che oltre all'alcool e all'acqua contiene in particolare percentuali minime di acetaldeide e di etere dietilico (formati in reazioni secondarie), è successivamente frazionato in una colonna, dalla testa della quale escono vapori di alcool contenenti umidità, l'acetaldeide e l'etere.

L'acetaldeide è idrogenata ad alcool etilico su un catalizzatore a base di nickel.

Il prodotto grezzo così ottenuto è purificato in una serie di colonne (si ricorda che l'etere dietilico e l'alcool etilico bollono rispettivamente a 34,6 e 78,38° C e che l'alcool etilico forma con l'acqua un azeotropo contenente 4,4 % di acqua che bolle a 78,15° C).

Gli inconvenienti di questo processo rispetto al precedente risiedono soprattutto nel fatto che si deve operare con etilene più puro; per contro nel processo non catalitico si presentano seri fenomeni di corrosione e si deve spendere energia per riconcentrare l'acido solforico diluito.

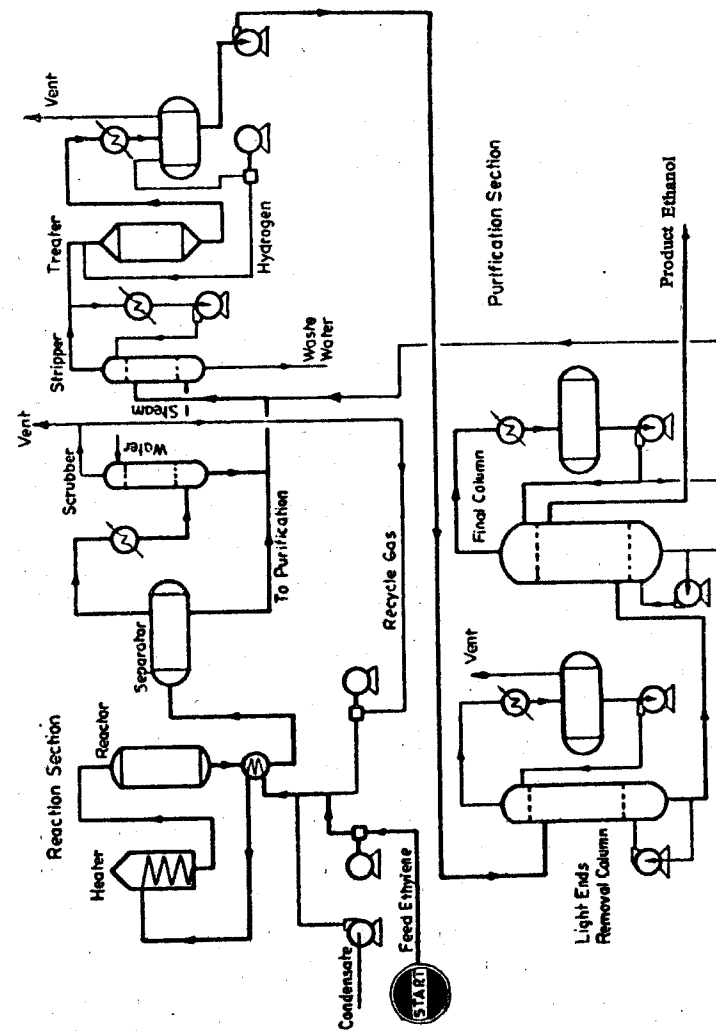


Fig. 29 - Schema d'impianto per la produzione di alcool etilico da etilene e vapore d'acqua.

5. Acetaldeide da alcool etilico.

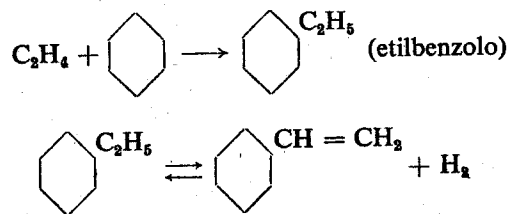
L'acetaldeide è prodotta, soprattutto negli USA, oltre che da acetilene anche da alcool etilico.

Si hanno due tipi di processi. In un primo processo l'alcool etilico è ossidato con aria a 400-550° C, su un catalizzatore costituito da una rete d'argento. La conversione per passaggio è di circa 30 %. I gas uscenti dal reattore, contenenti alcool etilico, acetaldeide, vapor d'acqua, azoto, idrogeno e quantità limitate di altri gas, vengono lavati con una soluzione diluita di alcool etilico. L'acetaldeide viene recuperata mediante rettificazione.

In un altro processo si realizza una semplice reazione di deidrogenazione dell'alcool. Si opera a 250-300° C in presenza di un catalizzatore a base di cromo e rame. Poichè la reazione è endotermica la temperatura viene mantenuta al valore desiderato mediante riscaldamento del reattore dall'esterno. La conversione per passaggio può raggiungere il 50 %. La separazione dell'acetaldeide si effettua come nel caso precedente, ma in questo caso i gas di scarico sono costituiti da idrogeno che può essere ricuperato.

6. Stirolo.

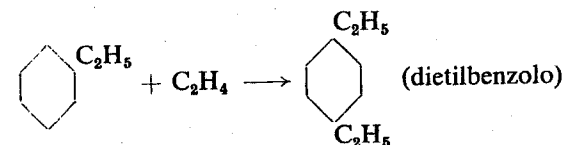
Lo stirolo è un altro importante prodotto dell'industria petrolchimica. Lo si ottiene sfruttando le seguenti reazioni:



La prima di queste reazioni è una reazione di alchilazione, catalizzata da catalizzatori di tipo Friedel-Craft (acidi secondo

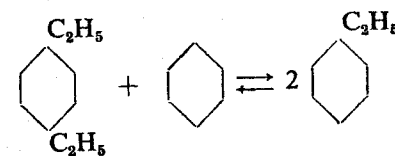
Lewis). Questa reazione è esotermica per circa 27000 cal/mol ed è termodinamicamente molto favorita. Nel processo più diffuso che opera in fase liquida, la reazione è condotta a circa 90° in presenza di AlCl_3 e di un co-catalizzatore (ad esempio acido cloridrico).

La reazione principale è accompagnata da reazioni di alchilazione successive del tipo:



Il polialchilbenzoli ottenuti, dopo essere stati separati dal monoetilbenzolo, possono essere riciclati nel reattore dove possono reagire con il benzolo dando luogo a etilbenzolo.

Ad esempio:



La percentuale di monoetilbenzolo nei prodotti di reazione è funzione del rapporto etilene/benzolo nell'alimentazione.

Nella fig. 30 viene riportato uno schema di impianto per la produzione di etilbenzolo.

Il benzolo anidro assieme ai poliachilbenzoli riciclati e all'etilene è alimentato in continuo nel reattore. Il rapporto (etilene + gruppi etili) / benzolo + anelli aromatici) è uguale a circa 0,6.

Assieme all'alluminio tricloruro si introduce una piccola quantità di cloruro di etile, che dà luogo all'acido cloridrico che agisce da co-catalizzatore.

L'alluminio tricloruro è alimentato dall'alto.

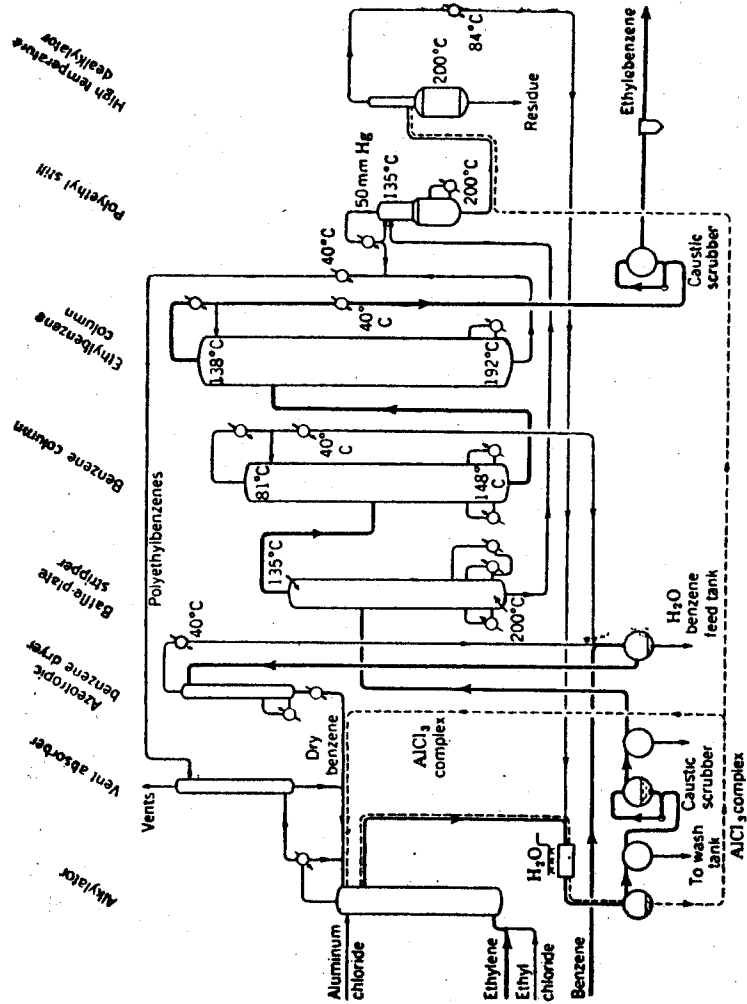


Fig. 30 - Schema d'impianto per la produzione di etilbenzolo.

I prodotti di reazione vengono inviati ad un separatore dal basso del quale si scarica uno strato fangoso contenente il complesso catalitico che è riciclato.

Lo strato idrocarburico che contiene circa 50 % di benzolo, 33 % di etilbenzolo e 17 % di polietilbenzoli, è frazionato in una serie di colonne. Il benzolo e i polietilbenzoli leggeri sono riciclati. In taluni impianti i polietilbenzoli a peso molecolare elevato sono trattati con benzolo a 150° C in presenza del catalizzatore sopra citato.

La successiva deidrogenazione dell'etilbenzolo a stirolo è una reazione endotermica favorita solo alle alte temperature; in effetti la variazione di energia libera $\Delta G^\circ = 29720 - 31,1 T$ (°K) di tale reazione si annulla a circa 700° C.

Non è però possibile operare a temperature così elevate data l'instabilità dei prodotti. In pratica la temperatura di reazione è di circa 550-630° a seconda dei processi e per spostare la reazione verso destra si riducono le pressioni parziali dei reagenti. A tale scopo non si opera sotto vuoto, ma in presenza di vapor d'acqua che agisce da diluente e che ha anche lo scopo di limitare la formazione di coke di petrolio sul catalizzatore. Il calore necessario alla reazione non può essere in questo caso fornito mediante ossidazione di parte del reagente.

Negli impianti tedeschi in uso durante l'ultima guerra, esso veniva fornito in parte surriscaldando il vapore aggiunto in ragione di 1,6 kg/kg di etilbenzolo e in parte mediante riscaldamento, con fumi caldi, dei tubi di acciaio inossidabile contenenti il catalizzatore che era a base di zinco (ad es. 77,4 % ZnO; 9,4 % CuO; 7,6 % Al₂O₃; 2,8 % K₂CrO₄; 2,8 % K₂SO₄). Il reattore era di tipo multitubolare.

La temperatura di reazione era di circa 560-600° C e la conversione per passaggio di circa 40 %.

Negli impianti USA il calore di reazione è fornito interamente preriscaldando l'etilbenzolo ed il vapore. Si utilizzano circa 2,6 kg vapore/kg di etilbenzolo.

Il reattore non è multitubolare. Si opera a circa 600-630° C e la conversione per passaggio è di circa 37 %. Il catalizzatore è quello utilizzato industrialmente per deidrogenare i buteni a butadiene (a base di Fe₂O₃ supportato su MgO).

L'etilbenzolo da utilizzare in questi processi deve essere molto puro. Poichè la deidrogenazione per ciascun passaggio non è totale, si deve provvedere alla separazione dello stirolo dall'etilbenzolo; la separazione per rettifica a pressione atmosferica presenta difficoltà data la prossimità dei punti di ebollizione dei prodotti da separare (t. eb. etilbenzolo: 136,2° C; t. eb. stirolo: 145,2° C). Generalmente si opera in depressione e in presenza di piccole quantità di zolfo per inibire la reazione di polimerizzazione dello stirolo.

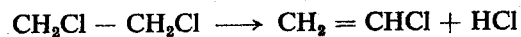
In un impianto di recente installazione (impianto Cosden), l'etilbenzolo viene ottenuto mediante frazionamento per rettifica, di una miscela di alchilbenzoli a otto atomi di carbonio (contenente circa 27 % di etilbenzolo), ottenuta da reforming. Il frazionamento viene effettuato in tre colonne in serie di 66 m l'una.

Lo schema di un processo USA per la produzione di stirolo da etilbenzolo è riportato nella fig. 31.

Come è ben noto, lo stirolo trova vasta applicazione per la preparazione di materie plastiche (polistirolo) e di gomme sintetiche (gomme Stirolo-Butadiene).

7. Cloruro di vinile da etilene.

Il cloruro di vinile è ottenuto industrialmente a partire da acetilene ed acido cloridrico oppure da etilene e cloro secondo le seguenti reazioni:



La prima di queste reazioni è molto esotermica ($\Delta H \approx -40000$ cal/mol) e molto favorita. La si conduce a bassa tem-

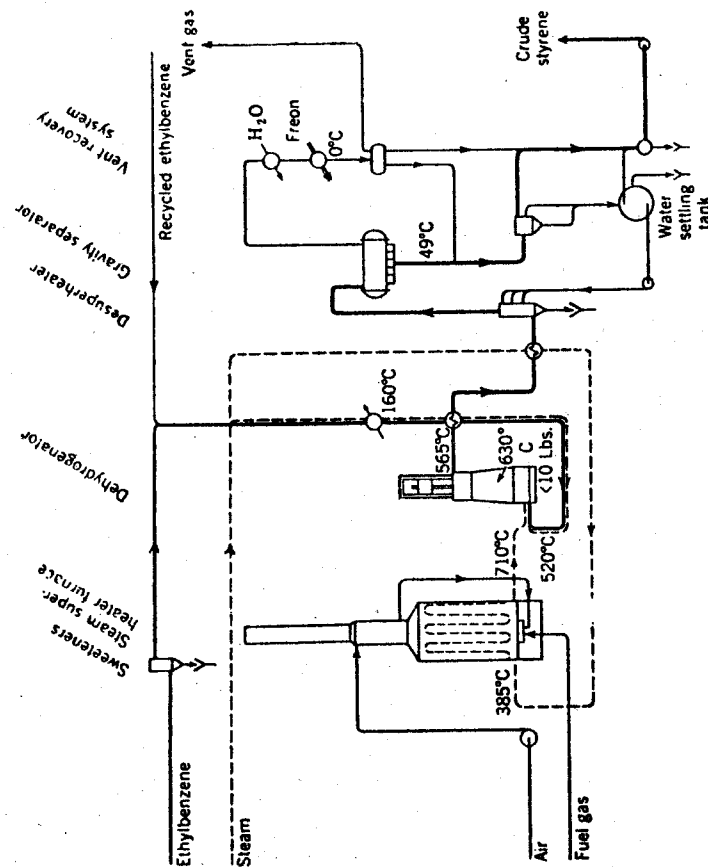


Fig. 31 - Schema d'impianto per la produzione di stirolo.

peratura ($\sim 50^\circ\text{C}$) in presenza di FeCl_3 come catalizzatore. Si opera in fase liquida. Il calore di reazione è asportato effettuando un forte riciclo, nell'apparecchio di reazione, dello stesso dicloroetano.

La seconda reazione che è endotermica si effettua a circa 500°C .

Uno schema d'impianto che sfrutta questo processo è riportato nella fig. 32. Il cloro, l'etilene e il catalizzatore sono introdotti nel reattore che contiene dicloroetano. La reazione è rapida e procede praticamente fino a conversione totale.

I prodotti di reazione sono inviati in una colonna di rettifica dall'alto della quale si allontanano i prodotti leggeri (tracce di etilene non reagito, etano ed altri inerti). Il dicloroetano grezzo che si scarica dal fondo è in parte riciclato ed in parte inviato in una seconda colonna di rettifica, dal basso della quale si allontanano i prodotti pesanti (prodotti clorurati superiori).

Il dicloroetano purificato e anidro è successivamente inviato in un reattore costituito da tubi di acciaio inossidabile riscaldati dall'esterno e riempiti di un materiale inerte (ad esempio caolino) che facilita la reazione.

Si opera a circa 3-4 atm e 500°C . La conversione per passaggio è di circa 50 %.

All'uscita dal reattore i prodotti di reazione sono bruscamente raffreddati e successivamente frazionati. In una prima colonna si allontana l'acido cloridrico. In una seconda colonna si allontanano i prodotti leggeri. Una parte del prodotto uscente dal fondo di questa colonna viene generalmente utilizzata per raffreddare i prodotti uscenti dal reattore.

Il resto è ulteriormente depurato. Il cloruro di vinile (t. eb. = $-13,81^\circ\text{C}$) è ottenuto in testa all'ultima colonna.

Il dicloroetano che si ottiene dal fondo di questa colonna è riciclato al reattore di deidroclorurazione previa depurazione.

L'acido cloridrico prodotto nella reazione di deidroclorurazione del dicloroetano può essere recuperato. In alcuni impianti

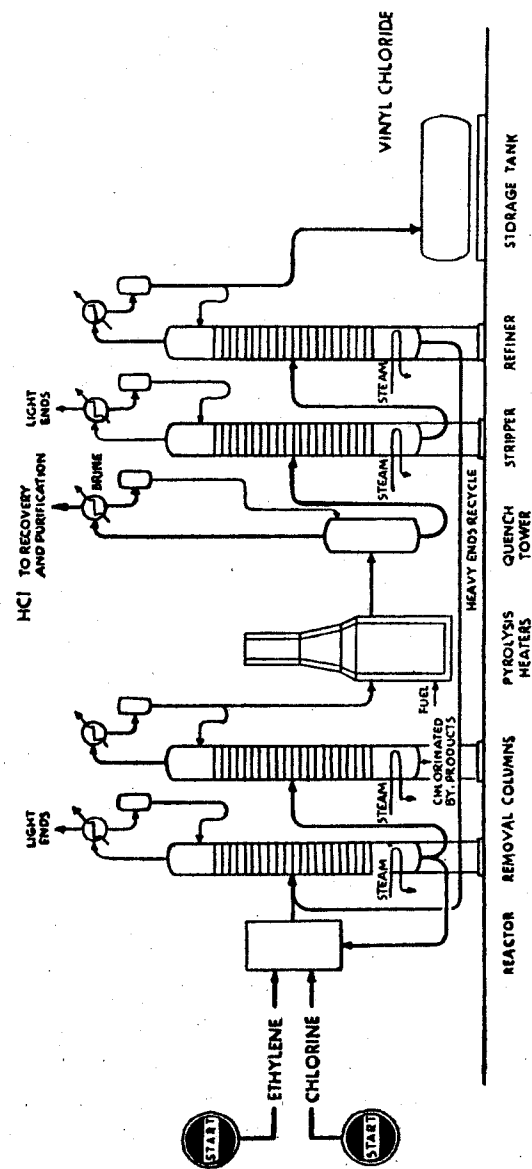
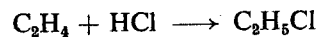


Fig. 32 - Schema d'impianto per la preparazione di cloruro di vinile da etilene e cloro.

l'acido cloridrico così ottenuto è impiegato nella produzione di altro cloruro di vinile mediante addizione con acetilene.

8. Altri processi di sintesi dall'etilene.

Oltre ai prodotti sopra citati, dall'etilene si prepara ancora il cloruro di etile e, in un processo moderno, acetaldeide mediante ossidazione diretta. La reazione di sintesi del cloruro di etile



si effettua a circa 35-40° in presenza di AlCl_3 con HCl anidro. Anche in questo caso la temperatura di reazione (la reazione è molto esotermica) è controllata riciclando nel reattore cloruro di etile misto a cloruro dicloroetano.

Il processo di sintesi diretta dell'acetaldeide mediante ossidazione dell'etilene con aria è un processo catalitico molto interessante che opera in fase liquida.

9. Acetaldeide da etilene.

Nel processo Wacker-Hoechst, messo a punto recentemente su scala industriale, l'acetaldeide è ottenuta direttamente dall'etilene mediante ossidazione catalitica in fase liquida.

Il catalizzatore è una soluzione acquosa di CuCl_2 e PdCl_2 . Si opera a circa 100°C e a bassa pressione.

Il processo è stato realizzato su scala industriale in due versioni: nella prima si opera con ossigeno e nell'altra con aria.

Durante l'ossidazione il cloruro rameico si riduce a cloruro rameoso che è successivamente ossidato dall'ossigeno.

Nel primo processo l'ossigeno e l'etilene sono inviati in un reattore mantenuto a circa 100°C, contenente la soluzione catalitica. Dalla testa del reattore escono i vapori d'acetaldeide e l'eccesso di etilene. Questi vapori sono lavati con acqua che scioglie l'acetaldeide. L'etilene in eccesso è riciclato dopo essere stato parzialmente spurgato.

In una colonna successiva l'acetaldeide è separata assieme ai gas disciolti, dalla soluzione acquosa. L'acetaldeide viene infine separata dai gas in un'altra colonna.

Secondo l'altra versione l'etilene è inviato alla base di un reattore nel quale viene introdotta la soluzione contenente il catalizzatore che è stato rigenerato in una colonna successiva. Dall'alto del reattore escono i gas di scarico e, separatamente, la soluzione contenente il catalizzatore ridotto e l'aldeide. Questa soluzione è inviata in una colonna ove l'aldeide grezza viene separata dalla soluzione contenente il catalizzatore; quest'ultima è successivamente caricata in un recipiente alla base del quale è insufflata aria che rigenera il catalizzatore ossidando lo ione rameoso a ione rameico.

L'acetaldeide grezza è purificata come nel caso precedente. In questo secondo processo l'etilene può non essere puro. Un aspetto delicato di questi impianti sarebbe dovuto a dei fenomeni di corrosione.

In entrambi i casi la resa in acetaldeide rispetto all'etilene raggiunge il 95 %.

6. PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DAL PROPYLENE.

I principali processi di sintesi dal propilene sono indicati nella tabella 7.

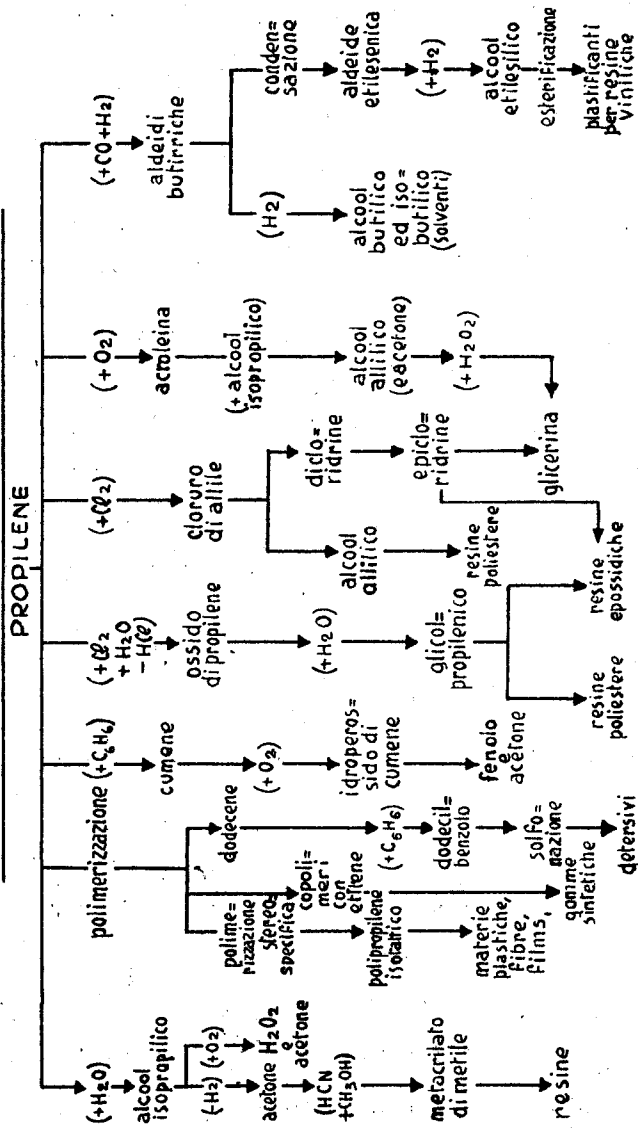
1. Cenni sulla preparazione industriale del propilene.

Il propilene è presente in numerosi tipi di gas di cracking, dai quali può essere recuperato. Particolarmente ricchi in propilene sono i gas che provengono da cracking catalitici.

Nella maggior parte dei casi si separa una frazione C_3 contenente prevalentemente propano e propilene.

Il propilene è ottenuto ad uno stato di purezza sufficientemente elevato mediante semplice rettifica (in colonne aventi un numero elevato di piatti) oppure mediante distillazione azeotropica

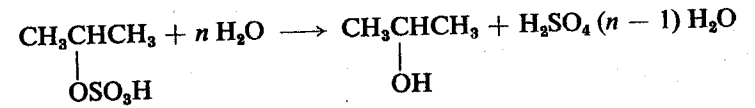
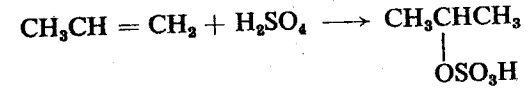
PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DAL PROPYLENE



con NH₃ delle frazioni C₃. In effetti la volatilità relativa del propilene rispetto al propano è poco diversa dall'unità.

2. Alcool isopropilico.

L'alcool isopropilico può essere preparato, analogamente a quanto visto nel caso dell'alcool etilico sintetico, dalle seguenti reazioni:



Si deve osservare che, dato la polarità del doppio legame del propilene, le reazioni sopra riportate danno sempre luogo ad alcool isopropilico, piuttosto che ad alcool propilico normale.

Le condizioni di assorbimento delle diverse olefine in acido solforico sono riportate nella tabella 8.

TABELLA 8

CONDIZIONI DI ASSORBIMENTO DELLE OLEFINE IN ACIDO SOLFORICO

Olefina	Concentrazione dell'acido %	Temperatura di assorbimento %
Etilene	90-98	75
Propilene	70-85	30-40
N. buteni	70-85	15-30
Isobutene	50-65	20-30

Il propilene è assorbito in condizioni più blande di quelle relative all'etilene. Il propilene da utilizzare può non essere par-

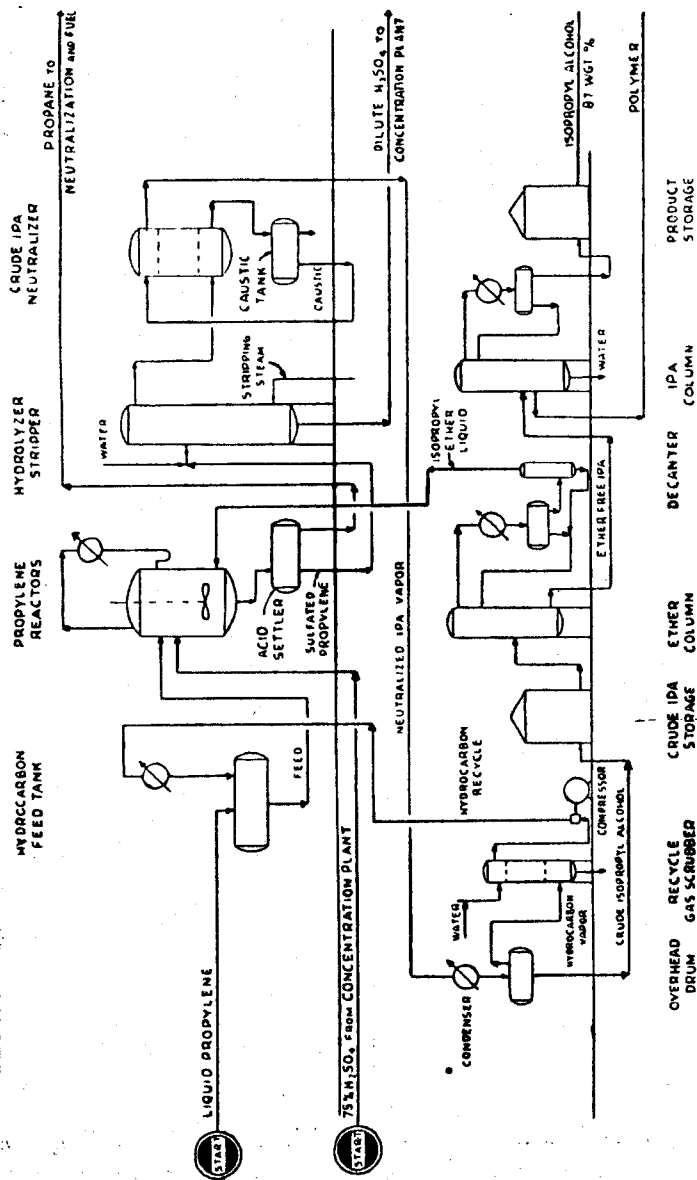


Fig. 33 - Schema d'impianto per la produzione di alcool isopropilico.

ticolarmente puro; può ad esempio contenere idrocarburi saturi ed etilene.

Lo schema di uno di questi impianti è riportato nella fig. 33.

Il propilene liquido, compresso a circa 25 atmosfere è introdotto nella colonna di assorbimento dall'alto della quale si introduce acido solforico a circa 80 %. La reazione è fortemente esotermica ed è necessario raffreddare la colonna per mantenere la temperatura al valore desiderato ($\sim 30^{\circ} \text{C}$).

In queste condizioni, circa il 50 % del propilene è assorbito; il resto, assieme all'etilene e agli idrocarburi saturi eventualmente presenti, esce dalla testa del reattore ed è riciclato finché l'etilene ed i prodotti saturi non raggiungono una concentrazione troppo elevata.

Il prodotto di reazione è inviato in un recipiente dove avviene un degasaggio della soluzione, dal propano e dagli altri idrocarburi disciolti.

Successivamente la soluzione, contenente prevalentemente solfato acido di isopropile e solfato di diisopropile, è inviata all'idrolizzatore.

L'idrolisi è effettuata mediante aggiunta di 2-3 volumi di acqua o di vapore. Si ottiene un acido al 20-30 % che è riciclato previa concentrazione.

La reazione è esotermica.

Dalla testa dell'idrolizzatore escono vapori aventi una composizione prossima a quella dell'azeotropo alcool isopropilico-acqua (87,7 % alcool, 12,3 % H_2O , t. eb. $80,35^{\circ} \text{C}$).

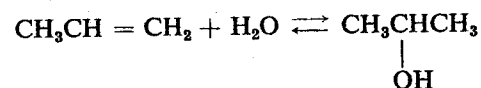
Dopo essere stati neutralizzati, questi vapori sono frazionati. I gas contenuti nella soluzione sono separati e riciclati. L'alcool isobutilico e l'alcool amilico secondario (provenienti rispettivamente dal butene e dall'amilene) eventualmente presenti, possono essere separati mediante un lavaggio con un olio minerale che li scioglie in modo quasi selettivo.

Successivamente dal prodotto grezzo si separano l'etere isopropilico ed i prodotti polimerici. Questi prodotti si formano sempre accanto al prodotto principale: l'etere mediante con-

densazione dell'alcool con il solfato acido di propile ed i secondi mediante reazioni di polimerizzazione del propilene a bassi polimeri.

Dall'impianto si ottiene alcool isopropilico all'87 %, corrispondente alla composizione dell'azeotropo alcool-acqua. L'alcool isopropilico anidro si ottiene mediante distillazione azeotropica, ad esempio in presenza di etere diisopropilico.

L'alcool isopropilico può essere ottenuto, analogamente all'alcool etilico in processi catalitici, anche se la reazione:



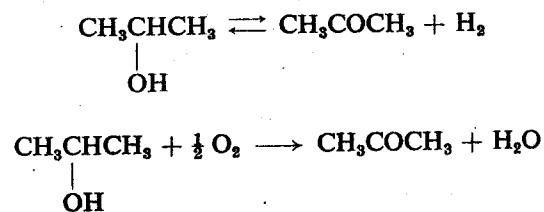
è termodinamicamente poco favorita.

Un processo industriale che sfrutta questa reazione opera a 200-250° C e 200 atm in presenza di un catalizzatore a base di tungsteno e ossido di zinco supportati su silicagel, e con un eccesso di acqua rispetto al propilene (10 : 1).

Il processo opera in fase mista liquido-vapore; la conversione per passaggio ammonta a circa 50 %.

3. Acetone.

L'acetone è il derivato più importante dell'alcool isopropilico e attualmente gran parte dell'acetone prodotto dall'industria è ottenuto mediante deidrogenazione, o ossidazione controllata dell'alcool isopropilico:



La prima di queste reazioni è endotermica e favorita solo a temperature sufficientemente elevate, analogamente a tutte le reazioni di questo tipo (vedi tabella 9).

TABELLA 9

DATI TERMODINAMICI RELATIVI ALLE REAZIONI DI DEIDROGENAZIONE DEGLI ALCOOLI

Reazione	ΔG° (T °K) cal/mol	ΔH° cal/mol	Temperatura per la quale $\Delta G^\circ = 0$
$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	+ 21.000 - 29,4 T	~ 21.000	~ 730 °K
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	+ 17.250 - 30,0 T	~ 17.000	~ 580 °K
$\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}_3 + \text{H}_2$	+ 14.185 - 32,8 T	~ 14.000	~ 430 °K

Si osserva che tra le reazioni riportate la reazione di deidrogenazione dell'alcool isopropilico è quella più favorita.

La reazione di semplice deidrogenazione si effettua a circa 380° C in presenza di catalizzatori a base di ossido di zinco. La resa per passaggio raggiunge il 98 %.

Per rallentare l'invecchiamento del catalizzatore, l'alcool isopropilico è diluito con idrogeno.

Il reattore è del tipo multitubolare. Il calore necessario alla reazione è fornito facendo circolare attorno ai tubi fumi caldi.

All'uscita del reattore i vapori che contengono acetone (t. eb. 56,5° C), alcool isopropilico (t. eb. 82,5) e idrogeno, sono raffreddati: condensa parte dell'acetone.

I vapori residui sono successivamente lavati con acqua che assorbe l'acetone e l'alcool.

L'idrogeno che esce dalla colonna di lavaggio può essere utilizzato per scopi chimici.

L'acetone è recuperato dalla soluzione acquosa mediante rettificazione. L'alcool isopropilico è separato dall'acqua mediante rettificazione e riciclato.

Nei processi che sfruttano la reazione di ossidazione si opera a 400-600° C in presenza di catalizzatori a base di argento o di rame.

La reazione è esotermica per circa 43000 cal/mol; è necessario raffreddare il reattore.

Dopo reazione i gas sono raffreddati e lavati con acqua. Il frazionamento procede come nel caso precedente.

In un moderno processo l'acetone può essere ottenuto mediante ossidazione diretta in fase liquida del propilene.

4. Polipropilene isotattico.

Su questo polimero e sulla sua importanza nel campo delle materie plastiche e delle fibre sintetiche è già stato riferito nel corso « Orientamenti della grande industria organica ».

La reazione di polimerizzazione del propilene a polimero isotattico si effettua in presenza di sistemi catalitici a base di titanotricloruro violetto e di un composto metallorganico dell'alluminio. La temperatura di polimerizzazione è inferiore ai 100° C e la pressione è di qualche atmosfera.

Lo schema d'impianto per questa sintesi può essere molto simile a quello già descritto per la polimerizzazione dell'etilene con il processo Ziegler (a bassa pressione).

5. Copolimeri etilene-propilene.

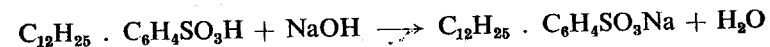
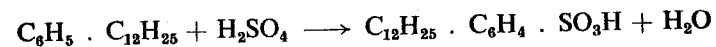
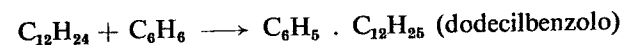
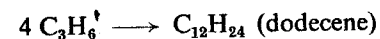
Anche questi prodotti sono stati descritti nel corso « Orientamenti della grande industria organica ».

La reazione di copolimerizzazione dell'etilene con il propilene per la preparazione di prodotti aventi proprietà elastomeriche, si effettua in presenza di un sistema catalitico costituito da un composto di vanadio e da un composto metallorganico dell'alluminio.

Si opera ad una pressione di qualche atmosfera e a temperature inferiori a 50° C. Non si hanno dettagli sugli schemi d'impianto.

6. Dodecene e alchilarilsolfonati.

Gli alchilarilsolfonati sono attualmente i detersivi sintetici maggiormente prodotti. Ad esempio il sodio dodecilbenzenosolfonato si prepara dalle seguenti reazioni:



La prima di queste reazioni è una reazione di polimerizzazione. Industrialmente si opera a circa 200° C e 15 atm in presenza di un catalizzatore costituito da acido fosforico supportato. È opportuno che i gas siano umidi. Il prodotto ottenuto è evidentemente costituito da una miscela di bassi polimeri del propilene. In pratica si isola e si utilizza la frazione che bolle tra 175 e 215° C: si tratta per lo più di olefine ramificate.

La seconda reazione è una classica reazione di alchilazione. La si conduce a circa 40° C in presenza di AlCl_3 (vedi figura 34).

Si opera con un eccesso di benzolo per limitare la formazione di polialchilbenzoli.

All'uscita del reattore i fanghi di AlCl_3 sono separati e riciclati. La soluzione risultante è frazionata: il benzolo è riciclato.

Il dodecilbenzolo (o meglio la frazione che bolle tra 280-370° C) purificato dagli alchilaromatici superiori è inviato alla solfonazione che si effettua con H_2SO_4 al 100 % e con oleum. Si opera tra 40 e 200° C a seconda del tipo di impianto.

L'acido solforico in eccesso è successivamente allontanato mediante diluizione con acqua.

L'acido solfonico così ottenuto è neutralizzato con NaOH al 20-50 %.

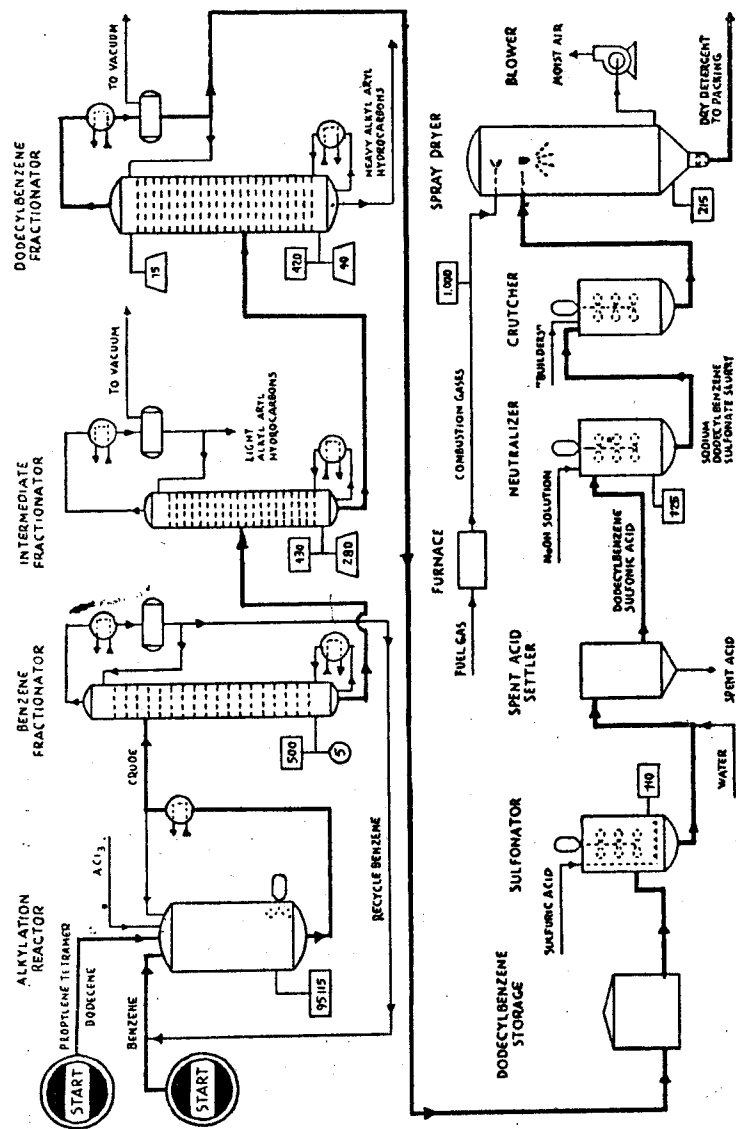
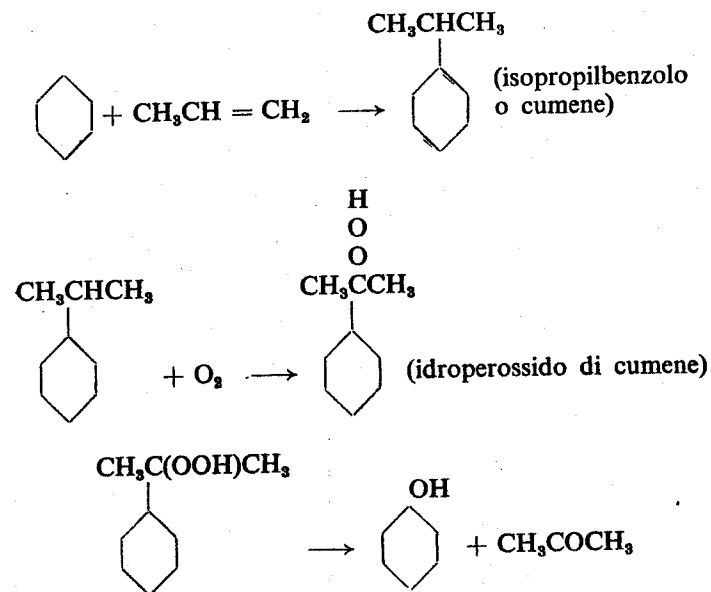


Fig. 34 - Schema d'impianto per la preparazione di alchilarilsofonati.

Al prodotto si aggiungono delle cariche (ad es. silicato di sodio, fosfato trisodico, cloruro di sodio, solfato di sodio ecc.). Infine si procede ad un essiccamento.

7. Fenolo e acetone.

Secondo un processo relativamente recente il fenolo e l'acetone si preparano dalle seguenti reazioni:



La prima di queste reazioni è una reazione di alchilazione, simile a quelle già viste in sedute precedenti, relative alla preparazione dell'etilbenzolo e del dodecilbenzolo. La si conduce in condizioni simili a quelle già descritte.

La reazione di ossidazione del cumene (vedi figura 35) è realizzata in una colonna dal basso della quale si insuffla aria. Si opera a circa 125° C in ambiente basico (pH 8,5 — 10), ottenuto ad esempio mediante aggiunta di Na₂CO₃. La conversione per passaggio non supera il 25 %.

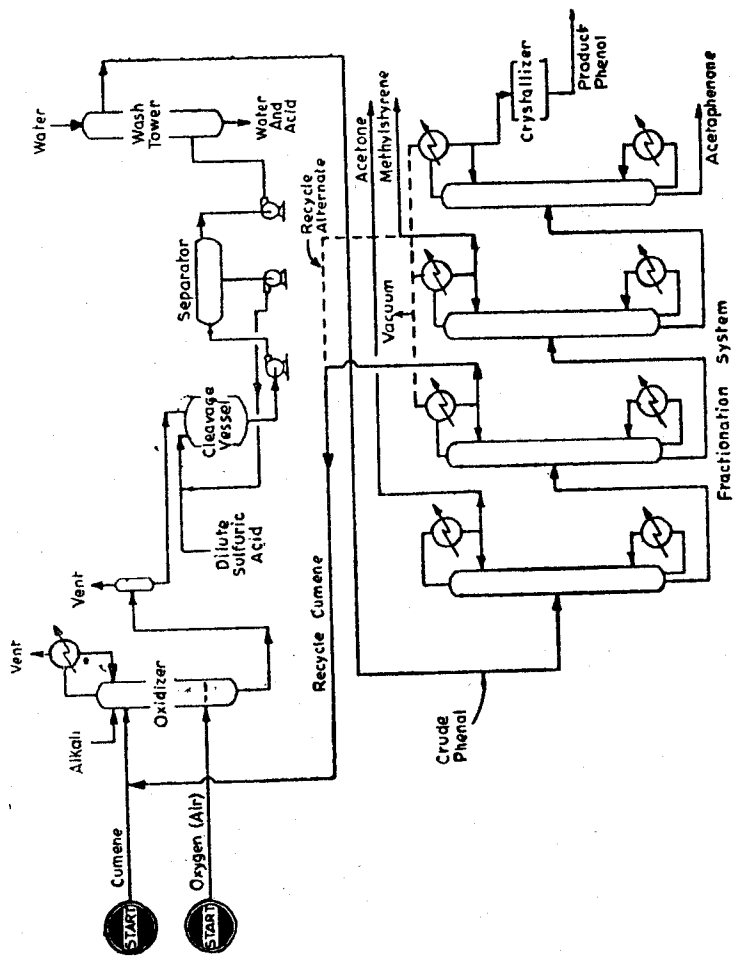


Fig. 35 - Schema d'impianto per la preparazione di fenolo e acetone da cumene.

I gas residui sono scaricati all'atmosfera.

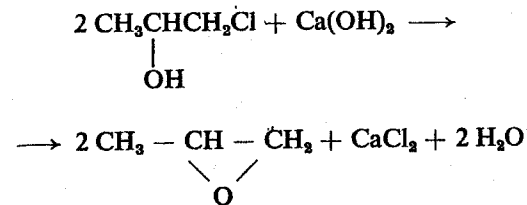
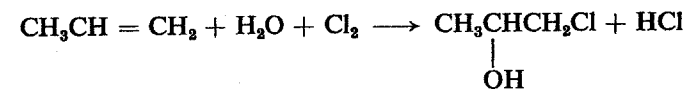
La decomposizione dell'idroperossido di cumene a fenolo e acetone si ottiene mediante trattamento con acido solforico diluito (10 — 25 %), a circa 60° C.

Dopo questo trattamento si ottengono due strati; lo strato inferiore contenente l'acido solforico è riciclato. Lo strato superiore è vaporizzato e inviato in una colonna dove si procede ad un lavaggio con acqua per eliminare le tracce di acido residuo. Si ottengono dei vapori contenenti circa 75 % di cumene, 8 % di acetone e 14 % di fenolo accanto ad altri prodotti.

La miscela è frazionata in una serie di colonne di rettifica. Il cumene è riciclato.

8. Ossido di propilene.

Questo prodotto è meno importante dell'ossido di etilene. Lo si prepara industrialmente dalle seguenti reazioni:



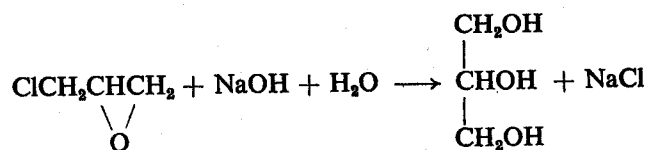
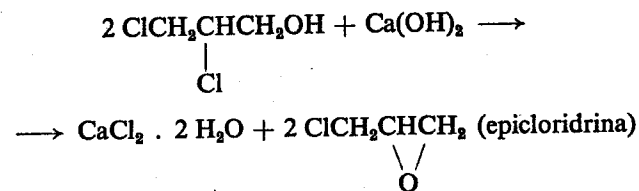
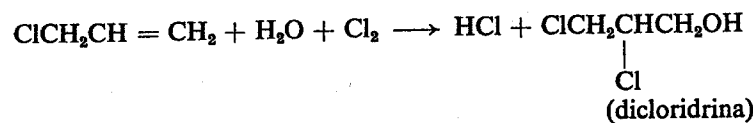
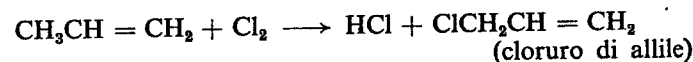
La reazione di cloridrinazione si effettua in fase acquosa in presenza di cloro a bassa temperatura. Si deve operare in modo che il propilene non venga a contatto con il Cl₂ prima che questo sia disciolto, onde evitare la formazione di dicloropropano.

La reazione di saponificazione si effettua in ambiente basico (pH ≈ 8-9). Si opera ad una temperatura prossima a quella

di ebollizione della soluzione. Dall'apparecchio di reazione si scaricano in modo continuo dei vapori contenenti l'ossido di propilene (t. eb. 35°C). Si condensa e si fraziona.

9. Cloruro di allile - Glicerina.

In un processo Shell per la produzione di glicerina sintetica si sfruttavano le seguenti reazioni:



Questo processo per la preparazione della glicerina sintetica è stato recentemente sostituito dal processo descritto nel paragrafo successivo, ma l'epicloridrina ha trovato interessanti applicazioni per le preparazioni delle resine epossidiche.

Il cloruro di allile (vedi fig. 36) si prepara facendo reagire il cloro con il propilene ad alta temperatura (~525°C), in assenza di catalizzatori. Operando in queste condizioni si limita la rea-

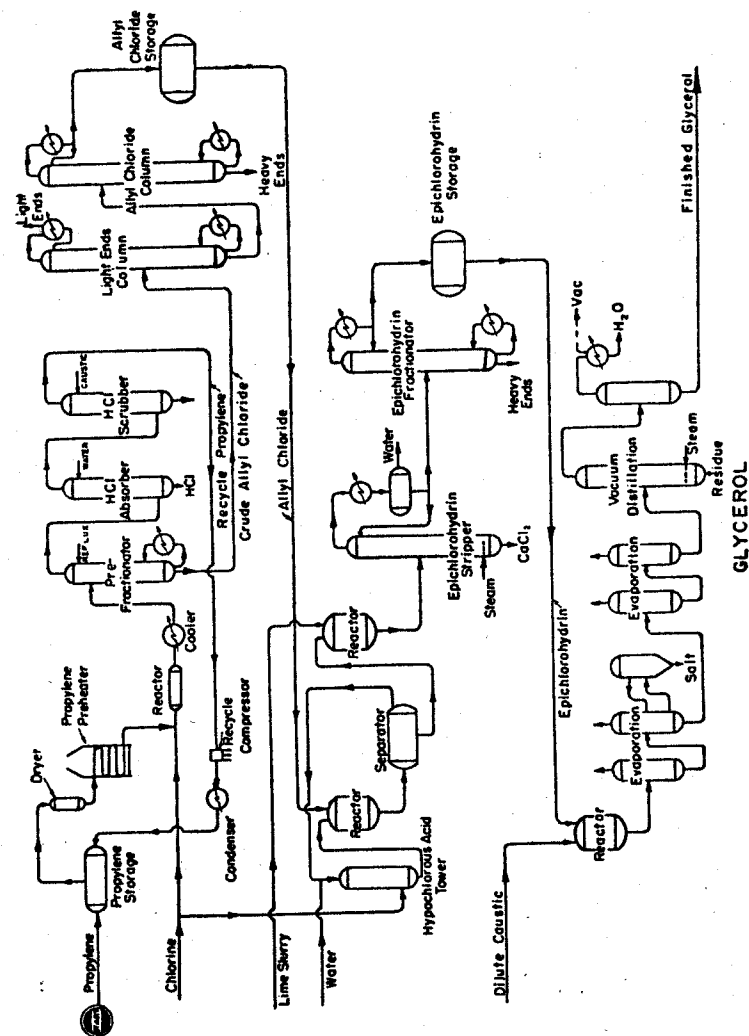


Fig. 36 - Schema d'impianto per la preparazione di glicerina da cloruro di allile.

zione di addizione. In effetti all'aumentare della temperatura le reazioni di sostituzione (tra un alogeno e una olefina) diventano cineticamente e termodinamicamente più favorite delle reazioni di addizione.

È opportuno operare con propilene anidro.

La reazione è esotermica per circa 27.000 cal/mol. I reagenti sono preriscaldati e accuratamente miscelati.

Il cloro reagisce completamente. I prodotti di reazione, dopo essere stati raffreddati rapidamente a circa 50°C sono inviati al frazionamento.

In una prima colonna si separano HCl e propilene dal cloruro di allile grezzo. Il riflusso di questa colonna è costituito da propilene liquido. L'acido cloridrico è separato dal propilene mediante assorbimento con acqua. Il propilene è riciclato. In un altro impianto Shell l'acido cloridrico è separato allo stato anidro dal propilene in una colonna nella quale il riflusso è costituito dal HCl liquido. Il cloruro di allile grezzo che contiene alcune unità per cento di dicloropropano è rettificato e inviato ad un reattore dove si ottiene l'epicloridrina. In questo reattore il propilene è trattato con una soluzione acquosa di cloro (acido ipocloroso). La reazione è esotermica. La temperatura è compresa tra 30°C e 40°C.

I prodotti di reazione sono inviati in un separatore dal quale si allontana la fase acquosa.

La fase che contiene la dicloridrina è inviata in un reattore nel quale si aggiunge latte di calce. Si opera a circa 60°, producendo l'epicloridrina. L'epicloridrina è distillata dalla sospensione e successivamente purificata.

Nell'ultimo stadio del processo la glicerina è ottenuta mediante reazione tra l'epicloridrina e NaOH in soluzione (al 10 %).

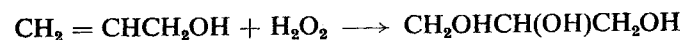
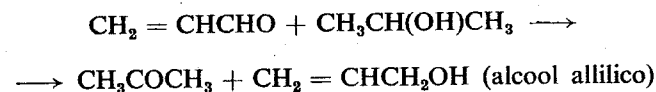
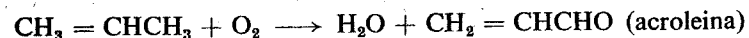
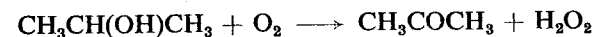
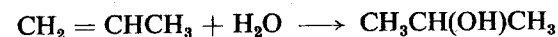
I prodotti di questa reazione sono costituiti da una soluzione contenente NaCl e la glicerina.

Il cloruro di sodio e la maggior parte dell'acqua sono separati in evaporatori a multiplo effetto.

La glicerina è purificata mediante distillazione sotto vuoto.

10. Glicerina da acroleina.

In un moderno processo Shell che ha sostituito il precedente la glicerina è ottenuta mediante le seguenti reazioni:



La prima di queste reazioni è già stata descritta.

L'alcool isopropilico è ossidato con ossigeno al 90 %, ad acetone ed acqua ossigenata, operando in fase liquida tra 90°C e 140°C e a 15-20 atm.

La concentrazione in acqua ossigenata raggiunge il 25 %.

I prodotti di reazione sono diluiti con acqua fino ad una concentrazione in acqua ossigenata del 6-10 %.

Si procede successivamente alla distillazione. Si separano così acqua ossigenata, acetone e alcool isopropilico non reagito che può essere riciclato.

Durante queste operazioni è importante evitare la presenza di metalli pesanti, che facilitano la decomposizione dell'acqua ossigenata.

L'ossidazione del propilene ad acroleina si effettua facendo reagire il propilene con ossigeno in presenza di vapor d'acqua su un catalizzatore costituito da ossido rameoso su un supporto inerte (pomice, carburo di silicio).

Si opera a 300-400°C.

La temperatura è controllata asportando il calore di reazione con un liquido circolante nel reattore multitubolare.

I prodotti di reazione sono raffreddati e lavati con acqua. Si ottiene una soluzione acquosa contenente circa 20 % di acroleina che è recuperata mediante distillazione.

L'acroleina purificata è miscelata in rapporto 1/3 con alcool isopropilico puro e inviata in un reattore dove avviene la formazione dell'alcool allilico.

La reazione è catalizzata da un catalizzatore costituito da ZnO e MgO. Si opera a circa 400°C. La resa ammonta a circa 80 %. I prodotti di reazione (acetone e alcool allilico) sono raffreddati e frazionati. L'ultima reazione, tra l'alcool allilico purificato e l'acqua ossigenata in soluzione acquosa, si effettua a circa 60-70°C, in presenza di WO₃.

I prodotti di reazione sono frazionati. Il catalizzatore è riciclato.

La glicerina è purificata mediante distillazione.

11. Aldeidi butirriche - Alcoli butilici.

Questi prodotti sono ottenuti nei processi di ossosintesi già descritti precedentemente.

7. PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DAGLI IDROCARBURI C₄.

Gli idrocarburi aventi quattro atomi di carbonio sono contenuti nelle cosiddette frazioni C₄ che si separano da diversi prodotti di cracking.

Il frazionamento della frazione C₄ per l'ottenimento dei diversi idrocarburi, ad un grado di purezza sufficientemente elevato, non può essere effettuato mediante semplice rettifica data la vicinanza dei punti di ebollizione degli idrocarburi contenenti quattro atomi di carbonio.

Tale frazionamento si effettua mediante assorbimento di alcuni dei componenti in solventi selettivi (ad es. l'isobutilene si

può separare dagli idrocarburi C₄ mediante assorbimento in acido solforico, il butadiene è molto solubile in soluzioni cuproammoniacali) oppure mediante distillazione estrattiva o azeotropica.

Nella distillazione estrattiva e nella distillazione azeotropica, con l'aggiunta alle miscele da separare di un opportuno liquido, si alterano le volatilità relative degli idrocarburi fino a raggiungere condizioni di facile separazione. Si ricorda che la volatilità (v) di ciascun componente di una miscela è data dalla relazione:

$$v = \frac{yP}{x} = \gamma \pi$$

ove x e y = frazione molare del componente in esame rispettivamente nella fase liquida e nella fase vapore.

P = pressione totale

π = tensione di vapore del componente in esame alla temperatura considerata

γ = coefficiente di attività del componente, nella miscela in esame.

Indicando con α la volatilità relativa dei componenti 1 e 2:

$$\alpha = \frac{v_1}{v_2}$$

e supposto che il composto 1 sia più polare del composto 2, l'aggiunta al sistema di un liquido la cui polarità è superiore a quella dei due componenti, provoca una diminuzione di α ; l'aggiunta di un composto meno volatile, provoca invece un aumento di α .

Se il composto aggiunto per facilitare il frazionamento è allontanato dal fondo della colonna di rettifica il processo è una distillazione estrattiva. Se è allontanato dalla testa della colonna il processo è una distillazione azeotropica: in tal caso il composto aggiunto forma azeotropi con i componenti da separare.

I principali processi di sintesi dagli idrocarburi contenenti quattro atomi di carbonio sono riportati nella tabella 10.

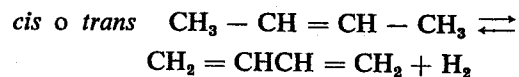
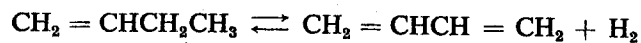
1. Butadiene.

Il butadiene è il monomero più importante per l'industria della gomma sintetica.

Tra i diversi processi che sono stati impiegati per la preparazione del butadiene ricordiamo quelli che partono dal butano e dai buteni, dall'acetilene via acetaldeide e alcool etilico, dall'acetilene via acetaldeide e aldolo, dall'acetilene e dalla formaldeide via butindiolo e i processi dall'alcool etilico.

Attualmente i processi di gran lunga più importanti e quasi esclusivamente adottati, sono quelli di deidrogenazione del butano o dei buteni. Gli altri processi sono stati sfruttati durante la guerra, in Germania (da acetilene) in USA, in URSS e in Italia (da alcool etilico).

Butadiene da n. buteni. Le reazioni di deidrogenazione dei n. buteni:



sono endotermiche (per circa 30.000 cal/mol) come tutte le reazioni di deidrogenazione di questo tipo. Per queste reazioni risulta, per T compreso tra 600 e 1500°K:

da butene-1: $\Delta G^\circ = 28635 - 27,64 T$ cal/mol

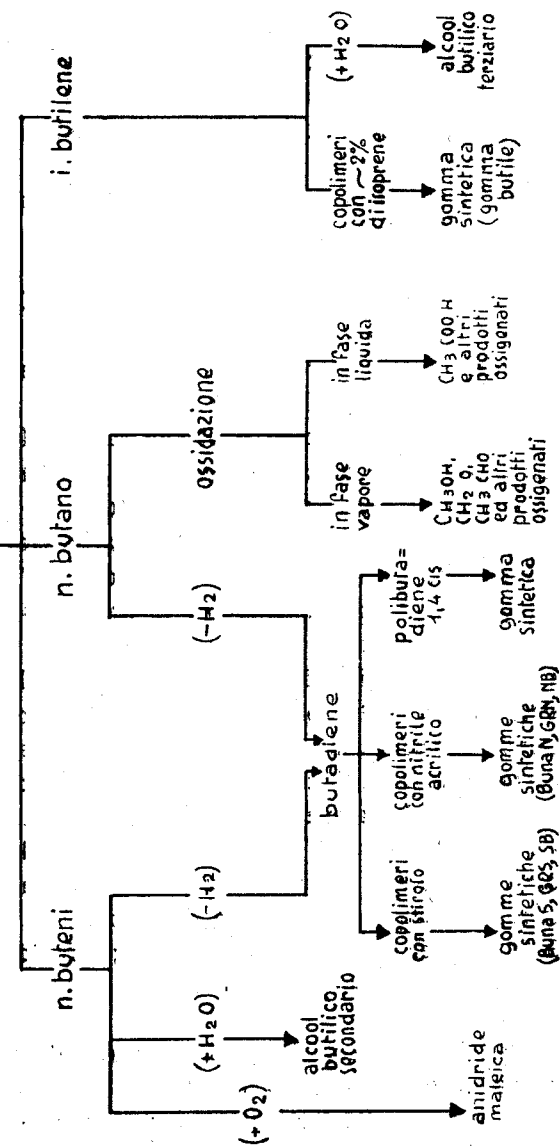
da *cis*-butene-2: $\Delta G^\circ = 31400 - 31,48 T$ cal/mol

da *trans*-butene-2: $\Delta G^\circ = 31765 - 30,96 T$ cal/mol

I ΔG° si annullano a circa 1000 °K.

TABELLA 10

PRINCIPALI PROCESSI DI SINTESI DAGLI IDROCARBURI C₄



Questi dati termodinamici sono molto simili a quelli già riportati per la reazione di deidrogenazione dell'etilbenzolo a stirolo. Ciò spiega il fatto che queste reazioni sono condotte in condizioni praticamente analoghe.

Si opera con forti eccessi di vapore (anche 20 : 1) a circa 620°C su catalizzatore.

Tra i catalizzatori che sono stati e che sono più impiegati ricorderemo il catalizzatore 1707 della Standard Oil (esempio: 72,4 % MgO; 18,4 % Fe₂O₃; 4,6 % CuO; 4,6 % K₂O), ed il catalizzatore 105 della Shell (esempio: 93 % Fe₂O₃; 5 % Cr₂O₃; 2 % KOH), più attivo del precedente.

Un altro catalizzatore interessante è il catalizzatore della Dow a base di Ca₃Ni(PO₄)₆ e Cr₂O₃.

Anche in questi processi il vapore surriscaldato fornisce le calorie e facilita l'eliminazione, mediante reazione, dei prodotti carboniosi che si depositano sul catalizzatore.

Alcuni di questi catalizzatori ed in particolare il 1707 vengono impiegati anche per la deidrogenazione dell'etilbenzolo.

Lo schema di un impianto per la produzione di butadiene da buteni è riportato nella fig. 37.

I n. buteni preriscaldati a circa 600°C, ed il vapore surriscaldato a circa 700°C sono inviati nel reattore dopo essere stati miscelati. La conversione per passaggio è circa 25-35 %. La resa totale rispetto ai buteni di partenza è circa 65-75 %.

All'uscita dal reattore i gas sono rapidamente raffreddati a circa 500°C, dopo di che passano in una caldaia dove producono vapore. Si procede ad un ulteriore raffreddamento mediante lavaggio con acqua in una serie di colonne.

Sulla separazione del butadiene dai gas freddi così ottenuti viene riferito in un paragrafo successivo.

Butadiene da n-butano. La deidrogenazione diretta del butano a butadiene viene effettuata in un tipo di processo (processo Houdry, detto one-step) che impiega un catalizzatore a base di Cr₂O₃ e Al₂O₃, (vedi fig. 38). I catalizzatori di questo tipo non

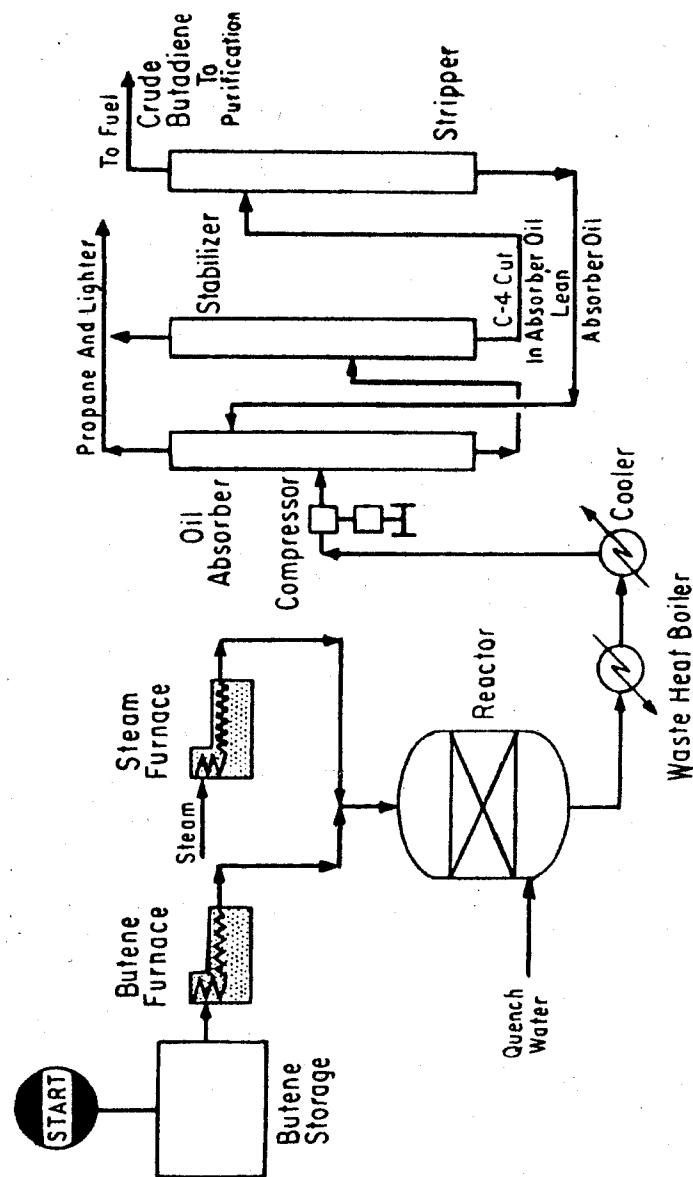


Fig. 37 - Schema d'impianto per la produzione di butadiene da buteni.

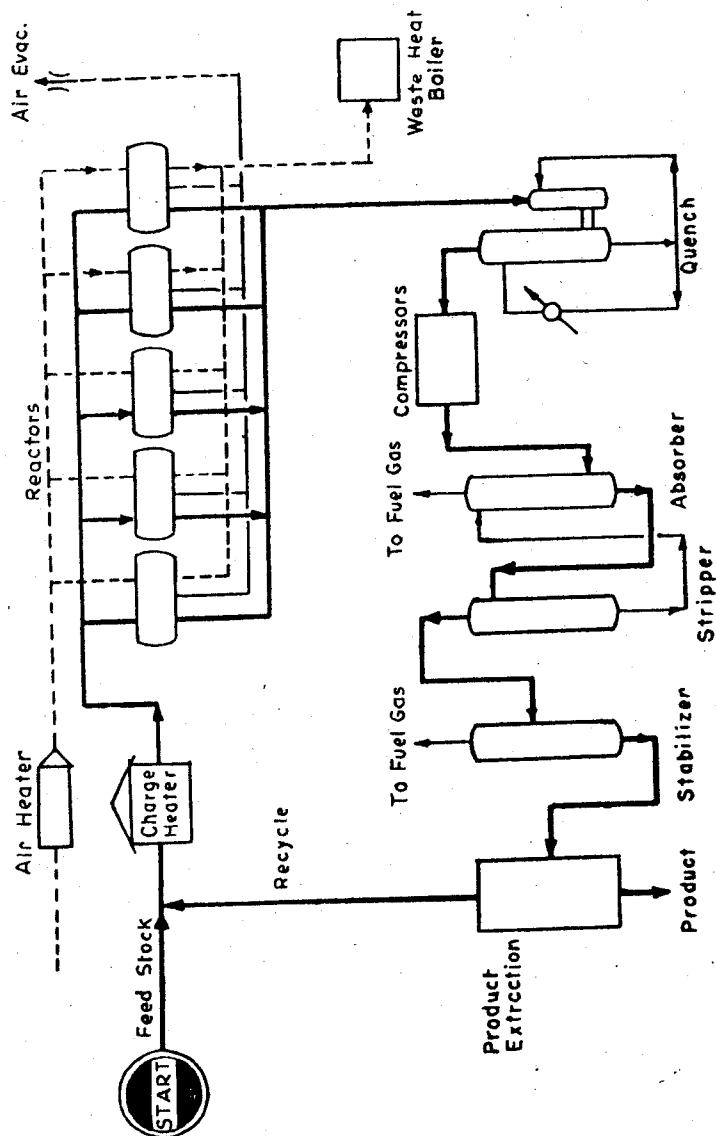


Fig. 38 - Schema d'impianto per la produzione di butadiene da n-butano.

sopportano la presenza di vapore e ciò non consente di diluire convenientemente il butano, allo scopo di ridurre le pressioni parziali. Inoltre l'assenza di vapore non consente di evitare il deposito di nero fumo sul catalizzatore, che perde rapidamente attività. Ciò richiede di operare ciclicamente. La rigenerazione del catalizzatore si effettua bruciando con aria il nero fumo depositato sul catalizzatore, ciò consente d'altra parte di fornire il calore di reazione. In effetti dopo la rigenerazione si evacuano dal reattore i prodotti della reazione e si manda sulla massa catalitica riscaldata, il butano e i gas di riciclo (preriscaldati a circa 600°C), che si deidrogenano.

Si opera a circa 650°C e sotto vuoto (15 cm Hg di pressione assoluta). La durata della fase operante è di 8-10 minuti. La resa in butadiene per passaggio ammonta a circa 11 % in peso. La resa totale in butadiene sul butano di partenza è circa 50 %.

In processi più recenti il calore di reazione è fornito in parte riscaldando dall'esterno i tubi contenenti il catalizzatore.

Separazione del butadiene. I prodotti di reazione ottenuti nei processi sopra descritti devono essere frazionati. Tale frazionamento può essere effettuato in diversi modi.

In taluni impianti la corrente di gas è lavata con olio minerale in condizioni tali da assorbire tutti gli idrocarburi contenenti quattro atomi di carbonio, che vengono successivamente recuperati.

La separazione del butadiene si può effettuare mediante assorbimento in una soluzione cuproammoniacale o mediante distillazione estrattiva.

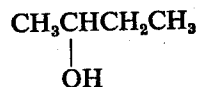
Nel primo caso la frazione C_4 è inviata in una colonna a riempimento in cui incontra in controcorrente una soluzione acquosa ammoniacale di acetato rameoso. Il butadiene e piccole percentuali di buteni vengono disciolti. Si procede successivamente al ricupero del butadiene.

La frazione C_4 residua è riciclata.

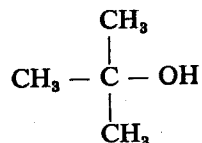
La separazione del butadiene dal butano e dai buteni può anche essere effettuata mediante distillazione azeotropica (con ammoniacca) o distillazione estrattiva (con furfurolo).

2. Alcoli butilico secondario e butilico terziario.

L'alcool butilico secondario



e l'alcool butilico terziario



si ottengono rispettivamente dai *n*-buteni e dall'isobutilene.

I processi utilizzati sono simili a quelli descritti per la preparazione degli alcoli etilico ed isopropilico, con la preparazione intermedia del solfato acido di alchile.

Le condizioni in cui devono essere effettuati gli assorbimenti di queste olefine sono riportate nel paragrafo dedicato all'idratazione del propilene.

3. Prodotti ossigenati dal butano e dai buteni.

Esistono due processi industriali che preparano prodotti ossigenati mediante ossidazione diretta del butano (o del propano).

Entrambi questi processi sono stati sviluppati in America e sono attualmente sfruttati solo in due grandi impianti USA.

Nel primo processo l'idrocarburo è ossidato con aria in fase vapore in assenza di catalizzatore. Si opera a circa 450°C. I

prodotti di reazione contengono prevalentemente acetaldeide, formaldeide e metanolo, oltre numerosi altri prodotti ossigenati (alcoli, chetoni, glicoli, acidi, ecc.).

È indispensabile provvedere al frazionamento e al recupero della maggior parte di questi prodotti. Ciò rende molto elevato il costo dell'impianto; per tale ragione è necessario che la potenzialità sia elevata.

In un altro processo l'ossidazione si effettua in fase liquida in presenza di un catalizzatore. Il prodotto principale che si ottiene è acido acetico accanto a percentuali limitate di altri prodotti ossigenati.

Questo processo presenta maggior interesse del precedente poichè si ottiene direttamente acido acetico senza dover ricorrere all'ossidazione dell'acetaldeide.

In impianti di recente installazione i *n*. buteni vengono utilizzati per la preparazione dell'anidride maleica, mediante ossidazione diretta.

4. Gomma butile.

Su questo prodotto si è riferito in altra sede.

La copolimerizzazione dell'isobutilene con 2 % di isoprene si effettua a bassa temperatura (— 80 ÷ 100°C). La reazione è iniziata da catalizzatori acidi (ad esempio BF₃ oppure AlCl₃ in presenza di un cocatalizzatore: HBr o HCl).

La bassa temperatura di reazione può essere mantenuta aggiungendo ghiaccio secco al sistema o meglio raffreddando con etilene liquido. Il catalizzatore è disciolto in cloruro di metile.

8. INDUSTRIA PETROLCHIMICA DEGLI IDROCARBURI AROMATICI.

Nel corso « orientamenti della grande industria organica » è già stato osservato che gli idrocarburi aromatici di base: benzolo, toluolo, xiloli — ed ora anche naftalina —, vengono

preparati in quantitativi sempre crescenti dall'industria petrolchimica.

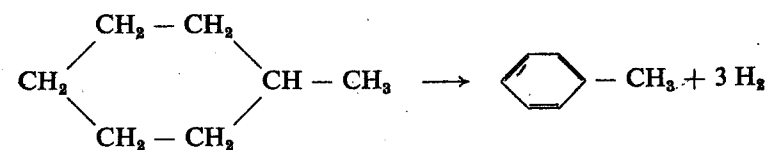
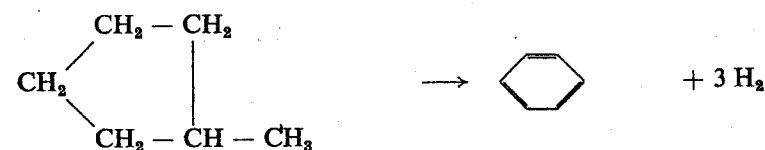
Nel presente paragrafo verranno illustrati alcuni aspetti dei processi di sintesi degli idrocarburi aromatici per via petrolchimica e verrà riferito su talune sintesi, tra le più moderne — e non considerate nei paragrafi precedenti — che utilizzano queste materie prime.

Non verranno riportati i processi classici che impiegano idrocarburi aromatici per la preparazione di fenolo, esplosivi coloranti, cloroderivati ecc.

1. Benzolo, toluolo e xiloli da idrocarburi.

Nell'industria petrolchimica gli idrocarburi aromatici sono ottenuti da reazioni di deidrogenazione o di isomerizzazione e deidrogenazione di idrocarburi naftenici.

Ad esempio:



Negli stessi processi in cui avviene la deidrogenazione degli idrocarburi naftenici, si possono anche verificare reazioni di deidrogenazione e successiva ciclizzazione a idrocarburi aromatici di n. paraffine.

È opportuno ricordare che le reazioni di deidrogenazione degli idrocarburi naftenici a idrocarburi aromatici sono termodinamicamente più favorite delle corrispondenti reazioni che portano alle cicloolefine o alle cicloolefine. Ciò è dovuto all'elevato valore dell'energia di risonanza degli anelli aromatici.

La variazione di energia libera della prima reazione sopra scritta è data dalla relazione:

$$\Delta G^\circ = 52600 - 94,5 T \text{ (}^\circ\text{K)}$$

Il ΔG° si annulla a 282°C.

Industrialmente gli idrocarburi aromatici si ottengono nei processi di reforming catalitico che hanno trovato larga diffusione per la preparazione di benzine ad alto N.O.

Tra questi processi, i più importanti per la preparazione degli idrocarburi aromatici, sono attualmente quelli che operano con catalizzatori a base di platino (processi tipo Platforming). Il catalizzatore è generalmente supportato su Al_2O_3 . Con questi catalizzatori avvengono soprattutto le reazioni di aromatizzazione degli idrocarburi naftenici; le reazioni di aromatizzazione delle n.paraffine sono invece meglio catalizzate da $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Nei processi in cui il catalizzatore è a base di Pt la temperatura di reazione è di circa 450-500°C. Si opera ad una pressione di 10-30 atm in presenza di H_2 , il rapporto H_2 /benzina, essendo uguale a circa 5-10/1 in moli. La presenza dell'idrogeno contribuisce ad evitare che si depositi coke di petrolio sul catalizzatore. Va osservato che è possibile operare sotto pressione, anche se la reazione è termodinamicamente favorita dalle basse pressioni, perchè si opera ad una temperatura superiore alla quale il ΔG° si annulla.

Si opera con catalizzatori in letto fisso; il calore di reazione è fornito preriscaldando la carica che deve essere deidrogenata.

Nelle condizioni di sintesi gli idrocarburi paraffinici presenti nella carica tendono a crackizzare dando olefine che vengono peraltro immediatamente idrogenate. Per questa ragione i prodotti di reazione sono esenti da olefine. Ciò contribuisce ulteriormente a conservare attivo il catalizzatore per lungo tempo. Va ricordato che i catalizzatori al platino utilizzati in questi impianti sono alquanto costosi e sono perciò giustificati gli accorgimenti introdotti per mantenerli attivi il più a lungo possibile.

Per questa stessa ragione i prodotti che devono essere deidrogenati sono delle frazioni opportunamente scelte (t.eb : 70-200° C) ed accuratamente depurate da composti solforati, azotati, metalli ed arsenico (di quest'ultimo sono tollerate solo alcune parti per miliardo).

Nella tabella sottostante sono indicati i risultati ottenuti in un impianto Houdriforming per aromatici.

	Frazione C ₆ -C ₇ (t.eb. 65-103 °C)	Frazione C ₈ (t.eb. 113-130 °C)
Carica (composizione % vol.):		
paraffine	49	52
nafteni	44	40
aromatici	7	8
Prodotto (composizione % vol.):		
paraffine	53	52
olefine	0	0
nafteni	4	0
aromatici	43	48
Resa totale in aromatici (% vol. della carica)	32,0	32,0
Resa in aromatici rispetto ai nafteni	87	101

In generale gli impianti constano di più reattori (due o tre) posti in serie. Tra un reattore e l'altro si provvede a riscaldare la carica. All'uscita dei reattori l'idrogeno è separato dai prodotti liquidi ed in parte riciclato. L'idrogeno prodottosi durante la reazione può essere utilizzato ad esempio per la sintesi dell'ammoniaca.

I prodotti liquidi ottenuti in questi impianti devono essere frazionati. Il benzolo forma azeotropi con alcuni idrocarburi naftenici come il cicloesano ed il metilciclopentano e con il n.eptano. Pertanto in molti impianti si procede ad un primo frazionamento, mediante estrazione con solventi, per separare gli idrocarburi aromatici dagli idrocarburi saturi.

Uno dei processi più diffusi a questo riguardo è il processo Udex in cui il solvente è glicol dietilenico HOH₂CCH₂OCH₂CH₂OH — contenente circa 10 % di acqua. Si opera a circa 175°C e 8 atm.

La carica da frazionare è alimentata in un estrattore nella parte alta del quale vengono introdotti il glicoldietilenico; l'acqua è introdotta nella parte superiore per abbattere i vapori di glicol trascinati. Dall'alto della colonna escono gli idrocarburi paraffinici. Dalla base lo strato glicoldietilenico contenente l'acqua e gli idrocarburi aromatici. Questo strato è inviato in una colonna di rettifica che opera alla stessa temperatura dell'estrattore ma ad una pressione inferiore.

Dal basso di questa colonna esce il glicol dietilenico che è riciclato, dall'alto escono i vapori idrocarburici ed il vapor acqueo. Questi vengono condensati ed inviati in un separatore; l'acqua è riciclata. Una parte degli idrocarburi aromatici così separati è inviata alla base dell'estrattore dove agisce da riflusso; il resto è inviato al frazionamento.

In altri processi gli idrocarburi aromatici sono separati mediante assorbimento selettivo su silicagel (processo Arosorb).

Le maggiori difficoltà che si riscontrano nelle operazioni di frazionamento degli aromatici riguardano la separazione degli xiloli.

Le frazioni aromatiche C₈ ottenute nei processi sopra ricordati contengono generalmente 50 % di m.xilolo, 20 % di p.xilolo, 20 % di o.xilolo e 10 % di etilbenzolo.

Le temperature di fusione e di ebollizione di questi prodotti sono riportate qui di seguito:

	t. f. (°C)	t. eb. (°C)
etilbenzolo	- 95,0	136,15
p. xilolo	+ 13,9	138,35
m. xilolo	- 47,9	139,10
o. xilolo	- 25,2	144,40

Da questi dati si osserva che è praticamente impossibile separare mediante rettifica il p.xilolo dal m.xilolo. Tale separazione si può invece realizzare sfruttando la maggiore temperatura di cristallizzazione del p.xilolo rispetto a quella degli altri composti.

La cristallizzazione del p.xilolo è facilitata operando in presenza di tetracloruro di carbonio.

2. Naftalina e benzolo da idrocarburi alchilaromatici.

Da circa due anni l'industria petrolchimica produce dal petrolio anche naftalina.

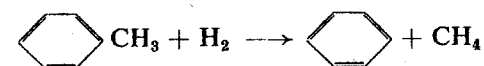
A questo scopo vengono utilizzate frazioni ricche in alchil-naftaline. La reazione consiste in una dimetilazione effettuata generalmente in presenza di idrogeno.

Una reazione analoga è sfruttata in alcuni impianti anche per produrre benzolo da toluolo o da xiloli. In effetti il primo di

questi prodotti trova maggiori impieghi degli altri, per sintesi chimiche, ed i processi di reforming aromatizzanti forniscono, accanto al benzolo, percentuali elevate degli altri aromatici.

Le reazioni di dealchilazione degli alchilaromatici sono esotermiche e termodinamicamente favorite.

Ad esempio per la reazione



risulta $\Delta H \simeq -13000$ cal/mol e $K_{eq} = 116$ a 1000 °K.

Le reazioni di dealchilazione sono condotte sia in presenza, sia in assenza di catalizzatori. I catalizzatori proposti sono svariati (SiO₂-Al₂O₃, MoO₃-Al₂O₃, Al₂O₃-Cr₂O₃, NiO su farina fossile ecc.).

Nei processi catalitici queste reazioni sono generalmente condotte a 450-600°C in presenza di idrogeno, ad alcune decine di atmosfere.

Nel processo Hydeal per l'ottenimento di benzolo, la carica può essere costituita da toluolo (o xilolo) allo stato puro o in miscela con altri aromatici.

La carica è portata alla temperatura di reazione mediante preriscaldamento. All'uscita del reattore i prodotti sono inviati in un separatore nel quale la fase liquida è separata dalla fase gassosa. La fase gassosa contenente prevalentemente metano e idrogeno è in parte riciclata.

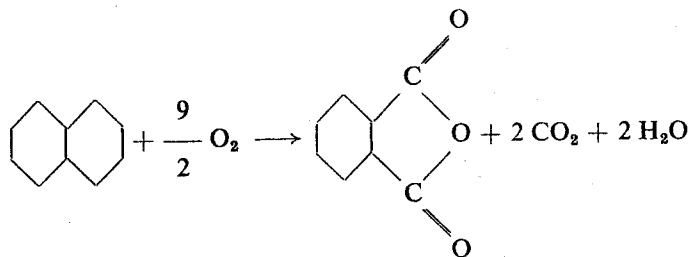
La fase liquida è successivamente stabilizzata in una colonna ove vengono allontanati i prodotti aventi una t.eb. inferiore a quella del benzolo. Il benzolo è separato in un'ulteriore colonna; le code uscenti da questa colonna, che sono costituite dagli alchilaromatici, sono riciclate.

La resa in benzolo rispetto al toluolo raggiunge il 90-95 %; quella rispetto agli xiloli è dell'ordine dell'85-90 %.

3. Anidride ftalica da naftalina.

L'anidride ftalica è un prodotto che trova larga applicazione per la preparazione di plastificanti che vengono utilizzati dall'industria delle materie plastiche.

La reazione:



è esotermica e molto favorita.

Nella figura 39 è riportato uno schema di impianto.

La naftalina è fusa e vaporizzata e miscelata con aria. La miscela è preriscaldata e inviata in un reattore multitubolare contenente il catalizzatore (V_2O_5).

È indispensabile controllare accuratamente la temperatura. A tale scopo il calore di reazione (dalle 4 alle 5000 cal/kg di naftalina) deve essere allontanato da un liquido.

Poichè la temperatura di reazione è di 400-450 °C, il liquido utilizzato è mercurio mantenuto sotto pressione di azoto (il mercurio bolle a pressione ambiente a 357° C). In alcuni impianti si utilizzano dei sali fusi. Si opera con un rapporto aria/naftalina $\approx 25/1$ in peso.

All'uscita del reattore i prodotti di reazione passano in una caldaia ove producono vapore, sono ulteriormente raffreddati e vengono introdotti in una camera ove si deposita la naftalina. Il prodotto grezzo ottenuto è successivamente purificato.

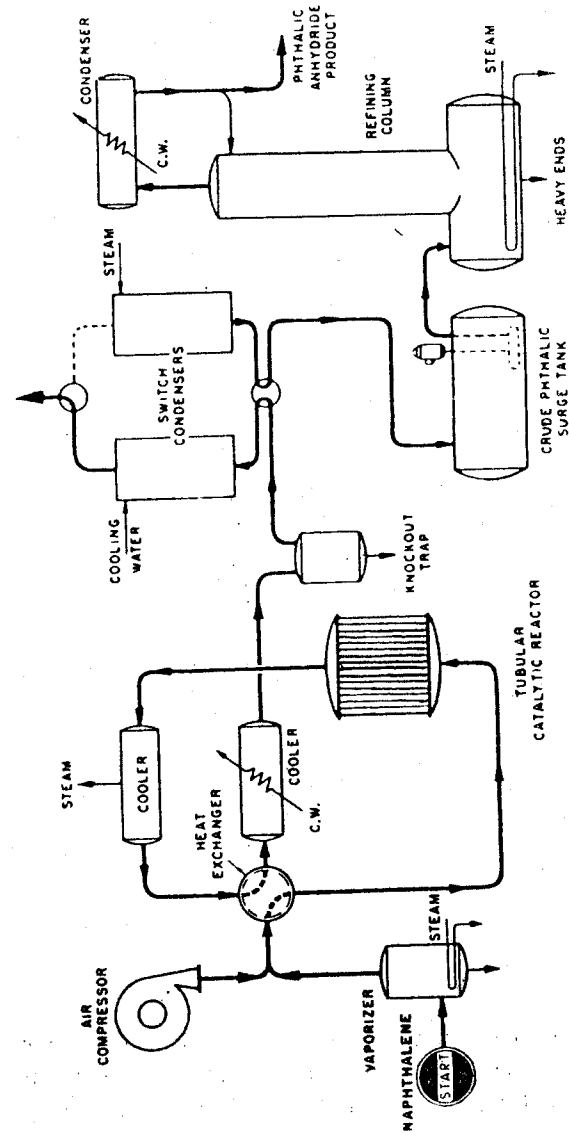


Fig. 39 - Schema d'impianto per la produzione di anidride ftalica da naftalina.

All'uscita del reattore (vedi figura 40) i gas dopo essere stati raffreddati sono lavati con acqua. Si scioglie così l'anidride maleica che è successivamente recuperata e purificata.

ALCUNE OPERE DI CONSULTAZIONE.

- R. E. KIRK, D. E. OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, The Interscience encyclopedia, Inc., New York.
- ULLMANN, *Encyklopädie der Technischen Chemie*, Urbon und Shwarzenber, München-Berlin.
- T. BROOKS, C. E. BOORD, S. S. KURTZ, L. SHMERLING, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1° vol. 1954; 2° vol. 1955; 3° vol. 1955.
- M. J. ASTLE, *The Chemistry of Petrochemicals*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.
- W. L. FAITH, D. B. KEYES, R. L. CLARK, *Industrial Chemicals*, J. Wiley and Sons, Inc. 2° ed. 1957.
- R. F. GOLDSTEIN, *The Petroleum Chemicals Industry*, E. and F. N. Spon, London, 2° ed. 1958; 1° ed. 1949.
- W. L. NELSON, *Petroleum Refiner Engineering*, McGraw Hill, New York, 4° ed. 1958.
- P. H. GROGGINS, *Unit Process in Organic Synthesis*, McGraw Hill, New York, 5° ed. 1958.
- I. PASQUON, *Lezioni di chimica industriale (Aria liquida, azoto, ossigeno)*, Ed. Tamburini, Milano 1958.
- M. J. ASTLE, *Petrochemie*, F. Enke Stuttgart, 1959, Traduzione di M. J. Astle, *The Chemistry of Petrochemicals*.