

2004

ORIENTAMENTI DELLA GRANDE INDUSTRIA CHIMICA ORGANICA

Qualcuno di voi, nel leggere il titolo della mia relazione, si sarà forse domandato che cosa intendo per *grande* industria chimica organica. Desidero subito precisare che l'aggettivo grande si riferisce al quantitativo ponderale dei singoli prodotti e che, come grande industria, si intende quella che produce milioni o diecine di milioni di Kg. all'anno di ogni singolo prodotto. Penserete che l'attributo grande non è forse il più adatto per definire il tonnellaggio di una produzione ed infatti, per l'industria metallurgica, ad esso corrisponde l'attributo pesante. Ma sarete tutti d'accordo che l'aggettivo pesante, che si adatta bene ai metalli, non si presta per definire una produzione chimica organica, che corrisponde in generale a prodotti la cui densità è minore o poco superiore all'unità.

Ho scelto questo argomento perchè è di attualità in tutto il mondo e poichè proprio la regione in cui ora ci troviamo, l'Emilia, è quella in Italia che possiede il più grande complesso industriale per la grande industria chimica organica: gli stabilimenti di Ferrara, che ricoprono diversi Km² di superficie e che sono attualmente in una fase importante di sviluppo.

Le materie prime della grande industria chimica organica.

La grande industria chimica organica è una creazione si può dire recente, soprattutto se si considera quella sintetica. Essa è stata resa possibile soprattutto dall'approfondito studio chimico fisico ed in particolare termodinamico, cinetico, di certe reazioni chimiche fondamentali e dall'enorme progresso che si è realizzato nei processi fisici di frazionamento, per ottenere prodotti di altissima purezza partendo da miscele complesse.

Oggi nella grande industria chimica per mezzo di tali procedimenti puramente fisici, e quindi senza consumo di reattivi, si possono realizzare rapidamente ed in modo continuo, con rese altissime, certe separazioni e purificazioni, che in un laboratorio chimico non sarebbero possibili se non con enorme fatica, con basse rese e con dispendio di reagenti costosi.

carbone, ma dal metano, e la sua produzione supera quella dell'alcool etilico negli S.U.A.

La concorrenza del petrolio ha ora colpito anche la più classica industria dei derivati del carbone, quella degli idrocarburi aromatici. Già durante la guerra centinaia di migliaia di tonnellate di toluolo erano state prodotte per deidrogenazione del metilcicloesano o per contemporanea deidrogenazione e ciclizzazione di eptani. Ma in tale epoca si poteva pensare che si trattasse di una produzione bellica, giustificata da ragioni contingenti.

Il più noto processo di isomerizzazione e aromatizzazione è il « Platforming » con catalizzatori al platino, che viene applicato già in oltre settanta impianti, per la massima parte negli S.U.A.; impianti di Platforming vengono ora montati anche in Europa.

Così il benzolo dal petrolio ha raggiunto negli S.U.A. le 150.000 t/annue, corrispondenti ad 1/3 di quello proveniente dalle cokerie. In tale cifra è considerato solo il benzolo tecnicamente puro, trascurando le quantità enormi di benzolo che sono contenute nelle benzine di cracking e di reforming.

Enorme è stato l'aumento di consumo del benzolo negli ultimi anni per sintesi chimiche per la produzione di detersivi (composti alchilarilici ottenuti alchilando il benzolo od il toluolo con tetrapropilene od altre olefine) e per la produzione di resine e gomme sintetiche (ad. es. a base di stirolo), di insetticidi (DDT, γ -esano, ecc.). Prima della guerra invece gran parte del benzolo delle cokerie di Europa veniva consumato come carburante. Qui vicino e precisamente a Ferrara vi è una importante fabbrica di stirolo che consuma diverse migliaia di tonnellate annue di benzolo. Il monomero prodotto viene polimerizzato pure a Ferrara ed in parte esportato.

Restando nel campo degli aromatici, la naftalina, proveniente dalla distillazione del catrame di carbon fossile, è insufficiente per coprire i nuovi consumi, dovuti soprattutto al notevole incremento della produzione di anidride ftalica, pure largamente prodotta in Italia, per la fabbricazione di resine poliesteri e di plastificanti.

La deficienza di naftalina è stata superata negli S.U.A. sempre ricorrendo al petrolio, con la produzione di anidride ftalica per ossidazione dell'ortoxilolo, mentre la richiesta di paraxilolo è notevole soprattutto per un suo derivato: l'acido tereftalico, che viene usato per la produzione di una delle più interessanti fibre sintetiche, che sta per essere fabbricata

industrialmente anche da noi: il terilene o Dacron (prodotto di condensazione dell'acido tereftalico e del glicole etilenico).

Il paraxilolo, la materia prima usata per produrre l'acido tereftalico, viene anch'esso ottenuto per aromatizzazione della frazione C₈ del petrolio. Il paraxilolo rappresenta però solo il 20% della miscela dei tre xiloli isomeri, che si formano sempre secondo rapporti corrispondenti all'equilibrio termodinamico. L'isomerizzazione parziale degli isomeri meta ed orto in para è possibile, dopo separato quest'ultimo, ma è assai laboriosa e richiede catalizzatori di impiego disagiata (HF). (Vedi schema 1)

Una delle più importanti fonti di materie prime per l'industria organica è rappresentata dalle olefine prodotte dal cracking del petrolio o degli idrocarburi C₂-C₄ dei gas naturali. Tale industria era sorta per utilizzare i gas sottoprodotti della produzione di benzine di cracking termico. La graduale sostituzione dei cracking termici coi cracking catalitici (in particolare con quello a catalizzatore fluido) che forniscono meno olefine, e l'enorme sviluppo della chimica delle olefine, hanno indotto in seguito certe grandi industrie chimiche a costruire appositi impianti di cracking. Essi hanno reso l'industria chimica più indipendente, potendo il cracking venire effettuato in modo continuo e corrispondente ai suoi fabbisogni, con la produzione di gas della composizione preferita ed in quantità non soggette alle inevitabili fluttuazioni della produzione di una raffineria. (Vedi schema 2)

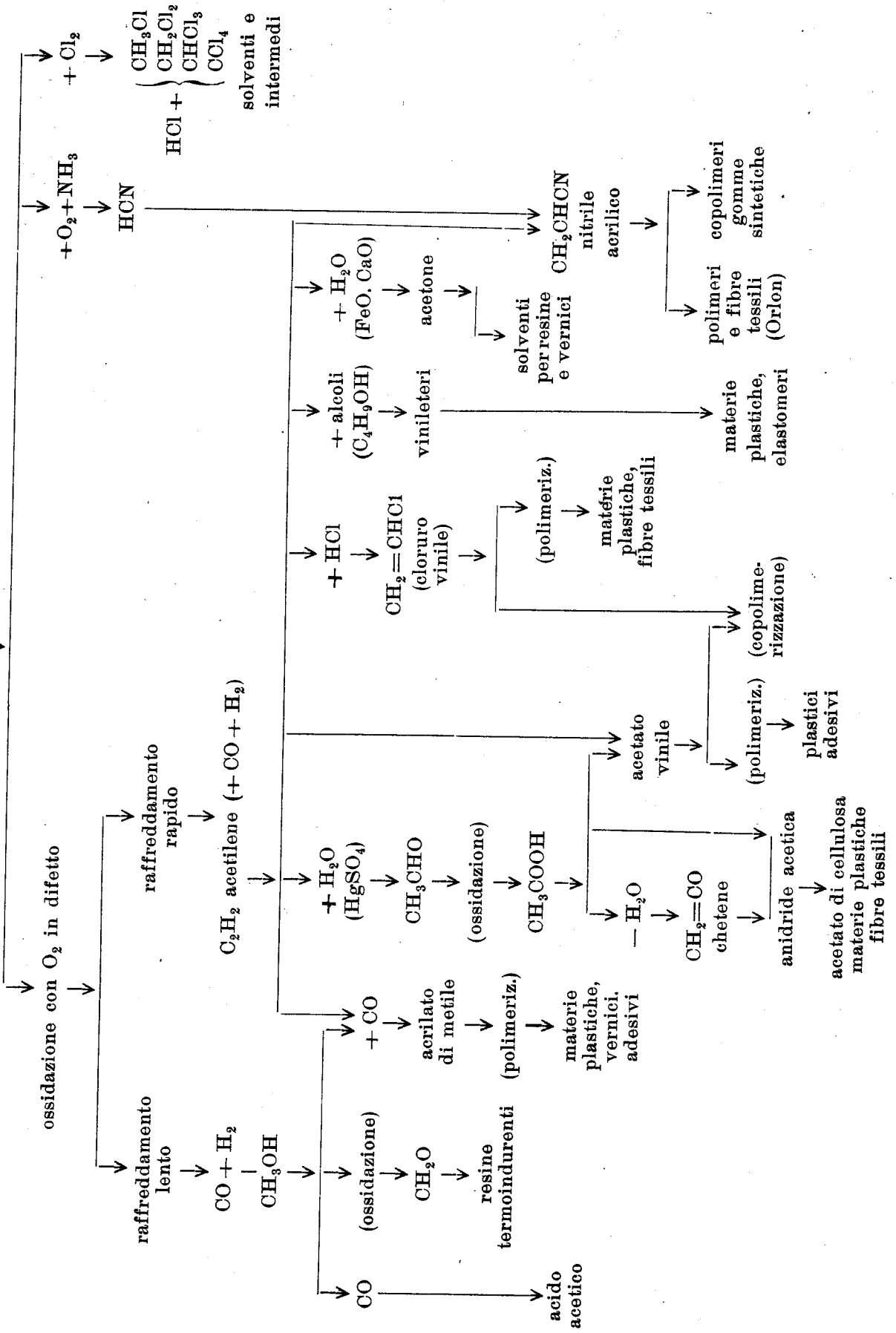
I gas di cracking sono una miscela complessa contenente paraffine ed olefine, oltre che idrogeno e diolefine, secondo rapporti che dipendono non tanto dalla natura del greggio trattato, quanto dalle condizioni di lavoro ad es. dalla temperatura e dalla pressione.

Fattori di natura cinetica non consentono di raggiungere per brevi tempi di reazione le composizioni che corrisponderebbero ad un equilibrio termodinamico. (Vedi schema 3)

Dal frazionamento del gas di cracking si ottiene, con adatti impianti, etilene ad alta purezza, ad es. al 99,8% adatto per la produzione di polietilene; propilene per lo più ad un titolo del 90-95% contenente 5-10% di propano, che non nuoce alle sue principali applicazioni, che non richiedono una maggiore purezza realizzabile solo con maggiore spesa. Le frazioni C₄, contenenti butadiene, n-butileni, isobutilene e poco butano possono essere anch'esse frazionate. Vediamo ora i maggiori impieghi delle paraffine e delle olefine più semplici. (Schemi 1, 2, 3)

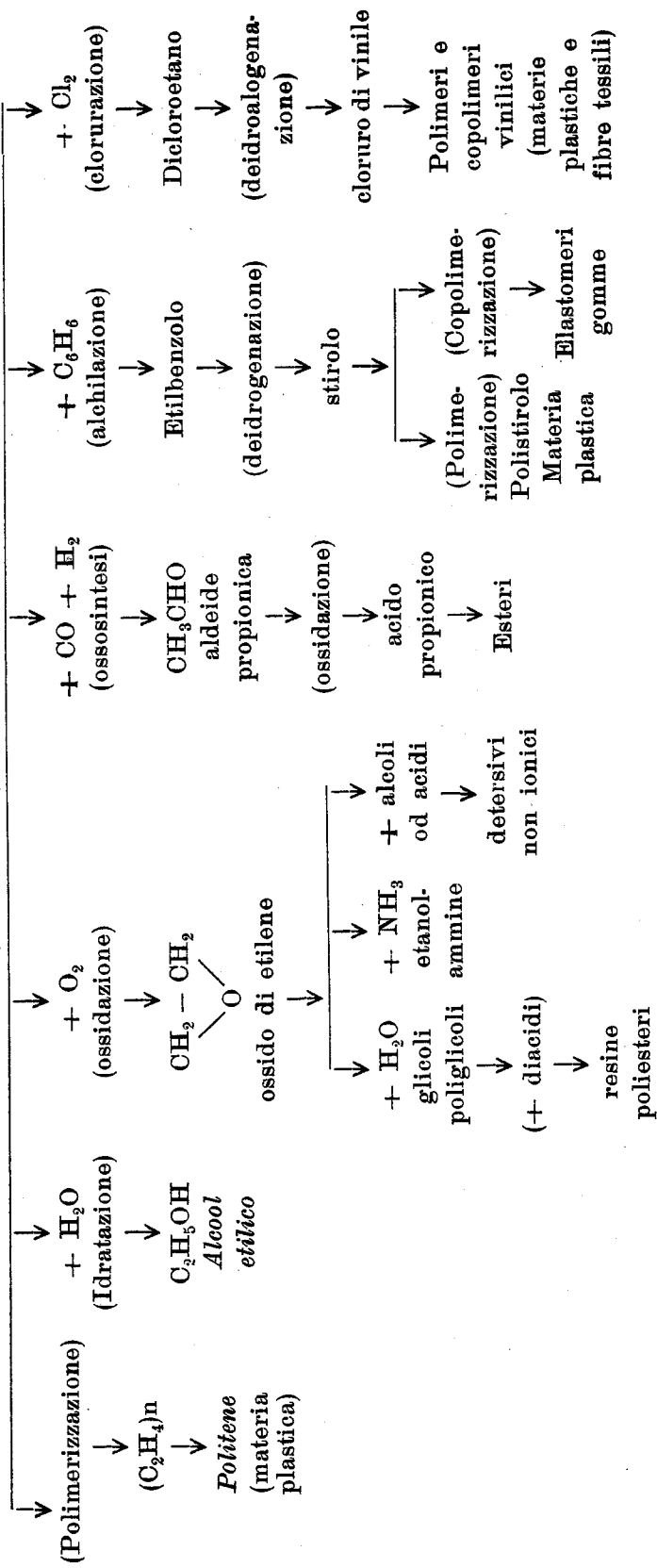
SCHEMA 1

METANO CH₄



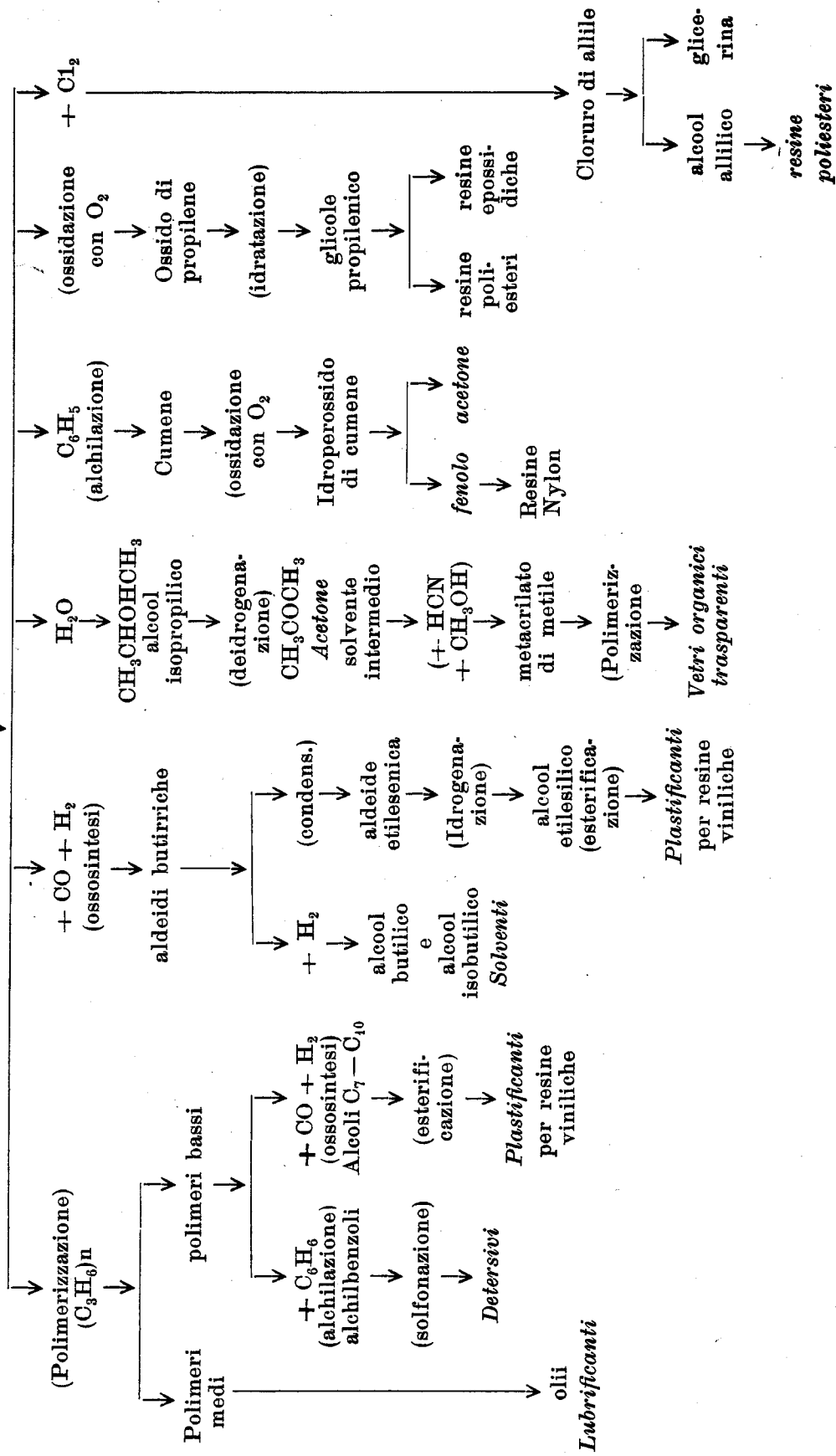
SCHEMA 2

ETILENE C_2H_4



SCHEMA 3

PROPYLENE C_3H_6



Fibre tessili sintetiche.

Un'altra interessante proprietà posseggono certi polimeri lineari, aventi un peso molecolare di almeno alcune decine di migliaia o centinaia di migliaia. Essi possono dare delle fibre sintetiche qualora siano costituiti da lunghe molecole non ramificate orientabili parallelamente all'asse geometrico del filo.

Non vi sono regole definite per stabilire il peso molecolare minimo necessario perchè una catena lineare dia una fibra sintetica. Esso è tanto minore quanto maggiori sono le forze di coesione laterali e minori sono le dissimmetrie della molecola.

CARATTERISTICHE DI ALCUNE FIBRE

	Carico rottura Kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Ritorno elastico
Prodotti di condensazione lineari			
Nylon	4500-5700	30	100 %
Terilene (politereftalato del glicole)	5400-5800	19-23	80 %
Terilene ad alta tenacità	7000-7300	11-13	90 %
Prodotti di polimerizzazione			
Orlon (nitrile acrilico)	4100-4700	15-17	75 %
Saran (cloruro vinilidene)	2900	15-25	95 %
Movil (cloruro di vinile)	3000	20-30	
Acrilan (copolimero vinilico)	2900-4400	16	40 %
Dynel (copolimero vinilico)	3300	36	97 %
Polimetilene	1500-2500	20	94 %
Fibre Cellulosiche			
Cotone	2800-7000	3-7	45 %
Rayon Viscosa	1900-3000	15-30	74 %
Rayon Cuproammoniacaale	2200-3000	10-17	17-15 %
Rayon acetato	1500-1800	23-30	60 %
Fortisan	8400	6	60 %
Derivati condensazione aminoacidi			
Naturali: Lana	1400-1900	25-35	63 %
Sintetici: Vicara	1100-1300	25-35	90 %
Fibre inorganiche			
Vetro filato	13600-14700	3-4	100 %

Per le molecole piane con alta tendenza alla cristallizzazione, come per il politene, occorrono pesi molecolari molto alti, dell'ordine di grandezza di molte decine di migliaia, ossia catene molto lunghe dell'ordine di grandezza di molte migliaia di Å, per avere delle fibre aventi una discreta resistenza alla trazione. Ciò è dovuto al fatto che le forze coesive tra due gruppi CH₂ sono piccole, dell'ordine di grandezza del migliaio di calorie.

Se però si hanno delle forze coesive più elevate (4.000 - 6.000 cal.) (come ad es. legami idrogeno) come nel Nylon o nel Perlon, bastano pesi molecolari di poche decine di migliaia per avere altre resistenze meccaniche delle fibre. Lo scorrimento di una molecola rispetto all'altra è impedito.

Basta però che la regolarità delle catene diminuisca (ad es. si condensino diammine con diacidi di diverse lunghezze) oppure si riduca il numero di legami idrogeno (ad es. condensando acido sebacico con diammine lunghe) perchè la temperatura di fusione della fibra si abbassi.

Anche col terilene (politereftalato del glicole) si hanno ottime fibre con pesi molecolari assai bassi, ma ciò è dovuto alla grande rigidità delle catene aumentata dalla presenza dei nuclei aromatici, alla loro regolarità, alla difficoltà di scorrimento relativo, dovuta alle regolari variazioni di sezione della catena.

Vi è oggi una vasta gamma di fibre sintetiche, anche troppe, tanto che gli industriali tessili negli S.U.A. sono tuttora disorientati nel prevederne le applicazioni e la loro ripercussione sul mercato dei tessili naturali. E' da tener presente che ogni tipo di fibra ha le sue caratteristiche, i suoi problemi di tintura, i suoi pregi ed i suoi difetti. Determinante sarà il prezzo di costo e già si prevede che si arriverà a produrre tessili sintetici a prezzo di concorrenza con il cotone. La presenza di catene laterali corte, quali possono essere rappresentate da gruppi CN (come nell'orlon, polimero del nitrile acrilico), impartisce elasticità alla fibra. Lo stesso si verifica col Nylon se lo si fabbrica con delle molecole di diacidi o di diammine contenenti ramificazioni metiliche.

Se le ramificazioni aumentano di lunghezza, ma son poche di numero, si ha un effetto di plastificazione, ossia di aumento delle caratteristiche viscoso-elastiche.

Elastomeri.

Quando in una macromolecola si ha una notevole frequenza di ramificazioni, le molecole difficilmente possono disporsi in fasci paralleli in un reticolo cristallino e la molecola tende ad assumere una struttura spiraleiforme. Se esistono delle forze coesive tra le molecole (legami idrogeno) si possono ottenere ancora delle fibre, quando le molecole possono orientarsi come nella lana naturale. Se invece tali forze coesive mancano o sono molto deboli, la presenza di frequenti ramificazioni o di irregolarità nella catena porta ad una struttura molto irregolare, spesso spiraleiforme della molecola, che è caratteristica per la massima parte degli elastomeri noti (gomma naturale, gomma sintetica da butadiene ecc., gomma butile ecc.). Le nuove gomme ottenute da poliesteri di medio peso molecolare, preparati per condensazioni di diacidi (adipico, ftalico, ecc.) con glicoli (etilenico, propilenico, ecc.) ed ulteriore condensazione dei poliesteri così ottenuti con diisocianati, devono alla irregolarità della loro struttura la loro incapacità a cristallizzare e la tendenza ad essere degli elastomeri. E sono degli elastomeri di eccezione per la resistenza all'usura: allungamenti sino al 1000 per cento, proprietà adesive, ecc.

Le gomme non devono le loro caratteristiche meccaniche alla presenza di doppi legami come si credeva in passato, ma all'architettura delle loro molecole. I doppi legami possono essere utili nella fase di vulcanizzazione, ma sono nocivi per la scarsa resistenza chimica ed all'invecchiamento.

Le nuove gomme poliesteri (vulcolan) non posseggono doppi legami olefinici.

Questi materiali plastici ed elastici rappresentano due campi di notevole interesse anche dal lato quantitativo, per la grande industria chimica organica.

La produzione di materie plastiche si avvicina in Italia alle 30.000 t./anno (2/3 kg. per abitante) che però sono ancora poche se riferite ai 2 kg. della Germania ed ai quasi 10 kg. degli U.S.A.

Il consumo di gomma (per 10-15% sintetica) in Italia, praticamente tutta importata, è di oltre 50.000 t./anno.

Negli S.U.A. la potenzialità degli impianti di gomma sintetica si aggira sulle 800.000 t./anno e la potenzialità minima economica è considerata di almeno 50.000 t. per impianto.

In Europa il problema della gomma sintetica dovrà essere affrontato da un punto di vista europeo, in quanto dovendosi produrre diversi tipi

di gomma a seconda degli impieghi, non è da pensare che ogni nazione possa produrle tutte.

Il problema delle gomme sintetiche è così complesso, soprattutto per l'evoluzione dei processi di produzione delle materie prime, e di quelli di polimerizzazione e per i nuovi tipi di elastomeri, che si affacciano all'orizzonte, che ritengo sia oggi prematuro pensare di risolvere in Italia subito tale problema.

Le cifre degli investimenti per una fabbrica moderna sono dell'ordine di grandezza di diverse decine di miliardi, e la nostra economia non può permettersi di affrontarlo se non con la sicurezza che gli impianti possono venire ammortizzati in un numero minimo di anni, che assicuri che i procedimenti tecnici adottati non siano superati nel frattempo da altri migliori. A poche decine di chilometri da qui, a Ferrara, era stato costruito 15 anni fa il primo impianto italiano di gomma sintetica, che ha rappresentato in quella epoca una realizzazione chimica di notevole importanza, modernità ed originalità. Produsse sino 8.000 t./anno di gomma sintetica, con un processo continuo di polimerizzazione del butadiene puro ottenuto dall'alcool, mentre in Germania il butadiene veniva prodotto da acetilene ed in Russia il butadiene, pure ottenuto dall'alcool, veniva polimerizzato in modo discontinuo. Negli anni del dopoguerra la evoluzione è stata talmente notevole, che ci si domanda se non dovremo assistere a notevoli rivolgimenti nel campo delle gomme sintetiche. Certamente non si torna indietro e la gomma sintetica non solo rimarrà ma lentamente tenderà a sostituire quella naturale.

Già oggi si preparano gomme speciali, ciascuna di esse migliore della gomma naturale per certi usi (ad es. resistenza chimica, permeabilità ai gas, resistenza all'usura, resistenza ai solventi, ecc.). Tra qualche anno certamente si produrranno gomme sintetiche molto migliori di quelle di oggi e probabilmente anche senza ricorrere alle diolefine costose e alterabili. Avremo non una, ma molte diverse speciali gomma sintetiche, ciascuna di esse rispondente a determinate esigenze del consumo.

Già nel campo delle materie plastiche ci troviamo di fronte a prodotti che nessuno avrebbe immaginato dieci o quindici anni fa, estremamente diversi dai prodotti naturali, ne abbiamo esempio nei siliconi, nel teflon ed in altri importanti prodotti.

Probabilmente più di uno di voi studenti sarà tra pochi anni parte viva ed operante del complesso tecnico di qualche grande industria chi-

mica italiana e dovrà occuparsi di queste produzioni, che rendono la chimica organica uno strumento fondamentale per lo sviluppo di varie attività industriali di enorme importanza pratica. Certi chimici dovranno accingersi ad acquistare, come dissi, una mentalità di architetto nel costruire i nuovi polimeri aggraffati con catene laterali diverse dalla catena principale, e nel costruire i cosiddetti polimeri a blocchi dovuti al concatenamento alternato di parti di macromolecole di costituzione completamente diverse.

Particolarmente interessanti sono le macromolecole costituite da parti liofile e da parti liofobe rispettivamente per gruppi diversi di sostanze. Si assiste oggi ad applicazioni sorprendenti di esse nel campo degli adesivi e dei detersivi.

Certe spugne costituite da macromolecole a blocchi in parte contenenti gruppi liofili per i grassi e liofobi per l'acqua, ed in parte con gruppi liofili per l'acqua (ad es. ottenuti con resine epossidiche) asciugano dall'acqua e sgrassano contemporaneamente e rappresentano dei detersivi oltremodo durevoli (naturalmente devono essere rigenerate per lavaggio con i comuni detersivi).

Ma i prodotti aggraffati più originali sono le nuove macromolecole a pettine, a penna, a ragno ecc. Alcune di esse devono alla loro dissimmetria la loro assoluta incapacità di cristallizzare ed il fatto che si mantengono liquide, anche con pesi molecolari elevati ma presentando una tensione di vapore nulla: mentre il comportamento opposto lo si osserva per le molecole globulari compatte ad alta simmetria, che restano solide sino a temperatura relativamente alta, anche per bassi pesi molecolari.

Nuovi procedimenti di ossidazione.

In una rassegna sia pur breve dei nuovi orientamenti dell'industria chimica organica non posso non ricordare i procedimenti di ossidazione catalitica diretta con aria in assenza di reattivi chimici ossidanti.

Alcuni processi di ossidazione catalitica con catalizzatori solidi si erano già affermati da tempo: ad es. aldeidi da alcoli, acidi da aldeidi, ossido di etilene da etilene, acido benzoico da toluolo, anidride ftalica e maleica rispettivamente da naftalina e da benzolo.

La produzione di diacidi per ossidazione a bassa temperatura con aria degli xiloli è stata risolta solo da pochi anni. Così pure da pochi

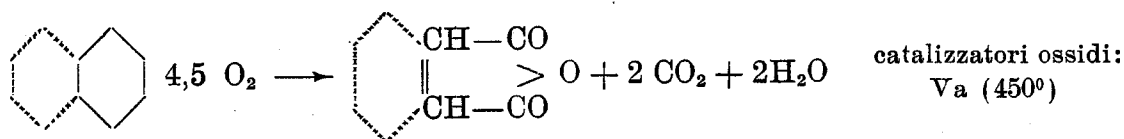
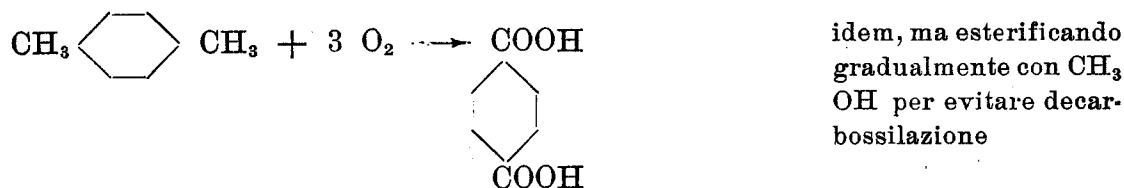
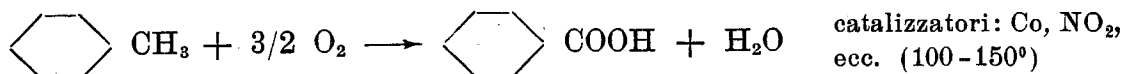
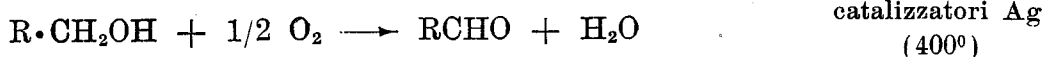
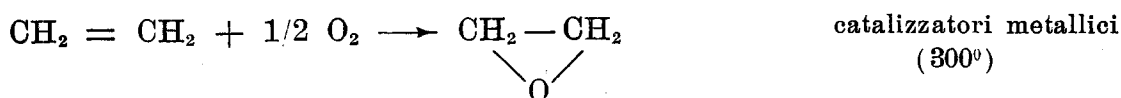
anni è stata risolta in modo veramente economico l'ossidazione dell'etilene ad ossido di etilene.

Di maggiore attualità sono i processi autocatalitici (senza impiego di catalizzatori inorganici) con formazione di idroperossidi.

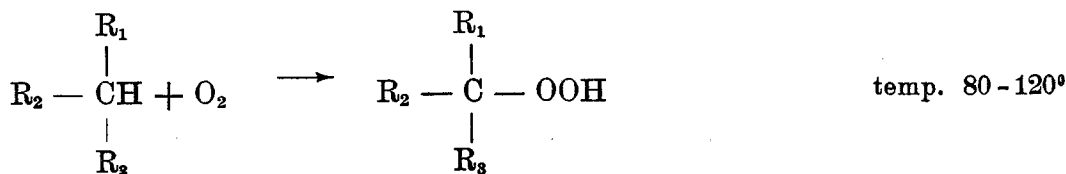
Tale reazione, ad es. l'ossidazione del cumene ad idroperossido, viene ora condotta in poche ore e con rese quasi quantitative operando

SCHEMA 4

OSSIDAZIONI CATALITICHE CON OSSIGENO ELEMENTARE



OSSIDAZIONE AUTOCATALITICHE AD IDROPEROSSIDI

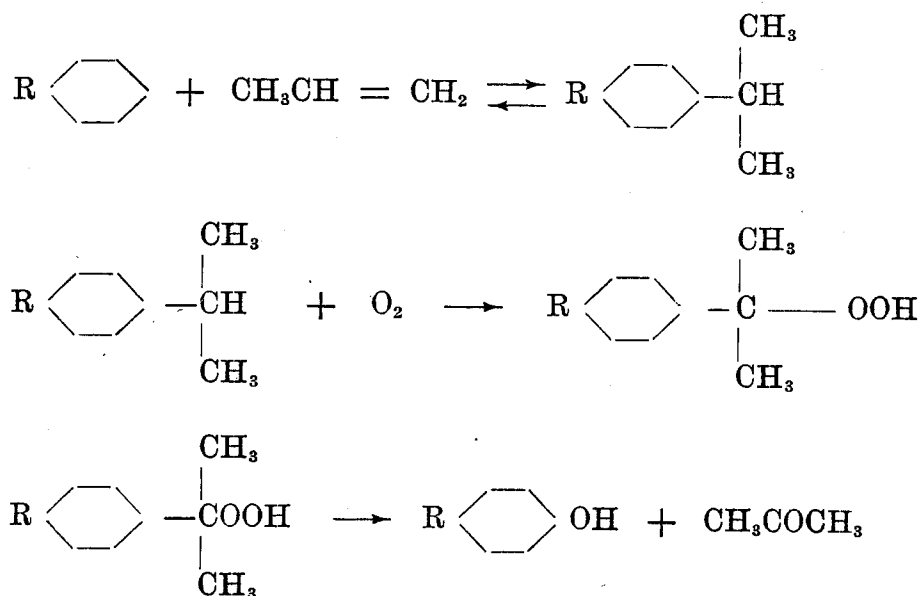


con temperature anche inferiori a 100°. L'idroperossido di cumene è oggi il prodotto intermedio di un processo molto interessante per la produzione di fenolo e di acetone senza consumo di reattivi.

Pure interessanti sono altre forme di decomposizione degli idroperossidi in fase gassosa, che ci consentono di ottenere acqua ossigenata.

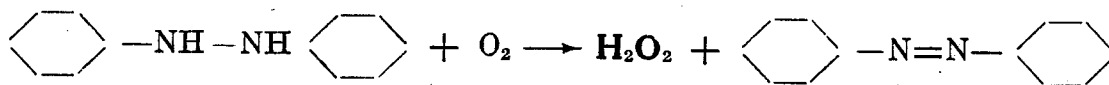
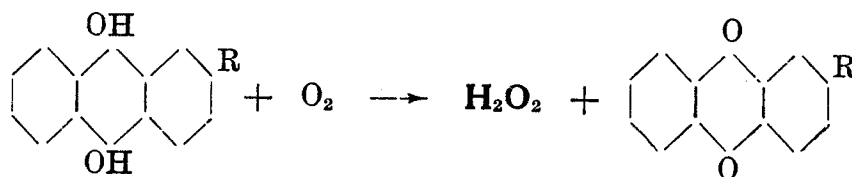
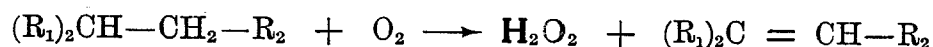
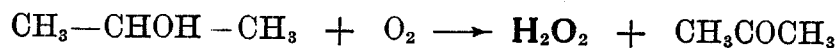
SCHEMA 5

SINTESI DEL FENOLO E DELL'ACETONE
DA BENZOLO E PROPILENE



SCHEMA 6

OSSIDAZIONI CON FORMAZIONE DI ACQUA OSSIGENATA



Quest'ultima reazione che avviene con alte rese in laboratorio ha incontrato enorme difficoltà per la sua realizzazione su scala maggiore. Campo interessantissimo ma delicatissimo di cui si intravedono grandi possibilità.

Il problema della ricerca.

Noi assistiamo giorno per giorno all'evolversi straordinariamente rapido dell'industria chimica e dei laboratori di ricerche nell'industria. Negli S.U.A. il 50% dei chimici che escono dalle Università sono assorbiti da laboratori di ricerca.

Oggi il problema della ricerca è completamente mutato ed occorrono la specializzazione e la collaborazione di molti individui per affrontare dai diversi lati uno stesso problema, e sperare di giungere presto a risultati importanti.

Poco o nulla potrebbe fare oggi un ricercatore isolato, abbandonato a sè stesso, anche se uomo di notevole ingegno.

Nel campo delle materie plastiche ad es. si è verificato nel nostro laboratorio la necessità di una stretta continua collaborazione tra chimici organici, addetti alla parte preparativa, con chimici specializzati in cinetica per lo studio approfondito delle reazioni fondamentali, con chimico-fisici che applicano i metodi spettrografici per l'analisi e l'identificazione dei prodotti, con specialisti in strutturistica con i raggi X per lo studio della forma delle macromolecole, con altri specialisti per la determinazione degli alti pesi molecolari, nonchè con ingegneri per lo studio delle proprietà meccaniche elastiche ed elettriche.

Solo impostata su tale base la ricerca può portare rapidamente a risultati di rilievo. Naturalmente essa richiede uomini ben preparati e mezzi notevoli. Dovunque, anche nei paesi di maggiore progresso tecnico, vi è crisi di uomini, non tanto dal lato quantitativo, come da quello qualitativo, poichè la ricerca richiede fantasia, accoppiata a capacità pratiche, a cultura, a tenacia e a spirito di sacrificio. Chi possiede tali doti si faccia avanti, perchè per lui, oggi, sono moltissime le possibilità di affermarsi.

Prima di chiudere, desidero ricordare come la funzione dell'Università nel processo di evoluzione della scienza e della tecnica sia di estrema importanza. L'enorme sviluppo della chimica in Germania nei primi de-

cenni di questo secolo, fu dovuto all'alto livello scientifico della scuola universitaria.

Nel campo applicativo la tecnica americana ha avuto delle realizzazioni di avanguardia, perchè erano sorti in America, mentre mancavano in Europa, dei corsi universitari di ingegneria chimica. E' perciò necessario, anche da noi, aumentare e specializzare i laboratori di ricerca con la creazione, se necessario, di nuove cattedre.

Ritengo che i principali laboratori di ricerca fondamentali debbano restare aggregati alle Università, più che a qualsiasi altro organismo, per mantenersi all'avanguardia del progresso scientifico, perchè gli Istituti Universitari hanno la possibilità di vagliare e selezionare i giovani e svolgere un'importante funzione formativa per indirizzarli ad affrontare con metodo, passione, serietà e disinteresse i problemi fondamentali della ricerca.