

SECONDA EDIZIONE
riveduta e corretta

Eugenio Stocchi

CHIMICA INDUSTRIALE

ORGANICA

volume II



edisco

EUGENIO STOCCHI

CHIMICA INDUSTRIALE

VOLUME SECONDO

CHIMICA INDUSTRIALE ORGANICA

SECONDA EDIZIONE
riveduta e corretta

edisco

Presentazione

L'opera si compone in due volumi e si caratterizza per l'esemplare chiarezza organizzativa e strutturale del testo che è assicurata:

- dal punto di vista descrittivo da una ricca, chiara e pertinente espressione di linguaggio, nonché da ampie e frequenti note e da numerosi problemi risolti;
- dal punto di vista espositivo dall'utilizzo preminente nella trattazione di schemi, tabelle e grafici. Le tavole grafiche hanno, infatti, lo scopo non solo di chiarire i concetti ma anche di svilupparli ulteriormente. Ad esempio, l'uso frequente di tabelle come promozione di calcoli chimici di interesse industriale e la compresenza, non rara, negli schemi di impianto, anche delle figurazioni di apparecchiature e viceversa;
- dal punto di vista grafico da numerosi caratteri di stampa che distinguono i diversi livelli di lettura e approfondimento.

Ancora, l'opera risulta particolarmente curata nelle parti relative alla processistica e alla impiantistica chimica, tra loro interdipendenti. Nel promuovere lo studio delle norme che regolano l'impostazione e la gestione dei processi di produzione considerati, il manuale introduce lo studente nello spirito degli argomenti affrontati, arrivando a capire il perché dei processi adottati, delle scelte impiantistiche fatte dall'industria e assimilando via via una cultura che gli consentirà di esprimere autonomi giudizi di operatività.

Infine, la trattazione dei temi fondamentali è completa e dettagliata, senza attardarsi in sterili elencazioni di prodotti industriali e processi tecnologici, e non trascura i temi dalle implicazioni ecologiche, quali l'inquinamento idrico, gli scarichi al mercurio, le contaminazioni dell'atmosfera, dei composti solforati e cianuri tossici e dei metabolici inorganici cancerogeni. Temi che trovano una sobria e seria puntualizzazione unitaria e contestuale prospettiva di possibili e realistici rimedi.

Notevoli l'approfondimento e la vastità di contenuti. In particolare:

- il *primo volume* di 736 pagine, è dedicato alla **CHIMICA INORGANICA** e presenta: 23 problemi risolti, 508 tavole grafiche, 7 ampie appendici e un indice analitico di più di 1500 voci;
- il *secondo volume* di 864 pagine, è dedicato alla **CHIMICA ORGANICA** e propone: 66 problemi risolti, 544 tavole grafiche, 6 ampie appendici e un indice analitico di quasi 1700 voci.

INDICE SISTEMATICO

PRESENTAZIONE	Pag.	5
INDICE DEI CAPITOLI	»	7
1 PROBLEMI TERMODINAMICI INTERESSANTI LA CHIMICA INDUSTRIALE	Pag.	9
1.1 Effetti termici delle reazioni chimiche	»	9
Tonalità termiche e calori di reazione. L'entalpia	»	9
Entalpie e loro rappresentazioni	»	9
Entalpie standard	»	10
Significato e calcolo dei calori di reazione. Entalpie di formazione di composti	»	11
Calcoli sulle entalpie di reazione da dati tabulati	»	12
Passaggio dal calore di reazione a volume costante all'entalpia	»	14
2.1 Influenza della temperatura sull'entalpia delle sostanze	»	15
3.1 Influenza della temperatura sull'entalpia di reazione	»	17
4.1 Influenza della temperatura sulle entropie	»	20
Variazione dell'entropia delle sostanze con la temperatura	»	20
Variazione dell'entropia delle sostanze in funzione di P, V e T	»	21
Variazione dell'entropia di reazione con la temperatura	»	25
5.1 La grandezza termodinamica energia libera	»	26
Cosa è l'energia libera e conseguenza del suo essere funzione di stato	»	26
Energie libere normali standard	»	27
Variazione dell'energia libera ed affinità chimica	»	27
Fattori varianti ΔG . Come procedono le «reazioni tandem»	»	29
6.1 Calcolo dell'energia libera ad una temperatura qualunque	»	29
Calcolo del ΔG ad una temperatura T noti un ΔH e un ΔS a temperature differenti da T	»	30
Calcolo del Δ ad una temperatura T noti un ΔH e un ΔS a temperature differenti da T	»	30
Calcolo del ΔG a una temperatura T dati un ΔH e un ΔG ed una stessa temperatura T_1 differente da T	»	31

	Calcolo del ΔG a temperatura T noti altri due ΔG riferiti a temperature differenti	Pag. 32
	Calcolo del ΔG a temperatura T dati ΔG e ΔH a temperature differenti tra loro e pure diverse da T	» 33
7.1	Calcolo della variazione dell'energia libera con la pressione	» 34
	Variazione isotermica d'energia libera normale di una sostanza	» 34
	Potenziale chimico, fugacità e coefficiente di fugacità	» 37
	Variazione isotermica d'energia libera normale di reazione	» 37
8.1	Calcolo della variazione dell'energia libera con la concentrazione	» 42
9.1	Dipendenza di ΔG dalla temperatura	» 45
10.1	Dipendenza dalla temperatura delle costanti d'equilibrio	» 46
	Deduzione ed applicazione a calcoli dell'espressione definita di come varia il K_p con la temperatura	» 46
	Applicazione a previsioni teoriche dell'equazione di van't Hoff	» 48
	Espressione indefinita di come varia il K_p con la temperatura ..	» 49
11.1	Combinazione di equilibri	» 51
2	COMBUSTIONI E COMBUSTIBILI	Pag. 53
1.2	Generalità sulle combustioni	» 53
	Fenomenologia chimica	» 53
	Lineamenti termodinamici delle combustioni	» 53
2.2	Combustioni tecnologiche	» 54
3.2	Natura e caratteristiche dei combustibili	» 54
	Potere calorifico	» 55
	<i>Determinazione indiretta dei poteri calorifici - Determinazione diretta dei poteri calorifici - Passaggio dal potere calorifico superiore all'inferiore</i>	
	Composizione elementare, ceneri e umidità dei combustibili ...	» 62
4.2	Tecniche di calcoli sulle combustioni	» 64
	Reazioni calorifiche di combustione	» 64
	Potere comburivo e quantità totale teorica di comburente ...	» 65
	Volume dei fumi di combustione	» 67
	Volumi di comburente o di fumi in condizioni diverse da 0 °C e 1 atm	» 68
	Cause operative e modi di calcolo delle variazioni di quantità di comburente e di fumi nelle combustioni	» 69
	<i>Difetti ed eccessi di comburente - Variazione di composizione dei fumi</i>	
	Problemi sulle combustioni	» 71
5.2	Calore prodotto nelle combustioni	» 74
	Ripartizione del calore di combustione	» 74
	Come aumentare il calore utile e minimizzare il perduto	» 75
6.2	Calcoli e misure della temperatura coinvolte in combustioni ...	» 75
	Calcolo della temperatura teorica di combustione	» 76

Calori specifici medi e calori sensibili - Temperatura teorica di combustione calcolata tramite calori specifici - Temperatura teorica di combustione calcolata coi calori sensibili

	Interesse di misurare e tecniche di misura delle temperature coinvolte nelle combustioni	Pag. 83
	<i>Ardometri - Pirometri a filamento evanescente - Pirometri a cellula fotoelettrica</i>	
7.2	Classificazione dei combustibili e la loro natura chimica	» 86
	Tipi di combustibili	» 86
	Componenti fondamentali dei combustibili	» 87
8.2	Combustibili nucleari	» 87
	Reazioni nucleari da radioattività	» 87
	Reazioni nucleari di fissione	» 88
	Mutamenti di massa e produzione energetica in reazioni nucleari	» 90
	Energia nucleare nel mondo oggi	» 91
9.2	Giacimenti, consumi e possibili effetti dei combustibili sull'ambiente	» 92
	Giacimenti	» 92
	Consumi	» 93
	Effetti sull'ambiente del produrre energia da combustibili	» 93

3 | COMBUSTIBILI SOLIDI Pag. 95

PARTE PRIMA

COMBUSTIBILI SOLIDI NATURALI

1.3	Struttura del legno	» 95
2.3	Meccanismi naturali di passaggio da vegetali a combustibili ...	» 98
	Origine geomeccanica dei carboni	» 98
	Formazione di gas naturali e di carboni fossili	» 99
3.3	Valutazione tecnologica dei carboni	» 102
	Contenuto di sostanze volatili (SV)	» 102
	Indice di libero rigonfiamento (ILR)	» 103
	Potere agglutinante (PA)	» 103
	Potere cokificante (PC)	» 103
4.3	Classificazione dei carboni fossili	» 104
5.3	Principali combustibili solidi naturali	» 107
	Torbe	» 107
	Ligniti	» 108
	Litantraci e antraciti	» 110
	<i>Caratterizzazioni ed estrazione - Tipi commerciali</i>	
	Coordinamento di tutti i carboni naturali di importanza tecnologica	» 112
	Paesi produttori e prospettive di sfruttamento delle risorse di carbone	» 113

PARTE SECONDA
COMBUSTIBILI SOLIDI ARTIFICIALI

6.3	L'industria del coke	Pag.	115
	Apparecchiature e tecnologia di produzione	»	115
	Materie prime e meccanismo di formazione del coke	»	117
	Bilanci di materia e d'energia della cokificazione	»	118
	Caratteristiche del coke	»	118
7.3	Produzione, sottoprodotti e caratteristiche dei semicoke	»	119
8.3	Produzione di nerofumo	»	120
9.3	Carboni artificiali di prevalente uso chimico	»	123

4 | PETROLIO E COMBUSTIBILI LIQUIDI Pag. 125

PARTE PRIMA
PROBLEMATICA DEL PETROLIO

1.4	Caratteristiche fisiche e struttura chimica del petrolio	»	125
2.4	Classificazione dei grezzi	»	127
3.4	Genesi dei petroli	»	128
	Ipotesi passate e teoria presente	»	128
	Condizioni geologiche di formazione	»	130
	<i>Componenti fito-zoologici di formazione dei petroli - Costituzione dei giacimenti</i>		
4.4	Ricerca ed estrazione, su terra e in mare, del petrolio	»	132
	Prospezione del sottosuolo	»	132
	Estrazione del petrolio	»	133
5.4	Trattamento immediato del grezzo scavato e suo trasporto alle raffinerie	»	136
6.4	Frazionamento del grezzo in prodotti-base	»	138
	Distillazione del petrolio a pressione atmosferica («topping») ..	»	138
	<i>Preliminari alle distillazioni e sviluppo fondamentale dell'impianto di topping - Tagli generalmente ottenuti dal topping e particolari d'esercizio</i>		
	Distillazione del residuo di topping a pressione ridotta («vacuum»)	»	143
7.4	Processi di raffinazione di combustibili liquidi petroliferi ...	»	144
	Raffinazione con catalizzatori	»	145
	<i>Alcune reazioni coinvolte dall'hydrotreating - Schema d'impianto d'hydrotreating</i>		
	Raffinazione con reattivi chimici	»	148
	Raffinazione per estrazione	»	150
8.4	Conversione pirolitica o pirocatalitica d'idrocarburi nel campo dei combustibili liquidi. I cracking	»	151
	Cracking termici normali	»	151

<i>Considerazioni termodinamiche - Considerazioni cinetiche - Saggi di meccanismi di reazione di cracking termici - Impianto per cracking termico</i>	
Cracking termici speciali	Pag. 155
<i>I visbreaking - I coking</i>	
Cracking catalitici	» 158
<i>Generalità - Natura e messa a punto di moderni catalizzatori di cracking - Meccanismi di catalisi - Reazioni dei cracking catalitici - Reazioni di isomerizzazione - Condizioni operative e impianti di cracking catalitici</i>	
Ydrocracking	» 169
<i>Utilità del processo e sue condizioni - Reazioni e impianti</i>	

PARTE SECONDA

COMBUSTIBILI LIQUIDI ARTIFICIALI

9.4	Le benzine	» 172
	Natura e proprietà	» 172
	Potere indetonante delle benzine	» 173
	<i>Il numero di ottano (N.O.): definizione e determinazione - Dipendenza del numero di ottano e modi di aumentarlo - N.O. aumentato per catalisi negativa</i>	
	Processi di miglioramento delle benzine	» 178
	<i>Reforming - Isomerizzazione</i>	
	Processi di diretta produzione di benzine ad alto N.O.	» 189
	<i>Alchilazione - Oligomerizzazione</i>	
	Stabilizzazione e splitting delle benzine	» 195
	Finitura e commercio delle benzine	» 196
10.4	Le nafte	» 197
11.4	I cheroseni	» 198
12.4	I gasoli	» 198
13.4	Gli oli combustibili	» 200

5 | COMBUSTIBILI GASSOSI

Pag. 201

1.5	Convenienza e sconvenienza di usare combustibili gassosi	» 201
2.5	Velocità e temperatura d'accensione e limiti d'infiammabilità dei combustibili gassosi	» 201
3.5	Classificazione e destinazione dei combustibili gassosi	» 204
4.5	Gas naturali	» 205
	Costituzione e tipi	» 205
	Trattamenti dei G.N.	» 206
	<i>Disidratazione - Degasolinaggio - Decarbonatazione e desolfurazione</i>	
	Distribuzione dei gas naturali trattati	» 215
	<i>Cenno alle strutture di distribuzione - Odorizzazione dei gas distribuiti</i>	

5.5	Generalità su combustibili gassosi artificiali	Pag. 216
	Fonti di combustibili gassosi artificiali	» 216
	Tipi di reazioni coinvolte nella produzione di combustibili gassosi	» 217
6.5	L'industria dei prodotti volatili ottenuti distillando carboni	» 217
	Gas combustibili oggi sottoprodotti di distillazione dei carboni	» 218
	Smistamento dei prodotti volatili dei carboni surriscaldati in chiuso	» 218
	<i>Ottenimento del catrame e frazionamento degli aeriformi - Lavorazione del catrame e utilizzazione delle sue frazioni</i>	
7.5	Gas di gassificazione dei carboni	» 222
	Gassificazione di carboni «magri»	» 222
	<i>Gas poveri - Gas d'acqua</i>	
	Gassificazione di carboni grassi	» 228
	<i>Gassogeno Koppers-Totzec (K.T.) per carboni minuti - Il processo Lurgi (Gassificazione ad alta pressione)</i>	
8.5	Gas artificiali da idrocarburi	» 232
	Generalità operative	» 232
	Gassificazione per pirolisi	» 233
	Gassificazione per reforming	» 236
	<i>Reforming ossidativo con vapore - Reforming ossidativo con ossigeno - Idrogassificazione</i>	
9.5	Impianto industriale completo di produzione di gas di città da idrocarburi	» 242
6	IDROCARBURI PER SINTESI CHIMICHE INDUSTRIALI	Pag. 247
1.6	Idrocarburi di base	» 247
	Olefine	» 247
	Idrocarburi aromatici	» 248
	Idrocarburi d'alchilazione	» 248
	Dieni	» 248
	Acetilene	» 249
2.6	Produzione industriale di olefine attraverso cracking	» 249
	Cura della pressione parziale negli steamcracking	» 249
	Cariche idrocarburiche per steamcracking	» 250
	Temperatura di reazione e tempo di reazione	» 250
	<i>Studio del diagramma di Francis - Come si valuta la temperatura di reazione - Scelta del tempo di contatto</i>	
	L'impiantistica dei processi di steamcracking	» 253
3.6	Produzione di olefine per deidrogenazione	» 254
4.6	Produzione industriale d'alfeni	» 254
5.6	Produzione industriale d'idrocarburi aromatici	» 256
	Dai petroli alle cariche dei processi che forniscono idrocarburi aromatici	» 257
	I metodi di separazione	» 257
	Impianti d'estrazione degli idrocarburi aromatici	» 258

6.6	Correzione, in base alle richieste industriali, delle partite di idrocarburi aromatici di prima produzione	Pag. 259
7.6	Produzione di composti alchilati sul nucleo aromatico	» 261
	Termodinamica dell'alchilazione sui nuclei aromatici	» 261
	Cinetica e meccanismo di reazione	» 262
	Alchilazioni industriali del benzene	» 263
	<i>Produzione d'etilbenzene - Produzione d'isopropilbenzene - Dodecilbenzene di alchilazione.</i>	
	Alchilazioni industriali di fenoli	» 267
8.6	Fonti, ricuperi e produzioni di idrocarburi C ₄	» 268
	Materie prime e separazione da esse dei butani	» 269
	<i>Butani dai GPL - Butani della frazione C₄ di cracking</i>	
	Produzione di isobutene, di 1-butene e di 2-buteni	» 270
	Produzione industriale di butadiene	» 272
	<i>Butadiene da n-buteni - Butadiene da n-butano</i>	
9.6	Produzione industriale di stirene	» 276
10.6	Produzione industriale d'isopropene	» 278
	Isopropene da pentani e da penteni	» 278
	Isopropene di sintesi	» 279
	<i>Sintesi da acetone e acetilene (ENICHEM) - Sintesi da isobutene e formaldeide (IFP)</i>	
11.6	L'acetilene e la sua produzione industriale	» 280
	Generalità sull'acetilene	» 280
	Attuale declino della produzione industriale d'acetilene	» 281
	Produzione d'acetilene dal carburo di calcio	» 282
	Produzione d'acetilene da idrocarburi	» 283
	<i>Premesse di termodinamica e di cinetica a questa produzione - Inquadramento dei metodi di conversione - Saggio d'impianto di produzione e di purificazione</i>	

7 | SFRUTTAMENTO DELLE MISCELE CO + H₂ E RIDUZIONI CON IDROGENO (H₂)

Pag. 287

PARTE PRIMA PROCESSI DI RIDUZIONE DEL CO

1.7	Riduzione integrale del CO nel processo Fischer-Tropsch	» 287
2.7	Riduzione idrogenante del CO: sintesi di metanolo	» 289
	Metanolo: sostanza industrialmente importante ma pericolosa .	» 289
	Produzione del metanolo: generalità	» 290
	Condizioni di esercizio	» 290
	Impianto di sintesi	» 293
3.7	Produzione di formaldeide	» 293

Generalità sulla formaldeide e sul modo di produrla	Pag. 294
Studio dei processi di produzione	» 294
<i>Processo a catalizzatori metallici - Processo ad ossidi metallici catalizzatori</i>	
Impianti di preparazione	» 295

PARTE SECONDA

PROCESSI DI OXOSINTESI

4.7	Idroformilazioni, idrocarbossilazione e carbossilazioni	» 296
5.7	Teoria e pratica dell'idroformilazione	» 298
	Presupposti cinetici e meccanismi di reazione	» 298
	Struttura delle olefine e decorso dell'idroformilazione	» 300
	Impiantistica dell'idroformilazione	» 301
	Applicazioni dell'idroformilazione	» 302
6.7	Processi di idrocarbossilazione	» 302
	Idrocarbossilazioni di Reppe	» 302
	Idrocarbossilazioni di Kock	» 305
7.7	Processi di carbossilazione	» 307

PARTE TERZA

RIDUZIONI CON IDROGENO

8.7	Termodinamica e cinetica delle reazioni di riduzione	» 309
	Effetto della temperatura	» 310
	Effetto della pressione	» 310
	Tempo di reazione	» 310
9.7	La catalisi dell'idrogenazione	» 311
	Necessità della catalisi e suo meccanismo	» 311
	Caratteristiche dei catalizzatori d'idrogenazione	» 311
	Classificazione e rassegna di catalizzatori d'idrogenazione	» 312
10.7	Processi industriali	» 313
	Idrogenazione stabilizzante carburanti a base olefinica	» 314
	Idrogenazione del benzene a cicloesano	» 315
	Processo d'idrogenazione degli oli	» 316
	<i>Condizioni operative - Impianti d'idrogenazione</i>	
	Riduzione d'acidi carbossilici e di loro esteri ad alcoli	» 318

8 | OSSIDAZIONI E IDROSSILAZIONI

Pag. 321

1.8	Generalità sulle due operazioni	» 321
	Reattivi e condizioni delle ossidazioni industriali	» 321
	Processi d'idrossilazione	» 322

PARTE PRIMA
PROCESSI D'OSSIDAZIONE

2.8	Lineamenti di termodinamica delle reazioni con ossigeno	Pag. 322
3.8	Generalità sulla cinetica delle reazioni di ossidazione con O ₂ . . .	» 323
4.8	Processi industriali d'ossidazione di paraffine	» 324
	Ossidazione dei GPL del gas naturale	» 324
	Produzione d'acido acetico da butano in fase liquida	» 325
	Ossidazione catalitica industriale di cheroseni in fase vapore . . .	» 328
5.8	Ossidazione del cicloesano a cicloesanolo e a cicloesanone	» 329
6.8	Ossidazione industriale d'alcheni	» 331
	Aldeidi e chetoni prodotti ossidando alcheni	» 331
	<i>Acetaldeide - Acetone - Acroleina</i>	
	Epossidi delle olefine C ₂ e C ₃	» 335
	<i>Ossido di etilene - Ossido di propilene</i>	
	Ossidazioni particolari del propilene	» 339
	<i>Ammonoossidazione del propilene - Ossidazione del propilene con ossido d'azoto</i>	
7.8	Ossidazione d'idrocarburi aromatici	» 341
	Produzione d'anidride maleica da benzene	» 343
	Processi d'ossidazione degli xileni	» 345
	<i>Anidride ftalica da o-xilene - Acidi isoftalico e tereftalico da m- e p-xilene</i>	
	Produzione d'anidride ftalica da naftalina	» 348
	Produzione d'acido benzoico e di fenolo da toluene	» 349
	Produzione di fenolo e acetone perossidando cumene	» 350
8.8	Le industrie dell'acido acetico e dell'anidride acetica	» 354
	Acido acetico da acetaldeide	» 354
	Produzione di anidride acetica	» 356
	<i>Anidride acetica da acetaldeide via acido paracetico - Anidride acetica da acido acetico via chetene</i>	
9.8	Preparazione di aldeidi e chetoni da alcoli	» 358
	Ossidazione d'etanolo ad acetaldeide	» 359
	Deidrogenazione d'isopropanolo ad acetone	» 360
	Produzione d'acetone e d'acqua ossigenata da isopropanolo . . .	» 361

PARTE SECONDA
PROCESSI D'IDROSSILAZIONE

10.8	Generalità sull'idratazione di olefine	» 362
11.8	Idrossilazioni Markovnikov	» 362
	Produzioni d'etanolo da etilene	» 363
	<i>Etanolo ed etilene da etilene attraverso solfati d'etile - Etanolo da etilene per diretta idratazione</i>	
	Produzione d'isopropanolo dal propilene	» 367
	<i>Isopropanolo da propilene attraverso bisolfato d'isopropile - Isopropanolo da propilene per diretta idratazione</i>	

12.8	Idrossilazioni anti-Markovnikov	Pag. 370
13.8	Produzione industriale di alfoli	» 372
14.8	Poliossidrilazioni	» 373
	Glicol etilenico e polietilenossiglicoli	» 373
	Glicerina	» 376
	Pentaeritrite e metriolo	» 377

9 | ALOGENAZIONE E LISI D'ALOGENURI

Pag. 379

PARTE PRIMA

ALOGENAZIONE

1.9	Tipi di reazioni d'alogenazione e loro agenti	» 379
2.9	Probabilità delle reazioni d'alogenazione	» 380
	Alogenzione con intervento di X ₂	» 380
	Alogenazioni con HX	» 381
	Alogenazioni di sostituzione nucleofila	» 382
	Alogenzione per addizione di X ₂	» 382
3.9	Cinetica delle reazioni d'alogenazione	» 382
	Considerazioni generali sui meccanismi	» 382
	Regole cinetiche riguardanti la clorurazione	» 383
4.9	Produzione di cloroalcani	» 385
	Clorurazione del metano	» 386
	<i>Generalità - Meccanismi di reazione - Prodotti principali e secondari - Impianto industriale per clorurare metano</i>	
	Clorurazione dei pentani e del propano	» 389
	Preparazione del cloruro di etile	» 391
	Produzione di monoclorocicloesano	» 393
5.9	Clorurazione d'alcheni e d'alchini	» 394
	Produzione di dicloroetano e di vinilcloruro	» 394
	<i>Processo a fasi distinte - Processi a fasi combinate</i>	
	Vinilcloruro dai gas di steamcracking	» 397
	Produzione di policloroetileni	» 397
	<i>Preparazione industriale della trielina - Preparazione industriale del percloroetilene - Sottoprodotti esaclorurati</i>	
	Preparazione del cloruro d'allile e della dicloridrina	» 403
	<i>Teoria di produzione dei due composti - Pratica delle produzioni dei due composti</i>	
	Preparazione del cloroprene	» 405
6.9	Clorurazione di idrocarburi aromatici	» 406
	Sostituzione elettrofila aromatica d'alogeni	» 406
	Clorurazione del toluene sul metile	» 408
	Preparazione degli esaclorocicloesani	» 409
7.9	Preparazione e applicazioni di cloroderivati di ossicomposti ...	» 410
	Acidi cloroacetici	» 410
	Cloruri d'acile	» 413

	Cloralio, acido tricloroacetico e DDT	Pag. 414
8.9	Composti fluorurati	» 416
	Convenienza di fare fluorurazioni indirette	» 416
	Fluorazioni con HF	» 418
	<i>Addizioni di HF - Scambio d'alogeno con HF</i>	
	Fluorurazioni con CoF_3	» 420
	Fluoroalcheni	» 420
	Caratterizzazione, proprietà e usi di composti fluorurati	» 421
	<i>Nomi e sigle - Versatilità di comportamento, d'azione e d'usi</i>	
	Composti fluorurati e ambiente	» 422

PARTE SECONDA

LISI D'ALOGENURI

9.9	Produzione di alcoli da alogenuri	» 423
10.9	Produzione d'epicloridrina e glicerina	» 425
11.9	Preparazione di fenolo da clorobenzene	» 426
	Processo Dow di produzione industriale del fenolo	» 428
	Processo Raschig di produzione industriale del fenolo	» 429
12.9	Importanti processi di sostituzione d'alogeno con NH_3	» 431
	Produzione d'anilina da clorobenzene	» 431
	Lisi d'alogenuro favorite da nitrogruppi	» 432
	Etilendiammina da dicloroetano	» 435
13.9	Cianazione per lisi d'alogenuro	» 436

10 | NITRAZIONE E SOLFONAZIONE

Pag. 439

1.10	Generalità sui due processi	» 439
------	-----------------------------------	-------

PARTE PRIMA

NITRAZIONE

2.10	Condizioni e meccanismi di nitrurazione	» 441
3.10	Nitrurazione delle paraffine	» 442
	Come si formano miscele nitroparaffine-prodotti d'ossidazione	» 442
	Prodotti di nitrurazione delle paraffine	» 443
	Produzione industriale di nitrometano	» 444
4.10	Nitrurazione dei composti aromatici	» 446
	Meccanismo base dell'operazione	» 446
	La grandezza VDS	» 447
	Fattori che influenzano la nitrurazione dei composti aromatici ...	» 448
	<i>Fattori fisicomeccanici - Fattori chimicofisici</i>	

Nitrazioni industriali di composti aromatici	Pag. 450
<i>Produzione di nitrobenzene - Preparazione di m-dinitrobenzene</i>	
<i>- Nitrazione del clorobenzene e del toluene - Produzione del 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT o «tritol»)»</i>	

PARTE SECONDA

SOLFONAZIONE

5.10	Composti solfonabili e scopi della solfonazione	» 457
6.10	Meccanismi di solfonazione	» 457
7.10	Indici di reattività e solfonazione	» 458
	Cosa sono gli indici di reattività	» 458
	Indici di reattività nei tre idrocarburi aromatici fondamentali ..	» 459
	Prodotti di 1 ^a solfonazione e indici di reattività. Orientazioni ..	» 460
8.10	Alcuni prodotti di solfonazione	» 460
	Acidi benzensolfonici	» 460
	<i>Monosolfonazione del benzene - Disolfonazione del benzene</i>	
	Produzione di solfonati per saponi e surrogati e prodotti affini ..	» 462
	<i>Solfonazioni coi metodi standard - Solfonazione con triossido di zolfo (SO₃).</i>	
	Acidi naftalinsolfonici	» 466
	Acidi antrachinonsolfonici	» 467
	Acidi amminoarilsolfonici	» 468
	<i>Acido solfanilico - Acidi naftilamminosolfonici</i>	
	Acidi 2-naftolsolfonici	» 470
	<i>Solfonazione con acido clorosolfonico - Solfonazioni con acido solforico monoidrato</i>	
9.10	Separazione degli acidi solfonici	» 471
	Frazionamento per diluizione	» 471
	Frazionamento per neutralizzazione	» 472
	Separazione per cristallizzazione	» 479
	Isolamento per formazione di solfocloruri	» 473
10.10	Processi industriali che sfruttano acidi solfonici	» 473
	Separazione mediante formazione di acidi solfonici	» 473
	Sintesi su intermedi solfonici	» 474
	<i>Solfonazione orientante - Sintesi per sostituzione del gruppo solfonico - Reazioni di Jacobson - Sintesi da solfonilcloruri</i>	

11 | AMMINAZIONE E SFRUTTAMENTO D'AMMINE

Pag. 479

PARTE PRIMA

AMMINAZIONI

1.11	Amminazioni per riduzione	» 479
	Riduzione di nitrocomposti con metalli in ambiente acido	» 480

	<i>Produzione d'anilina</i>	
	Riduzione catalitica con idrogeno di nitrocomposti	Pag. 483
	Riduzione di nitrili ad ammine e riduzioni in generale con LiAlH ₄	» 485
	<i>Norme di conservazione, manipolazione ed uso di LiAlH₄</i>	
2.11	Amminazione per ammonolisi	» 488
	Sostituzione di gruppi —SO ₃ Na	» 489
	Ammonolisi di alcoli e di fenoli	» 489
	<i>Ammonolisi d'alcoli e separazione delle ammine prodotte - - Ammonolisi di fenoli</i>	
	Ammonolisi di chetoni	» 492
	Sostituzione di nitrogruppi labili	» 493
	Formazione d'ammine per somma d'ammoniaca	» 494
	<i>Produzione d'etanolammine</i>	
3.11	Produzione di ammine secondarie e terziarie	» 495
	Preparazione della dietilammina	» 495
	Produzione della mono e della dimetilammina	» 496
4.11	Produzione di particolari composti amminati e di ammine da acidi carbossilici	» 497
	Cianammide e derivati	» 498
	<i>Preparazione della cianammide - Dimerizzazione della cianam- mide a dicianammide - Melammina da dicianammide - Produ- zione di sali e d'altri derivati guanidinici</i>	
	Ammine prodotte per riduzione di nitrili formati da sali d'am- monio	» 503
	<i>Acido adipico da cicloesano e/o da cicloesanone - Nitrile adipico da acido adipico - Esametilendiammina da adiponitrile</i>	

PARTE SECONDA

SFRUTTAMENTO DELLE AMMINE

5.11	Produzione dei «saponi invertiti»	» 508
6.11	Diazotazione	» 509
	Natura e meccanismo della reazione di diazotazione	» 509
	Fattori che influenzano la reazione di diazotazione	» 510
	Preparazione industriale dei sali di diazonio: norme di condotta e principali prodotti	» 511
	<i>Costituzione delle apparecchiature - Risoluzione dei problemi di scambio termico - Modo generale di procedere - Rassegna dei principali sali di diazonio industriali</i>	
	Usi dei sali di diazonio	» 516
7.11	Copulazione	» 516
	Presupposti e meccanismo della copulazione	» 517
	Fattori che influenzano la copulazione	» 518
	Copulazioni industriali	» 519
	<i>Azocomposti prodotti in fabbrica. Azocomposti fatti formare in uso</i>	

PARTE PRIMA

ESTERIFICAZIONE

1.12	Metodi e meccanismi d'esterificazione	»	522
	Esterificazione diretta	»	522
	Esterificazione per alcolisi d'anidridi e di cloruri acilici	»	523
	Processi di transesterificazione	»	524
	Sintesi d'esteri	»	526
	<i>Esteri da idrocarburi insaturi - Esteri da chetoni e da diazometano - Esteri da nitrili - Esteri da CO e da CS₂</i>		
2.12	La realizzazione dei processi d'esterificazione diretta	»	530
	Pratica d'innalzare le rese in estere e di separare gli esteri	»	530
	<i>Sottrazione di singoli prodotti - Sfruttamento e risoluzione di miscele azeotropiche</i>		
	Tecnologie impiantistiche d'esterificazioni dirette	»	532
	<i>Preparazione dell'acetato di etile - Preparazione dell'acetato di butile - Produzione di ftalato di butile</i>		
3.12	Esterificazioni da vasta scala	»	535
	Produzione della nitroglicerina	»	535
	Produzione dei nitrati di cellulosa	»	537
	Produzione degli acetati di cellulosa	»	539
	Produzione dello xantogenato di cellulosa	»	541

PARTE SECONDA

IDROLISI

4.12	Mezzi idrolizzanti	»	542
	Idrolisi in sola acqua	»	542
	Idrolisi acida	»	543
	Idrolisi alcalina	»	543
	Idrolisi enzimatica	»	544
5.12	Meccanismi d'idrolisi	»	544
	Idrolisi con acqua	»	544
	Idrolisi acida	»	545
	Idrolisi alcalina	»	546
	<i>Caso di esteri e di composti similari - Caso degli acidi solfonici</i>		
6.12	Operazioni industriali d'idrolisi	»	548
	Produzione industriale di acidi grassi e di glicerina	»	548
	<i>Idrolisi dei grassi e ricupero dei loro acidi - Glicerina da idrolisi (« di scissione »)</i>		
	Saponificazione dei grassi con ricupero di glicerina	»	551
	Produzione di furfurolo, di furano e derivati	»	552
	Idrolisi dell'amido e della cellulosa	»	553
	<i>Produzione di glucosio dall'amido - Saccarificazione del legno</i>		
	Idrolisi a fusione di arenosolfonato	»	557

PARTE PRIMA

NATURA E CLASSIFICAZIONE

1.13	Costituzione e comportamento dei polimeri	»	559
2.13	Indeterminatezza delle proprietà dei polimeri	»	560
3.13	Utilità e determinazione dei pesi molecolari medi dei polimeri .	»	561
	Classificazione dei polimeri in base ai pesi molecolari	»	561
	Metodi di determinare i pesi molecolari dei polimeri	»	562
	<i>Analisi dei gruppi terminali - Sfruttamento dell'ultracentrifugazione - Metodi particolari di determinazione</i>		
4.13	Classificazione per comportamento dei polimeri	»	566
	Plastomeri	»	566
	Elastomeri	»	566
	Fibre	»	567
5.13	Classifica per meccanismi di strutturazione dei polimeri	»	569
	Meccanismi fondamentali delle poliaddizioni	»	569
	<i>Poliaddizioni a gradi a stadi successivi - Poliaddizioni a gradi a schema diramante - Poliaddizioni a catena radicaliche - Generalità sulle poliaddizioni a catena ioniche</i>		
	Meccanismi fondamentali delle policondensazioni	»	572

PARTE SECONDA

MECCANISMI E PROCESSISTICHE GENERALI DI FORMAZIONE

6.13	Come avvengono e si conducono le policondensazioni	»	574
7.13	Chimicafisica delle poliaddizioni	»	576
	Poliaddizioni radicaliche	»	576
	<i>Monomeri che le danno - Meccanismi che comportano</i>		
	Poliaddizioni ioniche	»	582
	<i>Poliaddizioni cationiche convenzionali - Poliaddizioni anioniche convenzionali - Poliaddizioni ioniche coordinate</i>		
8.13	Tecnologie di produzione dei polimeri	»	594
	Polimerizzazione in blocco	»	594
	Polimerizzazione in soluzione	»	595
	Polimerizzazione in emulsione	»	595
	Polimerizzazione in sospensione	»	596
	Polimerizzazione in fase gas	»	596

PARTE TERZA

PRODUZIONE E TECNOLOGIE DI MESSA A PUNTO INDUSTRIALI

9.13	Produzione e caratteristiche di policondensati	»	597
	Poliesteri	»	597
	<i>Prodotti tereftalici - Resine alchidiche - Resine poliestere</i>		
	Poliammidi di condensazione	»	602

	Siliconi	Pag. 604
	<i>Produzione dei monomeri - Passaggio ai polimeri - Tipi, caratteristiche ed usi</i>	
	Policarbonati	» 609
	Fenoplasti	» 610
	<i>Resoli - Novolacche - Resitoli - Resiti</i>	
	Amminoplasti	» 617
10.13	Il caucciù e la sua trasformazione in manufatti di gomma	» 621
	Natura, ottenimento e commercio del caucciù	» 621
	Stereoisomeri del policisisoprene, suoi filati e loro succedanei .	» 622
	<i>Guttaperca e balata - Lastex - Thiokol</i>	
	Proprietà e trasformazione della gomma greggia	» 623
	<i>Comportamento della gomma greggia - Modelli strutturali di gomma greggia libera e legata - Vulcanizzazione della gomma greggia: scoperta, meccanismo ed effetti - Ingredienti delle mescole e tecnologia della vulcanizzazione</i>	
11.13	Produzione e caratteristiche di poliaddizionati	» 630
	Polietilene	» 630
	<i>Processi di produzione ad alte pressioni - Processi di produzione a basse pressioni - Caratteristiche del polietilene - Polietilene elastomerizzati</i>	
	Polipropilene	» 635
	Poliisobutilene	» 637
	Polimero, copolimeri e polyblend dello stirene	» 638
	<i>Polistirene standard - Plistireni sostituiti - Copolimeri stirenici e copolimeri con stirene - Polyblend dello stirene</i>	
	Poliacrilati	» 646
	Poliacrilonitrile e copolimeri dell'acrilonitrile	» 649
	<i>Poliacrilonitrile - Copolimeri dell'acrilonitrile</i>	
	Polivinili	» 652
	<i>Polivinilcloruro (PVC) - Polivinilacetato (PVAc) - Polivinilcarbazolo - Vinilidenpolimeri e copolimeri vinilici</i>	
	Fluoropolimeri-resina	» 658
	Elastomeri dienici di sintesi	» 660
	<i>Poliisoprene 1,4-cis - Polibutadiene 1,4-cis</i>	
	Policloroprene	» 662
12.13	I polimeri «poliaddizionati di condensazione»	» 663
	Resine epossidiche	» 663
	<i>Produzione di resine primarie - Confezione di resine definitive</i>	
	Poliuretani	» 666
	<i>Fibre poliuretaniche - Elastomeri poliuretaniche - Poliuretani espansi - Stampati, vernici ed adesivi poliuretaniche</i>	
	Poliammidi	» 670
	<i>Policaprolattame (nailon-6) - Proprietà ed usi delle poliammidi - Fibre poliammidiche</i>	
13.13	Nuove prospettive nel campo dei polimeri	» 674
14.13	Tecnologia di lavorazione delle materie plastiche	» 676

Materie plastiche e loro cariche	Pag. 676
Rassegna di modi di mettere in opera le materie plastiche	» 680

14 | SACCARIDI E POLIMERI NATURALI Pag. 681

PARTE PRIMA SACCARIDI ALIMENTARI

1.14	Industria del saccarosio	» 682
	Estrazione dello zucchero	» 682
	<i>Preparazione cariche e realizzazione dei processi di diffusione</i>	
	Depurazione dei sughi	» 685
	<i>Defecazione e precipitazione - Decolorazioni e deionizzazioni</i>	
	Concentrazione dei sughi	» 687
	Cottura dei sughi e cristallizzazione dello zucchero	» 688
	Raffinazione dello zucchero	» 690
	Sfruttamento del melasso	» 691
	<i>Processi a barite ed a stronziana - Processo Steffen - Processo alla dialisi</i>	
2.14	Industria dell'amido	» 692
	Generalità sulla struttura dell'amido	» 692
	Produzione dell'amido	» 692
	Usi dell'amido	» 692
	Produzione ed importanza industriale del glucosio	» 694

PARTE SECONDA CELLULOSA E DERIVATI ED ALTRI POLIMERI

3.14	Cellulosa e industrie collegate	» 696
	Estrazione della cellulosa dal legno	» 696
	<i>Generalità operative - Processo alcalino al solfato - Processo acido al solfito</i>	
	L'industria della carta	» 700
	<i>Produzione e qualità delle paste da carta - La sbianca delle paste da carta - Materie prime fibrose per carta diverse dal legno - Additivi non fibrosi per carta - Operazioni fisico-mecchaniche di produzione della carta - Tipi di carte</i>	
	L'industria delle fibre tessili artificiali	» 707
	<i>Raion viscosa - Raion al cuprammonio - Raion all'acetato - Industria dei fogli di cellulosa</i>	
	Altri composti industriali della cellulosa	» 710
	<i>Eteri industriali ed eteri propionici e butirrici della cellulosa</i>	
4.14	Cellulose naturali per tessuti	» 712
	Trattamenti chimici di perfezionamento	» 712

	<i>Lisciviazione - Candeggio - Mercerizzazione</i>	
5.14	Polimeri naturali non cellulosici da tessili	Pag. 714
	Fibre tessili non cellulosiche artificiali	» 714
	<i>Fibre proteiche - Fibre ed altri prodotti alginici</i>	
	Fibre tessili non cellulosiche naturali	» 716
	<i>Natura e struttura delle fibre proteiche naturali - Trattamenti chimici di carattere generale sulla lana - Processi chimici caratteristici dell'industria serica</i>	

15 | Grassi, derivati e succedanei Pag. 723

PARTE PRIMA

GRASSI

1.15	Dettagli sulla struttura dei grassi	» 723
2.15	Caratteristiche tecnicamente importanti dei grassi	» 726
	Proprietà fisiche	» 726
	Modificabilità strutturale delle molecole	» 727
	<i>Modifiche stereochimiche sui grassi - Trasposizione di doppi legami in radicali polienici - Incremento d'insaturazioni in grassi</i>	
	Irrancidimento dei grassi	» 729
	Siccatività di oli	» 731
	<i>Fattori della siccatività - Reazioni che provocano la siccatività</i>	
3.15	Estrazione dei grassi e raffinazione degli estratti	» 734
4.15	Idrogenazione di grassi e produzione di grassi artificiali	» 736
	Riduzione con idrogeno d'insaturazioni di radicali dei grassi ..	» 737
	Produzione di surrogati di grassi naturali	» 738
5.15	Industria degli acidi grassi e della glicerina dei grassi	» 738
	Frazionamento di massima d'acidi grassi in oleine e stearine ...	» 739
	Depurazione e frazionamento d'acidi grassi per distillazione ...	» 740
	Ottenimento della glicerina dalle acque glicerinose	» 740
6.15	Lipidi non grassi	» 742
	Cera carnauba e candelilla	» 743
	Cera jojoba e cera di riso	» 743
	Cere cetina, d'api e lanolina	» 744
	Vaseline e paraffine	» 744
	Cera microcristallina	» 745
	Cere fossili	» 745

PARTE SECONDA

TENSIOATTIVI E DETERSIVI

7.15	Tensioni di superficie ed agenti che le modificano	» 746
8.15	Come agiscono i tensioattivi	» 747

*Azione emulsionante - Azione schiumogena - Azione adesiva -
Azione detergente*

9.15	Classi, formule ed apprestii della parte attiva dei detersivi	Pag. 750
	Generalità sulla struttura dei tensioattivi	» 750
	Codifica, formule e alcuni chimismi di produzione	» 751
	<i>0110 Tensioattivi anionici - 0120 Tensioattivi anfionici - 0130 Tensioattivi cationici - 0140 Tensioattivi non ionici</i>	
	Forniture dei tensioattivi	» 757
10.15	Materie prime per detersivi	» 758
	Intermedi da tensioattivi e da componenti di ruolo duplice	» 758
	Componenti da confezioni commerciali di detersivi	» 759
11.15	Produzione industriale dei saponi	» 760
	Processi discontinui	» 760
	Processi continui	» 761
12.15	Requisiti e confezionamento dei detersivi non saponi	» 762

PARTE TERZA

LUBRIFICANTI

13.15	Caratteristiche fisiche e chimicofisiche dei lubrificanti	» 763
14.15	Composizione chimica dei lubrificanti di base	» 765
15.15	Raffinazione dei lubrificanti	» 766
	Mezzi di raffinazione	» 766
	Pratica della raffinazione	» 767
16.15	Tipi e funzioni d'additivi a lubrificanti	» 769
17.15	Usi specifici di lubrificanti e garanzie loro richieste	» 770
	Oli lubrificanti per veicoli da motore a scoppio	» 770
	Oli per motori d'aerei	» 771
	Lubrificanti per macchinari industriali in genere e da lavorazio- ne di metalli in particolare	» 771
18.15	Lubrificanti sintetici	» 772
	Alogenocarburi e idrocarburi alogenati	» 773
	Polimeri di olefine	» 773
	Esteri non gliceridi	» 773
	Glicoli polialchilenici	» 774
	Esteri polifenilici	» 774
	Lubrificanti siliconici	» 775
	Lubrificanti eterociclici e polifosfoalonnitrilici	» 775
19.15	Interesse tecnologico e regimi della lubrificazione	» 776
	<i>Regime FL - Regime BL - Regime EPL - Regime CL</i>	

16	Aspetti chimico-applicativi di biotecnologia	Pag. 777
-----------	---	-----------------

1.16	Biotecnologia: una scienza applicata interdisciplinare	» 777
------	--	-------

PARTE PRIMA

ENZIMI

2.16	Terminologia sugli enzimi	Pag. 778
	Cosa sono gli enzimi	» 779
	Substrati	» 779
	Attivazione	» 779
	Centro attivo	» 779
	Coenzimi o cofattori enzimatici	» 779
	Inibitori	» 780
3.16	Strutture degli enzimi	» 780
	Peso molecolare degli enzimi	» 780
	Analisi chimica degli enzimi	» 781
	Sequenza degli amminoacidi negli enzimi e loro sintesi	» 782
	Struttura secondaria e terziaria degli enzimi	» 784
4.16	Specificità, classi e siti attivi degli enzimi	» 785
5.16	Nomenclatura e classificazione degli enzimi	» 786
	Nomenclatura	» 786
	Classificazione	» 787
6.16	Funzione dei coenzimi. Vitamine	» 787
7.16	Sistemi multienzimatici	» 788
8.16	Attività enzimatica ed ambiente	» 789
9.16	Produzione industriale d'enzimi	» 793
	Generalità su produttori e utilizzatori	» 793
	Procedimento di produzione	» 793
	Ottimizzazione dei risultati	» 794
10.16	L'immobilizzazione degli enzimi	» 795
	Come vengono immobilizzati gli enzimi	» 795
	<i>Assorbimento immobilizzante enzimi - Attacco chimico degli enzimi ai supporti - Immobilizzazione per reciproci accoppiamenti - Intrappolamento degli enzimi</i>	
	Effetti dell'immobilizzazione degli enzimi	» 796
	Considerazioni economiche	» 796

PARTE SECONDA

SFRUTTAMENTO TECNOLOGICO DEGLI ENZIMI

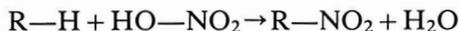
11.16	Proteasi	» 797
	Studio di come e di quanto agiscono	» 797
	Usi e tipi commerciati delle proteasi	» 799
12.16	Amilasi	» 800
	Tipi e loro azioni	» 800
	Provenienza e utilizzazioni industriali delle amilasi	» 802
13.16	Cellulasi, emicellulasi e glucanasi	» 802
	Cellulasi	» 802
	Emicellulasi	» 803
	Glucanasi	» 805

14.16	Processi industriali che coinvolgono pectine	Pag.	806
	Struttura delle pectine	»	806
	Estrazione delle pectine	»	807
	Agenti di modifiche strutturali biotecnologiche delle pectine ...	»	808
	Enzimi pectolitici nella produzione di succhi di frutta	»	809
15.16	Lipasi ed esterasi	»	811
	Attività e sfruttamento delle lipasi	»	811
	Esterasi: enzimi da sintesi	»	812
	<i>Procedimento di sintesi - Vantaggi di questo tipo di sintesi</i>		
16.16	Sfruttamento industriale dell'isomerasi	»	813
17.16	Gli enzimi redox nell'industria	»	816
	Natura, importanza e difficoltà di sfruttarli industrialmente ...	»	816
	Ossidoriduttasi industriali	»	817
	<i>Glucossidasi - Catalasi - Lipossidasi</i>		
18.16	La biotecnologia condiziona la chimica industriale	»	818
	APPENDICI	»	821
A ₁	Evidenze teoriche sulla genesi dei petroli	»	822
	Probabilità di formazione di masse idrocarburiche da componenti chimici dei tessuti di viventi	»	822
	Stechiometria della petrolificazione	»	822
	Petroli da soli organismi animali	»	823
A ₂	Schema di chiave per numerare e classificare gli enzimi	»	824
	1. Ossidoriduttasi 1.1 - 1.2 - 1.3 - 1.4 - 1.5 - 1.6 - 1.7 - 1.8 - 1.9 - 1.10 - 1.11 - 1.98 - 1.99	»	824
	2. Trasferasi 2.1 - 2.2 - 2.3 - 2.4 - 2.5 - 2.6 - 2.7 - 2.8	»	824
	3. Idrolasi 3.1 - 3.2 - 3.3 - 3.4 - 3.5 - 3.6 - 3.7 - 3.8 - 3.9	»	825
	4. Liasi 4.1 - 4.2 - 4.3 - 4.4 - 4.5	»	825
	5. Isomerasi 5.1 - 5.2 - 5.3 - 5.4 - 5.5	»	825
	6. Ligasi 6.1 - 6.2 - 6.3 - 6.4	»	825
A ₃	Norme CEE per riconoscere la pericolosità delle sostanze	»	826
A ₄	Definizione e sottotipi di sostanze pericolose	»	827
	<i>Sostanze esplosive - Sostanze comburenti - Sostanze infiammabili - Sostanze corrosive - Sostanze tossiche - Sostanze radioattive - Sostanze cancerogene, teratogene e mutagene - Sostanze nocive - Sostanze irritanti - Sostanze ecotossiche.</i>		
A ₅	Siglatura di indicati rischi particolari provocati da sostanze e di consigli di prudenza nel conservarle e manipolarle	»	830
A ₆	Rischi corsi e consigli di prudenza nel manipolare e nel conservare dei prodotti chimici	»	831
	INDICE ANALITICO	»	835
	INDICE SISTEMATICO	»	844

10 | NITRAZIONE E SOLFONAZIONE

1.10 Generalità sui due processi

La **nitrazione** è l'operazione con la quale dei gruppi nitro ($-\text{NO}_2$) vengono uniti ad atomi di carbonio in sostituzione di un idrogeno secondo lo schema formale:



che comporta unione dell'idrogeno da sostituire con l'ossidrile dell'acido nitrico per formare acqua.

Agenti della nitrazione sono principalmente l'acido nitrico di concentrazione 60 ÷ 80% per le paraffine e le « miscele nitranti » per gli aromatici. Queste miscele sono miscugli di acido nitrico e di disidratanti: quali l'oleum, l'acido solforico monoidrato e le anidridi acetica e fosforica.

L'acido nitrico da solo, per quanto concentrato, è agente nitrante poco efficace in campo aromatico perché la sua struttura subisce cambiamenti durante la nitrazione a causa dell'acqua formatasi. Mentre infatti in assenza di acqua l'acido nitrico è sede di quest'equilibrio:



quando l'acqua si forma interviene dissociazione dell'acido:

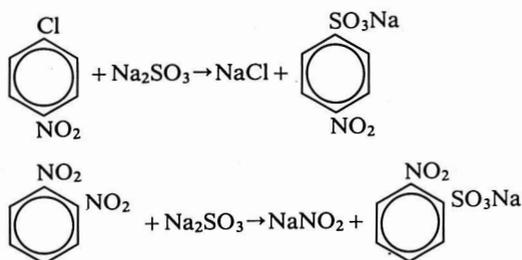


con esclusione della presenza dei gruppi nitronio NO_2^+ responsabili della nitrazione degli aromatici.

Solo se si riesce ad allontanare in forma di miscela azeotropica l'acqua formata in nitrazione è possibile effettuare questa operazione usando il semplice acido nitrico concentrato come agente nitrante.

In ragione del tipo chimico e delle caratteristiche fisiche delle sostanze da nitrare, della disponibilità e quindi economicità dei reagenti e di altri

solfiti, perché disponibili in quantità cospicue nei reparti di fenolizzazione degli acidi solfonici. Ecco degli esempi:



L'importanza industriale degli acidi solfonici aromatici è tradizionalmente maggiore di quella degli alifatici, ma questi stanno ora conoscendo un alto tasso di sviluppo in molti campi.

Settori industriali serviti dagli *acidi solfonici aromatici* sono soprattutto la solubilizzazione e la modificazione dei coloranti, lo scambio ionico nel condizionamento delle acque e la detersione. L'importanza degli acidi solfonici aromatici è poi accresciuta dal fatto che si possono sostituire i gruppi solfonici ($-\text{SO}_3\text{H}$) con $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{X}$ (alogeni), $-\text{NO}_2$, ecc.: allo scopo di preparare fenoli, ammine e così via.

Gli *acidi solfonici alifatici* stanno diventando pure materia prima universale per saponi e detersivi, e si usano in flottazioni, come agenti fluitanti (ad esempio nel trasporto del carbone ridotto in opportuna pezzatura per via d'acqua), nel finisaggio tessile e in tecnologia conciaria.

PARTE PRIMA

NITRAZIONE

2.10 Condizioni e meccanismi di nitrurazione

Le **condizioni** di nitrurazione delle paraffine sono differenti da quelle di nitrurazione dei composti aromatici, soprattutto per l'agente nitrante usato e per le temperature d'esercizio. Le paraffine vengono ntrate con acido nitrico relativamente diluito, mentre gli aromatici con acido nitrico concentrato al massimo e da non lasciar scendere di concentrazione nel corso della nitrurazione o con miscele d'acido nitrico e d'agenti anidrificanti.

Le paraffine inferiori sono ntrate in fase vapore a temperature relativamente alte di $350 \div 500$ °C e le paraffine superiori ($n^\circ \text{C} > 8$) a temperature di poco inferiori ai 200 °C per evitare spinti fenomeni di cracking.

I composti aromatici vengono ntrati in fase liquida, a temperature di $0 \div 100$ °C. Oltre alla temperatura su velocità e tipo di prodotti di nitrurazione ottenuti qui influiscono molto, come vedremo, gli agenti ntranti che si adottano per prepararli.

La pressione fa aumentare nettamente la velocità di reazione quando è coinvolta la fase vapore, mentre ha scarsa importanza cinetica in fase liquida. Anche la resa di nitroparaffine cresce con la pressione, ma per diminuire il conseguente aumento del pericolo di esplosioni occorre regolare le proporzioni dei due reagenti in modo d'aversi almeno due molecole d'alcano per ogni molecola di HNO₃.

I **meccanismi** di nitrurazione si differenziano sia in funzione del tipo di agente nitrante che della temperatura d'esercizio: risultando radicalico nelle condizioni in cui si nitrano le paraffine e di tipo ionico quando si nitrano composti aromatici.

Ciò in conseguenza del vario comportamento dell'acido nitrico nelle due condizioni: tendendo esso a decomporre con liberazione di molecole a numero dispari di elettroni, e perciò radicaliche, •NO₂ ad alta temperatura e, viceversa, a subire una particolare scissione eterolitica che porta a cationi nitronio $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ in fase liquida anidra.

3.10 Nitrurazione delle paraffine

L'importanza industriale del nitrare le paraffine, specie quelle di basso peso molecolare, è in progresso: date le richieste che se ne hanno in campo delle tecnologie aerospaziali e in quello degli intermedi per composti aminati al servizio della «chimica fine» farmaceutica, fotografica, degli antinvecchianti di materiali, dei pesticidi e d'altro.

Come si formano le miscele nitroparaffine-prodotti d'ossidazione

La nitrurazione delle paraffine ha il suo fondamento nella caratteristica dell'acido nitrico di potersi scindere omoliticamente così:



La luce e l'alta temperatura sono efficaci fattori di tale scissione.

In ambiente di puro acido nitrico l'evoluzione degli ossidril-radicali è questa:



sicché dell'acido nitrico viene di solito riportato questo schema di decomposizione, risultante dalla somma di (1₁₀) con coefficienti quadruplicati e della (2₁₀)¹:

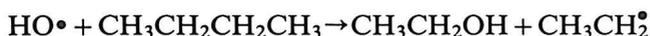
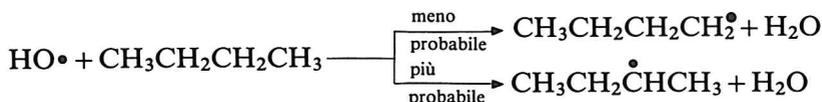


Si dice, ad esempio, che l'acido nitrico si decompone in questo modo per esposizione alla luce in stoccaggio, trasporto e uso.

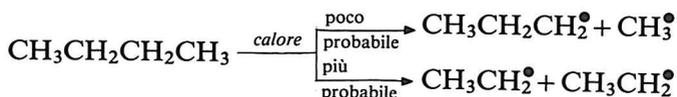
Gli ossidril-radicali sono, a loro volta, efficaci agenti radicalizzanti in

1. Si noti che il radicale libero •NO₂ non è che la molecola del diossido d'azoto, che pertanto può ben rappresentare un tale radicale.

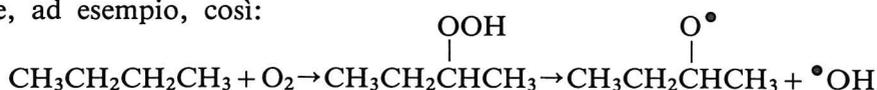
ambiente suscettivo di fenomeni di radicalizzazione, qual è un'atmosfera idrocarburica (ad es. di *n*-butano):



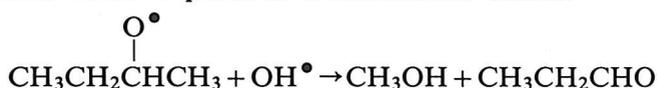
L'alta temperatura, l'ossigeno prodotto [come si vede in (2₁₀)] ed eventuali altri agenti radicalizzanti (alogeni e metallo-alchili) immessi nell'ambiente tendono pure a far formare radicali liberi; sia così:



che, ad esempio, così:



con evoluzione finale a prodotti d'ossidazione stabili:



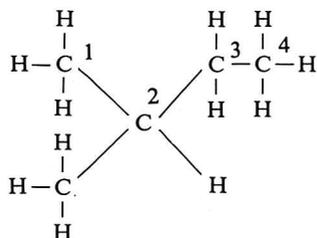
Peraltro, la maggior parte dei radicali formati dagli idrocarburi tendono ad unirsi agli $\cdot\text{NO}_2$ per formare nitroalcani $\text{R}-\text{NO}_2$.

Si riscontra infatti sperimentalmente che i prodotti della nitratura degli alcani sono *principalmente* le nitroparaffine e poi degli alcoli, delle aldeidi, dei chetoni, degli acidi e gli ossidi di carbonio.

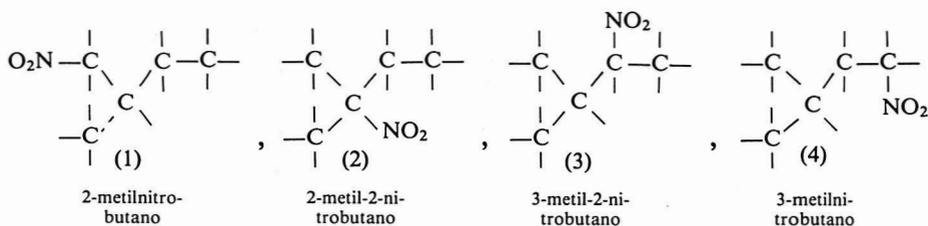
Prodotti di nitratura delle paraffine

In linea di massima le rotture omolitiche nelle molecole degli idrocarburi sottoposti a nitratura in fase vapore possono verificarsi in qualunque punto della molecola della paraffina trattata: risultando il nitrogruppo capace di sostituire sia ciascun idrogeno e sia ogni tipo di gruppo alchilico potenzialmente formabile.

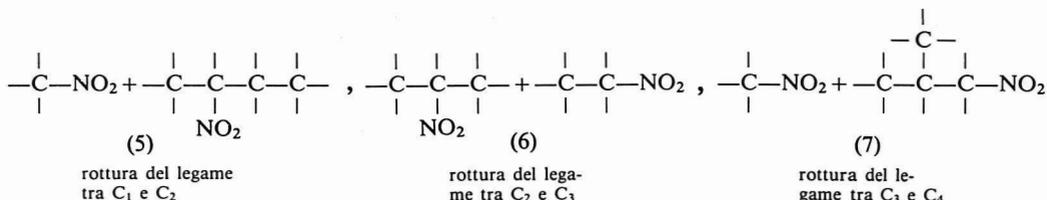
Esempio molto significativo a questo proposito è quello del 2-metilbutano:



Sottoposta a nitrizzazione questa paraffina porta, per sostituzione dei vari tipi d'idrogeno che contiene, a formare:



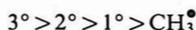
e per scissione dei vari legami tra gli atomi di carbonio porta a questi prodotti:



I nitroderivati di semplice sostituzione prevalgono tra i prodotti di processi condotti in condizioni termiche relativamente blande, mentre le drastiche condizioni di temperatura tendono a massimizzare i nitroderivati di scissione. Anche il tempo (durata dell'operazione) ha, se pur in maniera ridotta, un'influenza analoga sulla natura dei prodotti.

Ovviamente non tutti i possibili derivati si formano in identiche quantità molari, ma rispettando le proporzioni di relativa facilità di formazione dei radicali liberi che sono a base delle nitroparaffine formate.

Poiché la serie di stabilità dei radicali liberi è la seguente:



è da prevedere che tra i nitrocomposti sopra formulati prevalga il (2), seguito da (3) e poi da (1) e (4). È poi da prevedere che la scissione (6) si produca di preferenza rispetto alla (5) e questa rispetto alla (7). Tutto ciò è sperimentalmente confermato.

Così nitrando l'*etano*, contro l'80-90% di nitroetano sul totale dei prodotti di nitrizzazione si riscontra solo un 10 ÷ 20% di nitrometano la cui formazione richiede liberazione dei radicali assai poco probabili $\bullet\text{CH}_3$. A sua volta la nitrizzazione dell'*isobutano* porta a quasi il 65% di nitroisobutano nei prodotti, mentre il nitrometano vi è presente per meno del 3%.

Produzione industriale di nitrometano

La quantità di nitrometano prodotta nella nitrizzazione delle varie paraffine è minima in riferimento ad ogni ciclo. Così nel caso citato sopra della nitrizzazione dell'*isobutano*, siccome ad ogni ciclo del processo corrisponde conversione di circa il 25% dell'idrocarburo trattato, la quantità di nitrometano formato per un singolo passaggio nel reattore è appena dello 0,75% (0,25 · 3) della miscela di nitrizzazione della carica trattata. Si com-

prende perciò che la possibilità (e la convenienza) di recuperare il nitrometano dalla miscela di reazione è scarsa.

Per questo motivo è stato messo a punto un metodo di nitrizzazione diretta del metano in presenza d'eccesso di gas inerte, a pressione normale e a $460 \div 490 \text{ }^\circ\text{C}$, di relativamente alta resa di conversione; pari a quasi l'8% del metano trattato per ogni singolo passaggio del metano nel reattore.

In Fig. 1/10 è riportato lo schema d'impianto di questo processo.

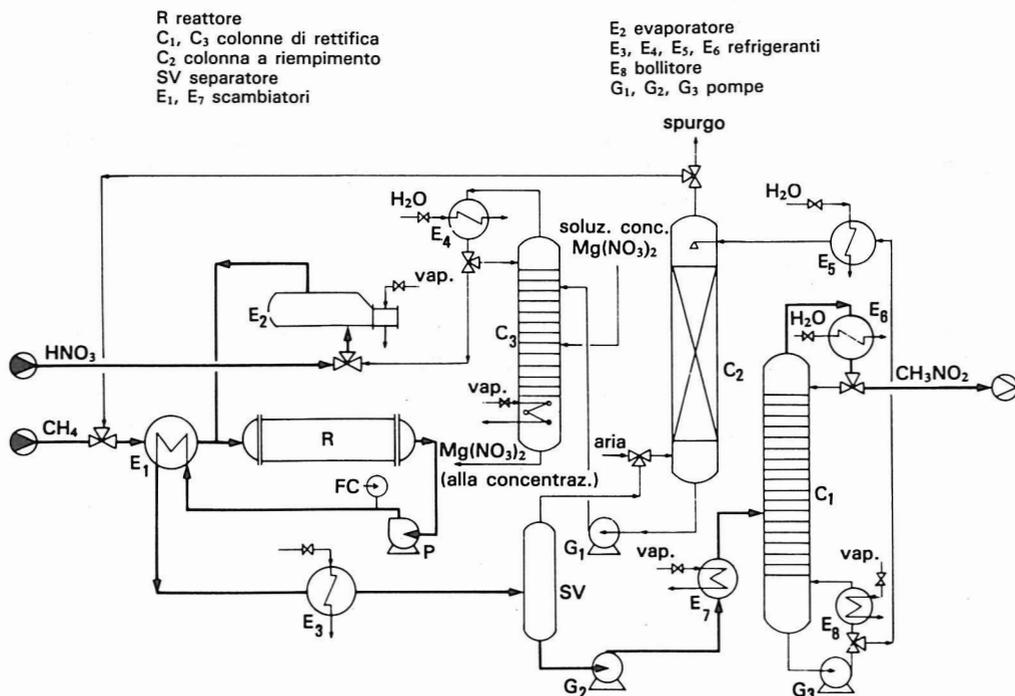


Fig. 1/10 - Impianto industriale per preparare il nitrometano; eventualmente adattabile a compiere analoghe operazioni su altri idrocarburi in stato gassoso.

Il metano viene introdotto con i gas di riciclo, tra cui prevale il gas inerte, in un preriscaldatore E_1 e, dopo essere stato unito all'acido nitrico vaporizzato in E_2 , passa nel reattore R : dove, regolando preriscaldamento dei reagenti e velocità di flusso, si raggiunge in reazione la massima temperatura di processo ($490 \text{ }^\circ\text{C}$) per meno di mezzo secondo.

Usciti da R i prodotti sono calmati in E_1 e refrigerati in E_3 . Passano quindi ad un separatore SV del gas di composizione complessa che accompagna la miscela liquida di nitrometano e d'acido nitrico in eccesso. Tale gas contiene infatti l'inerte (N_2), il non reagito (CH_4), gli ossidi di carbonio e quelli di azoto.

Arricchito di aria tutto il gas viene introdotto in fondo ad una colonna d'assorbimento-ossidazione C_2 , alimentata in alto dal prodotto di coda della colonna di frazionamento C_1 , che dalla testa fornisce *nitrometano* da riflusso e soprattutto da stoccaggio.

Entro C_2 gli ossidi d'azoto ripassano con aria e acqua ad acido nitrico diluito che esce in basso e viene mandato alla colonna di concentrazione C_3 . Il processo di concentrazione qui previsto è quello con sistema a nitrato di magnesio. L'acido concentrato che esce in testa a C_3 viene riciclato, mentre i gas effluenti dall'alto di C_2 vengono in parte spurgati e per la maggior parte pure riciclati.

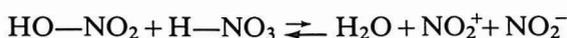
4.10 Nitrazione dei composti aromatici

Nonostante l'accresciuta importanza, relativamente recente, delle nitro-paraffine, i nitroderivati aromatici detengono, come da sempre, tuttora un'incontrastata importanza.

Meccanismo base dell'operazione

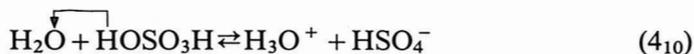
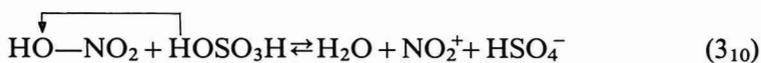
La nitrazione dei composti aromatici è tipica reazione di sostituzione elettrofila del catione nitronio (NO_2^+) ad atomi d'idrogeno dei nuclei aromatici.

In assenza di luce, di forte calore e di agenti radicalizzanti l'acido nitrico concentrato non tende affatto a dare scissione omolitica del legame tra OH ed NO_2 ma è portato a subire antoprotolisi:



La bassa produzione di $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ per questa via causa un molto scarso potere nitrante in senso sostitutivo elettrofilo del solo acido nitrico.

Per incrementare la produzione dei cationi $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ si deve mescolare l'acido nitrico con opportuni reagenti tra cui per importanza spicca l'acido solforico monoidrato che provoca questi equilibri acido-base²:



rispondenti complessivamente all'equilibrio:



Dalla (5₁₀) si deduce che per aumentare la concentrazione di $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ nella miscela solfonitrica basta incrementare la concentrazione dell'acido solforico che sta a sinistra del segno di reazione.

Come si fa a tener conto dell'esigenza ora sottolineata nella pratica industriale verrà detto dopo che sarà stato illustrato il ruolo di $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ nella nitrazione dei composti aromatici studiando i meccanismi di reazione.

Gli ioni nitronio elettrofili, comunque prodotti, attaccano, facendo formare un carbocatione³, il nucleo benzenico del reagente spezzando il

2. Nel primo di questi equilibri l'acido solforico si dimostra (quanto alla prima dissociazione) acido più forte dell'acido nitrico.

3. Si rimanda ai testi di chimica organica sia la discussione del significato della rappresentazione del carbocatione formato sia il documentarne la relativa probabilità di esistenza sulla base della mesomeria strutturale cui è interessato.