



Ferruccio Trifirò

# C'ERA UNA VOLTA... LA CHIMICA A FIDENZA

25 settembre 2010, ore 10.00

Ridotto del Teatro "G.Magnani" Fidenza

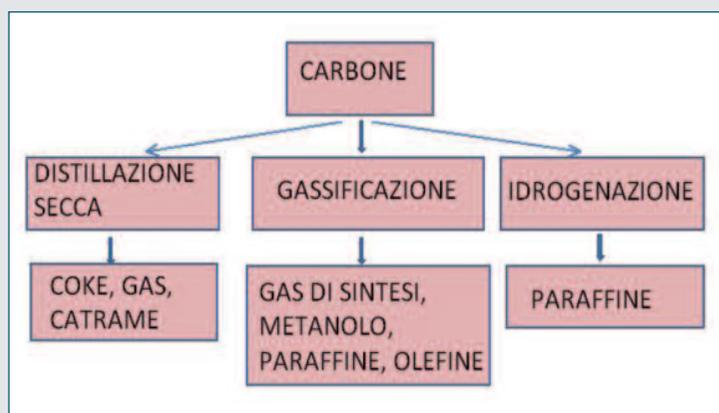


## PASSATO, PRESENTE E FUTURO DELLA CARBOCHIMICA

*In occasione del convegno in ricordo della chimica, attiva a Fidenza da più di cent'anni e scomparsa solo da pochi anni, si è parlato della nascita della carbochimica, del suo sviluppo e della sua scomparsa in Italia e si è riflettuto circa i suoi sviluppi futuri. La storia della carbochimica coincide con quella della nascita dell'industria chimica nel mondo e questa è un'utile riflessione per iniziare quest'anno internazionale della chimica.*

**L**o scorso settembre si è tenuto a Fidenza il convegno dal titolo "C'era una volta... la chimica a Fidenza" nel corso del quale si è commentata la scomparsa della chimica dalla città dopo una presenza più che centenaria, ricordando la storia

di tre aziende chimiche presenti nella città da moltissimi anni e chiuse recentemente. In questa nota sarà utilizzata la storia dello stabilimento chimico di Fidenza, sorto nel 1888 con il nome di "Distilleria di catrame", divenuto successivamente Cledca (acronimo di "Conservazione



per impregnazione del legname e distilleria del catrame”) e chiuso nel 2004 con il nome di “Carbochimica”, per descrivere la nascita, l’evoluzione e la scomparsa nel nostro Paese dell’ultimo settore della chimica che utilizzava carbone come materia prima.

La città di Fidenza per vari decenni è stata una protagonista della chimica italiana con la Carbochimica, con la CIP (produzione di piombo tetraetile) e con la fabbrica di concimi fosfatici Campanini Tito & C., quest’ultima nata nel 1909, tutte e tre aziende che hanno avuto un forte impatto a livello locale e nazionale e che hanno lasciato un segno nella città [1]. Lo stabilimento Carbochimica è emblematico perché è stato uno dei primi stabilimenti chimici a essere costruito nel nostro Paese e l’ultimo, che utilizzava materie prime derivate da carbone, a sopravvivere. Carbochimica, non è solo il nome dell’azienda che operava a Fidenza, ma è anche quello della chimica che utilizza materie prime derivate dal carbone. Questa chimica, a partire dal 1815 e fino a circa il 1930, era praticamente l’unica esistente al mondo e fino al 1950 è stata l’unica fonte di produzione di aromatici. In particolare nel 1960 in Germania era ancora alla base della produzione del 56% dei prodotti chimici. È, inoltre, tuttora presente in diversi Paesi europei ed extraeuropei, dove vi sia disponibilità di carbone e reperibilità di catrame di carbone fossile, anche se con un taglio diverso dal passato. Ci sono anche diversi indizi che fanno prevedere un suo nuovo ulteriore sviluppo. Le maggiori riserve si trovano, in scala, negli Stati Uniti, in Russia, in Cina, in India ed in Australia.

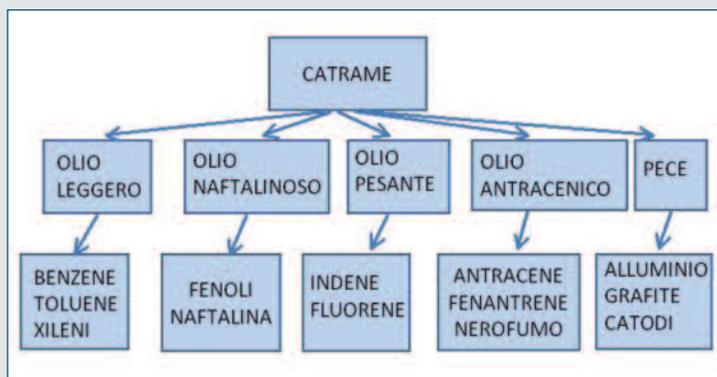
## La carbochimica

La carbochimica è nata nei primi dell’Ottocento sfruttando sottoprodotti di altre attività industriali che utilizzavano carbone, come quelle della produzione di gas illuminante per le città e di coke, materia prima per la riduzione dell’ossido di ferro per l’ottenimento della ghisa e dell’acciaio [4, 9]. Queste attività venivano realizzate trattando il carbone (in genere il litantrace) ad alta temperatura, fra 900-1.300 °C, in assenza di ossigeno ed in questo processo, chiamato distillazione secca (in realtà pirolisi) si ottenevano tre frazioni: una gassosa (il gas illuminante), una soli-

da (il coke) ed un liquido vischioso (il catrame di carbone fossile) per il quale in origine non si era trovato un impiego. Dalla distillazione secca di 1.000 kg di carbone si ottengono circa 760 kg di coke, 200 kg gas e 40 kg di catrame. Il gas è costituito essenzialmente da metano, CO, H<sub>2</sub> ed etilene, utilizzati per l’illuminazione, e NH<sub>3</sub>, benzene e suoi omologhi che andavano in chimica. Il coke, oltre che per la metallurgia, veniva impiegato per produrre carburo di calcio che serviva per la sintesi di acetilene, la molecola punto di partenza di molti prodotti chimici che, dopo la seconda guerra mondiale, sono stati invece sintetizzati a partire da materie prime petrolchimiche. Questa chimica che parte dal carburo di calcio è oramai scomparsa in tutto il mondo e non dovrebbe più tornare a causa dei problemi ambientali e di sicurezza connessi, anche se un nuovo impianto per produrre cloruro di vinile è stato costruito recentemente in Cina.

L’utilizzo del catrame di carbone fossile, che è stata l’attività chimica che si era sviluppata a Fidenza (ma anche a Torino, Napoli, Roma, Marghera, Novi Ligure, Livorno, Trento e Milano), è invece ancora attuale in Europa ed in tutto il mondo. Il punto di partenza per l’utilizzo del catrame è stata la sua distillazione e la successiva separazione in più frazioni a diverso punto di ebollizione. Il primo impianto è stato realizzato in Inghilterra nel 1822. Nel catrame sono state individuate almeno 350 molecole diverse: aromatici da uno a cinque anelli ed eteroaromatici contenenti ossigeno, azoto e zolfo. Il catrame, prima veniva utilizzato tal quale come vernice anticorrosiva, poi distillato in frazioni per ottenere un olio per impregnare il legno per la sua conservazione, il residuo veniva impiegato per la preparazione di mattonelle combustibili ed infine, a partire dal 1848, è iniziato l’utilizzo delle diverse frazioni per la produzione di singole molecole organiche. Nel Novecento, oltre all’impiego dei prodotti della sua distillazione, il carbone è stato utilizzato trasformandolo direttamente in prodotti chimici attraverso processi di gassificazione e idrogenazione. Il carbone veniva sottoposto ad un processo di gassificazione (trattamento ad alta temperatura





in difetto di ossigeno) per produrre gas di sintesi con il quale venivano sintetizzati combustibili liquidi e prodotti utili per la chimica: ciò è quello che viene fatto tutt'ora in Sud Africa da parte della Sasol, Eastman (USA) produce da anni acido acetico in questo modo e in questi ultimi mesi in Cina, partendo dal gas di sintesi, hanno prodotto propilene per ottenere polipropilene via processo MTP [4-6]. La produzione di gas di sintesi non è quindi solo la via per la sintesi di combustibili liquidi, di metanolo e di idrogeno e quindi di ammoniaca e fertilizzanti azotati, come nel passato, ma anche, grazie ai nuovi processi MTO (methanol to olefins) e MTP (methanol to propylene), la via futura per produrre gli attuali mattoni della petrolchimica. Questo utilizzo del carbone potrebbe diventare importante nel futuro come alternativa alla petrolchimica, anche perché la gassificazione è la via a più basso impatto ambientale per utilizzare carbone a scopi energetici, oltre che chimici, in alternativa alla sua combustione diretta, in quanto permet-

te in maniera più economica la sequestrazione di  $\text{CO}_2$ . L'altra via per produrre prodotti chimici a partire da carbone è stata nel passato la sua idrogenazione per l'ottenimento di petrolio sintetico, ed è bene ricordare che Bergius, l'inventore di questo processo, prese il premio Nobel per la chimica nel 1931. Questa reazione di idrogenazione è stata realizzata recentemente di nuovo, ancora in Cina, e può essere interessante per il futuro, per estrarre carbone dal sottosuolo come gas, insufflando idrogeno.

## La distillazione del catrame

La distillazione del catrame porta a quattro o a più frazioni di distillati a secondo del tipo di processo: l'olio leggero, l'olio medio, l'olio pesante, l'olio antracenicico ed un residuo (la pece). Ogni frazione di distillato può essere sottoposta a trattamenti successivi chimico-fisici, di cristallizzazione, filtrazione e distillazione frazionata per separare i diversi componenti ed ottenere molecole più o meno pure [4, 5].

L'olio leggero è la frazione che distilla fra 80-160 °C e rappresenta lo 0,5-3% del contenuto di catrame, contiene benzene, toluene, xileni, trimetilbenzeni, etilbenzene ed altre molecole. In genere solo il benzene ed il toluene vengono separati più o meno puri, gli altri alto bollenti vengono venduti in miscela sotto il nome di nafta solvente. Da questa frazione viene anche recuperata la piridina, l'indene ed il benzofurano, questi ultimi due sotto il nome di resina indene-cumaronica.

La seconda frazione è l'olio medio o olio naftalinoso, che raccoglie le molecole che bollono fra 160-250 °C, rappresenta il 10-12% del catrame. Questa frazione contiene naftalina al 40-45%, fenolo e cre-



© Erberto Zani

soli al 20-25% e tracce di altri composti come chinolina, isochinolina e benzonitrile. In alcuni processi questa frazione viene divisa in due parti, l'olio carbolico che raccoglie la frazione che bolle fino a 210 °C e che contiene i fenoli e l'olio naftalinoso che raccoglie la frazione che bolle fra 210 e 250 °C, costituita essenzialmente da naftalina.

L'olio pesante o olio di lavaggio, che raccoglie le frazioni che bollono fra 240-280 °C, rappresenta il 7-8% del catrame e contiene naftalina al 30%, metilnaftalina al 12%, acetonaftene, antracene ed omologhi. Da questa frazione può essere estratto un olio diesel utilizzato per motori stazionari, un olio combustibile ed un olio che, miscelato con una altra frazione che proviene dall'olio di antracene, porta all'olio di creosoto utilizzato nel passato ed ancora adesso per l'impregnazione del legno delle traversine ferroviarie e dei pali telegrafici per la loro conservazione. Per trattamenti successivi di questa frazione può essere estratto il dibenzofurano, l'acetonaftene, l'indene e il fluorene. Questa frazione viene chiamata anche olio di lavaggio perché veniva utilizzata per adsorbire gli aromatici presenti nel gas illuminante o attualmente quelli della produzione di coke.

L'olio di antracene, che raccoglie le frazioni che bollono fra i 300-400 °C, rappresenta il 22-28% del catrame e contiene 25-30% di antracene. Questa frazione viene utilizzata per preparare olio di creosoto, mescolandolo con l'olio pesante, come olio ammorbidente del bitume stradale e per produrre nerofumo per trattamento successivo a 1.500 °C in assenza di ossigeno. L'olio di antracene è utilizzato anche per ottenere antracene, fenatrene e carbazolo puri. In alcuni processi questa frazione viene divisa in due parti: la prima, che raccoglie la frazione che bolle fra 270- 360 °C, ed un'altra frazione più pesante minoritaria, che raccoglie le molecole che bollono fra 360-450 °C e che contiene pirene e fluorene.

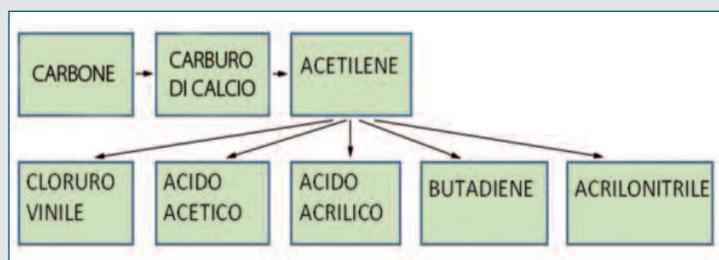
La pece è il residuo della distillazione con quantità che vanno dal 50 al 55% del catrame e contiene aromatici con tre o più anelli, come pirene, fluorantrene ed altri aromatici oltre al carbonio libero. All'inizio veniva utilizzata per preparare mattonelle combustibili impastandola con polvere di carbone e per trattamenti successivi ad alta temperatura per preparare elettrodi a base di grafite per la produzione di alluminio e di acciaio e per rivestimenti termoresistenti e "catrami preparati" in miscele con altri oli utilizzati per l'impermeabilizzazione di tetti e per

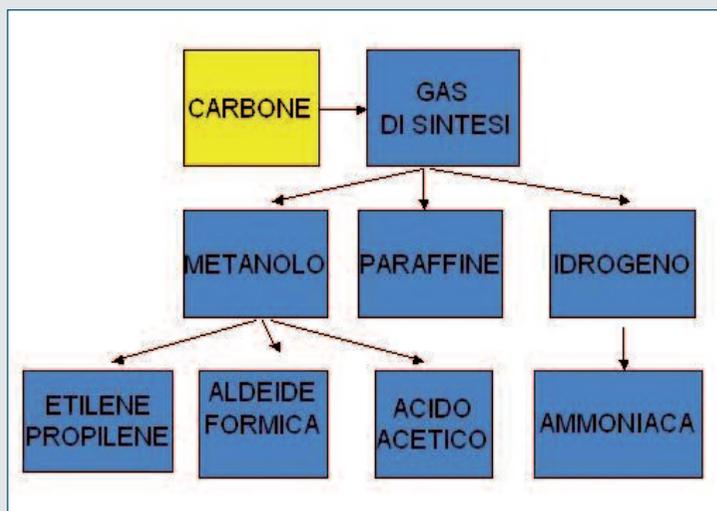


vernici anticorrosive. Il trattamento in assenza di ossigeno a  $T > 700$  °C porta alla carbonizzazione della pece e formazione del cosiddetto coke da pece. Attualmente le aziende specializzate nell'utilizzo del catrame di carbone fossile descrivono i loro prodotti facendo riferimento alla pece per la produzione di elettrodi e di materiali refrattari, agli oli industriali, utilizzati per la produzione di nerofumo per le gomme e per l'impregnazione del legno (applicazione molto probabilmente soggetta in futuro a restrizione), e ad aromatici diversi, come la naftalina, l'antracene, il fenantrene, l'acenaftene, il carbazolo, gli xilenoli ed i cresoli, utilizzati più o meno puri nella produzione di inchiostri, coloranti, pesticidi, plastificanti, solventi e vernici. L'ECHA ha individuato recentemente un'altra frazione, quella delle basi dal catrame di carbone che bollono fra 100-250 °C, ottenute neutralizzando le basi organiche estratte con soda dall'olio leggero e dall'olio naftalinoso, che contiene, fra l'altro, piridina, chinolina, isochinolina e picolina.

## Il catrame di carbone fossile ai nostri giorni

La carbochimica è ancora viva in Europa, oltre che fuori Europa, come lo dimostra il fatto che nell'ambito del Reach [9] sono stati presentati 271 composti chimici derivanti dal catrame (molecole più o meno pure e loro miscele), 1955 aziende produttrici, importatrici o utilizzatrici hanno presentato una preregistrazione e ci sono state 8.667 preregistrazioni. Inoltre recentemente l'ECHA, l'agenzia europea sulla chimica, sempre nell'ambito del Reach, ha stabilito che le frazioni di distillazione del catrame, a partire dall'antracene fino alla pece, sono fra il gruppo di sostanze a più alto rischio per le loro proprietà di persistenza, di bioaccumulo e di tossicità, per il loro uso dispersivo e per la quantità utilizzata, quindi questo uso del catrame sarà fortemente ridotto [9]. Rimarranno invece le produzioni dove queste miscele vengono trasformate in altri prodotti più sicuri, come la produzione di elettrodi di carbonio, nerofumo e singole molecole aromatiche.





Le aziende coinvolte in Europa nella distillazione del catrame di carbone sono:

- Rütgers Chemicals, con stabilimenti in Germania, Polonia e Belgio;
- Koppers, con stabilimenti in Inghilterra, Danimarca e Olanda;
- Deza, con stabilimenti in Repubblica Ceca;
- Bilbaina de Alquitranes, con stabilimenti in Spagna;
- Industrial Quimica del Nalon, con stabilimenti in Polonia e Spagna;
- Cindu, con stabilimento in Olanda e recentemente acquistata da Koppers.

In Italia si ricevono prodotti da tutte queste aziende.

## Distillazione del catrame a Fidenza

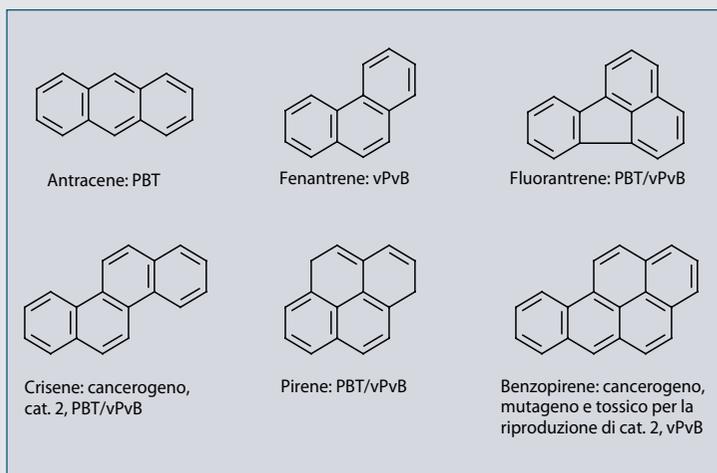
Nel 1888, quando è sorto lo stabilimento, si distillava il catrame solo per utilizzare l'olio pesante, l'antracenic per produrre olio impregnante per il legno e la pece per ottenere mattonelle combustibili [1-3]. La prima attività è rimasta fino agli anni Settanta, la seconda fino al termine della seconda guerra mondiale. L'impregnazione del legno divenne sempre più importante nel corso degli anni a seguito dell'aumento della rete ferroviaria e dei pali telegrafici ed andò decrescendo dopo la seconda guerra, quando incominciarono ad essere utilizzate le traversine di cemento. Delle traversine di legno impregnate se ne parla, comunque, ancora adesso perché i depositi di rifiuti che le contengono sono considerati ad alto rischio a causa della cancerogenicità di alcuni componenti dell'olio di creosoto. Nel 1900 si è iniziato a produrre nerofumo trattando *in situ* una parte dell'olio di antracene per utilizzarlo nel settore delle pitture e degli inchiostri. Quest'attività è cresciuta dopo il 1950 quando si è incominciato a produrre nerofumo per i pneumatici ed è andata a terminare dopo il 1970 a seguito della concorrenza del nerofumo ottenuto dal petrolio. Nel 1915-1918 a tutte le produzioni precedenti viene aggiunto l'utilizzo della frazione media per la produzione di naftalina utilizzata nel settore dei coloranti, dei farmaceutici e degli esplosivi. Nel 1919-1922 la distillazione dell'olio medio viene portata più a fondo per ottenere fenolo e cresoli, mentre la naftalina diventa sempre più importante, soprattutto dopo il 1946 quando viene utilizzata per la produzione di anidride ftalica,

intermedio per preparare i plastificanti del PVC. La naftalina perse d'importanza nel nostro Paese proprio quando incominciò ad essere sostituita negli anni Settanta dall'o-xilene, derivato dal petrolio, per produrre anidride ftalica. Fino agli anni Settanta la naftalina veniva venduta anche in palline e andava direttamente sul mercato, e quindi con un guadagno addizionale, come antitarmico, dopo è stata prodotta solo in scaglie per usi industriali ed esportata in gran parte all'estero. La produzione di naftalina e dei suoi coprodotti chinolina e fenolo è rimasta come unica produzione fino alla chiusura dell'azienda. Nel 1930 s'incominciò ad utilizzare, oltre a tutte le produzioni precedenti, anche la frazione leggera per produrre benzene ed anche una parte dell'olio di antracene nella lavorazione dei catrami stradali. La produzione di benzene è rimasta fino al 1974 con forti aumenti nel 1950 e nel 1965: nel 1970 se ne producevano 20.000 t/a, insieme a toluolo e resine di indene-cumarone e piridina, molecole presenti nell'olio leggero. La produzione di catrami stradali terminò verso gli anni Settanta, sembra per motivi tecnici dovuti ad un non apprezzamento del prodotto. Anche questo utilizzo come fluidificante del bitume stradale ha creato recentemente molti problemi, soprattutto nei Paesi del nord Europa, dove è stato utilizzato per lungo tempo, a seguito della cancerogenicità dell'olio di antracene. Nel 1954-1964 iniziò l'utilizzo delle peci per produrre grafite per elettrodi e catrami, preparati ottenuti miscelando la pece con oli pesanti derivati dai distillati; questi catrami erano utilizzati per impermeabilizzazione. A partire dal 1975 incominciarono a diminuire e scomparire tutte queste attività e rimase solo il trattamento dell'olio medio per produrre naftalina. Infatti, dopo il 1981 non veniva più distillato il catrame e l'olio medio utilizzato veniva da altre località.

## Conclusioni

Il periodo più importante per Fidenza (ed anche per le altre località del nostro Paese che utilizzavano il catrame di carbone fossile) è stato





negli anni Sessanta, quando si producevano 60 prodotti diversi e venivano utilizzate tutte le frazioni del catrame. Il declino della carbochimica è avvenuto principalmente per la concorrenza del petrolio, in particolare per la produzione di benzene e toluene, di anidride ftalica da o-xilene in alternativa alla naftalina e di nerofumo in alternativa all'olio antracenicico. Il petrolio non solo ha portato a produzioni di aromatici in maggiori quantità e a minor costo, ma anche a molecole più pulite. In futuro quando il petrolio starà per finire, queste tecnologie potranno tornare di nuovo importanti.

L'abbandono, invece, degli oli per l'impregnazione del legno, come fluidificanti per il bitume stradale e per la produzione di catrami utilizzati come impermeabilizzanti è avvenuta per motivi di qualità del prodotto (infatti la loro uscita dal mercato del nostro Paese è avvenuta verso il 1970), ma il loro utilizzo sarebbe ora senz'altro proibito a seguito dell'acclarata cancerogenicità degli oli utilizzati. Questi oli sono ancora presenti nel mercato europeo, anche se ancora per poco tempo.

Per far sopravvivere lo stabilimento di Fidenza, si sarebbe dovuto tro-

vare un utilizzo *in situ* della naftalina per guadagnare anche con una produzione a valle, mettendo a punto nuovi processi alternativi a quelli esistenti e proprietari di altre industrie, come per esempio nuove sintesi della vitamina K e di acido 2,6-naftoico monomero per la produzione di plastiche, o addirittura ricevere la naftalina dalle raffinerie del petrolio, anche a seguito della difficoltà negli ultimi anni di reperire dell'olio naftalinoso. Tentativi proprio in queste direzioni erano stati fatti, agli inizi del 2000, ma sfortunatamente senza successo. Quello che rimane a Fidenza, ed in tutte le altre località dove veniva distillato e trasformato il catrame di carbone fossile, è l'inquinamento del terreno e delle falde acquifere da parte dei diversi aromatici. Questo inquinamento è avvenuto, in particolare a Fidenza, a seguito di bombardamenti durante la seconda guerra, di molto probabili sversamenti dai numerosi serbatoi interrati e da emissioni dagli impianti durante la produzione. Gli aromatici utilizzati erano sostanze persistenti e quindi la loro presenza nel terreno e nelle falde è l'eredità di tutti i più di 100 anni di produzione. Oggi viene richiesta, sul terreno dove era collocata la Carbochimica, la costruzione di barriere idrauliche, di un pompaggio e trattamento delle acque prelevate e la realizzazione di una decontaminazione del terreno *in situ* o per asportazione. Il carbone tornerà senz'altro ad essere una materia prima importante per la chimica e determinanti per il suo sviluppo saranno le notevoli differenze di prezzo con il petrolio o la mancanza di disponibilità di quest'ultimo e del gas naturale: infatti i suoi processi di trasformazione per entrare in chimica sono ancora più costosi di quelli da petrolio e dal gas naturale [10-15]. Si parlava di un prezzo del petrolio di 40 dollari al barile per fare ripartire di nuovo il carbone come materia prima per la chimica, ma questo è stato vero solo per la Cina. Per l'Europa dovrebbe essere almeno 100 dollari al barile, con la sicurezza di non diminuire più. Infine l'utilizzo del carbone per la chimica si svilupperà senz'altro prima nei Paesi che ne hanno grandi riserve, come l'Europa, il Nord America e l'Asia.

## Bibliografia

- [1] A. Zavatti, Studi sulla vulnerabilità degli acquiferi 1. Conoide del fiume Enza. Alta e media pianura parmense. Province di Mantova e Ravenna. Pianura emiliano-romagnola, Pitagora Editore, Bologna, 1990, pp. 208.
- [2] A. Dazzi L'industria chimica a Fidenza (studio dell'Istituto A. Berenin), Fidenza.
- [3] C. Giavarini, presentazione al Convegno "C'era una volta la chimica a Fidenza".
- [4] G. Collin, Hartmut Höke Tar and Pitch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, published online 15 Jun 2000.
- [5] J.C. Crelling *et al.*, Coal Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, published online 15 Apr. 2010
- [6] [www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/September/CoalChemicalProjectsFlourish.asp](http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/September/CoalChemicalProjectsFlourish.asp)
- [7] [www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/13\\_4\\_NEW%20YORK\\_09-69\\_0151.pdf](http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/13_4_NEW%20YORK_09-69_0151.pdf)
- [8] [www.soci.org/Chemistry-and-Industry/Cnl-Data/2009/18/Coal-King-of-chemicals.aspx](http://www.soci.org/Chemistry-and-Industry/Cnl-Data/2009/18/Coal-King-of-chemicals.aspx)
- [9] [www.r4cc.org/](http://www.r4cc.org/)
- [10] J.R. Zoeller, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2004, **49**(2), 623.
- [11] [www.icis.com/Articles/2009/03/23/9201864/coal-gasification-may-be-the-chemical-industrys-salvation.html](http://www.icis.com/Articles/2009/03/23/9201864/coal-gasification-may-be-the-chemical-industrys-salvation.html)
- [12] [www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE\\_reports/Eastman\\_CFCC/Eastman\\_CFCC\\_toc.htm](http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/Eastman_CFCC/Eastman_CFCC_toc.htm)
- [13] [www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/6-apps/6-5\\_chemicals.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/6-apps/6-5_chemicals.html)
- [14] [www.tecnon.co.uk/gen/uploads//syezuu55kgu0ok55epcqomjf12052006115942.pdf](http://www.tecnon.co.uk/gen/uploads//syezuu55kgu0ok55epcqomjf12052006115942.pdf)
- [15] [web.mit.edu/coal/the\\_future\\_of\\_coal.pdf](http://web.mit.edu/coal/the_future_of_coal.pdf)