



Franco Rivetti
Polimeri Europa SpA
Istituto Guido Donegani
Novara
franco.rivetti@polimerieuropa.com
Ugo Romano
EniTecnologie
San Donato Milanese (MI)
ugo.romano@enitecnologie.eni.it

LA DECOMPOSIZIONE ESOTERMICA DEI GLICOLI CON ALCALI

Il riscaldamento di derivati sodici dei glicoli, implicato in rilevanti incidenti industriali, può dare luogo a una decomposizione esotermica legata alla formazione di prodotti diversi da quelli attesi, come il sale dell'acido α -idrossibutirrico.

In un recente articolo [1] comparso su questa rivista è stato evidenziato come, a 28 anni di distanza dall'incidente del 1976 a Meda, alle porte di Milano, nell'impianto di produzione Icmesa del 2,4,5-triclorofenolo, noto come incidente di Seveso, le cause di quanto avvenne siano ancora largamente oggetto di dibattito, e tra queste in particolare il ruolo giocato dalla presenza nel reattore di una miscela di glicole etilenico ed idrossido di sodio.

La decomposizione, supposta esotermica, del glicole provocata dagli alcali ad alta temperatura fu quasi subito invocata, in linea di ipotesi, per spiegare l'evoluzione dei

fenomeni osservati durante l'incidente [2].

Già alcuni anni prima, in relazione all'analisi delle cause di un incidente analogo avvenuto in Gran Bretagna, la crescita rapida ed incontrollabile della temperatura ed il forte sviluppo di gas osservati erano stati attribuiti alla decomposizione del derivato monosodico del glicole etilenico [3, 4].

L'insorgenza di fenomeni di esotermia per riscaldamento di miscele di NaOH con glicoli etilenici è stata in effetti successivamente verificata mediante misure di calorimetria differenziale [5] ed anche recentemente riproposta come causa dell'incidente di Seveso [1].

D'altra parte è stato però anche evidenziato che la degradazione alcalina del glicole che, secondo quanto noto dalla letteratura, conduce a glicolato, ossalato e carbonato di sodio con formazione di idrogeno [6-8], sulla base del calcolo del calore di reazione a partire dalle entalpie di formazione, non dovrebbe risultare esotermica [9]. Secondo questa linea di pensiero quindi la causa dell'incidente dovrebbe essere piuttosto ricercata nella decomposizione dei prodotti di idrolisi alcalina dei polichlorobenzeni, come il 2,4,5-triclorofenato.

Al di là dell'incidente di Seveso, la coppia glicoli/alcali si trova spesso utilizzata in pro-

cessi industriali, in quanto i glicoli hanno un notevole potere solvente per gli idrossidi alcalini e, a causa dei loro elevati punti di ebollizione, costituiscono solventi di elezione quando le reazioni in mezzo alcalino richiedono il raggiungimento di temperature elevate. Una miglior comprensione del comportamento di questi sistemi risulta perciò di grande interesse ai fini della sicurezza dei processi coinvolti.

Lo studio che presentiamo in questo lavoro è stato indirizzato a meglio definire la loro potenziale pericolosità e le relative condizioni di innesco e a chiarire il decorso e le caratteristiche delle reazioni coinvolte, che a tutt'oggi non risultano sufficientemente descritte.

I risultati confermano la possibilità dell'insorgere di fenomeni esotermici durante il riscaldamento di derivati sodici dei glicoli e mettono in luce come questi trovino giustificazione nel quadro della formazione di uno spettro di prodotti assai diverso e più ampio di quanto atteso.

Prima di procedere all'esposizione e alla discussione dei risultati è necessario fare alcune considerazioni per illustrare l'ampiezza e la portata dei sistemi riferibili a quelli esaminati, mettendo in evidenza come a partire da soluzioni contenenti

NaOH, ma anche NaHCO_3 o Na_2CO_3 si possa pervenire, nei casi in cui vi è asportazione di composti leggeri e acqua, alla formazione di miscele contenenti prevalentemente i derivati sodici dei glicoli. Infatti, il sodio carbonato e/o bicarbonato nella soluzione del glicole sono in grado di decomorsi a NaOH e CO_2 se la temperatura è sufficientemente elevata (100-150 °C) e se la CO_2 prodotta viene asportata dal sistema. Inoltre nelle soluzioni glicoliche di NaOH, sulla base delle acidità relative dell'acqua e dei glicoli, esistono equilibri fra ioni idrossido e glicolato, tali da rendere conto del fatto che una progressiva eliminazione dell'acqua faccia evolvere il sistema verso la formazione di una soluzione glicolica del derivato sodico del glicole. Questa procedura è stata in effetti utilizzata come metodo per la loro sintesi. Considerazioni analoghe valgono per la possibile interconversione tra glicole e poliglicoli.

È opportuno a questo proposito ricordare il fatto che nella miscela contenuta nel reattore di Seveso era presente xilene come agente azeotropante per l'acqua e che l'incidente avvenne dopo che erano stati allontanati dal reattore tutto lo xilene e una parte del glicole [9].

Prove DSC/TGA sui derivati sodici dei glicoli

I derivati mono e disodici del mono-(MEG), di-(DEG) e trietilenglicole (TEG) sono stati preparati mediante reazioni di scambio tra il glicole e soluzioni alcooliche di alcoolati (metilato o etilato sodico), o acquose di sodio idrossido, con spostamento dell'equilibrio verso il prodotto desiderato mediante l'allontanamento dal sistema di reazione del componente più volatile (alcool, acqua) per evaporazione sotto pressione ridotta.

Il comportamento al riscaldamento dei derivati mono e disodici dei glicoli è stato indagato mediante prove di calorimetria differenziale a scansione (DSC) e termogravimetria (TGA). Notevoli differenze di comportamento sono state osservate effettuando le prove in capsule aperte o sigillate.

Il derivato monosodico del DEG (DEGNa) esaminato mediante DSC in capsula aperta (Fig. 1) manifesta un fenomeno endotermico dovuto alla fusione attorno a 170 °C e successivamente un fenomeno esotermico con inizio a 340 °C e massimo a 380 °C. Il fenomeno appare assai intenso esaurendosi in un intervallo molto breve. Dalla TGA effettuata si nota una progressiva perdita di peso tra 150 °C e 270 °C circa, con

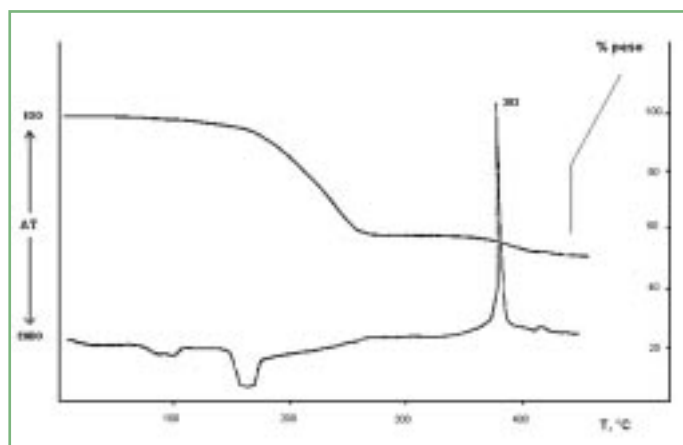


Fig. 1 - Profili DSC e TGA di DEGNa (capsula aperta)

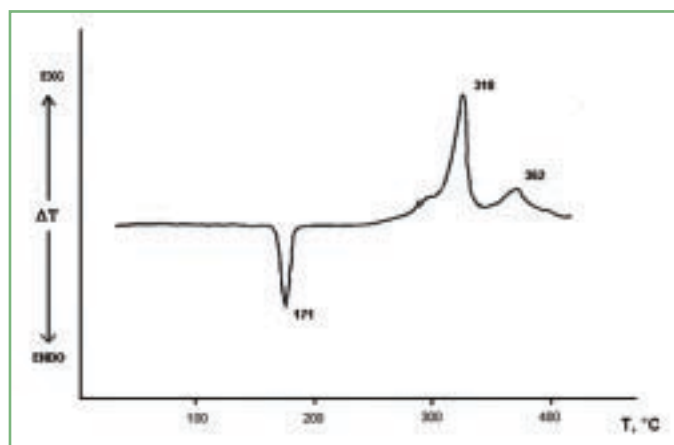


Fig. 2 - Profilo DSC di DEGNa (capsula sigillata)

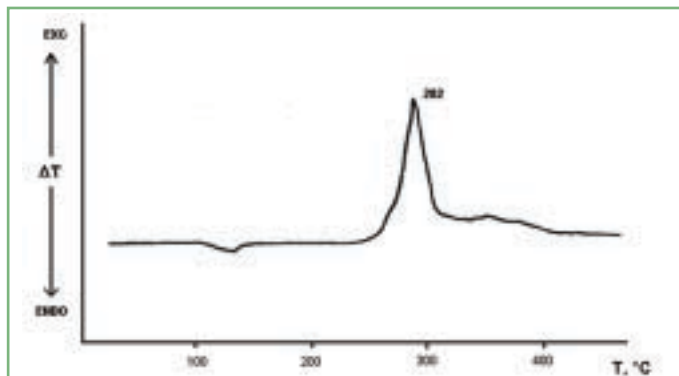


Fig. 3 - Profilo DSC di TEGNa_2 (capsula aperta)

una riduzione al 58% del peso iniziale. Successivamente si ha solo una leggera diminuzione in corrispondenza del fenomeno esotermico con riduzione finale al 50% ca. del peso iniziale.

Quanto osservato è in accordo con l'instaurarsi [10], successivamente alla fusione, dell'equilibrio (1):



che si sposta completamente a destra verso la formazione del derivato disodico (DEGNa_2) a causa dell'evaporazione del DEG: la prima perdita in peso corrisponde a quella calcolata per la trasformazione. A conferma dell'interpretazione si è osservato che il comportamento all'analisi DSC di

fusione (171°C), si osserva un fenomeno di degradazione esotermica a temperature ben inferiori rispetto a quelle registrate nella prova precedente, con inizio a ca. 260°C e con massimo a 318°C .

Un analogo tipo di comportamento è stato osservato per il derivato monosodico del MEG (MEGNa) che in capsula aperta, successivamente alla fusione (218°C), presenta un fenomeno esotermico con massimo a 382°C . La perdita di peso durante il processo di evaporazione è del 33%, corrispondente all'eliminazione di MEG con formazione del derivato disodico (MEGNa_2). Lo stesso fenomeno esotermico si rileva per MEGNa_2 a 391°C , con una perdita di peso molto contenuta (ca. 6%). Anche MEGNa , se viene esaminato in cap-

sula sigillata, si comporta in modo differente manifestando due importanti fenomeni esotermici con massimi a 270°C e 305°C . Nel caso del derivato monosodico del trietilenglicole (TEGNa) il profilo ottenuto per la DSC anche in capsula aperta è diverso da quelli riscontrati con MEGNa e DEGNa dal momento che esso mostra l'inizio dell'esotermia a temperatura notevolmente più bassa. Infatti dopo un fenomeno endotermico di fusione a 151°C si riscontra una esotermia con inizio a circa 250°C e massimo a 300°C , seguito da un altro massimo, meno evidente, a 375°C . Ciò può essere attribuito al fatto che la minore volatilità del TEG permette al sistema di pervenire alla temperatura di reazione prima della sua trasformazione in TEGNa_2 . Inoltre, come si vedrà anche nel seguito, TEGNa_2 presenta una reattività elevata già a temperature relativamente basse, reattività che è decisamente superiore a quella degli altri derivati disodici, evidenziata in DSC da un forte fenomeno esotermico con massimo a 282°C (Fig. 3).

Dal diverso comportamento osservato per MEGNa e DEGNa operando in capsule aperte o sigillate consegue che la modalità e velocità di riscaldamento dei derivati monosodici, qualora ci si trovi in

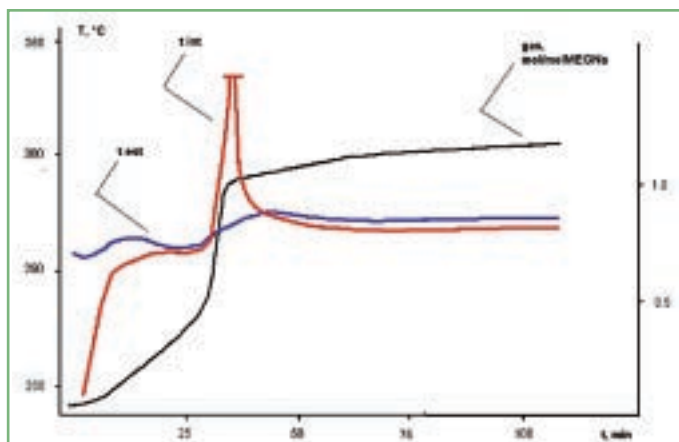


Fig. 4 - Andamento della temperatura e dello sviluppo di gas durante il riscaldamento di MEGNa

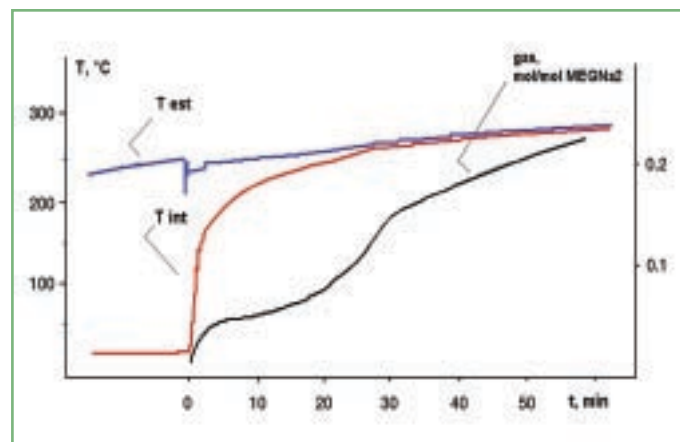


Fig. 5 - Andamento della temperatura e dello sviluppo di gas durante il riscaldamento di MEGNa_2

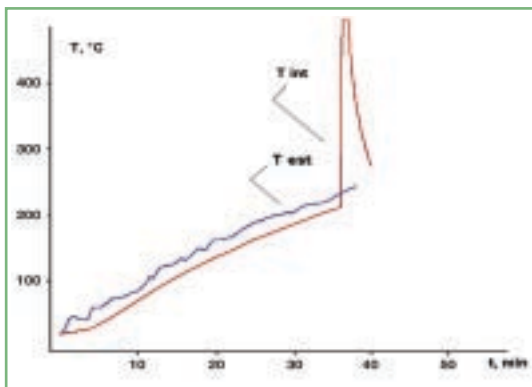


Fig. 6 - Andamento della temperatura durante il riscaldamento di TEGNa₂

un sistema aperto e quindi con possibilità di evaporazione dei materiali volatili, può avere una profonda influenza sul comportamento del sistema. Se infatti la velocità di riscaldamento è sufficientemente lenta da permettere lo spostamento completo verso destra di equilibri del tipo (1), con evaporazione totale del glicole in eccesso e trasformazione del derivato monosodico in disodico prima del raggiungimento delle temperature necessarie all'innescio delle reazioni esotermiche, caratteristiche dei derivati monosodici, il sistema esibirà la blanda reattività caratteristica dei derivati disodici solo a temperature decisamente più elevate.

Nel caso inverso, quando cioè la velocità di riscaldamento è sufficientemente elevata, si manifesterà invece la reattività tipica dei derivati monosodici. Variazioni di comportamento di questo genere, legate alla velocità di riscaldamento, sono state in effetti osservate in DSC.

Ad esempio per DEGN_a il profilo termico osservato in capsula aperta varia notevolmente se la velocità di riscaldamento viene incrementata, per esempio da 10 °C a 30 °C/min., e si evidenzia nel secondo caso un comportamento simile a quello riscontrato per lo stesso DEGN_a in capsula sigillata.

Prove di termodegradazione dei derivati sodici dei glicoli

Il comportamento al riscaldamento dei derivati mono e disodici dei glicoli è stato ulteriormente indagato sottoponendoli a riscaldamento a pressione atmosferica sotto azoto in un'apparecchiatura in vetro costituita essenzialmente da un pallone di reazione, una trappola fredda e un sistema per la raccolta dei gas svolti. Il riscaldamento era effettuato tramite un bagno ad olio che veniva riscaldato fino a temperature dell'ordine di 310 °C; contemporaneamente veniva rilevato mediante termocoppia l'andamento della temperatura del

campione. Al termine delle prove veniva eseguita l'analisi dei prodotti di reazione.

MEGN_a (Fig. 4) e DEGN_a hanno manifestato fenomeni di fusione e successivamente, quando la temperatura raggiunge circa 260 °C, fenomeni esotermici con innalzamenti repentini della temperatura dei campioni accompagnati da forte sviluppo di gas, costituito principalmente da idrogeno.

In contrasto i corrispondenti derivati disodici MEGNa₂ (Fig. 5) e DEGN₂ non hanno evidenziato fenomeni di innalzamento termico fino a temperature dell'ordine di 310 °C.

Tab. 1 - Termodegradazione dei derivati sodici dei glicoli

Prova n°	1	2	3	4	5
Sale del glicole ^a	MEGN _a	MEGN ₂	DEGN _a	DEGN ₂	TEGN ₂
T max ^b , °C	>335	305	385	305	>480
Na ^c , %p	27,4	43,4	18,0	30,7	23,7
C _G ^{a,d} , %	90	17	96	63	100
C _{Na} ^{a,e} , %	94	4	99	28	93
S _{Na} ^{a,f} , %					
Na ₂ CO ₃	40	89	57	47	43
RCOONa	60	11	43	53	57
D _{RCOONa} ^{a,g} , %					
Formiato	6	8	13	2	14
Acetato	pres.		pres.		pres.
Propionato	26	6	28	22	38
Butirrato	4	1	9	9	11
Glicolato	6	14			
Lattato	6		2		
2-idrossibutirrato	7		9		
Ossalato	34	7	28	2	27
Malonato		50		45	
Succinato	8	2	9		10
2-metilmalonato	1			18	
2-metilsuccinato	1	12			
2-metilglutarato	1		2	2	
R _{Gas} ^{a,h} , mol/mol	1,2	1,8	1,0	1,1	n.d.

^a vedi testo; ^b temperatura massima raggiunta durante la prova; ^c contenuto di sodio nel sale; ^d conversione riferita al glicole; ^e conversione riferita al sodio; ^f selettività riferita al sodio; ^g distribuzione dei sali di acidi organici; ^h gas sviluppato riferito ai sali sodici formati

Tab. 2 - Termodegradazione di miscele dei glicoli con i loro derivati sodici: effetto della temperatura

Prova n°	1	2	3	4	5	6
Glicole ^a	MEG	DEG	DEG	DEG	TEG	TEG
T ^b , °C	270	240	270	290	215	270
Na ^c , %p	6	6	6	6	6	6
C _G ^{a,d} , %	60	44	69	81	31	83
C _{Na} ^{a,e} , %	91	50	95	100	22	98
S _{Na} ^{a,f} , %						
Na ₂ CO ₃	4	23	19	24		21
RCOONa	89	78	76	81	99	78
D _{RCOONa} ^{a,g} , %						
Formiato	6	17	5		22	9
Acetato			pres.	pres.		pres.
Propionato	1			1		1
Butirrato				1		
Glicolato		2		11		3
Lattato	67	23	26	26	14	16
2-idrossibutirrato	26	57	43	51	64	47
2-idrossivalerato		1	22	7		19
2-idrossicapronato			3	1		4
Ossalato						
Succinato			1	2		1
R _{Gas} ^{a,h} , mol/mol	0,77	0,20	0,19	0,41	0,14	0,23

^a vedi testo; ^b temperatura media durante la prova; ^c contenuto di sodio nella carica; ^d conversione riferita al glicole; ^e conversione riferita al sodio; ^f selettività riferita al sodio; ^g distribuzione dei sali di acidi organici; ^h gas sviluppato riferito ai sali sodici formati

Diverso è il comportamento di TEGNa₂ (Fig. 6) per il quale è stato osservato l'insorgere di una reazione assai violenta che ha provocato un brusco innalzamento della temperatura e un forte sviluppo di gas quando la temperatura del campione era di circa 215 °C¹.

In conclusione l'esame della reattività dei derivati mono e disodici dei glicoli etilenici nel corso di prove di termodegradazione e DSC/TGA ha permesso di rilevare che in tali sistemi possono aver luogo fenomeni di

decomposizione esotermica fortemente dipendenti dalla natura del glicole, dal suo grado di derivatizzazione con il sodio e dalle condizioni operative.

Le temperature alle quali i fenomeni esotermici diventano particolarmente significativi sono intorno a 260 °C per MEGNa e DEGN_a; relativamente ai derivati disodici, solo TEGNa₂ dà origine a un fenomeno esotermico, molto violento, a 215 °C mentre MEGNa₂ e DEGN_{a2} non danno origine a fenomeni di innalzamento termico fino a

quando la temperatura non raggiunge valori ben superiori a 310 °C.

Tali fenomeni possono essere attribuiti all'insorgere di una reattività complessa legata al carattere basico dei derivati stessi. La decomposizione dà origine principalmente alla formazione di sali sodici di acidi organici mono e bicarbossilici e di carbonato sodico ed è accompagnata da sviluppo di idrogeno.

In Tabella 1 sono riportate le conversioni ottenute ed i prodotti formati.

In essa la conversione riferita al glicole C_G esprime il rapporto percentuale tra le moli di glicole scomparse e quelle presenti nel derivato sodico a inizio prova. La conversione riferita al sodio C_{Na} esprime il rapporto percentuale tra gli equivalenti totali di sali sodici di acidi organici e carbonato sodico formati e gli equivalenti di derivato sodico presenti inizialmente. La selettività riferita al sodio S_{Na} esprime il rapporto percentuale tra gli equivalenti di sali sodici di acidi organici da un lato e, rispettivamente, di carbonato sodico dall'altro e gli equivalenti totali di sali sodici di acidi organici e carbonato sodico formati. La distribuzione dei sali D_{RCOONa}, anch'essa riferita al sodio, esprime il rapporto percentuale tra gli equivalenti dei singoli sali sodici di acidi organici e gli equivalenti totali di sali sodici di acidi organici. La quantità di gas sviluppato R_{Gas} esprime il rapporto tra le moli di gas sviluppato e gli equivalenti totali di sali sodici di acidi organici e carbonato sodico formati. Nelle prove in cui si sono registrati fenomeni esotermici (MEGN_a, DEGN_a, TEGNa₂) le conversioni del glicole sono assai elevate, vicine al 100%, ed ha luogo come reazione

¹ Nel caso dei sali disodici dei tre glicoli non si osservano fenomeni di fusione della massa in riscaldamento cosicché per tutta la durata delle prove si procede al riscaldamento di un solido. In questi casi, e con specifico riferimento all'effettivo valore della temperatura di innesco della reazione di TEGNa₂ i valori misurati per la temperatura vanno assunti con cautela

ne principale la formazione di sali sodici di acidi mono e bicarbossilici e di carbonato sodico. Ad una formazione di carbonato sodico piuttosto elevata (40-60%) si associa tutta una serie di sali di acidi mono e bicarbossilici tra cui prevalgono ossalato e propionato con presenze significative di formiato, acetato, butirrato, glicolato, lattato, 2-idrossibutirrato, succinato. Contemporaneamente alla formazione di sali di acidi organici e di carbonato avvengono reazioni collaterali di interconversione e disidratazione dei glicoli, liberazione di idrogeno e formazione di altri prodotti di

riduzione (alcoli: metanolo, etanolo). Nelle prove sui derivati disodici di MEG e DEG, condotte per tempi di 60-100 minuti, che non hanno manifestato fenomeni di esotermia, si è osservata una reattività analoga ma con conversione solo parziale del glicole ed ancor più modesta formazione di sali sodici, particolarmente basse nel caso di MEGNa₂. Per quanto riguarda lo sviluppo di gas, il rapporto tra le moli di gas sviluppato (in larga parte idrogeno) e gli equivalenti totali di sali sodici di acidi organici e carbonato sodico formati è prossimo all'unità.

L'esame dei dati indica che la natura dei prodotti e il grado di conversione sono strettamente legati alla storia termica della reazione determinata dalla natura del derivato sodico di partenza. I prodotti e le conversioni ottenuti con TEGNa₂ sono essenzialmente analoghi a quelli osservati per MEGNa e DEGNa, essendosi manifestato un analogo profilo termico di reazione, mentre differiscono sensibilmente da quelli ottenuti nel caso dei derivati disodici di MEG e DEG. La reattività al riscaldamento dei derivati disodici appare aumentare nell'ordine MEGNa₂<DEGNa₂<<TEGNa₂. Lo spettro dei prodotti risulta piuttosto complicato e rende difficile una razionalizzazione dei meccanismi di formazione; a ciò contribuiscono le drastiche condizioni di temperatura determinatesi in particolare nel corso delle prove ove si sono osservati fenomeni di esotermia.

Prove di termodegradazione dei glicoli in presenza dei loro derivati sodici

Sono state condotte prove in autoclave in condizioni controllate di temperatura comprese fra 215 °C e 315 °C su miscele dei glicoli con i loro derivati sodici in rapporti tali da generare concentrazioni di sodio variabili fra 3% e 13% in peso. I risultati ottenuti sono esposti nelle Tabelle 2 (prove eseguite a concentrazione costante di sodio e a temperature variabili) e 3 (prove a temperatura costante e a concentrazioni variabili di sodio). Il quadro globale della reattività osservata non subisce modifiche sostanziali al variare delle condizioni di reazione entro i limiti investigati, benché si possano apprezzare differenze nella reattività dei glicoli, che segue l'ordine MEG<DEG<TEG, e soprattutto

Tab. 3 - Termodegradazione di miscele dei glicoli con i loro derivati sodici: effetto del tenore in sodio						
Prova n°	1	2	3	4	5	6
Glicole ^a	DEG	DEG	DEG	TEG	TEG	TEG
T ^b , °C	240	240	240	240	240	240
Na ^c , %p	3	6	13	3	6	13
C _G ^{a,d} , %	37	44	59	44	64	96
C _{Na} ^{a,e} , %	55	50	41	66	59	68
S _{Na} ^{a,f} , %						
Na ₂ CO ₃	29	23	12	21	25	10
RCOONa	71	78	78	83	76	75
D _{RCOONa} ^{a,g} , %						
Formiato	21	17	7	20	3	7
Acetato						
Propionato			1			3
Butirrato						1
Glicolato	6	2	11	3	4	5
Lattato	29	23	16	23	17	15
2-idrossibutirrato	44	57	63	54	68	64
2-idrossivalerato	1				7	
2-idrossicapronato						
Ossalato			1			3
Succinato			1		1	2
RGas ^{a,h} , mol/mol	0,20	0,20	0,38	0,12	0,17	0,35

^a vedi testo; ^b temperatura media durante la prova; ^c contenuto di sodio nella carica; ^d conversione riferita al glicole; ^e conversione riferita al sodio; ^f selettività riferita al sodio; ^g distribuzione dei sali di acidi organici; ^h gas sviluppato riferito ai sali sodici formati

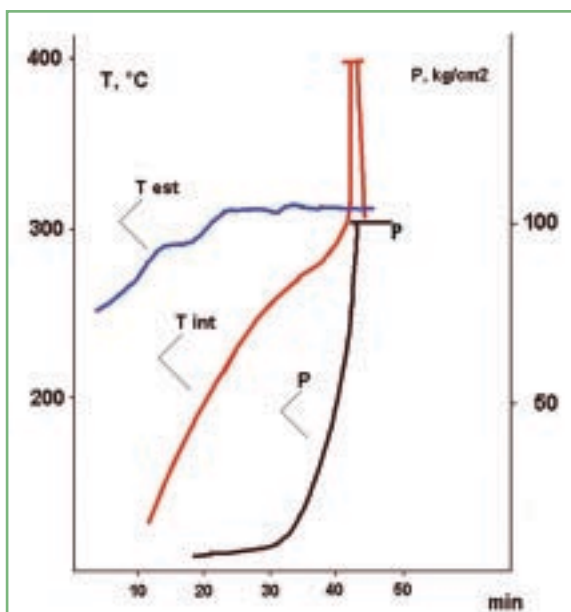


Fig. 7 - Andamento della temperatura e della pressione durante il riscaldamento di una miscela 1:1 DEG/TEG, Na 12,4%p, Fe 0,4%p

nella distribuzione dei prodotti ottenuti. La reazione conduce alla formazione di sali di acidi organici con selettività, riferita al sodio, superiore al 70%, il rimanente essendo costituito da carbonato sodico. Alla formazione di questi prodotti in più alto stato di ossidazione rispetto ai glicoli di partenza si accompagna la formazione di prodotti di riduzione: idrogeno, che costituisce la quasi totalità dei gas sviluppati e la cui formazione risulta sensibilmente maggiore nel caso delle prove condotte su MEG, e alcoli C_1 - C_3 . Per quanto riguarda questi ultimi, la formazione di etanolo appare preponderante nelle prove condotte su DEG e TEG, mentre da MEG metanolo ed etanolo si formano in rapporto circa equimolare.

Relativamente alla distribuzione dei sali degli acidi, si osserva pressoché costantemente formazione predominante di sali di α -idrossiacidi. Nel caso delle prove con DEG e TEG il costituente principale della miscela è il 2-idrossibutirrato, accompagnato, in proporzioni minori, da lattato. Si osserva in alcuni casi anche formazione dei sali di α -idrossiacidi C_5 e C_6 . Con MEG risulta invertita la proporzione tra 2-idrossibutirrato e lattato, che diviene il componente principale della miscela di sali. Alla formazione dei sali di α -idrossiacidi si accompagna la formazione di formiato in quantità notevolmente variabili a seconda delle condizioni sperimentali.

È interessante notare come glicolato ed ossalato siano presenti solo in alcuni casi e come componenti minori dello spettro di prodotti. Alle temperature più alte diviene significativa la formazione di sali di acidi bicarbossilici quale il succinato (in una prova non riportata nelle Tabelle condotta su DEG, Na 6%, a 315 °C si è osservata la presenza di ca. 16% di acido succinico).

Le prove sono state condotte in condizioni isoterme mediante un'opportuna regolazione del sistema di termostatazione. Va tuttavia osservato che anche in queste prove mantenendo un riscaldamento costante con temperature del fluido riscaldante attorno a 310 °C, si manifestano fenomeni di esotermia con valori massimi di pressione e di temperatura che possono superare 100 kg/cm² e 400 °C rispettivamente. In queste condizioni, come atteso, si è

osservata conversione quasi completa del glicole e selettività molto alta verso il carbonato (70% circa) con formazione di idrogeno piuttosto elevata (circa 1 mole di gas per equivalente di sale formato). L'esame della distribuzione dei sali di acidi carbossilici ha mostrato formazione di formiato, propionato, butirrato, glicolato, 2-idrossibutirrato, ossalato, succinato con quantità minori di lattato e idrossi C_5 e C_6 . In generale non sorprendentemente il comportamento ricorda da vicino quello osservato nella decomposizione esotermica dei derivati dei glicoli descritta in precedenza. È stato anche verificato che la presenza di metalli, in particolare di composti del ferro, come l'ossido ferrico Fe_2O_3 o l'ossalato ferroso $Fe(C_2O_4) \cdot H_2O$, non altera significativamente la natura e la distribuzione dei prodotti ottenuti, mentre ha una forte influenza sulla reattività: le velocità di conversione, sia riferite al glicole che al sodio, risultano incrementate di 2-4 volte in presenza di ferro in concentrazione da 0,2 a 0,4%p e si può rilevare un abbassamento della temperatura di innesco dei fenomeni esotermici (Fig. 7).

Osservazioni

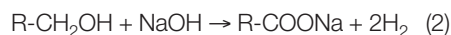
In letteratura [6, 7] è descritta la formazione di ossalato e glicolato con liberazione di idrogeno per riscaldamento attorno a 250 °C di MEG con alcali (NaOH, KOH) stechiometrico o in eccesso. La loro formazione può venire interpretata come una deidrogenazione secondo Dumas-Stass [11, 12] a carico

Alkaline Exothermic Decomposition of Glycols

Heating sodium derivatives of glycols, involved in prominent industrial accidents, may bring about an exothermic decomposition associated with the formation of different products than expected, such as α -hydroxybutyrate salt.

ABSTRACT 

dei gruppi alcolici primari del glicole secondo la (2):



Pure nota è la formazione di carbonato, tanto più spinta quanto più elevati sono la temperatura e il rapporto tra la base ed il glicole e quanto più lungo è il tempo di riscaldamento [8]. Nel quadro di reattività qui evidenziato lo spettro dei prodotti appare differente ed assai più variegato. Risulta alquanto inaspettata la formazione prevalente dei sali di α -idrossiacidi C_3 - C_6 , in particolare l'elevata formazione di α -idrossibutirrato. Inoltre alla formazione dei sali di acidi organici si accompagna non soltanto liberazione di idrogeno molecolare, che appare anzi spesso piuttosto modesta, ma principalmente la formazione di alcoli come prodotti di riduzione. Si ammette generalmente che la reazione secondo Dumas-Stass proceda attraverso un primo stadio consistente nella deidrogenazione di uno ione alcossido ad aldeide attraverso il trasferimento di uno ione idruro, seguito dalla trasformazione dell'aldeide in ione carbossilato. Nel caso delle reazioni qui descritte la formazione prevalente degli α -idrossiacidi C_3 - C_6 potrebbe allora derivare da reazioni di condensazione delle glicolaldeidi intermedie a dare composti poliossidrilati del tipo degli aldosi. È noto fin dall'Ottocento che l'aldeide glicolica può condensare in mezzo alcalino con formazione di composti della famiglia dei carboidrati [13]. Le poli-idrossialdeidi formatesi subirebbero poi nel mezzo alcalino reazioni di ossidoriduzione interna, accompagnate da riframmentazioni della catena di atomi di carbonio, formando la serie dei sali degli α -idrossiacidi C_3 - C_6 .

Queste reazioni sono ben note nella chimica dei carboidrati sottoposti a trattamento termochimico alcalino a temperature elevate [14-18], ed i meccanismi di reazione proposti hanno messo in luce l'importanza per la formazione degli α -idrossiacidi delle tautomerie cheto-enoliche e dei riarrangiamenti di tipo benzilico a carico degli 1,2-dioni generati dalle polidrossideidi, come nella formazione di acido lattico dalla gliceraldeide per il tramite dell'aldeide piruvica [19, 20].

Tuttavia va osservato che, a differenza delle prove qui condotte sui glicoli, in particolare su DEG e TEG, il lattato (con il glicolato) rappresenta di norma il prodotto principale della decomposizione termochimica alcalina dei carboidrati mentre i sali degli α -idrossiacidi superiori ed in particolare dell'acido α -idrossibutirrato, pur presenti, non costituiscono che componenti minoritari della miscela di prodotti ottenuti. Il sale dell'acido α -idrossibutirrato appare qui invece come prodotto predominante, spesso con selettività piuttosto elevata e di interesse sintetico, nelle miscele di sali prodotte a partire da DEG o TEG. La sua formazione si associa alla completa scomparsa delle funzioni eteroee dei poliglicoli. L'individuazione di un percorso di reazione in grado di rendere conto di queste peculiarità esula dallo scopo del presente lavoro, anche se è ragionevole immaginare un coinvolgi-

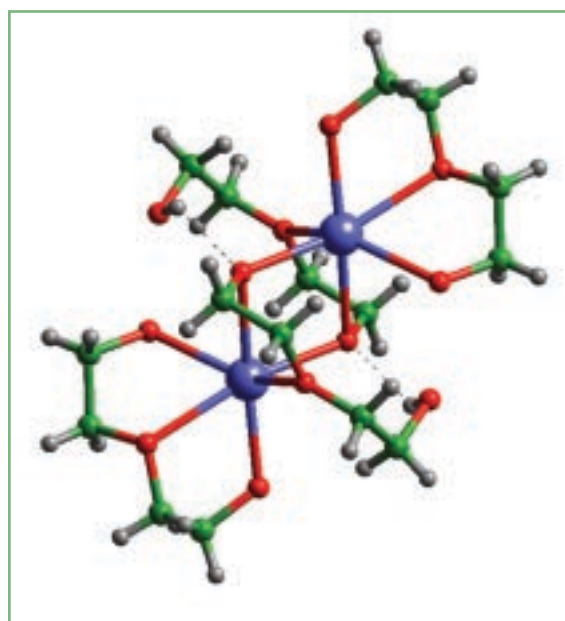


Fig. 8 - Vista prospettica della struttura di DEGNa-DEG allo stato cristallino. Blu: Na; Rosso: O; Verde: C; Grigio: H. Le linee tratteggiate indicano legami di idrogeno

mento nel processo di stadi di ossidoriduzione specifici, legati a trasferimenti di ioni idruro favoriti dalle interazioni che si creano nell'ambito dei complessi sodio-glicoli, ben evidenziate peraltro dalla struttura del complesso DEGNa-DEG, isolato allo stato cristallino e caratterizzato mediante diffrazione dei raggi X (Fig. 8). Da un punto di vista termochimico, abbiamo già osservato nella sezione introduttiva come la formazione di glicolato, ossalato e carbonato sodico da glicole e soda caustica con liberazione di idrogeno non risulti esotermica. Attraverso un calcolo² delle entalpie di reazioni stechiometriche modello a partire dai calori di formazione dei reagenti e dei prodotti, (alcuni esempi sono illustrati in Tabella 4) è possibile evidenziare come la formazione di carbossilati dai

² Le entalpie di formazione dei derivati sodici dei glicoli sono state stimate assumendo come atermiche le reazioni di scambio tra NaOH (o alcoolati di sodio con ΔH_f° noto) ed i glicoli

Tab. 4 - Termodegradazione alcalina dei glicoli: entalpie di reazioni modello

Reazione			$\Delta H_{R,25}^{\circ}\text{C}$
MEG + NaOH	→	$\text{HOCH}_2\text{COONa} + 2\text{H}_2$	+ 9
MEG + 2NaOH	→	$(\text{COONa})_2 + 4\text{H}_2$	+19
MEG + 4NaOH	→	$2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2$	+17
DEGNa	→	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} + \text{H}_2$	-22
DEGNa	→	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-42
DEGNa + DEG	→	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} + \text{MEG} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-47

derivati sodici dei glicoli possa risultare invece esotermica: moderatamente (10-20 kcal/mole Na) se accompagnata dallo sviluppo di idrogeno e più marcatamente (30-50 kcal/mole Na) in caso di formazione di prodotti di riduzione diversi come gli alcoli. Attraverso misure calorimetriche l'entità dei fenomeni esotermici che si manifestano durante il riscaldamento dei derivati sodici dei glicoli è risultata, in funzione della composizione delle miscele e delle condizioni, compresa tra 27 e 68 kcal/mole Na, compatibile con la reattività evidenziata.

Conclusioni

Le prove condotte hanno confermato che il riscaldamento a temperature elevate (comunque superiori a 200 °C) di derivati sodici dei glicoli etilenici (e delle loro miscele con i glicoli stessi) può dare luogo a fenomeni di decomposizione esotermica accompagnati da sviluppo di gas, evidenziandone nel contempo la forte dipendenza dalla natura del glicole, dal grado di sostituzione con il sodio e dalle modalità di conduzione delle prove. Tali fenomeni sono collegati all'insorgere di una reattività complessa, attribuibile al carattere basico dei

derivati stessi, che dà origine principalmente alla formazione di carbossilati prima di evolvere verso la formazione di carbonato sodico. Tra i carbossilati risulta in molti casi prevalente la formazione, inattesa, dei sali di α -idrossiacidi $\text{C}_3\text{-C}_6$ ed in particolare dell'acido α -idrossibutirrico. Le caratteristiche entalpiche delle reazioni che conducono allo spettro di prodotti osservati sono in grado di rendere conto del carattere esotermico della decomposizione. La dipendenza sensibilmente elevata dei fenomeni dalle caratteristiche della miscela e dalle modalità di operazione fa sì che il sistema possa evolvere con facilità da una decomposizione pressoché isoterma e perfettamente controllabile ad una accelerazione violenta della decomposizione con incrementi rapidi e drastici della temperatura con produzione di gas capaci di generare elevate pressioni.

Ringraziamenti: Si ringraziano F. Ancillotti, V. Bulla, M. Massi Mauri, G. Maviglia, M. Morelli, T. Salvatori, D. Sanfilippo, C. Savioli, P.V. Scolari, E. Sorta, E. Zanetti, A. Zazzetta per i rispettivi contributi al lavoro.

Bibliografia

- [1] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2004, **86**(7), 20.
- [2] L. Canonica, *Chimica e Industria*, 1977, **59**, 87.
- [3] M.H. Milnes, *Nature*, 1971, **232**, 395.
- [4] L. Bretherick, *Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 2^a Ed., Butterworths, Londra, 1979, 387.
- [5] P. Cardillo, A. Girelli, *Chimica e Industria*, 1982, **64**, 781.
- [6] A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, 1859, **55**, 417.
- [7] J.U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.*, 1904, **335**, 310.
- [8] H. Shipley Fry, E.L. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1131.
- [9] G. Ferraiolo, *Chimica e Industria*, 1979, **61**, 108.
- [10] G. Gattow, J. Berg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1974, **407**, 319.
- [11] J. Dumas, J.S. Stass, *Liebigs Ann. Chem.*, 1840, **35**, 129.
- [12] A. Steimmig, O. Bayer, in Houben-Weil, *Methoden der Organischen Chemie*, 4^a Ed., Bd IV/Ib, G. Thieme Verlag, Stoccarda, 1975, 1.
- [13] W.M. Lloyd Evans, *Chem. Rev.*, 1942, **37**, 537.
- [14] R.K. Summerbell, L.K. Rothen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3241.
- [15] V. Prey, A. Kabil, *Holzforchung*, 1957, **13**, 33.
- [16] J.C. Sowden, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1957, **12**, 35.
- [17] J.M. Krotcha, S.J. Tillin, J.S. Hudson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, **33**, 1413.
- [18] K. Niemelä, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1990, **48**, 17.
- [19] J.C. Sowden, E.K. Pohlen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 242.
- [20] A.V. Ellis, M.A. Wilson, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 8469.
- [21] R. Fordyce, E.L. Lovell, H. Hibbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1905.