

ANPA
Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente
Dipartimento Rischio Tecnologico e Naturale

Settore "Rischio nelle Attività Industriali"

SICUREZZA DEI REATTORI CHIMICI

ROMA, OTTOBRE 2000

Informazioni legali

L'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

Riproduzione autorizzata citando la fonte.

Stampato in Italia

ISBN 88-448-0270-8

ANPA

Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente
Dipartimento Rischio Tecnologico e Naturale
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 ROMA

Stampa SPED s.r.l. – Roma
Stampato su carta ecologica

Grafica di copertina
Franco Iozzoli - ANPA

PREMESSA

Tra i compiti istituzionali dell'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ANPA) vi è il supporto tecnico-scientifico agli organi preposti alla valutazione ed alla prevenzione dei rischi di incidenti rilevanti connessi ad attività produttive.

Tale compito, ritenuto di notevole importanza e qualificante per l'Agenzia, è stato svolto sia garantendo il supporto al Ministero dell'ambiente (principalmente per la predisposizione della normativa tecnica e la raccolta ed elaborazione delle informazioni sulle industrie a rischio) sia nell'ambito delle attività di indirizzo e coordinamento tecnico nei confronti delle Agenzie regionali per la protezione dell'ambiente.

Le attività avviate prevedono, oltre che la realizzazione condivisa di strumenti operativi comuni, di progetti formativi e, in alcuni casi, il supporto tecnico nelle fasi di avvio delle attività di controllo, la predisposizione di Guide tecniche di ausilio per i tecnici delle ARPA impegnati nelle istruttorie e nella vigilanza degli impianti a rischio.

Questo rapporto, che costituisce un prodotto di questa attività di predisposizione di riferimenti tecnici, rappresenta la sintesi ragionata dei contributi di esperti in materia di sicurezza chimica i quali, nel corso degli anni, hanno consolidato le proprie conoscenze teoriche ed operative nello svolgimento di attività pubbliche di controllo e di vigilanza su impianti a rischio.

Il rapporto è mirato, in generale, a fornire agli addetti ai controlli adeguati strumenti cognitivi e proposte di indirizzi operativi, in relazione agli aspetti fondamentali che attengono alla sicurezza dei reattori chimici, sia a livello teorico che impiantistico, nella convinzione che, con il recepimento della Direttiva Seveso II, diviene imprescindibile per le Autorità preposte ai controlli dotarsi di strumenti e competenze specialistiche adeguati per affrontare in maniera appropriata questa complessa problematica.

Altro obiettivo è sviluppare, su una materia così delicata, procedure operative e di controllo omogenee sul territorio nazionale a garanzia della sicurezza dei lavoratori e delle popolazioni ma anche dell'equità di trattamento nei confronti delle imprese, oggi non pienamente realizzata, nello spirito della Costituzione.

Il Direttore dell'ANPA
Giovanni Damiani

Il presente rapporto è basato sulle risultanze degli incarichi di studio affidati dal Settore Rischio nelle Attività Industriali (IND) del Dipartimento Rischio Tecnologico e Naturale (TEC) dell'ANPA agli esperti:

Pier Franco Ariano (Settore grandi rischi industriali - Regione Piemonte) per la parte riguardante gli aspetti generali della sicurezza dei reattori chimici

Angelo Robotto (Settore grandi rischi industriali - Regione Piemonte) per la parte riguardante la metodologia per la determinazione della potenziale divergenza delle reazioni chimiche

L'edizione del rapporto è stata curata per il Settore TEC-IND da:

Alberto Ricchiuti (Capo Settore)

Gianfranco Capponi (Referente)

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano:

la dott.ssa A.Tasselli, Direttore della Direzione Tutela e Risanamento Ambientale, Programmazione Gestione Rifiuti della Regione Piemonte.

l'arch.M.Palumbo, Responsabile del Settore grandi rischi industriali della Regione Piemonte.

il dott.G.Boeri, Direttore del Dipartimento Rischio Tecnologico e Naturale dell'ANPA per il supporto dato all'iniziativa.

l'ing.G.Macchi, Responsabile dell'Unità Interdipartimentale Rischio Industriale e Tecnologico dell'ANPA per i preziosi suggerimenti forniti.

Contenuto

Con il recente recepimento della Direttiva Seveso II, diviene più esplicito l'obbligo per i gestori di analizzare, nell'ambito degli studi di sicurezza eseguiti allo scopo di predisporre i rapporti di sicurezza da presentare alle Autorità competenti, la possibilità che nelle attività sotto il loro controllo siano generate sostanze pericolose in caso di perdita di controllo dei processi chimici ivi effettuati (vedi articolo 2, comma 2 del Decreto legislativo 334/99).

Corrispondentemente le Autorità incaricate dell'istruttoria dovranno dotarsi di strumenti adeguati per valutare l'attendibilità delle affermazioni dei gestori; peraltro l'ambito in questione costituisce una problematica complessa, che richiede competenze specialistiche generalmente non molto diffuse nell'ambito della Pubblica Amministrazione.

Non è un caso, infatti, che la maggior parte delle istruttorie effettuate e concluse ai sensi della legge 137/97, hanno riguardato impianti di GPL o comunque tali da non richiedere verifiche approfondite in questo ambito; le poche istruttorie concluse che hanno riguardato impianti chimici, o comunque in cui erano ipotizzabili reazioni chimiche pericolose (divergenti), si sono spesso prolungate per molti anni con successive e talvolta non chiaramente indirizzate richieste di approfondimenti ed integrazioni.

E' risultato pertanto imprescindibile per l'ANPA, nell'ambito dei suoi compiti generali di indirizzo e coordinamento tecnico delle ARPA, anche in accordo alle priorità emerse nell'ambito del gruppo di lavoro misto ANPA/ARPA/regioni, procedere alla predisposizione di Guide tecniche nel campo delle reazioni pericolose.

Un primo risultato è costituito da questo documento che rappresenta la sintesi ragionata dei contributi predisposti, su incarico dell'ANPA, dagli ingg. PierFranco Ariano ed Angelo Robotto, che nel corso degli anni hanno costituito presso la regione Piemonte un nucleo di competenza in questo settore, consolidando le proprie conoscenze teoriche ed operative nello svolgimento di attività di controllo e vigilanza su impianti a rischio.

Il documento è mirato, in generale, a fornire agli addetti ai lavori adeguati strumenti cognitivi ed operativi, in relazione alle problematiche fondamentali che attengono alla sicurezza dei reattori chimici, sia a livello teorico che impiantistico.

In particolare, a valle di una dettagliata raccolta in modo organico e fruibile delle principali nozioni ed esperienze in materia di processi chimici esotermici, vengono proposte, ad uso dei valutatori, una lista di controllo, di orientamento nell'acquisizione degli elementi utili a stabilire se l'impianto è progettato e gestito in modo da sicuro, ed una metodologia pratica e speditiva, organizzata sotto forma di diagramma di flusso, per identificare i casi in cui una reazione chimica presenta il rischio di divergere e quindi è giustificata la richiesta al gestore di analisi mirate.

INDICE

1	INTRODUZIONE.....	1-1
1.1	Scopo 1-1	
1.2	Le reazioni chimiche e le problematiche generali della stabilità termica	1-1
1.3	Il reattore chimico.....	1-3
1.4	Processi discontinui termicamente instabili	1-3
2	LA REAZIONE CHIMICA	2-1
2.1	Elementi di cinetica chimica	2-1
2.2	Elementi di termodinamica chimica	2-3
2.2.1	Energia interna ed Entalpia.....	2-3
2.2.2	Entropia ed Energia libera	2-5
2.3	Importanza dell'abbinamento dei dati termodinamici con quelli cinetici.....	2-6
3	CENNI DI IMPIANTISTICA GENERALE.....	3-1
3.1	Premessa.....	3-1
3.2	Materiali di costruzione	3-1
3.2.1	Acciai 3-1	
3.2.2	Il vetro 3-3	
3.2.3	I materiali plastici	3-3
3.2.4	I materiali ceramici.....	3-3
3.3	Cenni di reattoristica chimica.....	3-3
3.3.1	Funzioni del reattore	3-3
3.3.2	Tipologie di reattori	3-6
3.4	Sistemi connessi al reattore	3-12
3.4.1	Sistemi di agitazione	3-12
3.4.2	Sistemi di regolazione dei parametri fisici	3-12
3.4.2.1	Sistemi di scambio termico.....	3-13
3.4.3	Sistemi di blocco di emergenza	3-22
3.4.4	Sistemi di protezione del reattore	3-22
4	IMPIANTISTICA DISCONTINUA E SEMICONTINUA.....	4-1
4.1	Premessa.....	4-1
4.2	Il reattore “batch”	4-1
4.2.1	Schema generale	4-1
4.2.2	Componentistica del reattore discontinuo	4-3
4.2.3	Procedure di conduzione del processo batch.....	4-4
5	INFLUENZA DEI PARAMETRI SULLA PERICOLOSITÀ DELLA REAZIONE	5-1
5.1	I parametri termodinamici e cinetici	5-1
5.1.1	Aumento adiabatico di temperatura	5-1
5.1.2	Velocità di produzione del calore	5-2

5.1.3	Volume specifico dei gas che si sviluppano	5-2
5.1.4	Valore della massima pressione che si raggiunge	5-2
5.1.5	Temperatura di decomposizione esotermica	5-2
5.1.6	Tempo di induzione adiabatico.....	5-3
5.1.7	Velocità di salita della pressione	5-3
5.1.8	Energie apparenti di attivazione	5-3
5.2	Relazioni tra la termochimica del processo ed il suo controllo	5-3
5.2.1	L'esplosione termica.....	5-3
5.2.2	La reazione divergente.....	5-4
5.3	Reazioni secondarie	5-6
5.3.1	La reattività e la stabilità termica.....	5-6
5.3.2	La pericolosità intrinseca delle sostanze	5-8
5.3.2.1	<i>Gruppi caratteristici</i>	5-9
5.3.2.2	<i>Cenni sul rischio tossico e sulla classificazione delle sostanze pericolose</i>	5-10
6	ANALISI DI INCIDENTI DA RUNAWAY REACTIONS.....	6-1
6.1	Indagine storica.....	6-1
6.1.1	Studi precedenti	6-2
6.1.1.1	Ambiti in cui si riscontrano incidenti	6-2
6.1.1.2	Cause principali degli incidenti	6-3
6.1.1.3	Conseguenze più frequenti degli incidenti	6-4
6.2	Alcuni incidenti	6-4
6.2.1	Dinitrazione del benzene – mancata agitazione	6-5
6.2.2	Nitrazione del 5-terz-butil-m-xilene – mancata agitazione	6-5
6.2.3	Polimerizzazione del vinilacetato – guasti della strumentazione	6-6
6.2.4	Solfonazione del 4-cloronitrobenzene – decomposizione dei prodotti.....	6-6
6.2.5	Solfonazione del nitrobenzene - autoriscaldamento	6-7
6.2.6	Produzione caprolattame per nylon – modifiche temporanee all'impianto	6-7
6.2.7	Contaminazione di una bombola di ossido di etilene	6-7
6.2.8	Contaminazione di un serbatoio di metilisocianato (Bhopal).....	6-7
6.2.9	Polimerizzazione – scarsa conoscenza del processo	6-8
6.2.10	Preparazione dell'acetato di benzile – errato dosaggio reagenti.....	6-8
6.2.11	Produzione di cloruro di cromo - accumulo di reagenti	6-8
6.2.12	Sintesi del polisilicato di etile – mancata agitazione	6-8
6.2.13	Decomposizione dell'anidride maleica.....	6-9
6.2.14	Reazione tra anilina ed epicloridrina – errore operativo	6-9
6.2.15	Amminazione dell'o-nitroclorobenzene – errore umano	6-9
6.2.16	Recupero di solventi esausti – decomposizione del residuo	6-9
6.2.17	Incidente di Seveso	6-10
6.3	Esplosioni da polveri.....	6-10
6.3.1	Prevenzione e protezione delle esplosioni da polveri.....	6-12
6.3.2	Un caso di esplosione da polveri	6-14
6.4	Caso studio – Reazione fenolo-formaldeide	6-15
6.4.1	Sommario.....	6-15
6.4.2	Descrizione dell'impianto.....	6-15
6.4.2.1	Il reattore.....	6-15
6.4.2.2	Il condensatore dei vapori in testa al reattore	6-16
6.4.2.3	Linea sfiati	6-16

6.4.3	Descrizione dell'incidente	6-16
6.4.4	Investigazione	6-17
6.5	Bibliografia	6-20
7	METODI PREDITTIVI TEORICI.....	7-1
7.1	Tipologie di metodi ad indici	7-1
7.2	Metodi ad indici sulle sostanze	7-2
7.2.1	I numeri NFPA	7-2
7.2.2	Il fattore sostanza della DOW.....	7-4
7.2.3	Il bilancio di ossigeno (B ₀).....	7-5
7.2.4	Indice di Stull.....	7-5
7.3	Il programma CHETAH.....	7-5
7.3.1	Stima di grandezze termodinamiche della singola sostanza	7-6
7.3.2	Stima del rilascio potenziale di energia di una singola sostanza o di una miscela ...	7-6
7.3.3	Stima del calore di reazione	7-7
7.3.4	Interpretazione dei risultati.....	7-8
7.4	Metodi ad indici sulle installazioni industriali	7-8
7.4.1	L'indice di incendio e di esplosione della DOW (F&EI)	7-8
7.4.2	Il metodo ad indici del DPCM 31.03.1989	7-9
7.5	Simbologia	7-11
7.6	Bibliografia	7-12
8	METODI SPERIMENTALI.....	8-1
8.1	Introduzione	8-1
8.2	Analisi termica	8-2
8.2.1	TG, Termogravimetria e DTG, Termogravimetria Derivativa	8-3
8.2.2	DTA, Analisi Termica Differenziale	8-4
8.2.3	DSC, Calorimetria Differenziale a Scansione	8-5
8.2.3.1	Vantaggi/svantaggi della DTA/DSC	8-8
8.2.4	Calorimetro a flusso di calore C80	8-8
8.3	Calorimetria adiabatica	8-8
8.3.1	ARC, Accelerating Rate Calorimeter	8-11
8.3.1.1	Vantaggi/svantaggi dell'ARC	8-13
8.3.2	VSP, Vent Sizing Package	8-14
8.3.2.1	Vantaggi/svantaggi.	8-15
8.3.3	Vasi DEWAR	8-16
8.3.3.1	Vantaggi/svantaggi del vaso Dewar	8-17
8.3.4	RSST, Reactive System Screening Tool	8-18
8.4	Calorimetria di reazione	8-19
8.4.1	Il calorimetro RC1	8-20
8.5	Confronto tra i metodi sperimentali di indagine	8-22
8.6	Bibliografia	8-24

9	LA CONDUZIONE DI UNA REAZIONE TERMICAMENTE INSTABILE IN UN REATTORE BATCH.....	9-1
9.1	L'analisi del processo.....	9-1
9.1.1	Analisi delle condizioni di processo	9-1
9.1.2	Identificazione delle criticità	9-3
9.2	Aspetti impiantistici	9-8
9.2.1	Schema generale del reattore batch	9-8
9.2.2	Controllo del processo	9-8
9.2.3	I sistemi di agitazione	9-12
9.2.3.1	Principali sistemi	9-12
9.2.3.2	La funzione dell'agitazione	9-13
9.2.4	I sistemi di scambio termico	9-15
9.2.5	I sistemi di protezione passiva	9-17
9.2.5.1	Valvole di sicurezza.....	9-18
9.2.5.2	Dischi di rottura	9-21
9.2.5.3	Scelta dei dispositivi di emergenza.....	9-22
9.2.6	Venting	9-23
9.2.6.1	Dimensionamento degli ERS	9-23
9.2.6.2	Sistemi di convogliamento e smaltimento	9-26
9.2.6.3	Sistemi per l'inibizione delle reazioni divergenti.....	9-31
9.2.6.4	Le linee di sfiato	9-32
9.2.7	Aspetti critici connessi al layout	9-32
9.2.7.1	Corretta disposizione degli ERS	9-32
9.2.7.2	Corretta disposizione del condensatore	9-32
10	L'ANALISI SISTEMATICA DEL PROCESSO.....	10-1
10.1	Le liste di controllo	10-1
10.1.1	Proposta di lista di controllo	10-1
10.2	Lista di controllo per reattore discontinuo	10-2
11	PROPOSTA DI DIAGRAMMA DI FLUSSO	11-1
11.1	Premessa.....	11-1
11.2	Il diagramma di flusso.....	11-4
11.2.1	La reazione primaria	11-4
11.2.2	La reazione secondaria	11-6
11.2.3	Esempio di applicazione – Reazione di solfonazione del fenolo	11-8
11.3	Livelli di criticità.....	11-10
11.4	Bibliografia	11-16
APPENDICE A - DETERMINAZIONE DELL'ENTALPIA E DEL CALORE SPECIFICO CON METODI INDIRECTI		
A.1	Metodo di Joback.....	A-2
A.2	Metodo di Yoneda	A-4
A.3	Metodo di Benson	A-14

APPENDICE B - PROCEDURE D'INDAGINE SULLA STABILITÀ TERMICA

B.1	Kohlbrand (1987)	B-1
B.2	Cronin, Nolan, Barton (1987)	B-3
B.3	ABPI (1989)	B-5
B.4	Coates e Riddel (1981)	B-7
B.5	Gibson, Rogers e Wright (1987)	B-8
B.6	O'Brien (1982)	B-9
B.7	Gustin (1993)	B-10
B.8	Van Gils (1997)	B-11
B.9	Grewer (1994)	B-12
B.10	Metodo CYBA	B-14

APPENDICE C - APPLICAZIONI DEL DIAGRAMMA DI FLUSSO

C.1	Reazione tra Idrazina e Dimetilcarbonato	C-1
C.2	Reazione tra Cloroacetoneitrile e Metanolo	C-2
C.3	Reazione tra Paraformaldeide e Glicoli	C-3

APPENDICE D - PROPOSTA DI DIAGRAMMA DI FLUSSO PER LA VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ TERMICA DELLA SINGOLA SOSTANZA**APPENDICE E - INDAGINE STORICA**

E.1	Studi precedenti	E-1
E.1.1	Haga e Naito (1982).....	E-1
E.1.2	Barton e Nolan (1990).....	E-3
E.1.3	Cardillo (1988).....	E-7
E.1.4	Marrs e Lees (1989).....	E-8
E.1.5	Whetton e Armstrong (1994).....	E-13
E.1.6	Sommer (1995).....	E-14

APPENDICE F - VERIFICA DEL DIMENSIONAMENTO DEI DISCHI DI ROTTURA

F.1	Curve temperatura/tempo e pressione/tempo	F-1
F.2	Relazioni analitiche per ottenere il diagramma temperatura / tempo	F-4
F.3	Relazioni analitiche per il dimensionamento dell'area di sfiato	F-5
F.3.1	Caso $\Delta P = 0$	F-7
F.3.2	Caso $\Delta P > 0$	F-8
F.3.3	Risultati applicativi.....	F-10
F.4	Schema logico sintetico	F-14

1 INTRODUZIONE

1.1 Scopo

Questa Guida Tecnica si pone come finalità la raccolta integrata delle principali nozioni ed esperienze in materia di processi chimici esotermici, in particolare discontinui, e di radunare in modo organico e fruibile le principali nozioni ed esperienze in materia di studio ed analisi dei processi chimici esotermici.

L'indagine storica insegna infatti che una delle ragioni maggiormente ricorrenti che stanno alla base di molti incidenti industriali collegati alla conduzione di processi chimici è la mancata o incompleta conoscenza dei fenomeni chimici coinvolti nel corso delle reazioni e delle grandezze ad essi correlati.

L'obiettivo non è certamente quello di proporre un testo didattico, bensì di realizzare uno strumento di lavoro che possa risultare utile a tutti gli operatori della sicurezza, in particolare del settore pubblico, che nel loro percorso professionale non hanno, o non hanno avuto, la possibilità di occuparsi in modo specifico della materia.

Una materia così complessa, difatti, richiede una dedizione ed una prolungata esperienza diretta, circostanza che raramente può essere riscontrata in un ambito pubblico, tra figure tecniche che svolgono a diverso titolo attività di controllo, vigilanza, prevenzione in settori sempre variabili e che richiedono, al contrario, grande versatilità.

Questa Guida non è quindi specificamente indirizzata agli operatori del settore industriale che, augurabilmente, sono in possesso dell'intero bagaglio conoscitivo e di esperienze necessario a realizzare un'efficace e sicura gestione e progettazione dei processi. E' comunque evidente che, laddove tale auspicata condizione non sia pienamente verificata, anche addetti e preposti del mondo produttivo potranno trarre beneficio dalla lettura di questa Guida, quantomeno in termini di confronto con le proprie conoscenze e di stimolo per eventuali approfondimenti.

Non è superfluo precisare che ogni strumento, anche il più raffinato, può rivelarsi utile se impiegato da individui in possesso delle cognizioni minime indispensabili a caricare del giusto significato le nozioni apprese e a cogliere in modo propositivo gli spunti offerti dallo strumento per approfondire in autonomia le questioni di specifico interesse. Occorre infatti tenere presente che in questo ambito la particolare complessità della materia, unitamente alla vastità e varietà delle situazioni reali che si possono incontrare nella pratica industriale renderebbero comunque velleitario, e in ultima analisi controproducente, il proposito di realizzare una Guida onnicomprensiva ed applicabile in maniera "automatica" ed acritica a tutti i singoli casi specifici.

1.2 Le reazioni chimiche e le problematiche generali della stabilità termica

Con la definizione *reazione chimica* s'intende la trasformazione di sostanze, i *reagenti*, in altri composti, i *prodotti*, attraverso la rottura e la formazione di legami chimici. La formazione o la trasformazione delle strutture molecolari determina nella generalità dei casi uno scambio di calore con l'ambiente esterno.

Tale processo, che in natura avviene spontaneamente, è largamente utilizzato nella pratica industriale per trasformare materie prime ampiamente disponibili in prodotti a maggior valore aggiunto d'interesse commerciale.

A differenza delle trasformazioni che avvengono nell'ambiente naturale, il processo industriale può essere indotto allo scopo di ottenere le sostanze desiderate in maniera orientata, programmata e controllata.

La possibilità di governare tecnologicamente il processo è consentita, per un verso, dalla conoscenza approfondita dei fenomeni di trasformazione chimica che avvengono nel corso della reazione e, per l'altro, dall'insieme delle apparecchiature e dei sistemi impiantistici, in particolare il *reattore chimico*, nei quali l'attività industriale viene condotta.

La progettazione di un processo chimico industriale ha inizio con la valutazione del primo dei due aspetti, l'aspetto chimico, il quale incide in modo fondamentale sulla scelta del processo e sulla sua industrializzazione, in quanto si fonda sui parametri che influenzano la *conversione*, la *selettività*, la *cinetica* della trasformazione e che rappresentano, pertanto, l'elemento essenziale affinché l'attività possa essere ritenuta industrialmente fattibile e remunerativa.

Una volta stabilito di voler realizzare industrialmente un processo chimico, occorre passare ad affrontare il secondo degli aspetti sopra evidenziati, ossia la progettazione tecnica degli impianti, nella quale interviene con maggiore influenza l'aspetto *termodinamico*.

La fase progettuale rappresenta il delicato passaggio con il quale si devono garantire le condizioni ottimali per l'aspetto produttivo, sia qualitativo sia economico, e nel contempo realizzare le condizioni per una sicura gestione del processo.

A tal proposito, è chiaro che le problematiche legate alla sicurezza nella conduzione di processi che avvengono con trasformazioni chimiche sono direttamente correlate alle caratteristiche delle materie prime di partenza e dei prodotti previsti sia dal punto di vista delle rispettive proprietà chimiche, fisiche e termodinamiche sia sotto il profilo tossicologico.

A loro volta, le caratteristiche delle sostanze reagenti e prodotte, ma anche di quelle che possono essere generate in caso di alterazione anomala dei parametri di processo o di quelle che non prendono direttamente parte alla reazione desiderata, influenzano in modo determinante il dimensionamento del reattore e dei sistemi di controllo e di sicurezza ad esso connessi.

Occorre tuttavia tenere presente che, sebbene la natura delle singole sostanze possa già di per sé offrire molti suggerimenti in ordine alla progettazione ed alla conduzione del processo, solo l'abbinamento delle caratteristiche del sistema costituito dall'insieme delle sostanze che intervengono nel processo stesso con le caratteristiche dell'impianto in cui viene esercitata l'attività industriale permette la rigorosa verifica della sussistenza dei presupposti e dei requisiti di sicurezza.

Per eseguire un'analisi sistematica e completa del rischio associato ad un processo chimico, analisi da effettuarsi come si è detto già in fase di progettazione e in ogni caso in occasione delle valutazioni dei rischi, è quindi utile scindere i parametri *intrinseci* di pericolosità della reazione dagli aspetti più strettamente collegati al lato *impiantistico*.

Secondo un tale presupposto, può essere verificato in anticipo o separatamente se un processo è intrinsecamente pericoloso e se un buon controllo e monitoraggio delle variabili di sistema, nonché l'adozione di opportuni dispositivi d'intervento di emergenza, ne permettono tuttavia la conduzione con livelli di sicurezza accettabili.

Com'è facile intuire, pertanto, risulta importante stabilire la giusta relazione tra le caratteristiche intrinseche di pericolosità e le apparecchiature, a partire dal reattore con i relativi dispositivi di regolazione e controllo sino ai sistemi di sicurezza e di protezione.

La struttura di questo lavoro rispecchia l'ottica di analisi suddetta; saranno infatti definiti prima i parametri chimico-fisici e termodinamici che caratterizzano una reazione chimica

ponendo l'accento sugli aspetti che ne possono determinare il pericolo associato; saranno poi evidenziati tutti i fattori di criticità intrinseci di un processo chimico esotermico ed affrontati i metodi di indagine volti ad acquisire i parametri e le informazioni necessarie ai fini di una corretta progettazione dei sistemi impiantistici.

L'ultimo passo sarà cercare di identificare la tipologia di pericoli possibili e le condizioni che possono portare alla perdita di controllo del sistema reagente, per poi passare all'analisi e al loro studio.

1.3 Il reattore chimico

Il reattore è in realtà il "cuore" del processo chimico. Le sue caratteristiche costruttive, la sua dimensione, la sua forma, i materiali impiegati, hanno infatti un'influenza diretta sull'andamento del processo e, per quanto ci concerne, sulla sua sicurezza.

Questo non implica che i sistemi connessi non siano altrettanto importanti, ma in un corretto rapporto di priorità, la sequenza nella progettazione di un processo parte dal reattore e, in cascata, prosegue fino alla componentistica spicciola. Come si vedrà, spesso il reattore influenza le caratteristiche dei sistemi di sicurezza e di processo collegati così come le modalità operative ed il livello di pericolo.

Nella Guida, pertanto, verrà fornita una breve rassegna dei principali modelli di reattore chimico soffermandosi, in particolare, sugli aspetti concernenti la reattoristica e la processistica discontinue.

Tale scelta di approfondimento trae il suo fondamento dall'ampia diffusione dei processi discontinui e dall'ampia casistica incidentale riscontrabile dalla letteratura storica in materia. Il *reattore batch*, come viene generalmente denominato il reattore discontinuo, è infatti caratterizzato dalla presenza in uno stesso momento di tutta la massa reagente, circostanza che nel caso di reazioni esotermiche, rappresenta la massima possibile quantità di energia chimica accumulata in un sistema impiantistico.

A ciò si aggiunge la circostanza che, a parte la varietà di processi, l'aspetto squisitamente impiantistico è sostanzialmente replicabile in ogni situazione in cui sono condotti processi discontinui.

1.4 Processi discontinui termicamente instabili

La definizione delle caratteristiche della reazione o delle reazioni coinvolte in un processo rappresenta quindi la premessa fondamentale nel percorso che conduce alla progettazione di sistemi sicuri.

Nella Guida verrà quindi fornita una panoramica dei principali metodi, sia previsionali sia sperimentali, di determinazione dei parametri termodinamici e cinetici essenziali ai fini della caratterizzazione del comportamento di un sistema reagente, evidenziando di ognuno le peculiarità, i limiti di impiego ed il grado di affidabilità dell'informazione prodotta.

In primo luogo, verrà trattato l'argomento della stabilità termica delle singole sostanze, approfondendo le specifiche tecniche laboratoristiche ed i metodi previsionali di natura teorica, anche con alcuni esempi applicativi.

Si proseguirà affrontando gli aspetti relativi al comportamento della reazione dal punto di vista della determinazione dei calori in gioco e della loro incidenza sulla sicurezza e stabilità del sistema. Anche in questo caso, saranno analizzate le diverse tecniche sperimentali oggi disponibili, unitamente ai metodi previsionali che possono essere utilizzati per stimare *a priori* quale possa essere l'andamento di una reazione in determinate condizioni di marcia.

Infine, si proporrà uno schema operativo orientato a guidare il valutatore attraverso un percorso logico e sistematico di accertamento, fornendo anche dei suggerimenti preliminari e di massima in merito ad alcune delle principali cautele che appaiono in grado di scongiurare la perdita di controllo del sistema reagente.

2 LA REAZIONE CHIMICA

Per valutare il pericolo che può derivare da una reazione chimica esotermica è necessario conoscere sia la massima quantità di calore che essa può sviluppare, sia la massima velocità di generazione del calore, strettamente legata alla velocità di reazione.

Lo studio teorico del primo aspetto può essere condotto con gli strumenti di calcolo messi a disposizione dalla termodinamica; quello del secondo aspetto richiede la conoscenza dei fenomeni propri della cinetica chimica.

Quando gli strumenti teorici disponibili non forniscono risultati attendibili, a causa dell'incertezza dei modelli matematici ideali applicati al sistema reagente reale, per stimare entrambe le grandezze (massima quantità di calore e massima velocità di reazione) con un grado di fiducia accettabile, occorre uno studio sperimentale approfondito.

Nel seguito, si fornisce una breve descrizione dei presupposti che sottendono agli aspetti termodinamici e cinetici sottolineando i limiti intrinseci dell'approccio esclusivamente teorico nello studio della reazione chimica rispetto alle problematiche di sicurezza nella conduzione dei processi.

2.1 Elementi di cinetica chimica

La reazione chimica consiste principalmente nella trasformazione per rottura e/o formazione di legami chimici di sostanze denominate *reagenti* in altre, dette *prodotti*. Poiché a ogni legame chimico tra due atomi è associata una precisa quantità di energia, durante la trasformazione di reagenti in prodotti il bilancio energetico *netto* del sistema in reazione - considerando non solo l'energia termica in gioco, ma anche il lavoro meccanico - può essere positivo oppure negativo. Nel primo caso una parte dell'energia dei reagenti si trasforma in calore che viene ceduto all'ambiente esterno (ad esempio una reazione di combustione); nel secondo caso la trasformazione richiede una somministrazione di energia dall'esterno (ad esempio una reazione di cracking termico).

Una generica reazione chimica è rappresentata dall'equazione:



dove a, b, c e d rappresentano i *coefficienti stechiometrici* della reazione, A e B i reagenti e C e D i prodotti della reazione.

Il meccanismo di reazione ha luogo nel momento in cui le molecole dei reagenti vengono a contatto urtandosi con una determinata energia; l'ammontare dell'energia richiesta per la trasformazione dipende sia dall'affinità delle specie chimiche, vale a dire dalla loro suscettibilità a dare origine a prodotti più stabili, sia dalla temperatura del sistema, che influisce direttamente sul numero di urti nell'unità di tempo e sull'energia liberata nelle collisioni tra le molecole. Pertanto, una reazione chimica può procedere a velocità diverse, sia in relazione alle caratteristiche proprie delle sostanze coinvolte, sia per le condizioni operative adottate (temperatura e pressione).

Con il termine *velocità di reazione* si intende la quantità di ciascuno dei reagenti riferita all'unità di volume che si *converte* nell'unità di tempo. Riferendosi, ad esempio, al reagente A della generica reazione chimica (2.1), la velocità di reazione r_A si esprime nel modo seguente:

$$r_A = - (1/V) dn_A / dt \quad (2.2)$$

dove n_A è il numero di moli del componente A in un certo istante;
 t è il tempo
 V è il volume del sistema reagente.

Se, come accade nei processi che avvengono in fase condensata (per esempio liquida), il volume è costante, l'Equazione 2.2 si trasforma nell'Equazione 2.3:

$$r_A = - dC_A / dt \quad (2.3)$$

avendo indicato con C_A la concentrazione molare della specie chimica A in un certo istante, pari a n_A / V . Il segno meno nell'equazione evidenzia che, a parità di altre condizioni, la reazione procede con velocità decrescente man mano che il reagente si consuma.

La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti è esprimibile in generale come il prodotto di una costante per la concentrazione di A elevata ad un esponente n (detto *ordine di reazione*):

$$r_A = k \cdot C_A^n \quad (2.4)$$

La costante k , chiamata *costante di velocità di reazione*, è funzione principalmente della temperatura e dell'eventuale presenza di un catalizzatore e si può esprimere con l'equazione di Arrhenius (Equazioni 2.5 e 2.6):

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2.5)$$

dove E , energia di attivazione;
 k_0 , fattore preesponenziale;
 R , costante universale dei gas, pari a 1,987 cal/(mol K).

Come premesso, l'equazione precedente evidenzia la presenza sia di un termine (E), che racchiude in sé le caratteristiche intrinseche della sostanza in reazione, sia della temperatura (T).

Ai fini pratici dello studio della cinetica di reazione, conviene esprimere l'equazione in forma logaritmica, in maniera tale da semplificare l'estrapolazione alle varie temperature di interesse, a partire dai dati sperimentali ottenuti ad una determinata temperatura:

$$\ln k = A - B/T \quad (2.6)$$

dove $A = \ln k_0$
 $B = E/R$

In particolare, per una reazione che segue la legge di Arrhenius, la curva $\ln k = f(1/T)$ è una retta di pendenza $-E/R$.

Uguagliando la 2.3 e la 2.4, si ottiene:

$$- dC_A / dt = k^* C_A^n \quad (2.7)$$

Esistono reazioni caratterizzate da meccanismi complessi che non seguono la legge di Arrhenius; un esempio è dato dalle reazioni *autocatalitiche* e da quelle di *polimerizzazione radicalica* a catena che sono suscettibili di accelerazione anche in condizioni isoterme. Questo è il caso, ad esempio, di polimerizzazioni di molecole contenenti doppi legami (PVC, PET, PTFE, etc.), che sono catalizzate tra l'altro da radiazioni UV.

2.2 Elementi di termodinamica chimica

2.2.1 Energia interna ed Entalpia

Ogni trasformazione della materia avviene con una variazione dello stato energetico del sistema dovuto allo scambio di energia termica e di energia meccanica o lavoro. In termodinamica, tale stato energetico è individuato dal *primo principio* attraverso la definizione di una grandezza denominata *energia interna*, la cui variazione ΔU è espressa da:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.7)$$

dove Q è la quantità di calore scambiata dal sistema;
 W è il lavoro scambiato dal sistema durante la trasformazione.

L'energia interna è una funzione di stato, che dipende essenzialmente dalla temperatura: il suo valore non dipende dalla modalità (o percorso) con cui la materia raggiunge un determinato stato e la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema.

Diversamente, le quantità di calore e di lavoro scambiate durante la trasformazione dipendono dal percorso seguito e, tuttavia, la loro somma algebrica dà luogo ad una grandezza che ne è indipendente.

Sperimentalmente è possibile determinare la variazione di energia interna di alcuni sistemi attraverso prove calorimetriche svolte a volume costante, in quanto in assenza di lavoro meccanico tale variazione coincide esattamente con la quantità di calore scambiato: $\Delta U = Q_v$.

Dato che non è possibile determinare il valore assoluto dell'energia interna di un sistema e che la determinazione a volume costante non ha riscontro con la pratica reale in quanto i processi avvengono generalmente a pressione costante, la termodinamica ha definito un'altra grandezza che tiene conto, oltre che dell'energia interna delle molecole, anche del contributo energetico derivante dalla pressione e dal volume del sistema stesso: l'*entalpia* (o contenuto termico totale) $H = U + pV$.

Se consideriamo quindi una trasformazione isobara, W è pari a $-p\Delta V$ e la quantità di calore Q assorbita o ceduta dal sistema reagente nel corso della trasformazione è detta *variazione di entalpia* ΔH ; da qui, l'Equazione 2.7 si può anche scrivere:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ ovvero } \Delta H = Q - p\Delta V + p\Delta V = Q_p \quad (2.8)$$

La variazione di entalpia o *entalpia di reazione* è quindi la misura dell'effetto termico, cioè del calore di reazione, a pressione costante ed è anch'essa una funzione di stato, è quindi indipendente dal percorso compiuto nella trasformazione.

L'effetto termico che accompagna una reazione non è sempre uguale in ogni condizione di lavoro, ma dipende da fattori come:

- stato fisico delle sostanze;
- temperatura;
- condizioni di pressione o volume costante.

L'entalpia e le sue proprietà sono quindi utili per stabilire tale valore in un determinato stato di riferimento ($T^0 = 25^\circ\text{C}$, $p^0 = 1 \text{ atm}$) cui fare corrispondere l'effetto termico *standard* della reazione. L'entalpia calcolata a queste condizioni è chiamata "entalpia di reazione standard" ed è indicata con il simbolo ΔH_r° .

Se si vuole calcolare l'entalpia di una reazione ad una temperatura T^* ($\Delta H_r^{T^*}$), differente dalle condizioni standard, occorre tenere conto del calore necessario per portare le sostanze in gioco nel sistema dalla temperatura standard T^0 a quella T^* . A tal fine si può applicare la seguente equazione semplificata:

$$\Delta H_r^{T^*} = \Delta H_r^0 + \sum_v c_p (T^* - T^0) \quad (2.9)$$

dove, per la generica reazione indicata, $\sum_v c_p = \sum c_p \text{ prodotti} - \sum c_p \text{ reagenti}$, intendendo per c_p il valore medio del calore specifico tra le due temperature.

Come per l'energia interna, non è possibile conoscere un valore assoluto dell'entalpia di un sistema, considerato che ai fini termodinamici ha interesse solamente la sua variazione. Tuttavia, convenzionalmente, si è stabilito di assegnare il valore di entalpia *uguale a zero* agli *elementi* che si trovano nello stato di aggregazione più stabile nelle condizioni standard sopra descritte.

Per stabilire l'entalpia standard di reazione è quindi possibile partire dall'*entalpia standard di formazione* di un composto, H_f , con la quale si intende la variazione di entalpia associata alla formazione di una mole del composto a partire dai suoi elementi costituenti nello stato standard. I composti che hanno $H_f < 0$ sono stabili rispetto agli elementi componenti, mentre $H_f > 0$ indica che la sostanza si può formare soltanto fornendo energia al sistema e quindi il composto tenderà ad essere instabile e a dissociarsi liberando energia.

Il ΔH di una qualunque reazione è uguale alla somma delle entalpie di formazione dei prodotti meno la somma delle entalpie di formazione dei reagenti, secondo quanto espresso dalla legge di Hess:

$$\Delta H_r = \sum H_f \text{ prodotti} - \sum H_f \text{ reagenti} \quad (2.10)$$

Una reazione esotermica ($\Delta H_r < 0$) avviene con rilascio di energia e porta alla formazione di prodotti più stabili rispetto ai reagenti, mentre una reazione endotermica ($\Delta H_r > 0$) avviene con assorbimento di energia e porta alla formazione di prodotti ad un livello energetico più alto rispetto ai reagenti e quindi potenzialmente meno stabili.

In letteratura oggi esiste una vasta gamma di dati relativi agli effetti termici delle reazioni chimiche. Le prime misure sperimentali risalgono al secolo scorso e hanno riguardato le principali reazioni della chimica inorganica e quelle più semplici della chimica organica. Questi studi hanno permesso di conoscere le entalpie di formazione di molecole piuttosto semplici (acqua, anidride carbonica, ammoniaca e metanolo) misurando il calore di reazione che si sviluppa a partire dagli elementi (idrogeno, ossigeno, carbonio, azoto).

Mediante la legge di Hess è possibile determinare il calore che si sviluppa da reazioni più complesse, che coinvolgono le specie chimiche di cui sopra, quando la determinazione sperimentale risulta difficile. La ricerca sperimentale ha fornito una notevole mole di dati che ha permesso di stabilire il contributo energetico dei vari gruppi funzionali che costituiscono una molecola organica complessa al valore della sua entalpia di formazione.

A titolo esemplificativo si riporta in Appendice A una breve rassegna dei principali metodi di determinazione teorica dell'entalpia di reazione e dei calori specifici delle sostanze allo stato gassoso.

2.2.2 Entropia ed Energia libera

Il calcolo dell'entalpia consente di prevedere se una reazione avviene con sviluppo di calore, ma non è sufficiente a dare informazioni sulla sua spontaneità e facilità a realizzarsi.

Dal secondo principio della termodinamica, si ottiene che il rapporto tra il calore Q_{rev} scambiato da un sistema durante una trasformazione reversibile e la temperatura T alla quale avviene lo scambio termico rappresenta la variazione di una funzione di stato, denominata *entropia*, S , il cui valore è collegato al grado di disordine molecolare del sistema.

Per una reazione che avviene in condizioni isoterme, isobare e reversibili, il calore Q_{rev} coincide con la variazione di entalpia ΔH , quindi, si ottiene una relazione di fondamentale importanza:

$$\Delta S = \Delta H / T \quad (2.11)$$

dove ΔS è la variazione di entropia associata ad una trasformazione chimica.

L'importanza dell'Equazione 2.11 risiede nel fatto che, a differenza delle altre funzioni di stato, dell'entropia può essere ricavato il valore assoluto. Infatti, si assegna valore zero all'entropia alla temperatura assoluta di 0 K in quanto il valore di tale grandezza è collegato direttamente allo stato di ordine molecolare e che allo zero assoluto ogni elemento ha la forma di un cristallo perfetto.

L'evoluzione di un sistema chimico è regolata dall'insieme di diverse tendenze:

- tendenza al raggiungimento di uno stato di minima energia;
- tendenza al raggiungimento di uno stato di massimo disordine.

La conoscenza dell'entropia ci consente di esprimere la spontaneità di una reazione chimica attraverso la variazione dell'*energia libera di Gibbs* G , data dall'Equazione 2.12, che tiene conto dei due parametri suddetti:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.12)$$

Una reazione con una variazione positiva di ΔG risulta termodinamicamente sfavorita, mentre una reazione con ΔG negativo tende a svilupparsi spontaneamente.

Le reazioni possono essere così classificate dal punto di vista termodinamico in base al segno dei propri ΔH e ΔS :

- | | | |
|---|---------------------------------|---|
| • | $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ | reazione esotermica molto favorita |
| • | $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$ | reazione esotermica interessata da un equilibrio |
| • | $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$ | reazione endotermica interessata da un equilibrio |
| • | $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$ | reazione endotermica non favorita |

Applicando la 2.12 a reazioni che avvengono allo stato standard, si possono ottenere come per l'entalpia i valori dell'*energia libera di formazione standard* G_f° dei singoli composti, partendo dai valori di entalpia standard e di entropia degli elementi.

2.3 Importanza dell'abbinamento dei dati termodinamici con quelli cinetici

Le valutazioni termodinamiche sono di importanza fondamentale per la valutazione preliminare della tendenza di una reazione ad avvenire spontaneamente e della quantità di calore potenzialmente sviluppato.

Le sole valutazioni di carattere termodinamico si basano tuttavia sull'ipotesi, pur lecita e scientificamente accettabile, che i sistemi in esame siano ideali e che le trasformazioni avvengano secondo i percorsi individuati nelle assunzioni.

Accertato che le grandezze in gioco possono determinare problemi connessi alla gestione sicura del processo, ai calcoli teorici occorre far seguire approfondimenti di tipo sperimentale accompagnati da considerazioni di carattere impiantistico.

Inoltre per definire in maniera completa il "comportamento energetico" di un sistema reagente è necessario legare le valutazioni sui parametri termodinamici, in particolare sul ΔH di reazione, con le considerazioni sui dati cinetici, ossia sulla velocità di reazione e sulla conseguente velocità di generazione del calore.

Per stabilire l'idoneità dei sistemi di controllo, sicurezza, protezione e delle misure di gestione del processo è indispensabile conoscere il *flusso di calore* q generato da una reazione chimica (quantità di calore prodotto nell'unità di tempo e di volume). Esso è il risultato dell'abbinamento del termine cinetico (velocità di reazione, r) e di quello termodinamico (entalpia di reazione, ΔH_r), secondo l'equazione:

$$q = r \cdot \Delta H_r \quad (2.13)$$

Simbologia

a,b,c,d	coefficienti stechiometrici
A,B,C,D	specie chimiche in reazione (reagenti e prodotti)
C_A	concentrazione molare di A
C_p	calore specifico
E	energia di attivazione
G	energia libera di Gibbs
H	entalpia
K	costante di velocità di reazione
K₀	fattore pre-esponenziale
n	ordine di reazione
n_A	numero di moli di A
p	pressione
q	flusso di calore per unità di volume
Q	quantità di calore scambiata dal sistema
r_A	velocità di reazione
R	costante universale dei gas
S	entropia
t	tempo
T	temperatura
U	energia interna
V	volume
W	lavoro scambiato dal sistema
r	densità

3 CENNI DI IMPIANTISTICA GENERALE

3.1 Premessa

Obiettivo del capitolo è la presentazione dei principali reattori industriali e della più ricorrente componentistica dei sistemi di regolazione, controllo e protezione ad essi annessa, con particolare attenzione agli impianti discontinui, al fine di evidenziare su quali elementi d'impianto occorra valutare l'influenza dei diversi parametri di processo e stabilire quali dispositivi di prevenzione e protezione siano necessari per minimizzare il livello di rischio associato al sistema.

In questo capitolo si affrontano in dettaglio gli aspetti impiantistici atti a mitigare le cause e le conseguenze di una possibile divergenza delle reazioni.

Si vogliono inoltre fornire le nozioni di base in merito alle diverse tipologie di gestione e controllo dell'impianto in quanto strettamente connesse con la scelta della struttura dell'unità produttiva stessa.

Esistono poi, ovviamente, ulteriori aspetti relativi a specifiche proprietà chimiche e fisiche delle sostanze impiegate che attengono anch'esse alla sicurezza del processo, e quindi da tenere adeguatamente in conto nella corretta progettazione e nella gestione procedurale, ma che non hanno nulla a che fare con gli aspetti termodinamici e con la reazione chimica.

Ci si riferisce, ad esempio, all'infiammabilità di reagenti, solventi o diluenti utilizzati nel processo che possono dare luogo ad atmosfere infiammabili, agli accumuli di cariche elettrostatiche, all'utilizzo di materiali in polvere finemente suddivisa, alla corrosività nei confronti dei materiali adottati e ad altre problematiche cui si farà comunque cenno nella lista di controllo proposta nel capitolo 10.

3.2 Materiali di costruzione

La scelta del materiale di costruzione di un reattore chimico va fatta in base alle sollecitazioni di tipo termico, meccanico e chimico a cui sarà sottoposto il reattore durante il processo.

Tra i materiali di costruzione più diffusi si possono citare:

- acciai al carbonio non legati e debolmente legati;
- acciai inossidabili;
- vetro;
- materiali plastici;
- materiali ceramici.

3.2.1 Acciai

Gli *acciai al carbonio non legati e debolmente legati* con una percentuale di carbonio fino allo 0.25% in peso sono ampiamente diffusi come materiali per la realizzazione di recipienti a pressione e di stoccaggio non esposti a corrosione severa. Per esempio sono utilizzabili in serbatoi di stoccaggio di acido solforico e soda caustica in concentrazione fino al 50% e fino ad una temperatura di 55°C.

Il carico di rottura di questi acciai è in genere compreso tra 345 e 485 MPa; essi sono inoltre caratterizzati da una buona duttilità. Grazie alla notevole diffusione e al basso costo sono utilizzati anche per tassi di corrosione compresi tra 0.13 e 0.5 mm/anno con l'aggiunta di sovrappessori per assicurare il tempo di servizio voluto.

Gli acciai debolmente legati hanno proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione migliori di quelli non legati. Un tipico acciaio debolmente legato (AISI 4340) contiene: 0.40% di C, 0.70% di Mn, 1.85% di Ni, 0.80% di Cr e 0.25% di Mo.

Gli elementi leganti migliorano la resistenza alla corrosione in ambiente atmosferico ma non incrementano quella nei confronti dei liquidi corrosivi: essi favoriscono la formazione di un film ossidato duro e perfettamente aderente sulle superfici ma in presenza di soluzioni alcaline o acide la resistenza all'attacco è equivalente a quella dell'acciaio al carbonio.

Esistono almeno 70 tipi standard di *acciai inossidabili*: sono tutti a base di ferro e contengono percentuali di cromo che oscillano tra il 12% e il 30%, fino al 30% di nichel e quantitativi minori di niobio, rame, molibdeno, selenio, tantalio e titanio. Sono largamente diffusi come materiali di costruzione grazie anche alle loro caratteristiche di resistenza al calore e alla corrosione.

Esistono tre famiglie di acciai inossidabili:

- martensitici;
- ferritici;
- austenitici.

Gli *acciai martensitici* contengono un quantitativo di cromo compreso tra il 12 e il 20%. L'AISI 410 è un classico acciaio martensitico. Attraverso opportuni trattamenti termici, si può conseguire un incremento della resistenza a trazione da 550 a 1380 MPa. Sono usati in ambienti mediamente corrosivi: la loro resistenza alla corrosione è inferiore rispetto a quella degli acciai inossidabili austenitici.

Gli *acciai ferritici* contengono un quantitativo di cromo compreso tra il 15 e il 30% e sono perciò più resistenti alla corrosione dei precedenti. L'AISI 430 è un classico acciaio ferritico; esso è usato, ad esempio, negli impianti di produzione dell'acido nitrico ed è molto resistente all'ossidazione fino a temperature dell'ordine di 800°C. Gli acciai ferritici mostrano però una modesta resistenza all'attacco di acidi riducenti, come per esempio l'acido cloridrico.

Gli *acciai austenitici* sono i più resistenti alla corrosione, contengono cromo dal 16% al 26%, nichel dal 6% al 22% e percentuali di carbonio estremamente basse (0.08% al massimo) per minimizzare la precipitazione dei carburi. Per combattere questo fenomeno sono stati messi a punto acciai stabilizzati con titanio, niobio o tantalio (AISI 321, 347, 348) ed acciai con un quantitativo di carbonio ridotto al minimo (0.03%) come gli AISI 316L e 304L. Gli AISI 316, 316L, 317 e 317L legati con molibdeno presentano un'ottima resistenza alla corrosione e al *pitting* (*fenomeni di puntinatura*).

Gli acciai cromo-nichel, in particolare quelli della serie 18-8, hanno il comportamento migliore in ambiente ossidante grazie alla formazione di un film di ossido sulla superficie che però può essere attaccato e distrutto in ambiente riducente e in presenza di ioni cloruro.

In relazione alla resistenza alle alte temperature si riportano in tab. 3.1 le massime temperature di utilizzo di alcuni acciai per periodi prolungati.

Tabella 3.1 - Temperature di utilizzo di alcuni acciai

MASSIMA TEMPERATURA DI UTILIZZO (°C)	TIPO DI ACCIAIO
400	Acciai al carbonio
400-550	Acciai non legati e debolmente legati
550-600	Acciai martensitici
600-800	Acciai austenitici

3.2.2 *Il vetro*

Il *vetro* presenta una resistenza eccellente all'attacco di tutti gli acidi, eccetto a quello fluoridrico e all'acido fosforico concentrato e caldo, ottima inerzia chimica, e non tossicità; esso è però fragile e soggetto a lesioni da shock termico.

Il vetro può essere combinato con materie plastiche o metalli per migliorarne le caratteristiche meccaniche. Ad esempio si producono fibre di vetro epossidico-poliestere per prevenire le rotture e si fanno rivestimenti in vetro ai componenti in acciaio per combinare l'inerzia chimica del vetro con la resistenza meccanica dell'acciaio.

3.2.3 *I materiali plastici*

Polimeri quali PE (poliestere), PET (polietilene tereftalato), PP (polipropilene) e PVC (polivinil cloruro) sono caratterizzati da una buona resistenza chimica alle soluzioni di acido fluoridrico diluite (meno del 50% in peso di HF a temperatura ambiente). Per le soluzioni con concentrazioni inferiori al 60% stoccate e/o trasportate ad una temperatura superiore a quella di ebollizione, è possibile utilizzare PVDF (fluoruro di polivinilidene).

Alla resistenza chimica non corrisponde un'altrettanto buona resistenza meccanica, soprattutto ad alta temperatura. Per tale motivo, l'impiego di materiali plastici è piuttosto limitato.

3.2.4 *I materiali ceramici*

I materiali ceramici contenenti silice sono attaccati dall'acido fluoridrico anche in soluzioni diluite e a bassa temperatura.

La grafite e l'allumina invece presentano una buona resistenza alle soluzioni con concentrazione di HF inferiore al 60% al di sotto della loro temperatura di ebollizione.

3.3 Cenni di reattoristica chimica

3.3.1 *Funzioni del reattore*

Un'apparecchiatura si può considerare un reattore chimico se ha come obiettivo principale la trasformazione chimica di uno o più composti.

Lo stadio di reazione chimica non può essere considerato come un'operazione unitaria in senso tradizionale perché in esso si svolgono fenomeni di natura fisica (trasporto interfase e intrafase di calore e materia) simultaneamente alle trasformazioni chimiche.

Le ragioni della criticità di questo stadio e, di conseguenza, dei criteri di studio e dimensionamento dei reattori sono principalmente le seguenti:

- la resa e la selettività della trasformazione che in essi si svolge; pertanto sia la prestazione delle apparecchiature a valle, sia quella economica dell'impianto, sono condizionate fortemente dal comportamento dei reattori;
- la parte dell'investimento assorbita dai reattori può essere rilevante a meno della presenza di complessi processi di separazione dei prodotti;
- la loro progettazione, in generale, richiede la disponibilità di un numero molto ampio di informazioni: oltre a quelle di tipo termochimico e termodinamico, sono indispensabili quelle di natura cinetica, fluidodinamica e sui regimi di trasporto che si realizzano di volta in volta nei reattori;

- l'avviamento e la conduzione dell'impianto sono spesso condizionati dal comportamento dei reattori.

I criteri di classificazione dei reattori possono essere diversi (tabella 3.2) a seconda degli aspetti che si vogliono enfatizzare.

Tabella 3.2 - Alcune possibili classificazioni dei reattori chimici

CRITERIO DI CLASSIFICAZIONE	CLASSI DI REATTORI
Conduzione del processo	Continui Discontinui Semicontinui
Numero delle fasi	Omogenei (una sola fase) Eterogenei (più di una fase)
Meccanismo di attivazione della reazione	Termici Catalitici Elettrochimici Fotochimici Biochimici
Condizioni operative	Isotermi A cicli di temperatura programmati Adiabatici A pressione costante A ricircolo

In generale si può dire che, nell'ambito del processo chimico in cui si trova inserito, il reattore chimico deve assolvere a tre compiti principali (o a una parte di essi):

1. fornire il tempo di residenza necessario per garantire l'evoluzione chimica desiderata;
2. scambiare calore nel modo e con i sistemi più convenienti;
3. favorire il contatto tra i reagenti (ad esempio per agitazione e rimescolamento delle fasi presenti durante la reazione).

Le modalità con cui si risponde a queste richieste possono essere moltissime e condizionate, di volta in volta, dalla peculiarità del processo. In linea generale i fattori principali che influenzano la scelta e la costruzione dei reattori sono i seguenti:

- il numero e lo stato fisico delle fasi coinvolte nelle reazioni;
- il livello di temperatura da raggiungere;
- il campo di pressioni operative;
- il tempo di residenza;
- la quantità da produrre;
- la continuità o meno dell'operazione;
- la necessità (o la convenienza) di scambiare calore;
- la necessità di controllare la temperatura;
- l'esigenza di agitare e di uniformare l'ambiente in cui avviene la reazione;
- la presenza di rilevanti fenomeni di corrosione.

Di volta in volta, e cioè per ogni processo specifico, si effettua la scelta del tipo di reattore nell'ambito di classi definibili in base agli elementi più caratterizzanti di ogni reazione.

Una suddivisione a cui si possono ricondurre tutti i reattori è quella che differenzia le tipologie di processo:

- reattori continui agitati,
- reattori discontinui (batch),
- reattori tubolari.

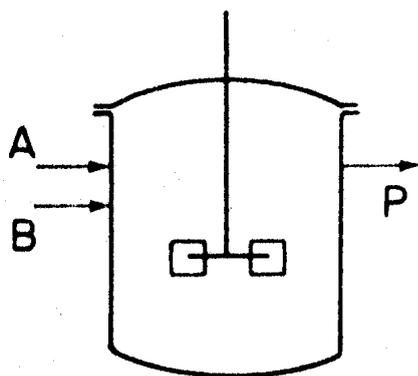
Per ognuna di queste categorie sono riportati in tab. 3.3. i principali vantaggi e svantaggi.

Tabella 3.3 - Caratteristiche dei reattori classificati in funzione della conduzione del processo

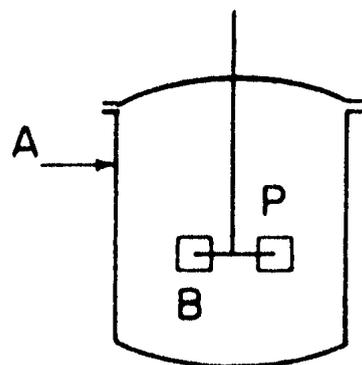
TIPO DI REATTORE	VANTAGGI	PROBLEMI
Reattore discontinuo agitato	<ul style="list-style-type: none"> - produzioni su bassa scala - possibilità di variare prodotto con bassi costi e tempi brevi - tempo di residenza nel reattore ben definito - è possibile eseguire nel reattore operazioni che in un processo continuo dovrebbero essere eseguite a monte 	<ul style="list-style-type: none"> - costi di esercizio relativamente alti - richiesta di interventi manuali - qualità differenti del prodotto, vista la parziale riproducibilità delle condizioni di reazione - limiti di controllo termico in presenza di reazioni molto esotermiche o molto endotermiche
Reattore continuo agitato	<ul style="list-style-type: none"> - bassi costi di esercizio - elevate quantità in gioco - alta qualità dei prodotti - tecnologia altamente specializzata 	<ul style="list-style-type: none"> - conversione finale minore rispetto alle altre tipologie di reattori - alti costi di investimento iniziali per garantire la continuità del processo - alti costi e difficoltà impiantistiche se si cambia la tipologia del prodotto
Reattore tubolare	<ul style="list-style-type: none"> - facile apporto e rimozione del calore - assenza di parti meccaniche in moto; sono particolarmente adatti per operazioni condotte ad alte pressioni 	<ul style="list-style-type: none"> - tecnologia altamente specializzata e spesso schemi molto complessi - alti costi di investimento - perdite di carico relativamente alte

3.3.2 Tipologie di reattori

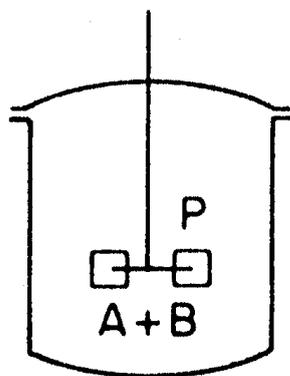
Si riportano nelle fig. 3.1 – 3.2 – 3.3 alcuni schemi delle diverse tipologie di reattori.



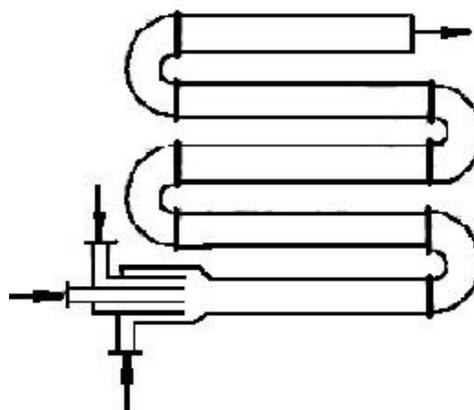
a) Reattore continuo agitato (CSTR)



b) Reattore semicontinuo agitato (semibatch)

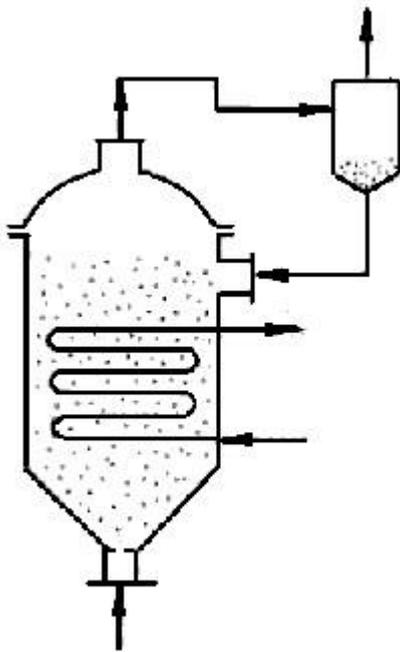


c) Reattore discontinuo agitato (Batch)

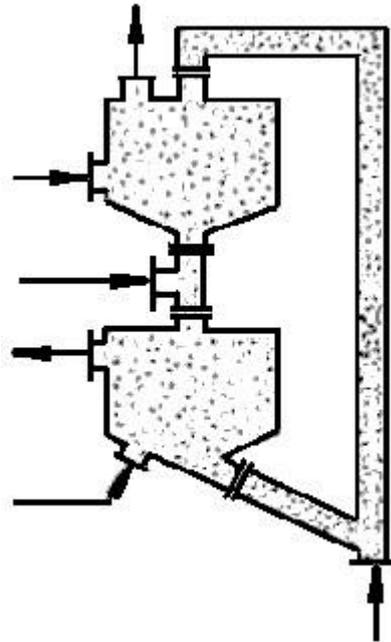


d) Reattore tubolare

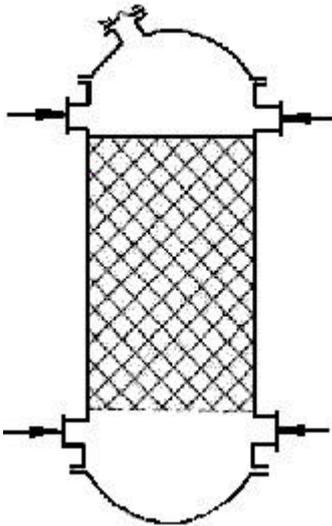
Fig. 3.1 - Principali tipologie di reattori in funzione del regime fluidodinamico. A, B: reagenti; P: prodotti.



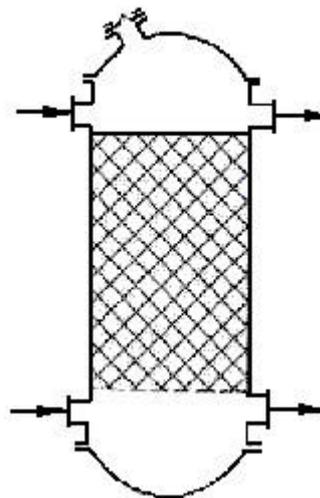
a) Reattore a letto fluidizzato (reaz. esotermica)



b) Reattore a letto mobile



c) Reattore a letto fisso controcorrente



d) Reattore a letto fisso equicorrente

Fig. 3.2 - Principali tipologie di reattori per reazioni condotte in fase gas.

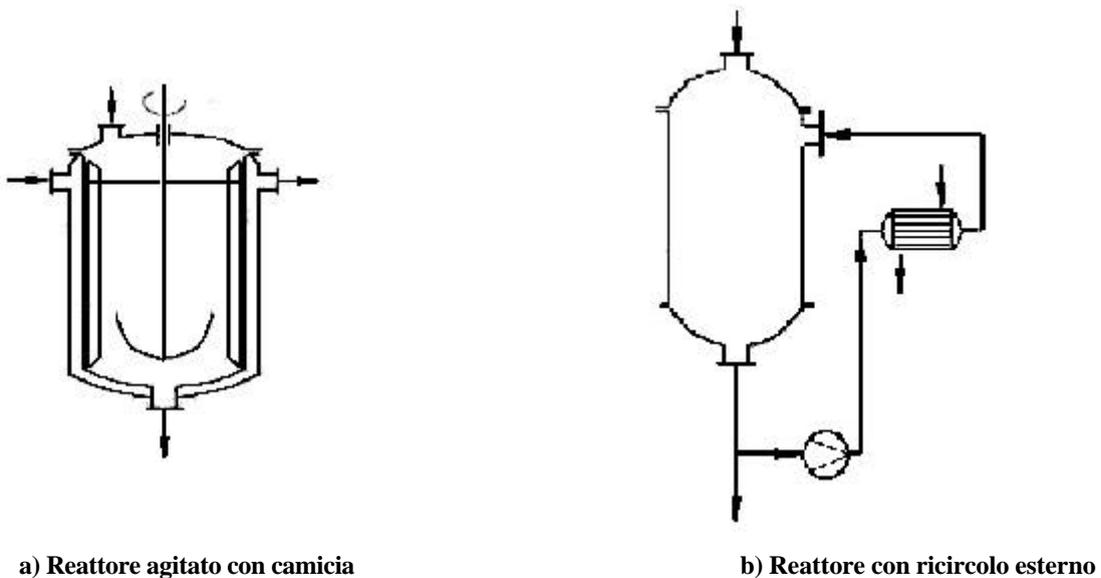


Fig. 3.3 - Principali tipologie di reattori per reazioni condotte in fase liquida.

Con riferimento al regime fluidodinamico, si osserva che sia il reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) (fig. 3.1 a) sia quello tubolare (fig. 3.1 d) sono reattori continui. In questo tipo di reattori i reagenti sono alimentati con continuità e, analogamente, con continuità sono estratti i prodotti.

Il reattore è semicontinuo quando uno solo dei reagenti (il reagente A nell'esempio raffigurato in fig. 3.1 b) è alimentato in continuo, mentre la quantità di B necessaria per completare la reazione è stata caricata all'inizio. In questo caso il prodotto P che via via si sta formando si accumula nella massa reagente, con la quale sarà scaricato al termine della reazione.

Il reattore è discontinuo (fig. 3.1 c) quando invece tutta la quantità dei reagenti A e B richiesta per la sintesi del prodotto P è caricata all'inizio.

In fig. 3.2 sono riportate in forma schematica le principali tipologie di reattori utilizzati quando i reagenti e i prodotti sono gassosi; le frecce indicano i flussi di materia. Il catalizzatore solido può costituire un letto fisso, oppure può essere mantenuto nella fase gassosa dal flusso di uno dei reagenti (letto fluidizzato) oppure può essere trasportato insieme con i reagenti e i prodotti (letto mobile).

Si riportano poi in fig. 3.3 schemi di reattori impiegati quando la reazione avviene in fase liquida. In fig. 3.3 a) è evidenziato un reattore continuo agitato munito di camicia per il controllo termico (raffreddamento o riscaldamento); in fig. 3.3 b) uno continuo con ricircolo esterno della miscela attraverso uno scambiatore di calore a fascio tubiero.

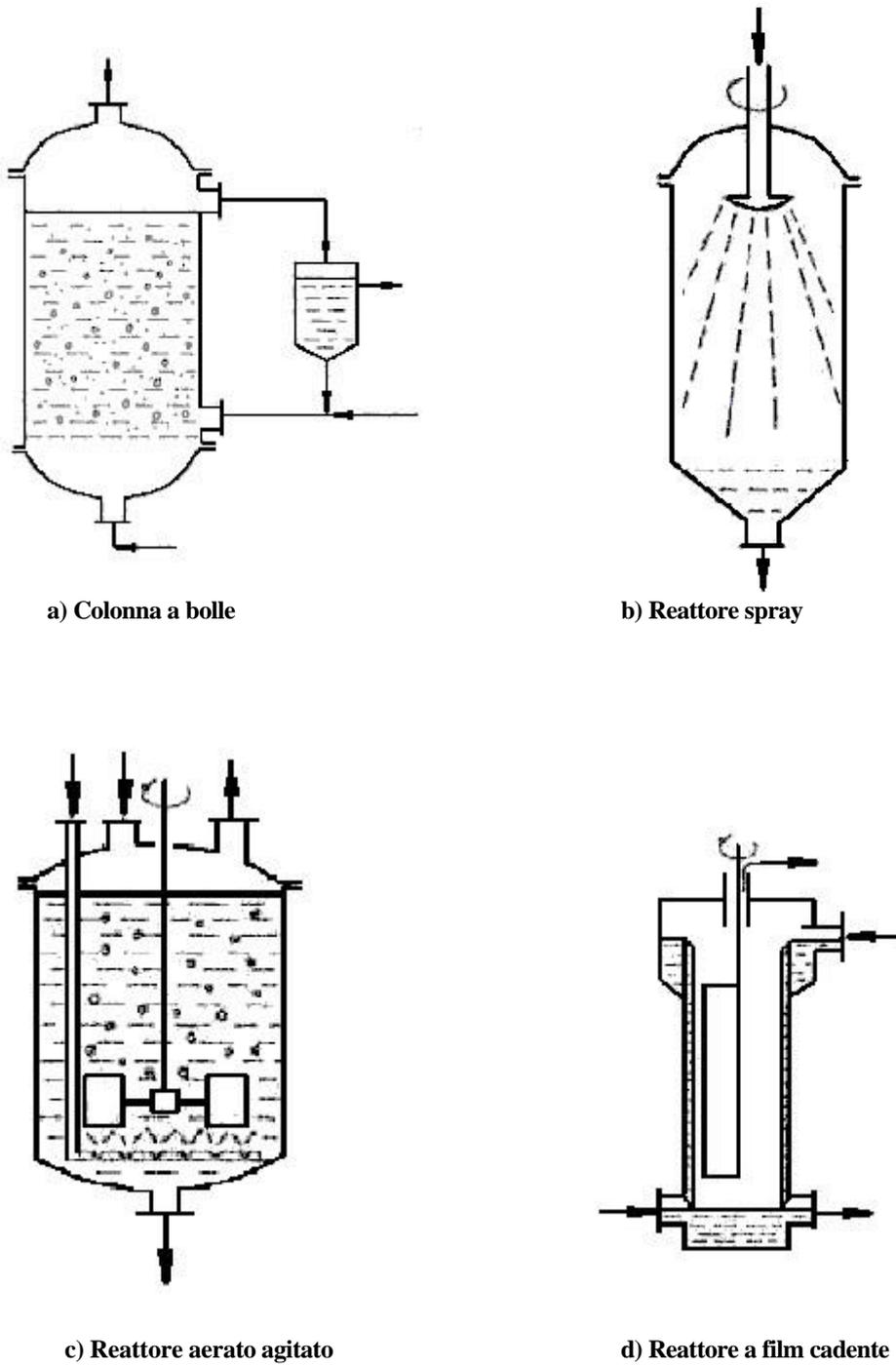


Fig. 3.4 - Principali tipologie di reattori per reazioni condotte in fase gas-liquida.

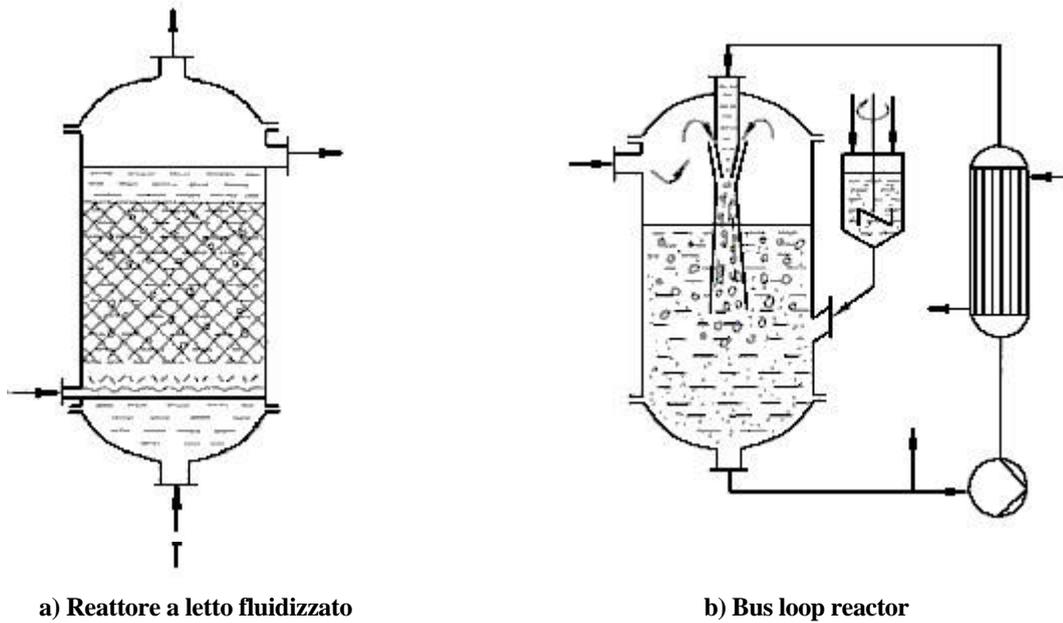


Fig. 3.5 - Principali tipologie di reattori per reazioni catalitiche in fase fluido-solido.

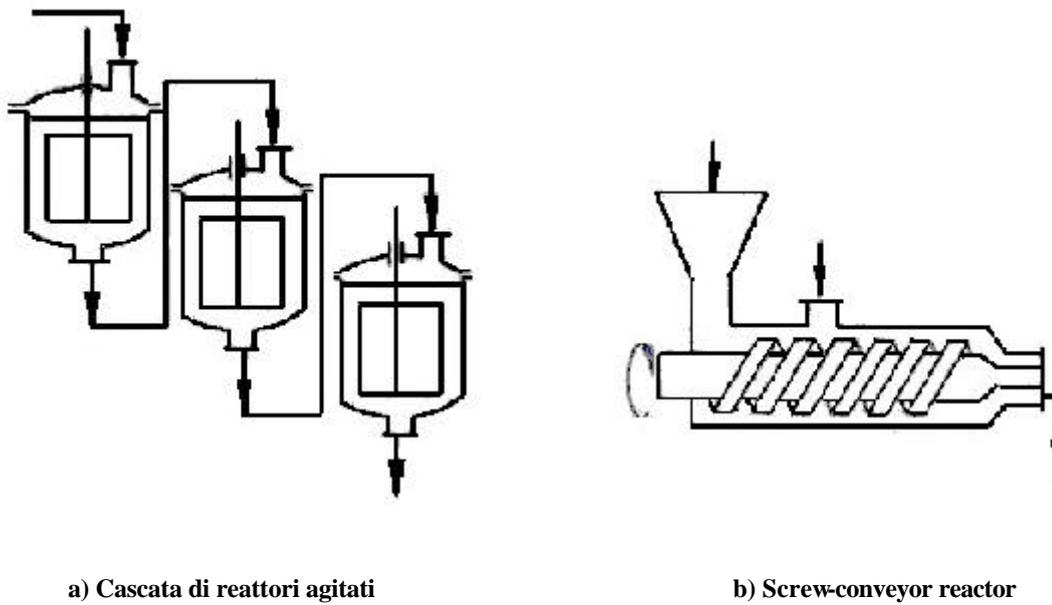


Fig. 3.6 - Principali tipologie di reattori per reazioni non catalitiche in fase liquido-solido.

Gli schemi di reattori riportati in fig. 3.4 sono utilizzati quando alcuni reagenti sono gassosi e altri sono liquidi. In tutti i casi la fase gassosa è alimentata con flusso continuo, il liquido invece può essere alimentato in continuo o in discontinuo. La massimizzazione del contatto tra le fasi può essere conseguita per gorgogliamento del gas nella fase liquida (colonna a bolle - fig. 3.4 a -, reattore aerato agitato - fig. 3.4 c-), per nebulizzazione del liquido nella camera di reazione (reattore spray - fig. 3.4 b-) oppure realizzando un sistema a film cadente in cui la corrente gassosa lambisce il sottile strato di liquido che copre la superficie interna del reattore.

Sono presentati in fig. 3.5 gli schemi di reattori utilizzati quando la reazione avviene in fase fluido-solido, catalitica e non catalitica.

I reattori, come si vede dalle figure precedenti, possono essere vuoti oppure contenere un letto impaccato di catalizzatore o semplice materiale di riempimento.

I reattori inoltre possono essere suddivisi in funzione della modalità di passaggio del fluido. Si hanno le seguenti categorie:

- a passaggio singolo
- a riciclo
 - dei reagenti
 - dei prodotti
 - del materiale inerte o solvente.
- a cascata (fig. 3.6 a)

Il ricircolo della massa reagente si rende necessario quando la conversione desiderata non si ottiene in un solo passaggio. La ricircolazione del prodotto o del materiale inerte è invece adottata di solito per potenziare il potere diluente e di volano termico di queste fasi. Inoltre si hanno effetti anche sull'equilibrio chimico della reazione in corso.

Un altro problema, in genere presente in un reattore, è costituito dalle modalità di approvvigionamento o smaltimento del calore. Esistono diverse modalità per smaltire calore: la più semplice, attraverso le correnti calde dei prodotti in uscita dal reattore. Di solito questo meccanismo non è sufficiente e quindi si devono prevedere sistemi ausiliari, soprattutto se il reattore è di grandi dimensioni. L'evaporazione infatti è un fenomeno superficiale (proporzionale al quadrato della dimensione lineare), mentre il calore sviluppato dalla reazione è proporzionale al volume dei reagenti e quindi al cubo della dimensione lineare. Si prevedono pertanto altri sistemi di smaltimento del calore attraverso un fluido ausiliario.

In condizioni di regime, la quantità di calore da smaltire dipende fortemente dalla differenza di temperatura tra massa in reazione e fluido refrigerante. Per garantire un buon controllo termico si devono progettare correttamente i sistemi di scambio termico ed evitare la formazione di *hot spot* (punti caldi), problema che si evidenzia spesso in presenza di una fase solida (catalizzatore, ecc.).

La struttura di un reattore dipende perciò da molti fattori tra cui:

- modalità di conduzione del processo
- condizioni operative
- tipologia del reattore
 - caratteristiche della reazione principale
 - caratteristiche delle reazioni secondarie prevedibili.

Al fine di garantire una certa qualità (conformità alle specifiche di progetto) del prodotto evitando sprechi dello stesso e danni impiantistici di solito generati da deviazioni dei parametri di processo dalle corrette condizioni di esercizio, sono installati sui reattori diversi sistemi ed

apparatati di cui si darà cenno al successivo paragrafo 3.4; in generale tali sistemi devono essere in grado di sopportare sia gli stress meccanici (agitazione del fluido, contatto con parti mobili, ecc.) sia gli aumenti di pressione e di temperatura ipotizzabili.

3.4 Sistemi connessi al reattore

3.4.1 Sistemi di agitazione

L'agitazione ha la funzione di garantire durante la reazione sia l'omogeneità del contenuto, consentendo l'intimo contatto tra i reagenti, sia il controllo della temperatura del reattore, dato che il moto del sistema permette ad una maggiore massa nell'unità di tempo di venire a contatto con la superficie di scambio termico.

I sistemi di agitazione possono essere costituiti sia da veri e propri apparati composti da motore, albero e girante, sia da sistemi di agitazione indiretta come la ricircolazione della massa di reazione o del solvente, il flussaggio di gas all'interno del reattore o, ancora, la sospensione del sistema reagente.

3.4.2 Sistemi di regolazione dei parametri fisici

Il buon rendimento di un processo chimico è strettamente collegato alla ottimale impostazione ed al controllo dei parametri di processo.

La gestione più o meno automatizzata di tali parametri è però influenzata da molti fattori, a partire da quello economico, che riguardano la complessità del processo, la pericolosità intrinseca della reazione, nonché l'età dell'impianto.

In molti casi, alcuni parametri fisici quali temperatura, pressione, livello e portata sono monitorati in continuo, mentre altre proprietà come ad esempio pH, viscosità e torbidità, sono controllate attraverso campionamenti o a fine ciclo.

In generale i sistemi di regolazione di queste grandezze sono costituiti dai seguenti componenti:

- l'*elemento sensibile* che rileva la variazione del parametro di processo che deve essere mantenuto ad un determinato valore di *set-point*;
- il *trasduttore*, in grado di ricevere il segnale (generalmente elettrico) da parte dell'elemento sensibile e di trasmetterlo all'organo di intervento;
- l'*organo di intervento*, l'elemento impiantistico che interviene, in base al segnale trasdotto e amplificato, su un parametro di processo la cui variazione ha effetto direttamente o indirettamente sul parametro controllato dall'elemento sensibile.

I segnali provenienti dai trasmettitori possono essere inviati ad allarmi ottici o acustici, soprattutto quando l'azione di controllo richiede l'intervento umano. I principali dispositivi di intervento sono collocati normalmente sulle tubazioni di adduzione e scarico del reattore o sul reattore stesso.

Qualche approfondimento è da farsi a proposito della temperatura che, data la sua grande influenza su tutti i fattori termodinamici e cinetici e sulle caratteristiche di scambio termico dell'impianto, rappresenta il parametro più delicato da controllare.

3.4.2.1 Sistemi di scambio termico

Le principali soluzioni adottate nella pratica impiantistica sono schematizzate in figura 3.7.

Per il caso particolare della camicia esterna, la struttura è funzione del tipo di fluido refrigerante/riscaldante e delle condizioni di esercizio. Si segnalano particolarmente le seguenti strutture:

- *Piana* – È preferibilmente utilizzata per il vapore; nel caso di refrigerazione con liquidi presenta grossi limiti, dato che nel percorso tra l'immissione e l'uscita si creano percorsi preferenziali che escludono dallo scambio termico ampie porzioni di superficie disponibile.
- *Con ugelli di turbolenza* – Quando nella camicia si fa passare un liquido è preferibile avere ugelli distributori in più punti, che aumentano la velocità di efflusso del fluido, migliorando l'azione di scambio termico.
- *A baffle* – Sia con vapore sia con liquidi, la tecnica è economica ed efficiente; si tratta della stessa struttura piana con setti separatori all'interno della camicia che costringono il fluido ad un percorso tortuoso, coinvolgendo tutta la superficie destinata a consentire lo scambio di calore.
- *Semitubo saldato* – Impiegato per scaldare con vapore e per refrigerare con acqua o con fluidi diatermici; l'efficienza di scambio è buona, l'uniformità di contatto anche; applicato a processi batch con elevati cicli termici, le saldature risultano molto sollecitate da fenomeni di fatica e sono inoltre sensibili alla corrosione.

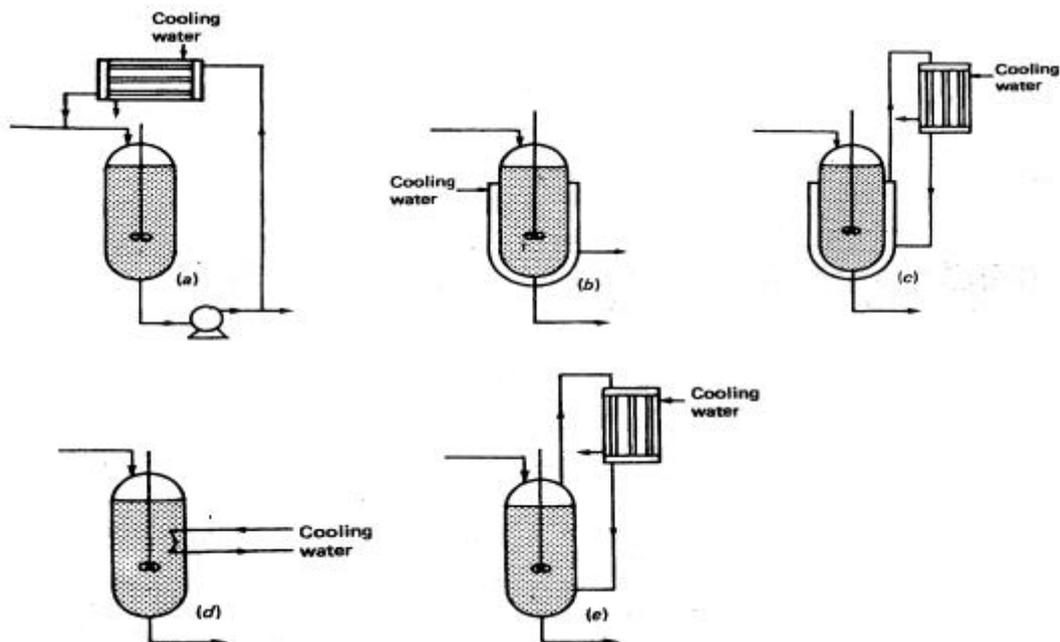


Fig. 3.7 - Tipologie di apparecchiature per lo scambio termico: (a) parziale riciclo di prodotto freddo; (b) camicia di raffreddamento esterno ad acqua; (c) camicia di raffreddamento esterna più condensatore con liquido vaporizzabile; (d) serpentino interno; (e) raffreddamento ad opera di un condensatore esterno con liquido vaporizzabile.

Le apparecchiature di scambio termico possono essere classificate in base alle modalità con cui avviene il trasferimento (fig. 3.8), al numero di fluidi interessati allo scambio di calore, alla struttura (fig. 3.9), alle direzioni dei flussi (fig. 3.10), al meccanismo di scambio (fig. 3.11). Tali apparecchiature saranno più diffusamente descritte al capitolo 5.

Un elenco di alcune tipologie di condensatori è riportato in fig. 3.12, mentre gli evaporatori sono classificati in base alla struttura (fig. 3.13) ed alle modalità di approvvigionamento dell'energia (fig. 3.14).

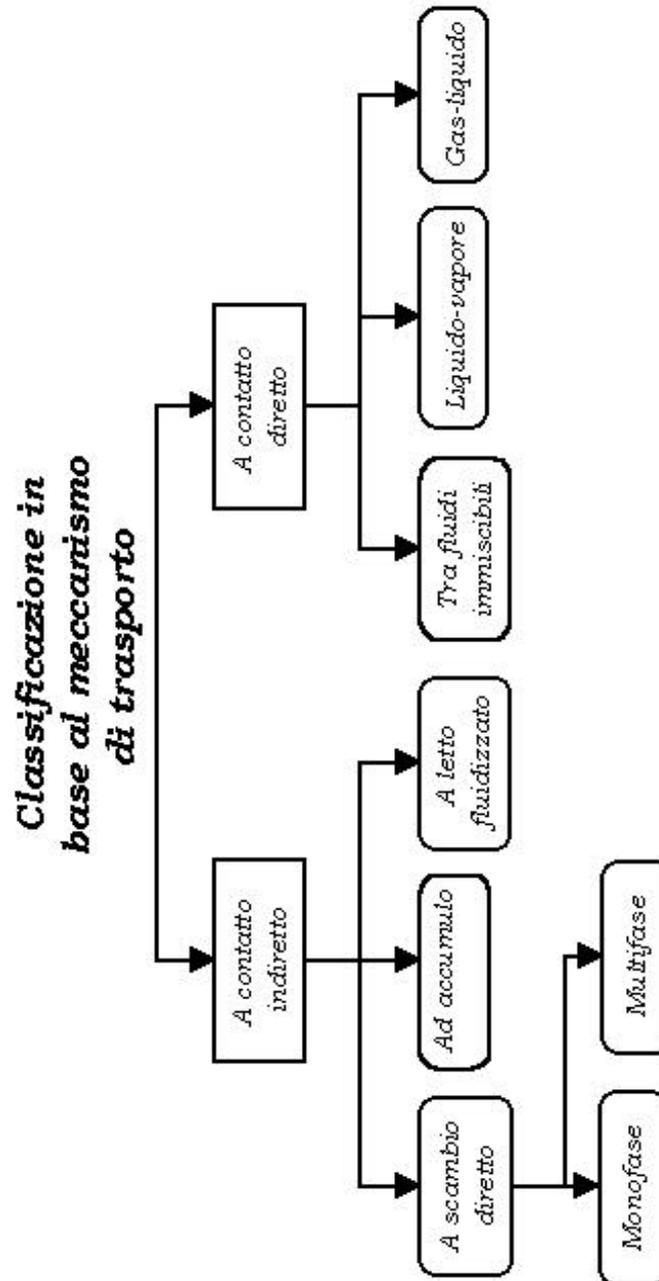


Fig. 3.8 - Classificazione delle apparecchiature di scambio termico in base al meccanismo di trasporto

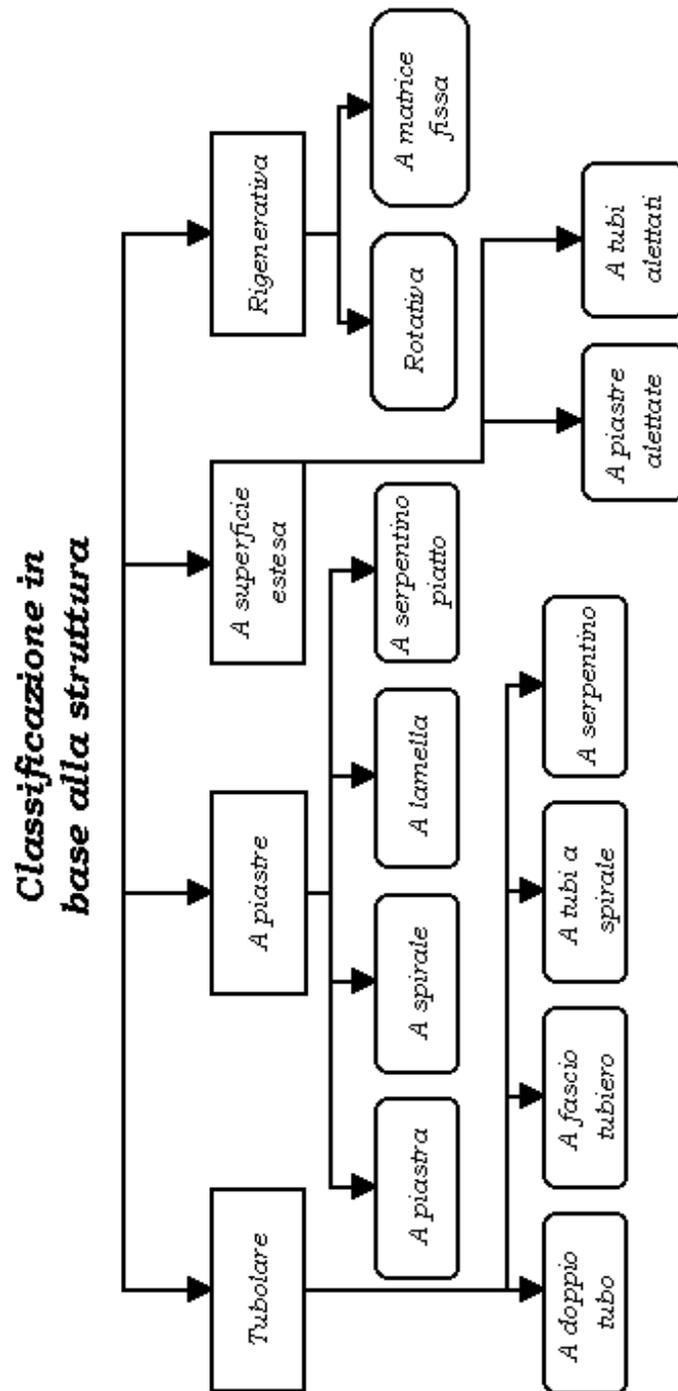


Fig. 3.9 - Classificazione delle apparecchiature di scambio termico in base alla struttura

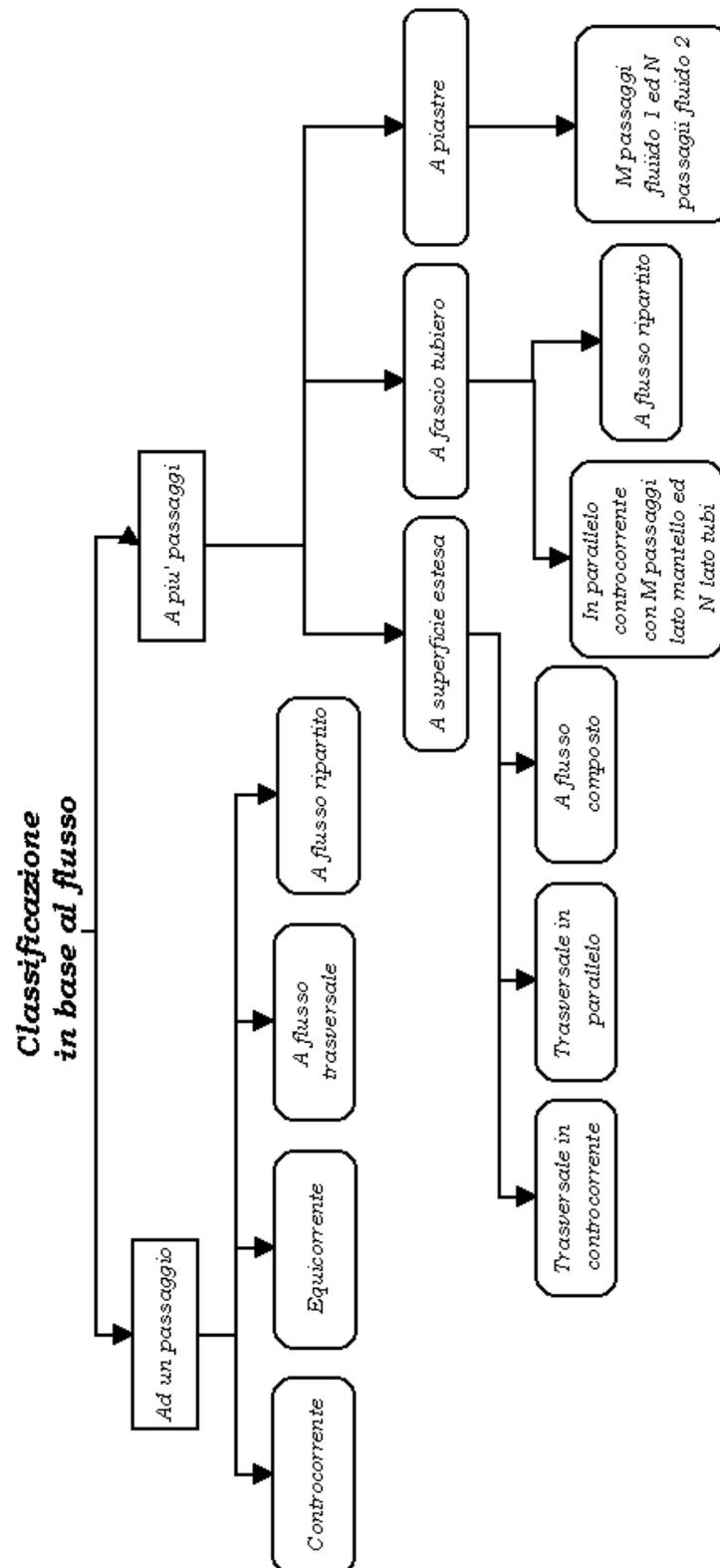


Fig. 3.10 - Classificazione delle apparecchiature di scambio termico in base al tipo di flusso

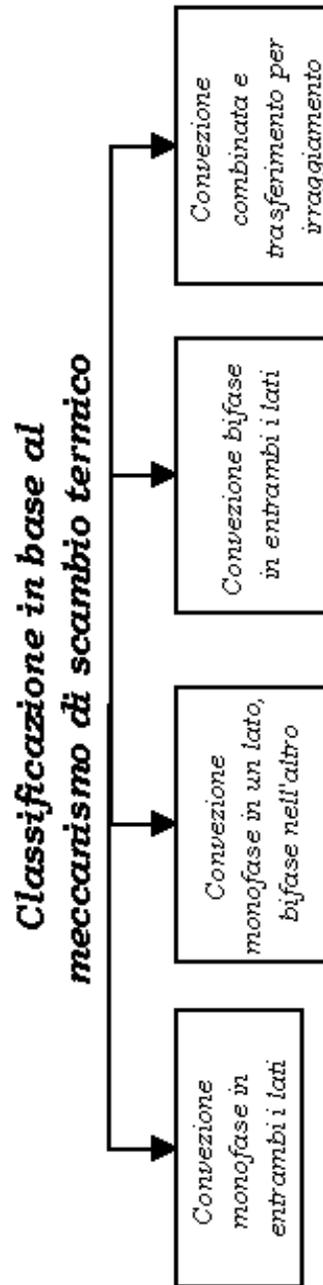


Fig. 3.11 - Classificazione delle apparecchiature di scambio termico in base al meccanismo di scambio di calore

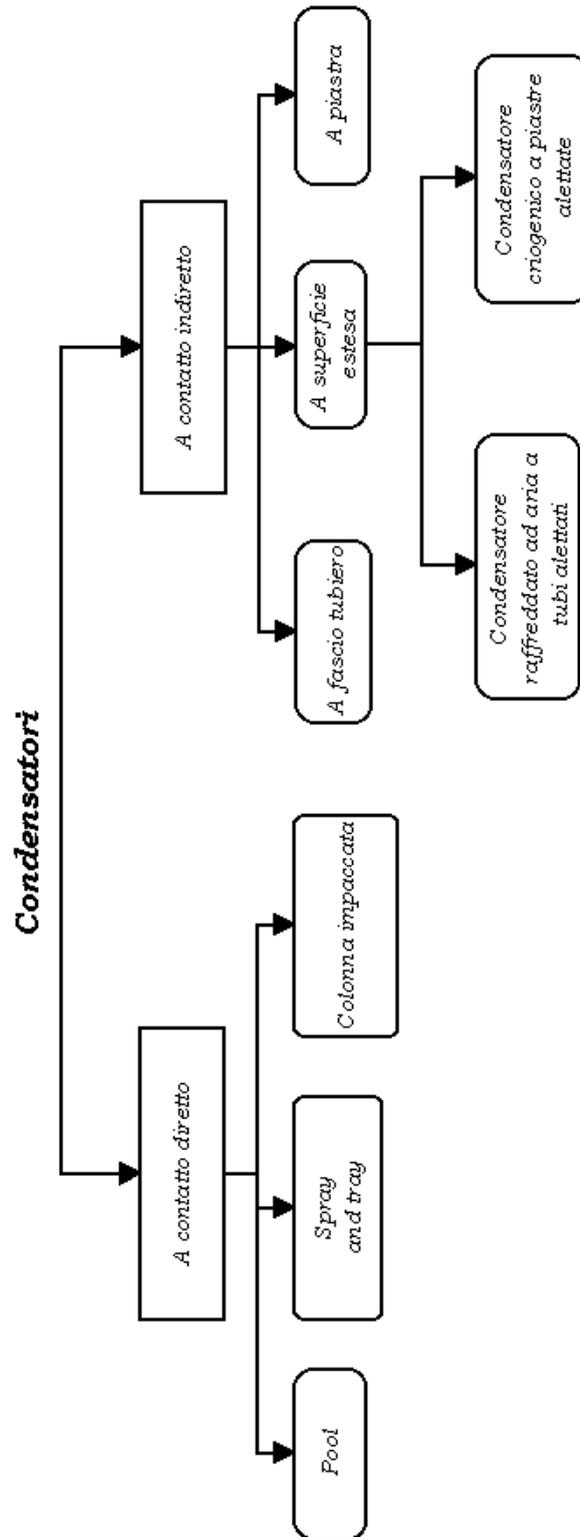


Fig. 3.12 - Alcune tipologie di condensatori

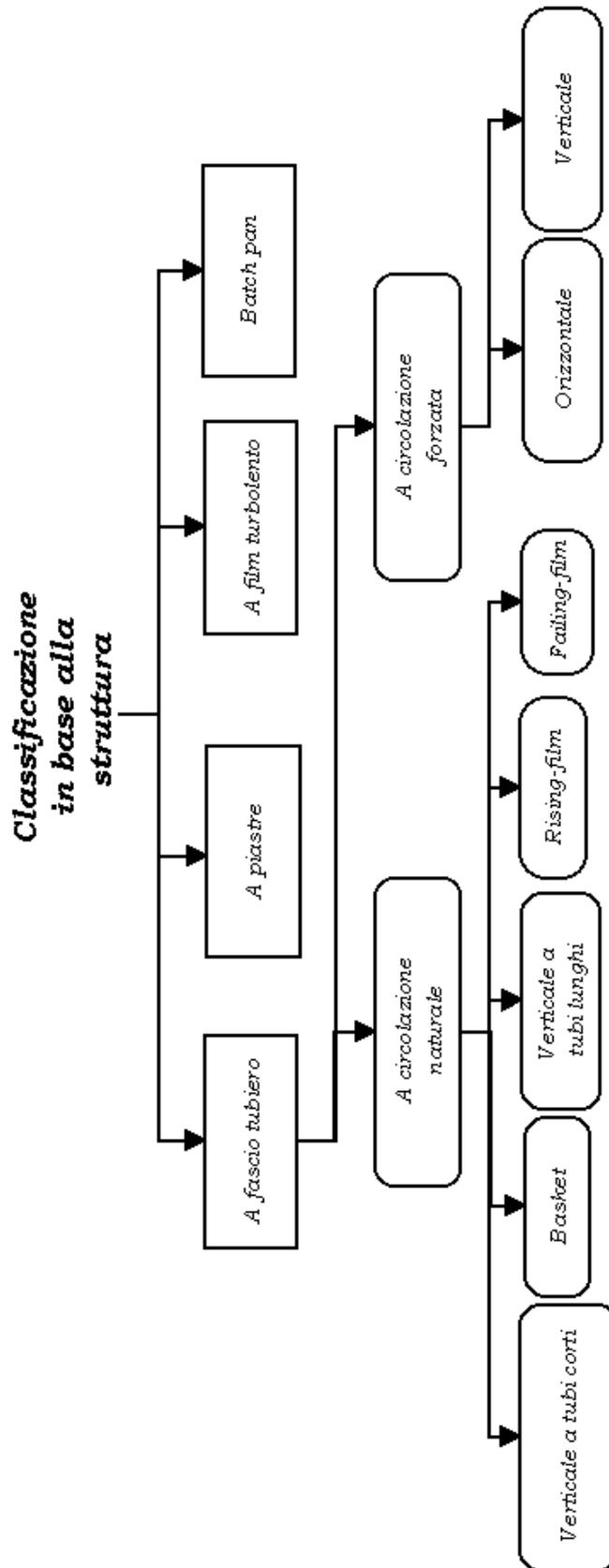
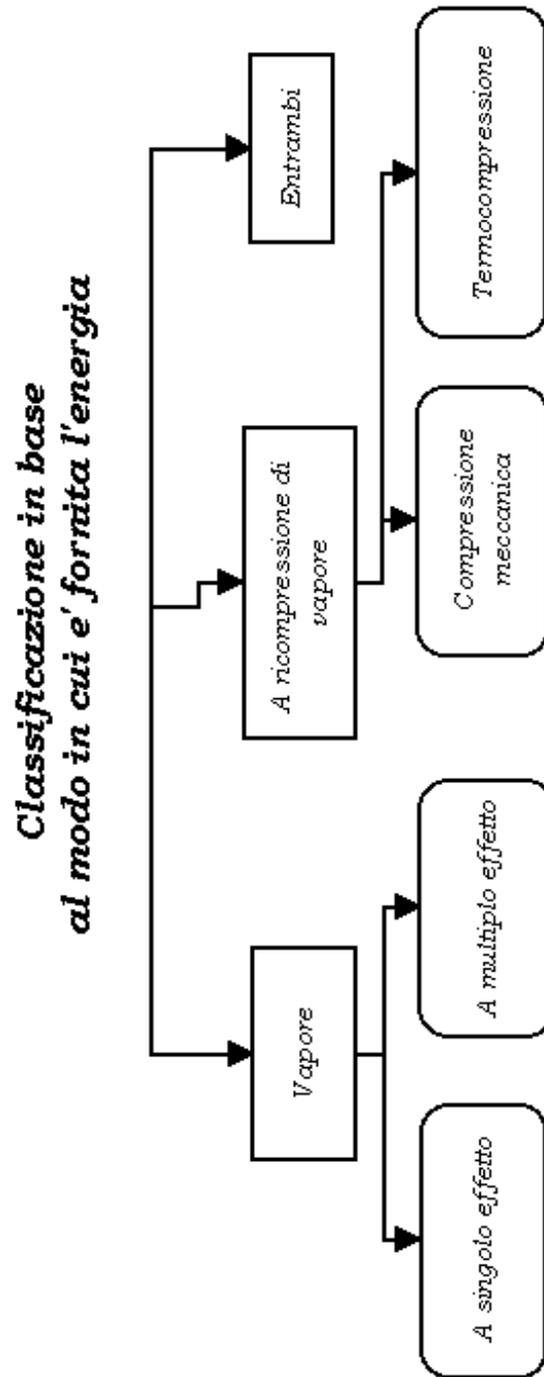


Fig. 3.13 - Classificazione degli evaporatori in base alla struttura



3.14 - Classificazione degli evaporatori in base alla modalit  di approvvigionamento dell'energia

3.4.3 Sistemi di blocco di emergenza

I sistemi di misura, indicazione e registrazione dei parametri d'interesse sono in genere collegati a dispositivi di allarme e a dispositivi automatici di blocco.

I *segnali di allarme* (di tipo acustico e/o luminoso) avvertono gli operatori che determinate variabili di processo tendono ad assumere valori eccedenti i limiti di sicurezza.

I *dispositivi di blocco* arrestano il processo o alcune operazioni sia per effetto dell'intervento di un operatore sia automaticamente, quando una o più variabili di processo superano i valori di guardia prestabiliti, dopo che i sistemi di regolazione ordinari sono risultati inefficaci.

Nei processi continui e semicontinui i sistemi di blocco agiscono prevalentemente sulle linee di adduzione dei reagenti bloccandone l'immissione in modo da limitare la quantità di calore generato in caso di deriva termica.

Come i sistemi di regolazione, i sistemi di blocco possono essere divisi in generale in tre parti costitutive:

- *Sistema di rivelazione*: controlla la variabile di processo iniziatrice del blocco e manda un segnale di blocco o, in condizioni normali, di non blocco ad un sistema decisionale di trasferimento;
- *Sistema decisionale di trasferimento*: è composto di unità logiche che decidono se fare arrivare o meno il segnale proveniente dal sistema di rilevazione a quello di attuazione;
- *Sistema di attuazione*: riceve dal sistema decisionale di trasferimento il segnale di blocco o, in condizioni normali, di non blocco ed attua le azioni appropriate per la circostanza.

Un sistema di blocco caratteristico è l'intervento automatico di arresto dell'alimentazione dei reagenti al raggiungimento della soglia di *altissimo livello* di temperatura, dovuto al mancato intervento dei sistemi di regolazione o all'inefficacia della loro azione.

3.4.4 Sistemi di protezione del reattore

L'ultimo livello di sicurezza installato sul reattore è rappresentato da sistemi di protezione (*protezione passiva*) quali dischi di rottura, valvole di sicurezza e linea di *blow-down* che consentono di limitare i danni alle persone, all'impianto e all'ambiente, ma implicano, di solito, lo spreco della massa in reazione.

Le *valvole di sicurezza (PSV)* sono sistemi aggiuntivi alle valvole di sfiato. Hanno dimensioni maggiori ed intervengono quando la sovrappressione interna supera determinati limiti di set e le valvole di sfiato risultano insufficienti. Tali valvole sono spesso collegate a sistemi di "convogliamento" (*blow-down*) che, raccogliendo lo sfiato di emergenza, mitigano le conseguenze di un rilascio in atmosfera.

Tale linea di *blow-down* è costituita da una serie di apparecchiature: valvola di sicurezza, *scrubber* (abbattitore), serbatoio polmone, pompe di ricircolazione del fluido di abbattimento, camino o torcia.

I *dischi di rottura (RD)* sono dispositivi di sicurezza pronti ad intervenire in caso di mancato intervento degli altri sistemi visti in precedenza o, in caso di sovrappressioni più elevate, efficaci per evitare il collasso del reattore. Lo sfiato di tali dischi di rottura è talvolta collegato a sistemi di *blow-down*.

4 IMPIANTISTICA DISCONTINUA E SEMICONTINUA

4.1 Premessa

In questa sezione si approfondiscono gli aspetti impiantistici collegati alle produzioni realizzate con processi discontinui.

La scelta di soffermarsi su questo tipo di produzione deriva fondamentalmente da tre motivi. Innanzitutto, esiste una questione di opportunità legata alla grande diversificazione dei processi industriali e, di conseguenza, all'impossibilità di analizzare a fondo in un compendio tecnico pratico tutta l'impiantistica industriale.

In secondo luogo, i processi di chimica fine, finalizzati ad esempio alla produzione di resine sintetiche, prodotti farmaceutici e, in genere, di prodotti ad alto valore aggiunto che utilizzano reattori agitati discontinui sono assai numerosi e diffusi.

Infine, dovendosi occupare essenzialmente delle questioni legate alla sicurezza, va osservato che il processo realizzato in impianti discontinui presenta, in termini generali, un maggior livello di rischio nella gestione di reazioni esotermiche.

4.2 Il reattore "batch"

4.2.1 Schema generale

Nelle figure 4.1 e 4.2 sono riportati gli schemi essenziali dei due tipi fondamentali di reattore discontinuo, quello completamente discontinuo e quello semicontinuo, confrontati con il reattore continuo. Con le lettere A e B sono indicati i reagenti, con la lettera P uno dei prodotti di reazione.

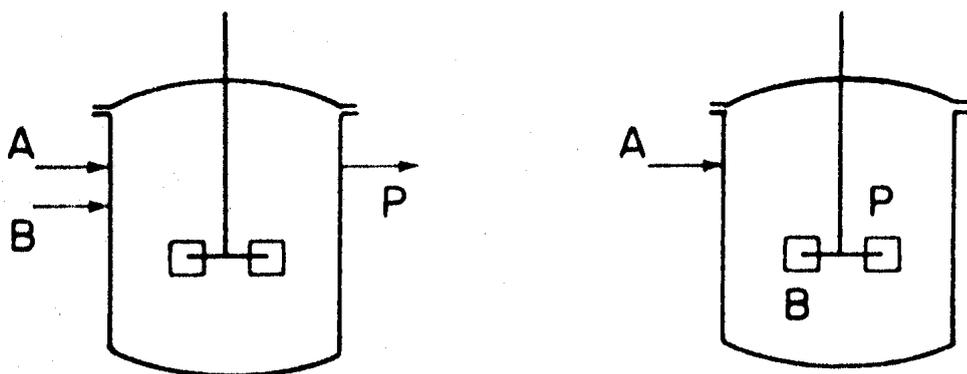


Fig. 4.1 - Reattore continuo e semicontinuo

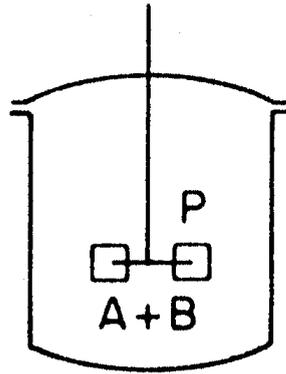


Fig. 4.2 - Reattore discontinuo

Le principali caratteristiche di tali reattori sono le seguenti.

- *Reattore continuo*
 - i reagenti sono aggiunti in modo continuo separati ma contemporaneamente e il prodotto viene estratto anch'esso in modalità continua;
 - la velocità di dosaggio e di estrazione rispetta la velocità di reazione, il prodotto è continuamente estratto e quindi non è previsto alcun accumulo di reagenti all'interno del reattore;
 - il basso accumulo di reagenti nel reattore comporta che la massa presente in ogni momento sia costituita pressoché dal solo prodotto;
 - la velocità di reazione è facilmente controllabile, dato che dipende dalla concentrazione dei reagenti;
 - il calore prodotto dalla reazione può essere regolato facilmente anche attraverso la velocità di aggiunta dei reagenti.
- *Reattore semicontinuo*
 - uno dei reagenti è caricato sin dall'inizio, mentre l'altro è dosato in modo continuo; il prodotto non viene allontanato ma rimane nel reattore sino allo scarico definitivo;
 - la velocità del dosaggio è regolata in base alla velocità di reazione e il non accumulo del secondo reagente è garantito solamente dal rispetto di tale equilibrio;
 - la composizione della massa in reazione varia completamente durante il processo, dato che tale massa all'inizio è costituita dal solo reagente precaricato, mentre al termine è presente solo il prodotto;
 - la velocità di reazione dipende essenzialmente dalla concentrazione del componente aggiunto (reagente "chiave" del processo) e quindi è poco sensibile alla variazione della concentrazione del reagente precaricato, eccetto che durante la fase finale, quando quest'ultimo diviene molto diluito;
 - il calore prodotto dalla reazione può quindi essere facilmente regolato anche attraverso la velocità di aggiunta del reagente.

- *Reattore totalmente discontinuo*

- i reagenti, compreso il catalizzatore, sono caricati in rapida sequenza all'inizio del processo; la reazione si avvia una volta che il sistema è stato portato alle condizioni operative previste, ad esempio dopo una fase di riscaldamento;
- non è prevista alcuna aggiunta successiva di reagenti, poiché la ricetta è già stata predisposta in partenza; il processo è gestito attraverso il controllo dei parametri tramite intervento esterno;
- la composizione della massa in reazione varia continuamente durante il processo, dato che all'inizio essa è costituita dalla miscela reagente precaricata, mentre al termine è presente solo il prodotto;
- la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti; dato che questa però è una funzione esponenziale della temperatura, il controllo del processo è sostanzialmente affidato al controllo dall'esterno di tale parametro;
- il calore sviluppato nel processo è unicamente funzione della velocità di reazione e della capacità di termoregolazione dell'impianto; il mantenimento delle corrette condizioni operative è quindi garantito solo dall'intervento esterno.

4.2.2 *Componentistica del reattore discontinuo*

Per quanto concerne la natura e le caratteristiche della componentistica del reattore batch, la strumentazione e i sistemi funzionalmente connessi, vale pressoché *in toto* quanto descritto per la parte generale e continua.

E' opportuno però fare alcune puntualizzazioni che possono servire a meglio comprendere questo particolare modo di condurre un processo.

In sostanza, dovendo gestire un reattore nel quale si caricano sin dall'inizio tutte le quantità previste di reagenti e nel quale, quindi, si realizza un notevole carico potenziale energetico, ogni componente si distingue dall'omologo "continuo" per la delicatezza della funzione.

Prendendo in considerazione ad esempio il sistema di raffreddamento, si può osservare che esso interviene soprattutto nelle fasi iniziali e centrali della reazione per poi perdere di importanza, sempre dal punto di vista della sicurezza, verso la fine del processo. Analoghe considerazioni possono essere fatte anche per il condensatore dei vapori e conducono a stabilire la necessità di una particolare attenzione nella progettazione e nell'installazione di tali componenti.

Il dimensionamento di scambiatori e di sistemi di refrigerazione deve infatti tenere in debito conto che le situazioni anomale in un processo discontinuo sono assai più gravi di quelle di un processo continuo e richiedono, pertanto, una progettazione mirata a far fronte all'emergenza.

Anche il significato di sistema di controllo assume una valenza diversa tra le due modalità di conduzione di processo. Nel processo continuo il controllo rappresenta in pratica la regolazione di marcia a valle del sistema, mentre nel reattore batch costituisce il freno del sistema, ossia un qualcosa di più simile ad una misura di emergenza che ad un sistema di regolazione.

4.2.3 *Procedure di conduzione del processo batch*

Va osservato che la modalità discontinua di conduzione del processo aggiunge un ulteriore elemento di rischio dovuto alla maggiore probabilità di errore umano. Le fasi di avvio ed arresto, di per sé critiche, sono infatti enormemente più frequenti per i processi batch rispetto a quelli continui ed il numero di operazioni affidate all'operatore è generalmente di gran lunga superiore a questi ultimi.

Ne deriva una generalizzata scarsa presenza di sistemi di gestione automatica dei processi che si ripercuote in un'elevata probabilità di errore operativo che, infatti, trova riscontro nelle statistiche degli incidenti. Di qui la necessità di sottolineare l'importanza di una profonda formazione del personale addetto, affinché ogni operazione venga svolta nella piena consapevolezza dei pericoli legati ad ogni fase e delle relative azioni di emergenza da attuarsi con immediatezza, onde evitare il rapido aggravarsi di situazioni inizialmente anomale che possono trasformarsi in eventi catastrofici.

Sia di sistemi sia di procedure si parlerà nella trattazione che segue, evidenziando le relazioni man mano che verranno affrontati i diversi passaggi.

5 INFLUENZA DEI PARAMETRI SULLA PERICOLOSITÀ DELLA REAZIONE

5.1 I parametri termodinamici e cinetici

Scopo di questo paragrafo è identificare i principali parametri chimico-fisici e termodinamici che caratterizzano una reazione dal punto di vista della pericolosità che riguarda in primo luogo gli aspetti intrinseci al sistema.

L'attenzione sarà focalizzata sulle reazioni *esotermiche* poiché presentano una maggiore criticità dal punto di vista del controllo impiantistico. Ciò non vuol dire, però, che la conduzione di una reazione *endotermica* sia priva di pericoli, poiché in questo caso i prodotti di reazione hanno spesso un contenuto energetico più alto delle sostanze di partenza, che li rende termicamente instabili e facilmente soggetti alla decomposizione esotermica.

I parametri cinetici e termodinamici che è necessario conoscere nello studio della pericolosità delle reazioni esotermiche sono:

- aumento adiabatico di temperatura;
- velocità di produzione del calore;
- velocità di reazione;
- entalpia di reazione;
- volume specifico dei gas che si sviluppano;
- valore della pressione massima;
- temperatura di decomposizione esotermica;
- tempo di induzione adiabatico;
- velocità di salita della pressione;
- energie apparenti di attivazione.

La stima dei parametri termodinamici può essere eseguita con successo consultando dati di letteratura, mentre la determinazione dei parametri cinetici necessita spesso del ricorso a tecniche sperimentali.

5.1.1 Aumento adiabatico di temperatura

La definizione della pericolosità della reazione passa attraverso la stima della potenziale crescita di temperatura nel sistema reagente in condizioni adiabatiche, cioè senza scambi di calore con l'esterno. Tale condizione può, infatti, considerarsi quella più sfavorevole.

L'incremento adiabatico di temperatura, o "*delta T adiabatico*", è definito come segue:

$$\Delta T_{ad} = c_A \cdot \Delta H_r / c_p \cdot \rho$$

dove c_A è la concentrazione del reagente chiave A, mol/m³
 c_p è il calore specifico della miscela di reazione, kJ/(kg · K)
 ρ è la densità della miscela di reazione, kg/ m³
 ΔH_r è il calore di reazione per unità di massa, kJ/mol.

Il ΔT_{ad} è importante sia perché fornisce in maniera diretta una stima della massima temperatura raggiungibile teoricamente dal sistema, ma anche perché in un processo reale, soprattutto quando vi sono grossi volumi in gioco o sopraggiungono circostanze anomale come

mancata agitazione o raffreddamento, si possono realmente stabilire condizioni simili a quelle adiabatiche.

I parametri che influenzano il ΔT_{ad} e sui quali è possibile intervenire sono quindi, secondo la definizione, la massa totale del sistema (non solo quella dei reagenti) ed il suo calore specifico.

Pertanto, un sistema reagente maggiormente diluito o accompagnato da composti con alto calore specifico raggiunge valori di ΔT_{ad} inferiori e quindi rappresenta un livello superiore di sicurezza del processo.

5.1.2 *Velocità di produzione del calore*

Il calore Q sviluppato dalla reazione chimica nell'unità di tempo è pari al flusso di calore q moltiplicato per il volume V del sistema reagente:

$$Q = q \cdot V = r \cdot \Delta H_r \cdot V$$

Le grandezze in gioco sono quindi:

- la velocità di reazione (influenzata direttamente dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti e del catalizzatore)
- l'entalpia di reazione;
- il volume del sistema reagente.

Il termine Q può quindi essere ridotto diminuendo la temperatura di lavoro, operando con concentrazioni di reagente più diluite o riducendo la velocità di alimentazione dei reagenti. La diluizione del sistema reagente, oltre a portare ad una diminuzione della velocità di reazione, consente di moderare l'incremento della temperatura e della pressione nel sistema.

Il volume incide in modo estensivo, ossia lavorando con volumi o portate ridotti si può contenere in termini assoluti, ma non relativi, il rateo termico rilasciato dal sistema.

5.1.3 *Volume specifico dei gas che si sviluppano*

La caratterizzazione della fase gassosa che si può produrre nel corso di un rilascio conseguente alla perdita di controllo di un processo esotermico è importante per il dimensionamento dei sistemi di sfiato di emergenza.

Il volume specifico dei gas derivanti da un'eventuale decomposizione esotermica o dei vapori del solvente, dei reagenti e dei prodotti di reazione è funzione della temperatura ed è importante per definire l'andamento della pressione all'interno del sistema.

5.1.4 *Valore della massima pressione che si raggiunge*

La conoscenza di questa grandezza è molto importante per verificare la possibilità di cedimento strutturale del reattore nonché per il dimensionamento dei dispositivi di sfiato di emergenza (valvole di sicurezza e dischi di rottura).

5.1.5 *Temperatura di decomposizione esotermica*

Una decomposizione esotermica è una trasformazione chimica, generalmente indesiderata, che avviene con sviluppo di calore e che coinvolge un solo composto. Queste reazioni avvengono generalmente secondo un meccanismo a stadi e la relativa cinetica risulta abbastanza complessa.

Poiché i prodotti di decomposizione non sono sempre noti a priori, è difficile calcolare l'entalpia di decomposizione anche se sono noti i calori di formazione dei composti di partenza.

La conoscenza dei prodotti di decomposizione è importante anche per valutare il loro grado di pericolosità dal punto di vista ambientale e tossicologico.

Una stima del pericolo associato alla decomposizione è data dal valore dell'entalpia di formazione del composto, valore che in qualche modo rappresenta l'energia potenzialmente rilasciabile dalla sostanza.

La valutazione della temperatura di inizio decomposizione e il confronto con la massima temperatura raggiungibile nel sistema sono fondamentali per stabilire le conseguenze della perdita di controllo del processo.

5.1.6 Tempo di induzione adiabatico

Si definisce tempo di induzione adiabatico il tempo necessario al raggiungimento della massima velocità di reazione in condizioni adiabatiche.

5.1.7 Velocità di salita della pressione

L'andamento della velocità di salita della pressione in funzione del tempo ed il suo valore di picco servono per il dimensionamento degli sfiati di emergenza ed anche per la scelta del materiale con cui realizzare il reattore.

5.1.8 Energie apparenti di attivazione

Si parla di energie apparenti di attivazione e non di energie di attivazione per il fatto che le cinetiche che caratterizzano le reazioni che si svolgono nel corso dell'esplosione termica sono spesso complesse e quindi difficili da valutare in maniera rigorosa con gli usuali strumenti di indagine sperimentale.

5.2 Relazioni tra la termochimica del processo ed il suo controllo

5.2.1 L'esplosione termica

Il calore prodotto da una reazione esotermica genera un aumento di temperatura all'interno del sistema. Se la quantità di calore prodotto è maggiore della quantità di calore ceduto all'esterno il sistema si autoriscalda. La generazione di prodotti gassosi o la vaporizzazione del liquido all'interno del sistema chiuso provoca l'aumento della pressione.

La velocità di reazione aumenta con l'incremento della temperatura e si produce così un meccanismo a spirale, come illustrato in Figura 5.1.

Se questo fenomeno, definito "*esplosione termica*", si sviluppa all'interno di un processo produttivo di cui si perde il controllo, si parla di "*runaway reaction*" o *reazione divergente*.

E' interessante condurre uno studio del sistema in condizioni adiabatiche, cioè senza scambi di calore con l'esterno, per cui tutta l'energia sviluppata dalla reazione esotermica va a riscaldare il sistema reagente; se il processo risulta sicuro in tali condizioni, lo sarà a maggior ragione in condizioni operative "normali", quando cioè si ha scambio di calore con l'esterno.

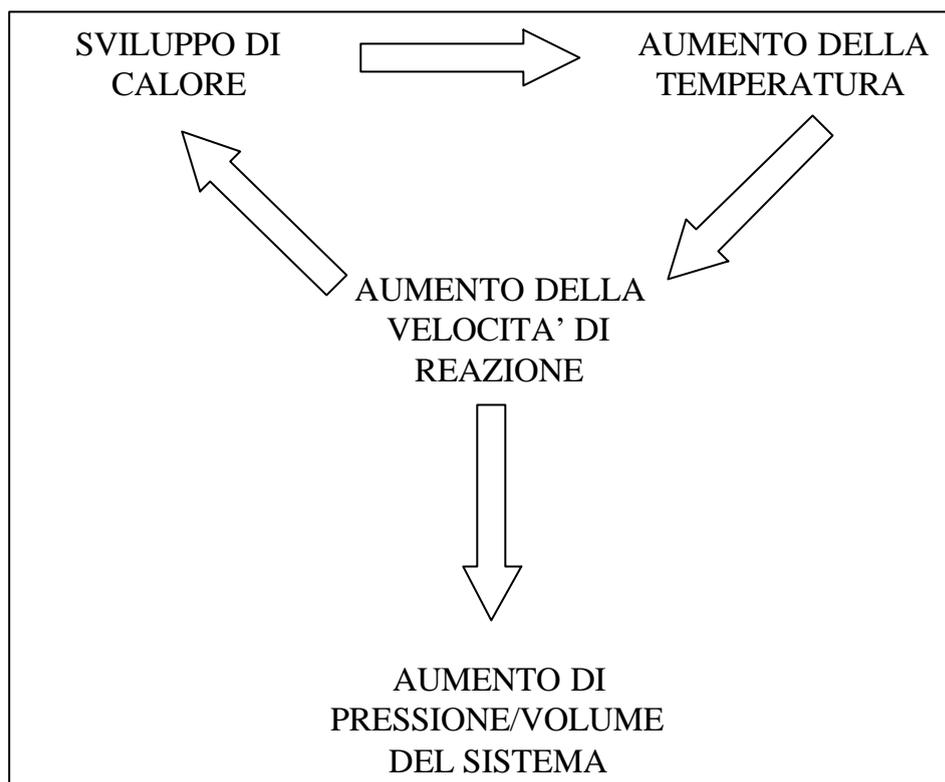


Fig. 5.1 - La spirale della reazione pericolosa.

Dal bilancio di calore di un sistema reagente, caratterizzato da una energia di attivazione E , da un fattore preesponentiale k_0 , da un ordine di reazione n e da una entalpia di reazione ΔH_r , si arriva alla definizione del tempo di induzione adiabatico o TMR (Time To Maximum Rate), che rappresenta il tempo necessario per raggiungere la massima velocità di reazione in condizioni adiabatiche.

Questo parametro, unitamente a quelli definiti in precedenza, costituisce una delle variabili che è necessario analizzare per esaminare i sistemi che possono condurre ad un'esplosione termica.

Trascurando la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del reagente chiave, il TMR è dato da:

$$\text{TMR} = (R \cdot T^2) / E \cdot \Delta T_{ad} \cdot k$$

Questa espressione è valida per reazioni fortemente esotermiche poiché durante il periodo di autoriscaldamento critico ai fini dell'esplosione termica si ha un limitato consumo dei reagenti.

5.2.2 La reazione divergente

È già stato osservato che la sicurezza del processo deve essere valutata dal confronto tra gli aspetti chimici intrinseci della reazione e l'apparato impiantistico in cui si svolge il processo in modo da offrire un quadro generale degli aspetti che possono intervenire nel determinare un incidente rilevante dovuto alla perdita di controllo termico di un processo chimico esotermico.

Le considerazioni termodinamiche e cinetiche, rispetto all'innescarsi del meccanismo a spirale di figura 5.1, consentono di valutare l'esplosione termica come elemento di pericolo, ma non sono esaurienti rispetto alle reali possibili conseguenze causate dalla perdita di controllo del

sistema reagente gestito all'interno di un processo industriale. E' infatti necessario individuare ed analizzare i fattori esterni allo stesso sistema che intervengono nel mitigare o accentuare la fenomenologia di deriva termica.

Una reazione può diventare divergente quando la velocità di produzione del calore supera la capacità di raffreddamento del sistema. La velocità di produzione del calore, proporzionale a quella di reazione, è funzione esponenziale della temperatura del sistema (legge di Arrhenius), mentre la velocità di rimozione del calore, proporzionale alla differenza tra la temperatura del reattore e quella del fluido refrigerante, è una funzione lineare della temperatura (figura 5.2).

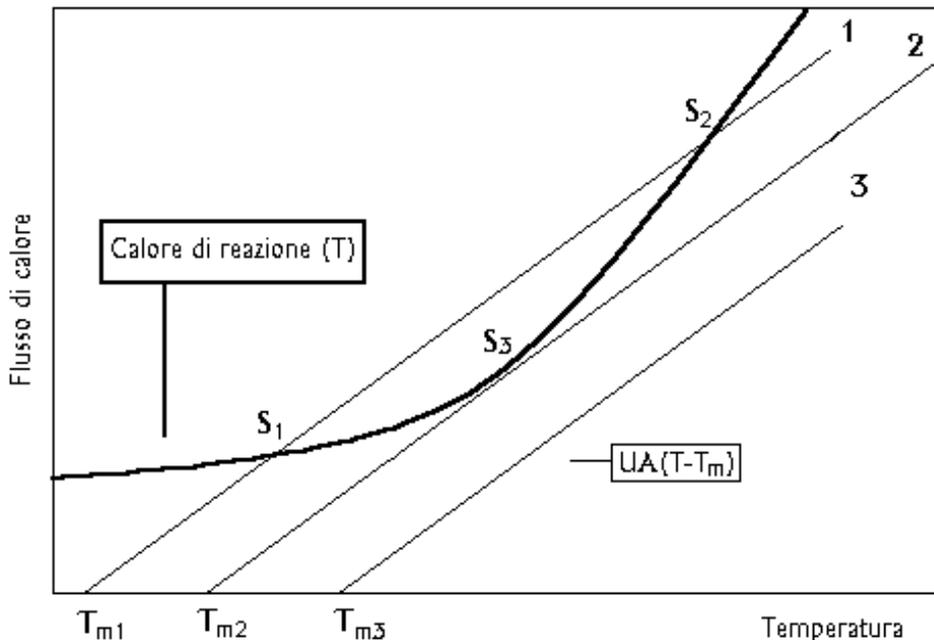


Fig. 5.2 - Velocità di generazione e di rimozione del calore in funzione della temperatura.

I punti di intersezione tra tali curve sono punti di equilibrio del sistema, in cui la velocità di produzione e di sottrazione del calore sono uguali. Occorre però distinguere se si tratta di *equilibrio stabile o instabile*, a seconda che un allontanamento da tale punto venga compensato dal sistema stesso (tende a riportarsi alla condizione di equilibrio), o porti ad una ulteriore divergenza con conseguente perdita di controllo della reazione.

Il processo va perciò progettato in modo da poter gestire la reazione ad un punto di equilibrio stabile in cui il sistema sia in grado di autoregolarsi, ossia tenda ad autoriscaldarsi fino a raggiungere la condizione di stabilità se si trova a temperatura minore del *set point* e a raffreddarsi fino a raggiungere nuovamente l'equilibrio se la temperatura è invece maggiore di tale *set point*.

Lavorando a temperature crescenti, si può giungere al punto di equilibrio instabile, dove per un ulteriore aumento di temperatura la capacità di raffreddamento dell'impianto non è più in grado di sottrarre la quantità di calore prodotta e il sistema reagente diviene *divergente*.

5.3 Reazioni secondarie

5.3.1 La reattività e la stabilità termica

Con reazioni secondarie si intende generalmente definire le reazioni che non portano alla produzione dei composti per i quali il processo è stato pensato.

Le reazioni esotermiche indesiderate sono in genere reazioni di decomposizione o di polimerizzazione dei prodotti di reazione o del solvente e coinvolgono spesso una sola sostanza; si possono sviluppare non solo in processi di produzione ma anche in fase di stoccaggio, di distillazione, ecc..

La distinzione tra reazione primaria e secondaria è importante per comprendere bene le fasi attraverso le quali si sviluppa un'*esplosione termica*: la perdita di controllo di una reazione primaria può portare infatti il sistema ad una temperatura alla quale si innescano reazioni indesiderate che possono risultare critiche per la sicurezza.

In Figura 5.3 sono riportate le informazioni necessarie a definire una corretta scelta delle condizioni operative di processo.

Quando si è accertata la possibilità di sviluppo di una reazione secondaria, la grandezza fondamentale che bisogna stimare è la temperatura di innesco della stessa, T_{onset} , che deve essere confrontata con la temperatura di processo T_r o con la massima temperatura raggiungibile dal sistema reagente T_{max} essendo $T_{\text{max}} = T_r + \Delta T_{\text{ad}}$.

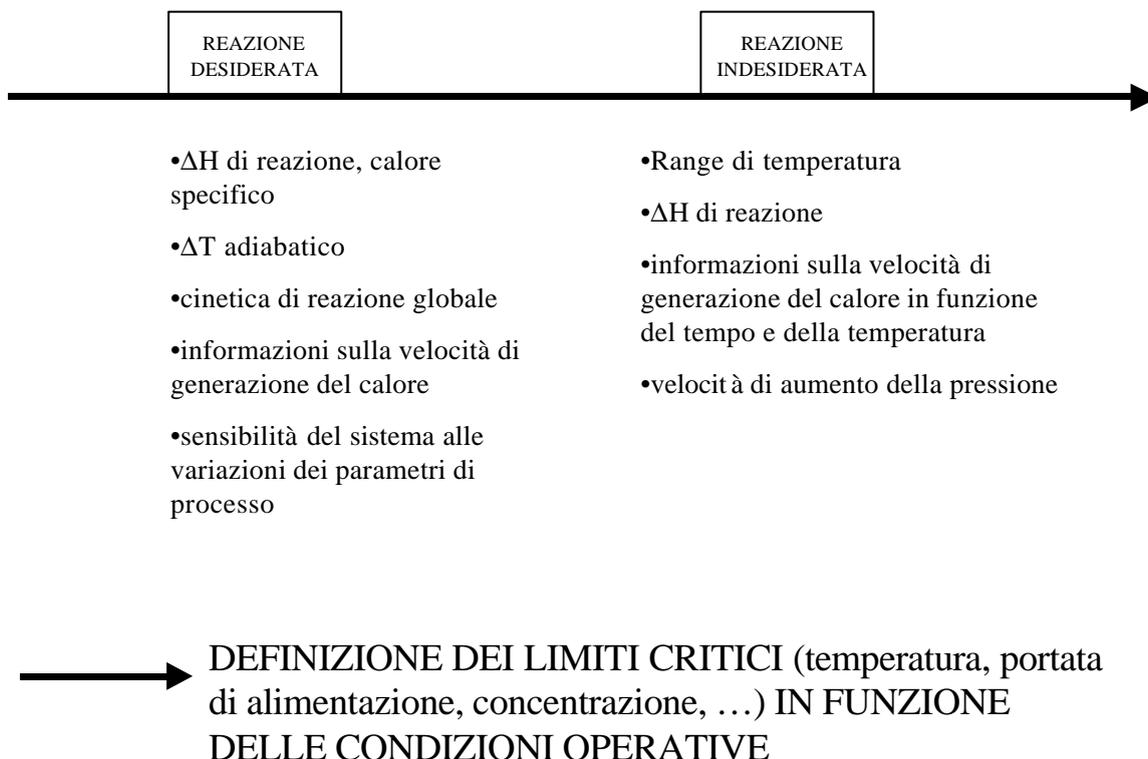


Fig. 5.3 - Le variabili per la definizione della pericolosità.

Lo sviluppo di reazioni secondarie è stato all'origine di molti incidenti. Infatti esse sono spesso più esotermiche delle reazioni primarie; è il caso, per esempio, della nitrizzazione di un composto organico in cui la variazione di entalpia associata alla reazione primaria è $\Delta H = -170\text{kJ/kg}$, mentre quella associata alla reazione di decomposizione del nitrocomposto è $\Delta H = -730\text{kJ/kg}$ [Cardillo, 1998]

Lo sviluppo di una reazione secondaria rappresenta quindi uno dei maggiori pericoli associati alla perdita di controllo della reazione primaria e pertanto la stima della pericolosità di un processo deve necessariamente passare attraverso lo studio della reattività e della stabilità termica delle sostanze che vi prendono parte.

Difatti, correlando il TMR con la temperatura di inizio della reazione secondaria si può avere un'indicazione immediata della potenzialità del processo di originare fenomeni di decomposizione esotermica. Va tuttavia precisato che la temperatura non è l'unico parametro di interesse per lo studio della stabilità termica; è necessario, infatti, prendere in considerazione l'azione combinata della temperatura e del tempo.

Quando una sostanza o una miscela reagente si trovano per un certo tempo ad una temperatura sufficientemente elevata, seppure inferiore alla T_{onset} , è possibile che si abbia ugualmente l'innesco di una reazione indesiderata. Questa situazione si può verificare in fase di stoccaggio o quando i tempi di permanenza all'interno del reattore sono molto lunghi.

5.3.2 La pericolosità intrinseca delle sostanze

Per la realizzazione di una corretta metodologia di identificazione dei pericoli associati al processo è di fondamentale importanza possedere informazioni complete sulle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze coinvolte nel processo. In Tabella 5 è fornito un elenco delle principali grandezze chimico-fisiche che caratterizzano una sostanza.

È importante determinare la stabilità di una sostanza sia all'interno del processo, dove è presente come reagente, intermedio o prodotto di reazione in miscela con altri composti, sia nelle fasi di stoccaggio e di movimentazione.

Tabella 5.1 - Grandezze chimico-fisiche per la caratterizzazione della sostanza

Proprietà generiche	Struttura molecolare Temperatura di solidificazione Tensione di vapore, temperatura di ebollizione Volume critico Densità del vapore, calore specifico, viscosità, conducibilità termica Densità del liquido, calore specifico, viscosità, conducibilità termica Calore latente di vaporizzazione e fusione Costante dielettrica, conducibilità elettrica
Infiammabilità	Limiti di infiammabilità Flash point Temperatura di autoignizione Minima energia di accensione Autoriscaldamento
Corrosione	Corrosività nei confronti dei materiali di costruzione
Polimerizzazione, decomposizione	Caratteristiche di polimerizzazione Caratteristiche di decomposizione, idrolisi
Grado di purezza	Presenza di impurezze e relative caratteristiche Solubilità in acqua
Reazione, esplosione	Calori di formazione, combustione, decomposizione, solubilizzazione Energia pericolosa potenzialmente rilasciabile Stabilità termica Sensibilità agli urti Incompatibilità con sostanze particolari
Tossicità	TLV, IDLH LC50, LD50 Effetti da esposizione (inalazione, ingestione, contatto con la pelle e con gli occhi) Classificazione

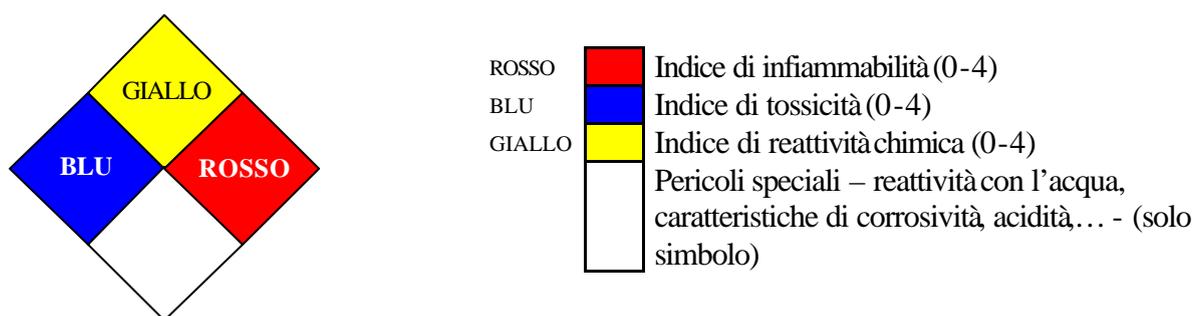
Il problema della definizione dell'instabilità della singola sostanza deve essere affrontato con un approccio coerente ed "economico": può essere utile, per esempio, utilizzare in prima battuta metodi speditivi di valutazione del pericolo (esposti al capitolo 7) e solo successivamente approfondire l'indagine eseguendo analisi sperimentali.

Quale metodo di identificazione immediata del grado di pericolo di una sostanza in termini di reattività si può citare per esempio quello messo a punto dalla NFPA (National Fire Protection Association) descritto in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 - Gradi di instabilità delle sostanze

GRADO	DESCRIZIONE
4	Sostanze che in condizioni normali di temperatura e pressione sono di per sé stesse capaci di originare detonazione, decomposizione esplosiva o reazione esplosiva . In questo grado sono comprese le sostanze sensibili a shock termico o meccanico a temperatura e pressione normali.
3	Sostanze che sono di per sé stesse capaci di originare detonazione, decomposizione esplosiva o reazione esplosiva ma che necessitano di una sorgente consistente di energia o che devono essere riscaldate prima dell'inizio del fenomeno esotermico. Questo grado comprende: sostanze sensibili a shock termico o meccanico a temperatura e pressione elevate; sostanze che reagiscono in maniera violenta con l'acqua senza richiedere calore o confinamento
2	Sostanze che danno una trasformazione chimica violenta a temperatura e pressione elevate . Questo grado include anche le sostanze che danno una reazione esotermica a temperatura minore o uguale di 150°C se sottoposte ad analisi calorimetrica differenziale a scansione.
1	Sostanze che di per sé stesse sono stabili ma che possono diventare instabili a temperatura e pressione elevate . Questo grado include: sostanze che si decompongono o reagiscono se esposte alla luce, all'aria o all'umidità; sostanze che danno una reazione esotermica a temperatura compresa tra 150°C e 300°C se sottoposte ad analisi calorimetrica differenziale a scansione.
0	Sostanze stabili anche se esposte al fuoco . Questo grado include: sostanze che non reagiscono con l'acqua; sostanze che danno una reazione esotermica a temperatura compresa tra 300°C e 500°C se sottoposte ad analisi calorimetrica differenziale a scansione; sostanze che non danno reazione esotermica se sottoposte ad analisi calorimetrica differenziale a scansione.

Tale indice è riportato, insieme ad altre informazioni sulla sicurezza della sostanza, quali l'indice di infiammabilità o di tossicità, sugli imballaggi e sui serbatoi delle compagnie americane di solito in questa forma:



5.3.2.1 Gruppi caratteristici

Esistono gruppi funzionali caratteristici che sono responsabili dell'instabilità o dell'esplosività della sostanza. La presenza di tali gruppi all'interno della molecola di uno o più dei reagenti può far direttamente presumere che le energie in gioco siano elevate e che perciò siano da attendersi fenomeni di decomposizione termica.

Alcuni di questi gruppi sono elencati in Figura 5.4.

Fig. 5.4 - Esempi di gruppi che conferiscono alla sostanza instabilità o esplosività.

$-\text{C}\equiv\text{C}-$	derivati acetilenici	$-\text{C}\equiv\text{C}\text{-metallo}$	acetiluri metallici
$-\text{C}\equiv\text{C-X}$	aloacetiluri	$>\text{CN}_2$	diazo
$\geq\text{C-N=O}$	nitroso	$\geq\text{C-NO}_2$	nitro
$\geq\text{C-O-N=O}$	acil o alchil nitriti	$\geq\text{C-O-NO}_2$	acil o alchil nitrati
$\begin{array}{c} >\text{C} & - & \text{C} < \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \end{array}$	1,2-epossidi	$>\text{C=N-O-metallo}$	fulminati
$>\text{N-N=O}$	N-nitroso	$>\text{N-NO}_2$	N-nitro
$\geq\text{C-N=N-C} <$	azo	$\geq\text{C-N=N-O-C} <$	arenediazo
$\geq\text{C-N=N-S-C} <$	arenediazosolfuri	$\begin{array}{c} \geq\text{C-N=N-N-C} < \\ \\ \text{R} \end{array}$	triazeni
$-\text{N=N=N-N-}$	tetrazoli	$\geq\text{C-O-O-H}$	alchil idroperossidi, perossiacidi
$\geq\text{C-O-O-C} <$	perossidi, perossiesteri	$-\text{O-O-metallo}$	sali di perossiacidi
$-\text{N}_3$	azidi	$>\text{C=O}$	aldeidi, chetoni

5.3.2.2 Cenni sul rischio tossico e sulla classificazione delle sostanze pericolose

Esistono sostanze che di per sé sono “pericolose”, ossia in grado di arrecare danni all’uomo che ne viene a contatto per semplice inalazione, attraverso la cute o per ingestione. Questa pericolosità delle sostanze chimiche, che è propria anche di alcuni agenti fisici, è nota come rischio tossicologico e deve essere tenuta in considerazione nella valutazione dell’impatto ambientale e sulla popolazione di un’eventuale fuoriuscita accidentale sia dagli organi di sfogo del reattore (valvole, dischi di rottura) sia provocata dal cedimento del reattore in seguito alla perdita di controllo della reazione divergente.

Secondo la normativa nazionale, la descrizione delle caratteristiche di pericolo di una sostanza viene fornita dalle cosiddette “frasi di rischio” indicate con la lettera R seguita da uno o più numeri ad ognuno dei quali è collegata la proprietà specifica di pericolosità e la via attraverso la quale la sostanza può entrare in contatto con l’organismo determinando effetti nocivi.

Tabella 5.4 - Alcune frasi di rischio e relativi simboli di etichettatura associati

Frase di rischio	Simbolo	Descrizione
R8	O	Può provocare l’accensione di materie combustibili (Comburente)
R10/11/12	F/F+	Inflammabile/facilmente inflammabile/estremamente inflammabile
R20/21/22	Xn	Nocivo per inalazione/contatto/ingestione
R23/24/25	T	Tossico per inalazione/contatto/ingestione
R26/27/28	T+	Molto tossico per inalazione/contatto/ingestione
R45	T	Può provocare il cancro
R40	Xn	Possibilità di effetti irreversibili
R34/35	C	Provoca ustioni/gravi ustioni (Corrosivo)
R36/37/38	Xi	Irritante per gli occhi/le vie respiratorie/la pelle

6 ANALISI DI INCIDENTI DA RUNAWAY REACTIONS

6.1 Indagine storica

L'analisi storica è un metodo di identificazione dei pericoli, di registrazione delle conseguenze di un determinato evento incidentale e uno strumento di valutazione delle stesse ampiamente utilizzato nell'industria chimica.

Questa tecnica consiste nel cercare, attraverso le esperienze passate, quegli elementi di similitudine che permettano di identificare forme dirette di pericolo in situazioni presenti o future.

Nell'applicazione di questa metodologia alle *runaway reaction*, è bene ricordare alcuni criteri di similitudine che conviene prendere in considerazione, con l'obiettivo di poter realizzare confronti utili per la prevenzione degli incidenti:

- operazione in un determinato settore dell'industria che può avere affinità nell'incidentabilità;
- utilizzo di un prodotto chimico in condizioni simili di fase, pressione e temperatura. L'identificazione di strutture chimiche reattive o con tendenza alla decomposizione e la classificazione delle reazioni per tipo o per livello di esotermicità permettono di stabilire gradi di pericolo o rischio equiparabili in relazione alla possibilità di sviluppo di una reazione divergente. Le caratteristiche di infiammabilità e tossicità possono influire sulla gravità della situazione. La classificazione degli incidenti sulla base di criteri specifici quali la struttura chimica, il tipo di reazione o il grado di esotermicità risulta di fondamentale importanza per stabilire una classificazione dei rischi;
- utilizzo di una tecnologia (processo chimico, operazione unitaria o sistema di deposito/trasporto) di simili caratteristiche. Disporre di informazioni sull'incidentabilità dovuta a reazione divergente in differenti operazioni aiuta a determinare il grado di incidenza di questo fenomeno in sistemi differenti dai reattori chimici e permetterà di sviluppare tecniche di identificazioni dei rischi in questo settore. Non deve sorprendere il fatto di trovare incidenti tipo runaway dovuti a decomposizione dei prodotti nei serbatoi di deposito (prolungato) o in sistemi di trasporto;
- utilizzo di componenti meccanici e di controllo tali per cui l'affidabilità può essere estrapolata da un settore all'altro dell'industria;
- utilizzo di tecniche di operazione e gestione simili a quelle che hanno portato alle situazioni che si intendono evitare (errata procedura, sistemi di protezione inadeguati, ecc.).

Questi dati possono essere chiaramente indicati nel contesto di ogni incidente e permettono di stabilire fattori di penalizzazione e di rischio nei processi che hanno un'impostazione tecnica adeguata, ma in cui non si considera alcun tipo di strategia preventiva.

Va da sé che quanti più elementi in comune si possono trovare tra un impianto da analizzare ed un impianto che ha subito un incidente, tanto più le raccomandazioni che ne possono derivare sono affidabili.

L'analisi storica può portare alla luce:

- Elementi casuali e circostanze comuni in certi tipi di incidenti che devono essere tenuti in considerazione per l'applicazione delle tecniche di analisi dei rischi. Le metodologie utilizzabili nella identificazione dei pericoli e nella valutazione dei rischi possono chiaramente beneficiare di questi dati;
- Prove qualitative e quantitative su determinati tipi di effetti e portata degli stessi. Questi dati sono molto utili per la determinazione di strategie di prevenzione e di intervento, soprattutto quando la tipologia di un fenomeno o le sue conseguenze possono risultare evidenti o quando si dispone di modelli di calcolo adeguati. Questo tipo di dati è di grande importanza nello sviluppo e validazione dei modelli matematici per l'analisi degli incidenti. In questo campo è molto complicato effettuare prove sperimentali su grande scala. Praticamente l'unica fonte di dati su scala reale in merito a radiazioni termiche da incendio, sovrapressioni originate da esplosioni o dispersioni di nubi di tipo tossico è costituita dagli incidenti. Lo stesso si può dire a livello di conseguenze (numeri di morti o feriti) situazioni per cui la sperimentazione è ovviamente impossibile.
- Dati statistici sul livello di danno atteso, normalmente espresso in denaro, vittime, feriti. Normalmente è un dato obiettivo del rischio di grande interesse per stabilire il livello di sicurezza di un determinato tipo di installazione.
- L'esperienza sugli incidenti passati è facilmente dimenticata dopo pochi anni. Sfortunatamente, questa esperienza dimostra che situazioni incidentali similari o con elementi di pericolo comparabili e pertanto estrapolabili normalmente si ripetono con frequenza regolare.
- Spesso esiste un intervallo di tempo tra la produzione di determinati prodotti chimici e la valutazione dei pericoli associati agli stessi. Questo si può imputare all'utilizzo di alcuni tipi di tecnologie di produzione e quindi al loro tasso di affidabilità.

Da tutto questo si deduce che l'utilità di un'analisi storica ben condotta non è trascurabile, anzi è opportuno considerarla uno strumento per valutare i pericoli connessi con l'utilizzo di sostanze pericolose e alcuni sistemi di regolazione e protezione.

6.1.1 Studi precedenti

La ricerca bibliografica degli studi di carattere specifico sulle runaway reaction ha messo in luce i lavori di Haga et al. (1982), Barton e Nolan (1990), Cardillo (1988) Marss et al. (1989), Drogaris (1993), Whetton et al. (1994) e Sommer (1995). I risultati sono riassunti in Appendice E, evidenziando gli aspetti generali che hanno condotto all'incidente.

Di seguito si fornisce una sintesi degli elementi maggiormente ricorrenti, segnalati nei suddetti studi.

6.1.1.1 Ambiti in cui si riscontrano incidenti

Come è facile intuire, la maggior parte degli incidenti si è verificata nelle operazioni in cui si conducono reazioni chimiche, sebbene si abbiano elevate percentuali anche in altri ambiti, specialmente nei depositi. In particolare, si nota che un'alta percentuale dei casi studiati è associata ad una instabilità intrinseca dei prodotti manipolati, tra cui spiccano per pericolosità i perossidi.

Dalle analisi retrospettive è risultato che i settori industriali con il maggior rateo di incidentabilità sono:

- Chimica fine e prodotti organici intermedi;
- Plastiche, gomme e resine;
- Produzione di altri prodotti organici.

e che i tipi di reazione chimica che più facilmente possono portare ad una reazione divergente sono:

- Polimerizzazioni;
- Nitrazioni;
- Solfonazioni.

Volendo operare una distinzione tra i processi continui e quelli discontinui, in questi ultimi gli errori di procedura (istruzioni non sistematiche o ambigue, ecc.) sono responsabili della maggior parte degli incidenti, nonostante la distribuzione delle categorie degli errori sia abbastanza equilibrata.

6.1.1.2 Cause principali degli incidenti

Il principale fattore tecnico che porta allo sviluppo accidentale di una reazione divergente nei casi studiati è l'esotermicità della reazione a cui si associa, ai fini dell'effettivo determinarsi di un incidente rilevante, la mancata dotazione di sistemi di sicurezza adeguati o il loro mancato intervento.

Si evidenzia altresì che le cause degli incidenti sono spesso riconducibili alla non piena o insufficiente conoscenza della termodinamica e della cinetica chimica delle reazioni. Tale aspetto si ripercuote direttamente sulla correttezza delle operazioni che sono svolte nel corso della gestione del processo, oltre che sulla progettazione degli impianti. Si giunge così alla frequente perdita di controllo della temperatura non solo per cause tecniche (agitatore fermo, guasto sistema di controllo o refrigerazione insufficiente), ma anche per ragioni procedurali e gestionali, come ad esempio:

- Non perfetta conoscenza della chimica/termodinamica del processo;
- Errore nell'aggiunta dei reattivi o inosservanza del procedimento operativo;
- Presenza di impurezze o prodotti contaminanti.

La mancanza di controllo della temperatura, che costituisce una delle cause principali di incidente, avviene, come si è detto, anche per ragioni tecniche e di progetto; tipiche sono le seguenti cause:

- guasto dell'agitatore;
- refrigerazione insufficiente;
- errori nello scale-up.

Per quanto riguarda il sistema di venting, in molti casi non era stato previsto per reattori chiusi, o era inadeguato. Ciò è riconducibile ancora alla mancata conoscenza nel dettaglio dei fenomeni.

Se si osservano le caratteristiche tecniche, costruttive e strutturali dei reattori che hanno subito incidenti, emergono alcune riflessioni interessanti.

I reattori incamiciati sono più numerosi di quelli con serpentino. Da un lato vi è la maggior frequenza di utilizzo di tale soluzione, ma dall'altro si può anche ritenere che il serpentino o il semitubo garantiscano una maggior capacità ed efficienza di scambio termico.

I recipienti che operano a pressioni elevate (autoclavi) presentano una sinistrabilità ridotta. Le ragioni possono risiedere nel fatto che probabilmente in tali impianti le operazioni di manutenzione sono eseguite con maggiore frequenza e cura, ma va anche detto che, come si vedrà nella parte dedicata agli ERS, l'adozione di un reattore abilitato ad operare a pressioni elevate o, in ogni caso, a pressioni superiori a quelle effettivamente di processo consente un più ampio margine di sicurezza relativamente alla dimensione dei dispositivi di protezione passiva.

La pratica industriale dimostra che il disco di rottura è il sistema di protezione passiva preferito. Si evidenzia come nella maggior parte dei casi l'incidente sia accaduto anche in presenza di sistemi di protezione, il che indica come questi siano spesso dimensionati in modo non adeguato o approssimativo.

È assai interessante operare un confronto tra le principali cause di incidente, stabilite secondo le percentuali desumibili dallo studio statistico e secondo il cosiddetto "giudizio esperto". Va messo in evidenza come per il "giudizio esperto", l'esotermicità intempestiva della reazione (per carenza di informazioni sulla reazione o per la presenza di impurezze) non è una tra le cause principali di incidente, mentre nello studio statistico la stessa causa "pesa" in modo sostanziale sulle reazioni divergenti. Tutto ciò può essere interpretato con il fatto che le persone con esperienza sul tema, considerano che sono reperibili informazioni sufficienti per evitare la maggior parte degli incidenti derivati da queste cause. La statistica dimostra, invece, come queste informazioni non si applichino o non giungano ai responsabili della produzione industriale e, per questo motivo, questa voce appare al primo posto tra le cause analizzate dallo studio statistico.

6.1.1.3 *Conseguenze più frequenti degli incidenti*

Le conseguenze di una reazione divergente possono essere molto differenti: si può avere la formazione di schiuma che inonda la camera del reattore, oppure un aumento sostanziale della temperatura e della pressione che determina la perdita violenta del contenuto con fuga di materiale infiammabile e/o tossico in forma di vapore, di liquido o di aerosol.

Quando, come osservato in diversi casi, sono stati commessi errori di progettazione e dimensionamento dei dispositivi di protezione passiva o non sono stati previsti sistemi di arresto della reazione e le caratteristiche strutturali del reattore non erano tali da consentire di sopportare l'eccessiva pressione, si è giunti al cedimento strutturale ed allo scoppio. La conseguenza può essere tanto più grave quanto più la miscela rilasciata è composta da sostanze tossiche che, in simili circostanze, vengono istantaneamente proiettate all'esterno e i cui vapori possono raggiungere distanze anche considerevoli.

Onde sostanziare con esempi concreti le risultanze delle indagini storiche effettuate, si reputa utile riportare nel prosieguo la descrizione sintetica di alcuni eventi significativi registrati nella pratica industriale recente.

6.2 **Alcuni incidenti**

Nel seguito, con l'intento di fornire una panoramica concisa delle più frequenti circostanze di perdita di controllo nei processi chimici e nelle attività connesse (stoccaggio, movimentazione, ecc.), si riportano alcuni casi significativi, evidenziando in particolare gli eventi iniziatori che l'indagine retrospettiva ha consentito di individuare.

6.2.1 Dinitrazione del benzene – mancata agitazione

L'evento iniziatore più probabile di quest'incidente è stato la mancata agitazione della miscela di reazione causata da un errore umano o da un guasto dell'agitatore, situazione molto critica in quei reattori in cui sono presenti sostanze non miscibili tra loro o che hanno notevoli differenze di densità, poiché favorisce la stratificazione dei reagenti con basse velocità di reazione e conseguente accumulo dei reagenti nei processi semicontinui, nei quali la portata di uno dei reagenti è regolata in funzione delle condizioni operative e della velocità di reazione. L'improvvisa riattivazione dell'agitazione può comportare infatti l'innesco della reazione in modo violento e incontrollabile e può condurre a esplosioni catastrofiche.

A questo proposito si riporta un incidente avvenuto durante la reazione di dinitrazione del benzene (Fritz, 1969). Generalmente il dinitrobenzene è prodotto in due stadi consecutivi in un reattore agitato munito di un serpentino interno per il raffreddamento. La temperatura è controllata automaticamente da un sistema di regolazione della portata dell'acqua di raffreddamento al serpentino, che mantiene la temperatura della massa reagente al di sotto dei 90°C.

L'evento iniziatore più probabile dell'incidente considerato è stato l'inadeguata agitazione durante il secondo stadio della reazione, cioè la dinitrazione del mononitrobenzene. Benché l'impianto fosse equipaggiato con un interblocco che chiudeva la valvola di alimentazione dell'acido in corrispondenza della fermata dell'agitatore, il blocco automatico non interveniva durante l'ultimo stadio del processo, in cui la portata di alimentazione dell'acido nitrante era regolata manualmente dall'operatore.

La miscela di reazione è eterogenea e se non è continuamente miscelata si separa in due fasi; la dinitrazione infatti è una reazione semicontinua che procede solo quando la fase organica e quella acida sono miscelate reciprocamente. In quell'occasione, senza agitazione l'acido alimentato si stratificò nella parte inferiore del reattore e quando l'agitatore fu riavviato, quello accumulatosi reagì quasi istantaneamente come in un sistema discontinuo e la velocità di reazione e la temperatura aumentarono fino a generare l'esplosione termica. Le conseguenze dello scoppio furono le seguenti: la testa del reattore, il motore dell'agitatore e il serpentino di raffreddamento furono scagliati a notevole distanza e si sviluppò un fireball seguito da una nube di fumi tossici.

6.2.2 Nitrazione del 5-terz-butil-m-xilene – mancata agitazione

Questo incidente è molto simile al precedente; infatti anche in questo caso all'origine dell'evento c'è stata la fermata temporanea dell'agitatore e il suo successivo riavviamento, a cui è seguita una violenta reazione di decomposizione (Kotoyori, 1991).

Il 2,4,6-trinitro-5-terz-butil-m-xilene (TNBX) è ottenuto per nitrazione del 5-terz-butil-m-xilene (BX). Il processo è semicontinuo: dapprima la miscela solfonitrica è preparata nel reattore in cui successivamente si dosa molto lentamente il BX mantenendo l'agitazione. La temperatura è mantenuta costante a circa 35°C controllando la portata di acqua di raffreddamento nella camicia esterna del reattore e la velocità di aggiunta del BX.

Il giorno dell'incidente l'agitazione è stata fermata accidentalmente, mentre è proseguita per alcune ore l'aggiunta del BX, che perciò si è cominciato a stratificare sul fondo del reattore senza reagire. Quando l'operatore si accorse dell'agitatore fermo, ne interruppe l'aggiunta e iniziò ad agitare debolmente la miscela, sperando che la reazione non riprendesse in modo violento, innescando tuttavia l'esplosione.

Le ricerche condotte in seguito hanno evidenziato che la reazione secondaria, che non è una decomposizione ma un'ossidazione ad opera dell'acido nitrico, già a 50°C ha un tempo di induzione dell'ordine del minuto. Poiché la sostanza organica è aggiunta in continuo e in piccola quantità ad una massa di acido relativamente grande, è possibile che subisca l'ossidazione totale con conseguente possibilità di esplosione, soprattutto all'inizio della reazione oppure quando manca l'agitazione o in caso di anomalia del sistema di raffreddamento.

6.2.3 Polimerizzazione del vinilacetato – guasti della strumentazione

L'evento iniziatore di quest'incidente è stato un guasto al sistema di rimozione del calore di reazione. Nella produzione di acetato di polivinile una piccola quantità di monomero e di catalizzatore sono dosati inizialmente nel reattore, preparando un'emulsione che in seguito è riscaldata per innescare la reazione; il monomero è quindi alimentato progressivamente nel reattore mantenuto a una temperatura di circa 70°C. Quasi alla fine dell'aggiunta del monomero, il giorno dell'incidente si verificò un brusco aumento di pressione che provocò la rottura del disco di sicurezza con fuoriuscita di una parte consistente del contenuto del reattore.

L'evento iniziatore più probabile di un altro incidente che si è verificato in un impianto di polimerizzazione in emulsione di acetato di vinile è stato invece il sovraccarico del monomero nella preparazione dell'emulsione iniziale: infatti l'operatore era stato incaricato di prepararne in quantità doppia (sufficiente per due lotti di prodotto), ma di ciò non fu informato l'operatore del turno successivo. Il preparato perciò fu trasferito in un serbatoio dove rimase a lungo prima di essere utilizzato; la prima metà fu poi nuovamente trasferita al reattore e fatta reagire seguendo la procedura abituale. Quando in seguito fu iniziata la lavorazione della seconda metà del preparato, durante la reazione di polimerizzazione la temperatura incrementò in modo anomalo e la pressione superò quella di rottura del disco di sicurezza, con conseguente fuoriuscita della maggior parte del contenuto del reattore. La causa è stata attribuita alla permanenza dell'emulsione per lungo tempo, in assenza di agitazione, nel serbatoio, dove si è verificata una separazione di fase: il secondo lotto è pertanto risultato più concentrato in acetato di vinile, più pesante.

6.2.4 Solfonazione del 4-cloronitrobenzene – decomposizione dei prodotti

Questa reazione è molto conosciuta poiché ha causato numerosi incidenti. La reazione secondaria che è stata la causa della maggior parte di questi è la decomposizione dei prodotti di reazione.

A causa della bassa velocità della reazione primaria, il processo è condotto a temperature relativamente alte. Generalmente infatti la miscela di 4-cloronitrobenzene fuso e di oleum al 20% è riscaldata fino a circa 75°C, poi il riscaldamento è sospeso. La reazione di solfonazione perciò ha inizio e in condizioni normali la temperatura sale fino a 110-115°C in circa due ore a causa del calore di reazione. In nessun caso però la temperatura deve raggiungere i 120°C, a causa del pericolo di decomposizione spontanea dei prodotti. Per condurre il processo in sicurezza è quindi necessario un controllo molto accurato della temperatura.

La dinamica dell'incidente riportato è stata la seguente (Greuer, 1994): il processo era condotto nella maniera descritta in precedenza, mantenendo per qualche ora la temperatura a circa 115°C; notandone un decremento improvviso, si fece passare del vapore nella camicia di riscaldamento per contrastare l'apparente raffreddamento. Il sistema di regolazione della temperatura non era però sufficientemente accurato e si superò la temperatura limite di 120°C: qualche minuto dopo il reattore esplose in seguito all'innescò della decomposizione termica dei prodotti.

6.2.5 Solfonazione del nitrobenzene - autoriscaldamento

La causa di quest'incidente è la conoscenza piuttosto approssimativa delle condizioni di stabilità termica del prodotto. Durante la preparazione di acido nitrobenzensolfonico per solfonazione del nitrobenzene con acido solforico concentrato, si è verificata l'esplosione del reattore. Il semplice mantenimento per alcune ore dell'acido nitrobenzensolfonico a 150°C infatti ha innescato una reazione esotermica autoaccelerante che ha provocato l'esplosione del reattore; il prodotto era mantenuto alla temperatura di 150°C perché si riteneva che la decomposizione avvenisse soltanto a temperature superiori a 200°C, mentre prove analitiche successive e più accurate hanno dimostrato che in certe condizioni si può innescare già a 145°C.

6.2.6 Produzione caprolattame per nylon – modifiche temporanee all'impianto

Un incidente connesso a modifiche temporanee effettuate sull'impianto senza un'analisi di sicurezza preliminare è quello di Flixborough, storico per la sua drammatica rilevanza in termini di conseguenze (28 morti, 36 feriti, distruzione dell'intero impianto), che si è verificato in un impianto per la produzione di caprolattame. Nell'impianto c'erano sei reattori in serie in cui il cicloesano era ossidato con aria, in presenza di un catalizzatore per formare cicloesano. Per esigenze di interventi di riparazione del reattore numero 5, fu deciso di by-passarlo senza interrompere il processo, connettendo direttamente il reattore numero 4 al numero 6 con un tratto di tubazione. Questa modifica fu effettuata senza effettuare una specifica analisi di sicurezza e senza la supervisione di personale tecnico con esperienza specifica. Il giorno del disastro si verificò la rottura del tubazione by-pass e quindi il rilascio di alcune tonnellate di cicloesano che vaporizzò istantaneamente con formazione di una nube di vapori esplosivi; quest'ultima si innescò con conseguenze disastrose e l'incendio che ne seguì coinvolse ingenti quantità di prodotti infiammabili.

6.2.7 Contaminazione di una bombola di ossido di etilene

Un incidente connesso con la contaminazione di una sostanza pura ha riguardato una bombola di ossido di etilene che è scoppiata in seguito alla contaminazione con tracce di una soluzione di idrossido di sodio. Infatti nel contenitore si è innescata una reazione esotermica di policondensazione che lentamente ha portato il recipiente alla temperatura di 100°C con una conversione di circa il 13% di ossido di etilene. Successivamente la reazione è diventata autoaccelerante e in meno di due minuti la temperatura ha raggiunto i 700°C con una conversione del 28%, causando lo scoppio della bombola.

6.2.8 Contaminazione di un serbatoio di metilisocianato (Bhopal)

Un incidente con conseguenze catastrofiche può essere innescato da cause banali e da trascuratezze e superficialità nella gestione dell'impianto. Tragico è l'incidente di Bhopal (India) che ha provocato migliaia di morti e intossicati. L'incidente si è verificato nel 1984 in un impianto per la produzione di pesticidi, installato nelle vicinanze di un aggregato urbano ad elevata densità abitativa. Un prodotto intermedio del processo, l'isocianato di metile, è una sostanza ad elevata tossicità, volatile, infiammabile e fortemente reattiva. L'incidente è stato prodotto dalla contaminazione con acqua di uno dei serbatoi di stoccaggio dell'isocianato. I vapori prodotti sono stati convogliati attraverso la valvola di sfogo della pressione verso l'impianto di abbattimento, che purtroppo in quell'occasione non era in funzione, per cui ne è seguito il rilascio di alcune tonnellate di vapori tossici con conseguenze drammatiche.

6.2.9 Polimerizzazione – scarsa conoscenza del processo

Si riporta questo caso per evidenziare l'importanza della conoscenza della variazione della tensione di vapore e della temperatura di ebollizione al variare della composizione della miscela liquida presente nel reattore. L'incidente si è verificato in un reattore operante a pressione atmosferica munito di condensatore a riflusso durante la polimerizzazione di un monomero in presenza di solvente (Cardillo, 1998). Era noto che il calore prodotto dalla polimerizzazione non era sufficiente a vaporizzare completamente il solvente e che inoltre il polimero si decomponeva a una temperatura ben al di sopra di quella di ebollizione del solvente, perciò si riteneva di operare in condizioni di apparente sicurezza intrinseca. Non era stato valutato invece sperimentalmente la variazione della temperatura di ebollizione della miscela causata dalla presenza del monomero e dei polimeri.

Un guasto al sistema di raffreddamento ha causato la perdita della capacità di condensazione dei vapori e quindi del riflusso: i vapori del solvente perciò hanno cominciato ad essere sfiati in atmosfera invece di essere inviati nuovamente all'interno del reattore allo stato liquido. La progressiva perdita di solvente dal reattore con la conseguente variazione della composizione della miscela di reazione ha portato al continuo e graduale incremento della temperatura di ebollizione. Il mancato ripristino della funzionalità del condensatore a riflusso ha portato lentamente il sistema a raggiungere la temperatura di decomposizione del polimero, con il conseguente innesco di una reazione di decomposizione fortemente esotermica, la pressurizzazione del reattore e lo sfiato all'esterno di ingenti quantità di sostanze tossiche.

6.2.10 Preparazione dell'acetato di benzile – errato dosaggio reagenti

Si riporta questo caso per evidenziare come evento iniziatore l'errato dosaggio dei reagenti. In un reattore discontinuo si preparava acetato di benzile a partire da cloruro di benzile, piridina e acetato di sodio (Cardillo, 1998). La carica dei reagenti si effettuava a 70°C e in seguito si riscaldava la massa di reazione prima a 115°C e poi a 135°C per completare la reazione. La mancanza di una quantità sufficiente di piridina, che agisce da stabilizzante e da regolatore della basicità, ha favorito la parziale dissoluzione nella miscela acida del ferro con cui erano realizzate le pareti interne del reattore e la conseguente formazione di cloruro di ferro, che ha agito come catalizzatore di una reazione di policondensazione. La violenza di questa ha portato il reattore a una pressione superiore alla sua resistenza meccanica, con il conseguente scoppio e rilascio di prodotti tossici nell'ambiente.

6.2.11 Produzione di cloruro di cromo - accumulo di reagenti

Errori nella sequenza del caricamento oppure l'accumulo di un reagente possono comportare significative alterazioni della cinetica chimica. Per esempio un incidente di questo tipo si è verificato nella reazione tra triossido di cromo e acido cloridrico in presenza di isopropanolo. L'immissione dell'isopropanolo nel reattore a una temperatura troppo bassa rispetto a quella usuale ne ha comportato l'accumulo e il successivo innesco di una violenta decomposizione quando la temperatura del reattore è stata aumentata, con l'esplosione del reattore e danni notevoli.

6.2.12 Sintesi del polisilicato di etile – mancata agitazione

I guasti nell'agitatore sono molto importanti nei reattori in cui sono presenti sostanze non miscibili e con differenze di densità notevoli; in questi casi infatti i reagenti si stratificano con basse velocità di reazione. La riattivazione dell'agitazione può comportare l'innesco della reazione chimica in modo incontrollabile.

Un incidente di questo tipo si è verificato ad esempio durante la sintesi del polisilicato di etile con tetraclorosilano e alcool etilico. La reazione iniziale è endotermica e piuttosto veloce ed è seguita da reazioni di idrolisi e condensazione con sviluppo di acido cloridrico. Il blocco dell'agitatore ha portato alla stratificazione dei reagenti e alla riduzione della velocità di reazione. La debole produzione di acido cloridrico gassoso ha però favorito la miscelazione delle fasi, l'aumento locale della velocità di reazione e la successiva esplosione del reattore.

6.2.13 Decomposizione dell'anidride maleica

L'esplosione di un reattore contenente anidride maleica si è verificata per un processo di decomposizione termica con produzione di notevoli quantità di anidride carbonica gassosa. La contaminazione del reattore con ioni sodio durante la pulizia del reattore infatti ha permesso che questi agissero da catalizzatori della reazione di decomposizione; il sottodimensionamento dei dispositivi di sfiato per lo scarico dei gas prodotti ha determinato l'esplosione del reattore.

6.2.14 Reazione tra anilina ed epicloridrina – errore operativo

Una violenta esplosione si è verificata durante la produzione di un composto i cui reagenti sono anilina ed epicloridrina. La reazione si effettuava riscaldando la miscela fino a circa 60°C in un reattore agitato privo di sfiati di emergenza. Il controllo della temperatura era effettuato con circolazione di acqua nella camicia. L'incidente si è verificato perché la temperatura è aumentata fino a 70°C per un errore dell'operatore; nonostante la regolazione fosse al massimo della capacità di raffreddamento, la temperatura è continuata ad aumentare fino a una violenta esplosione.

6.2.15 Amminazione dell'*o*-nitroclorobenzene – errore umano

Errori nella sequenza del caricamento possono comportare significative alterazioni della cinetica chimica. Un'esplosione è avvenuta durante la produzione della *o*-nitroanilina da *o*-nitroclorobenzene con ammoniaca in soluzione acquosa alla temperatura di 160-180°C e alla pressione di 30-40 bar in un'autoclave munita di camicia di raffreddamento; la reazione è sfuggita al controllo e l'aumento di pressione ha provocato lo scoppio dell'autoclave (Grewer, 1994).

L'esplosione si è verificata per la concomitanza di diversi fattori. L'*o*-nitroclorobenzene infatti era pompato da un serbatoio in un recipiente in cui se ne misurava il volume; in quell'occasione però l'operatore non si è accorto di aver superato il livello previsto e l'apposita valvola di intercettazione che in tal caso avrebbe dovuto intervenire automaticamente non ha funzionato. Avendo introdotto una quantità eccessiva di *o*-nitroclorobenzene, l'operatore di sua iniziativa introdusse nel reattore una quantità minore di ammoniaca rispetto alla "ricetta" abituale per evitare un eccessivo grado di riempimento del reattore.

6.2.16 Recupero di solventi esausti – decomposizione del residuo

L'incidente è avvenuto in un impianto per il recupero dei solventi dai residui di lavorazione provenienti da attività diverse ed è stato causato probabilmente da una reazione esotermica di decomposizione (Cozzani et al., 1998). I materiali da trattare, liquidi o semiliquidi, erano alimentati ad un reattore agitato e riscaldato con olio diatermico tramite camicia esterna senza alcun controllo preventivo sulla loro stabilità termica; i solventi evaporati erano condensati e inviati allo stoccaggio intermedio. L'impianto operava in discontinuo e il processo, che durava alcune ore, comportava il progressivo innalzamento della temperatura del reattore, conseguente

all'evaporazione delle diverse frazioni di solvente. Alla fine del processo, i residui semisolidi erano scaricati fusi dal reattore in un contenitore mobile.

Durante il trattamento di una carica, in seguito all'evaporazione delle varie frazioni di solvente, la temperatura del reattore è aumentata progressivamente fino a circa 150°C in alcune ore e poi, in pochi minuti, ha superato i 200°C, presumibilmente a causa di una reazione esotermica di decomposizione del residuo semisolido in cui erano presenti nitrocomposti. A seguito dell'aumento di temperatura e della formazione di prodotti gassosi causata dalla reazione di decomposizione, la pressione nel reattore è aumentata, il disco di rottura si è aperto e i prodotti fuoriusciti si sono innescati dando luogo ad un flash fire e ad una nube di denso fumo nero.

6.2.17 Incidente di Seveso

Il 10 luglio del 1976, presso la ditta ICMESA di Seveso, in Lombardia, si è verificato un grave incidente in un reattore in cui si produceva triclorofenolo per la sintesi dell'esaclorofene. Probabilmente l'evento iniziatore è stato l'insufficiente controllo del sistema di raffreddamento dopo l'arresto abituale prefestivo della produzione e l'innescò di reazioni esotermiche secondarie.

Il reattore non è esploso ma, poiché lo sfiato del disco di rottura dava direttamente all'aperto, una nube di vapori si è diffusa su un'ampia zona circostante, seguendo l'andamento delle correnti aeree. Inizialmente si pensò che la nube tossica fosse costituita unicamente dai componenti utilizzati nella reazione, ossia triclorofenolo, triclorofenato sodico, soda caustica ed etilenglicole. Solo successivamente, mediante analisi approfondite effettuate a seguito della registrazione di primi casi di infiammazioni della pelle, soprattutto nei bambini residenti nelle zone limitrofe allo stabilimento, fu fatta luce sulla reale natura della nube emessa dal reattore: si stabilì che essa conteneva anche un certo quantitativo di TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina), insieme a parte del reattivo iniziale e a polietilenglicole.

Lasciare il reattore pieno di materiale ad elevata temperatura per un lungo periodo di tempo aveva consentito al glicole etilenico e alla soda caustica di dare origine, probabilmente, ad una reazione incontrollata con produzione di sostanze gassose che provocarono una sovrappressione tale da determinare l'apertura del disco di rottura posto sul reattore. Tale reazione inoltre incrementò la temperatura nel reattore fino a 450-500 °C, consentendo un imprevisto incremento della sintesi di 2,3,7,8 tetraclorodibenzodiossina, prodotto da una reazione secondaria.

6.3 Esplosioni da polveri

Nonostante questa Guida sia focalizzata sugli aspetti di sicurezza che coinvolgono i processi chimici e, in particolare, i processi esotermici, si ritiene utile soffermarsi seppur brevemente sul problema delle esplosioni di polveri.

Tale questione, che attiene certamente più alla corretta gestione e manipolazione dei materiali che non alla natura e alla conduzione dei processi, registra in tutto il mondo industriale un numero assai elevato di incidenti ogni anno i cui effetti, a dire il vero, non si caratterizzano per le conseguenze all'esterno dello stabilimento, ma che spesso determinano il ferimento o l'infortunio grave degli operatori d'impianto.

Quando materiali solidi sotto forma di polveri vengono dispersi in aria o quando sono fatti scivolare per caduta in tramogge, tubi o durante il trasporto pneumatico, le singole particelle possono caricarsi elettrostaticamente cosicché le parti d'impianto che vengono in contatto con il materiale sono anch'esse caricate.

Si può avere un'esplosione da polvere quando un solido combustibile finemente suddiviso viene disperso in un'atmosfera contenente sufficiente ossigeno per sostenere la combustione in presenza di una sorgente di accensione di appropriata energia. Pertanto ogni materiale solido che può bruciare in aria può dar luogo ad una esplosione da polvere con una violenza e con una velocità di reazione che aumentano con il grado di suddivisione del materiale. Se la combustione esplosiva avviene in un volume confinato si genera un aumento di pressione solitamente distruttivo.

Perché si propaghi un'esplosione da polvere devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

- la polvere deve essere combustibile;
- la polvere deve poter formare una nube in aria (sospensione);
- la polvere deve avere una distribuzione granulometrica capace di propagare la fiamma;
- la concentrazione della sospensione di polvere deve cadere entro l'intervallo di infiammabilità
- deve essere presente una sorgente di energia (innesco) sufficiente per iniziare la propagazione della fiamma entro la sospensione;
- l'atmosfera entro cui è sospesa la nube deve contenere sufficiente ossigeno per sostenere la combustione.

La *fonte di innesco* può certamente essere riscontrata in una scarica elettrostatica accumulatasi in una delle circostanze sopra citate; l'energia necessaria dipende dalla dimensione delle particelle, dalle caratteristiche intrinseche della sostanza e dalla presenza di sostanze infiammabili.

La *granulometria* della polvere incide sull'energia minima di ignizione, sui limiti di esplosività e sulla velocità di propagazione della fiamma; si tenga presente che anche quando si manipola un solido sotto forma granulare, in fiocchi, in cristalli, o in polvere grossolana, una quota parte di polvere fine ($< 5 \mu\text{m}$) è pur sempre presente e, quando un'esplosione è innescata, il processo coinvolge inevitabilmente la restante parte.

La *presenza di altri vapori infiammabili* (miscele ibride), inoltre, amplia il campo di esplosività sia della sola polvere sia del solo vapore e contemporaneamente riduce l'energia di ignizione, creando una situazione particolarmente insidiosa.

Il fenomeno è del tutto simile al meccanismo dell'esplosione da vapori, consistendo a tutti gli effetti in una combustione estremamente rapida di materiale combustibile. Si capisce quindi perché sia necessaria la dispersione in aria della polvere per premetterne o per causarne l'innesco, dal momento che ai fini della combustione deve essere presente ossigeno in quantità che può essere garantita solo con una grande superficie di contatto disponibile del solido.

Tra i materiali che possono dar luogo ad un'esplosione troviamo:

- sostanze organiche naturali (farina, zucchero, ecc.);
- sostanze organiche sintetiche (plastiche, pigmenti, pesticidi, ecc.);
- carbone;
- metalli (alluminio, magnesio, zinco, ferro, ecc.).

La caratterizzazione dell'esplosività di una sospensione di polvere può essere fatta considerando le seguenti grandezze:

- classe di esplosione,
- minima concentrazione esplosiva,
- minima temperatura di ignizione,
- minima energia di ignizione,
- massima pressione di esplosione,
- massima velocità di aumento della pressione,

- velocità media di aumento della pressione.

In tabella sono riportati le grandezze caratterizzanti l'esplosività di alcune polveri

POLVERE	minima concentrazione esplosiva (g/l)	minima temperatura di ignizione (°C)	Minima energia di ignizione (mJ)	Massima pressione di esplosione (lb _f /in ²)	massima velocità di aumento della pressione (lb _f /in ² · s)	velocità media di aumento della pressione (lb _f /in ² · s)
Alluminio	0.045	650	50	84	>20000	3500
Carbone attivo	0.100	660	-	92	1700	-
Acetato di cellulosa	0.035	340	20	114	6500	2800
Magnesio	0.030	560	40	116	15000	6500
Nylon	0.030	500	20	95	4000	-
Anidride ftalica	0.015	605	15	72	4200	1300
Polietilene	0.020	390	10	80	7500	-
Polistirene	0.020	500	15	100	7000	2400
Zucchero	0.045	370	30	109	5000	1600
Zolfo	0.035	190	15	78	4700	1700
Trinitrotoluene	0.070	-	75	63	2100	-
Resina urea-formaldeide	0.020	430	34	110	1600	-

Per confrontare il comportamento nell'esplosibilità delle diverse polveri sono stati adottati diversi sistemi di classificazione. La classificazione di Bartknecht suddivide le polveri combustibili in quattro classi di pericolo in relazione alla violenza dell'esplosione espressa dal valore della costante K_{st} dove K_{st} è data dalla relazione:

$$K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$$

La correlazione tra i valori di K_{st} e la classe di appartenenza di una polvere è riportata nella tabella seguente:

Classe di esplosione	K _{st} (bar· m/s) in presenza di un innesco da 10kJ	K _{st} (bar· m/s) in presenza di un innesco di 10J	Tipo di esplosione
St0	0	0	Nessuna
St1	>0-200	>0-100	Debole
St2	>200-300	>100-200	Forte
St3	>300	>200	Molto forte

6.3.1 Prevenzione e protezione delle esplosioni da polveri

Se una polvere infiammabile deve essere manipolata tal quale, se, in altri termini, non è possibile eliminare il rischio di formazione di una nube adottando un processo intrinsecamente sicuro, si può agire cercando di controllare la formazione di sospensioni e di accumuli di polvere riducendo, per esempio al minimo i percorsi orizzontali di tubazioni e di strutture di sostegno e assicurando la massima pulizia dell'ambiente di lavoro. E' importante poi eliminare tutte le possibili sorgenti di accensione tra cui:

- fiamme,
- superfici calde,
- scintille provenienti da operazioni di saldatura e taglio,
- scintille da frizione e impatto,

- scintille elettriche,
- riscaldamento spontaneo.

Una ulteriore misura di prevenzione consiste nella sostituzione parziale o totale dell'ossigeno atmosferico a contatto con polveri pericolose con gas inerti o nell'aggiunta alla polvere potenzialmente esplosiva di una polvere diluente inerte.

Per proteggersi e limitare i danni causati dalle esplosioni da polveri si possono usare vari metodi, i principali sistemi di protezione sono:

- contenimento dell'esplosione,
- separazione degli impianti,
- soppressione dell'esplosione,
- sfogo dell'esplosione.

L'impiego di apparecchiature opportunamente dimensionate per resistere alla massima pressione d'esplosione non è molto adottato per ovvie ragioni di carattere economico.

Oltre all'opportunità di ridurre i volumi di polvere in gioco per contenere gli effetti dell'esplosione, si può considerare la possibilità di separare le varie unità di impianto o suddividere un impianto di grande capacità in unità minori.

La soppressione consiste nell'azione di un agente di soffocamento che blocchi l'avanzamento del fronte di fiamma e limiti la pressione al di sotto di quella accettabile per la resistenza dell'apparecchiatura.

La misura di protezione più comune rimane l'impiego degli sfoghi di pressione (venting) il cui intervento permette di limitare la pressione di esplosione ad un valore inferiore alla resistenza dell'apparecchiatura.

Tenute presenti tali precisazioni, si può chiaramente vedere come la pratica assai diffusa, soprattutto nella chimica fine, di alimentare i reattori con reagenti o intermedi solidi da tramogge o direttamente da boccaporto debba essere considerata una pratica da seguire con particolare attenzione.

Il più delle volte, tali materiali sono manipolati e trasportati in fusti metallici, in plastica o cartone e, a volte, ulteriormente contenuti in sacchi interni di materiale plastico. L'operazione di caricamento può essere manuale e prevede lo svuotamento del fusto o del sacco di plastica attraverso il passo d'uomo direttamente o mediante scivolamento del prodotto su di una tramoggia metallica oppure in modo semimanuale con l'ausilio di nastri trasportatori, tramogge e valvole di dosaggio a stella; anche in tale ultimo caso, tuttavia, il caricamento iniziale della prima tramoggia avviene sempre con modalità manuale.

La principale cautela, in simili situazioni, consiste nella messa a terra di tutte le parti metalliche o conduttrici (fusto, tramoggia, imbuto, etc...); si noti che tale misura, così come l'uso di sacchi di plastica e di fusti non conduttivi, può essere ritenuta sufficiente solo se l'operazione avviene in assenza di vapori di sostanze infiammabili.

Se si manipolano polveri contenenti vapori infiammabili, diversamente, è generalmente indispensabile operare in ambiente inerte e con materiali conduttivi e collegati al sistema di messa a terra.

Nel caso particolare di più elevato interesse, ossia il caricamento di reagenti o intermedi in forma solida polverulenta direttamente nel reattore in cui sia già presente un solvente infiammabile, al fine di stabilire le corrette misure cautelari occorre tenere presenti le seguenti condizioni:

- la temperatura di infiammabilità della sostanza già presente nel reattore al momento del carico della polvere o presente come umidità nella polvere stessa;
- la temperatura alla quale si opera o la temperatura che può essere raggiunta durante l'operazione di carico, in relazione alla suddetta temperatura di infiammabilità;
- la combustibilità e la minima energia di ignizione della polvere che deve essere caricata.

Nel caso in cui la polvere non fosse combustibile, l'energia di ignizione fosse molto alta (indicativamente >50 mJ) o se si lavorasse di almeno 5°C al di sotto della temperatura di infiammabilità, ci si può limitare alle generali prescrizioni che richiedono il collegamento a terra di tutte le parti conduttive.

Negli altri casi, occorrono garanzie ulteriori e più stringenti quali l'uso esclusivo di materiali conduttivi, impiego di scarpe e pavimenti conduttivi compresi e sacchi interni in plastica speciale, purché solo se con conduttività attestata e verificata. Al proposito, dato che l'esperienza insegna che lo scuotimento del sacco di plastica alla fine dello svuotamento e all'atto della sua estrazione determina la formazione di scariche, sacchi interni in plastica non perfettamente aderenti al contenitore conduttivo o di elevato spessore (> 2 mm) non possono essere accettati.

Devono essere inoltre osservate precauzioni in ordine all'esclusione di sorgenti di scintille (uso di oggetti e strumenti in legno o materiale antiscintilla) al carico in quantità discrete e cadenzate (max 50 kg per volta con intervallo di almeno 1 min) fino a vietare l'operazione in presenza di particolari sostanze infiammabili come idrogeno, acetilene, disolfuro di carbonio.

Dal momento, tra l'altro, che è coinvolta direttamente l'incolumità dell'operatore, particolare rilievo risiede nella consapevolezza di questi nella gestione corretta delle operazioni e nel rispetto delle sequenze. Su questo punto occorre far presente che, dovendo caricare materiali infiammabili e polveri, conviene introdurre sempre prima la polvere.

È evidente che soluzioni pressoché decisive possono essere trovate solamente nel caricamento tramite sistema di dosaggio a tramoggia e valvola a stella inertizzato con azoto.

6.3.2 Un caso di esplosione da polveri

Un'esplosione di polveri si è verificata in una Ditta produttrice di principi farmaceutici durante il carico di un intermedio di un reattore inertizzato con azoto. L'intermedio è una polvere che presenta una granulometria estremamente fine ed era introdotto mediante svuotamento diretto di sacchetti di plastica garantita antistatica attraverso il boccaporto del reattore. Al termine dello svuotamento del secondo sacco, mentre l'operatore lo stava scuotendo, si è verificata l'esplosione, che ha prodotto, oltre al ferimento degli operatori, il successivo incendio della manica di aspirazione.

I fattori che hanno concorso a determinare l'incidente sono, da un lato, legati alle caratteristiche del materiale, che si trova in uno stato fisico tale da poter dare luogo a esplosione se disperso in aria e innescato, e, dall'altro, alla possibilità che il reattore non fosse stato preventivamente inertizzato o bonificato al termine della lavorazione precedente. In ogni caso, le cause potrebbero essere addebitate alla presenza di una fonte d'innescò di tipo elettrostatico attribuibile al passaggio della polvere all'interno della manica di aspirazione, allo sfregamento della polvere contro i sacchetti oppure a una non perfetta messa a terra dell'impianto.

6.4 Caso studio – Reazione fenolo-formaldeide

Si riporta più in dettaglio l'analisi retrospettiva di un incidente che ha coinvolto un reattore batch per la produzione di resina fenolo-formaldeide, essendo quest'ultimo un processo molto diffuso nella pratica industriale (Piccinini et al., 1999).

6.4.1 Sommario

Al termine del riscaldamento della miscela di fenolo, formaldeide e catalizzatore basico in un reattore discontinuo per la sintesi di resine fenoliche la reazione chimica è sfuggita al controllo termico.

L'incremento esponenziale di temperatura ha provocato il rapido aumento di pressione fino all'esplosione del reattore, con conseguenze catastrofiche per le strutture circostanti (Foto 1), ma fortunatamente senza causare vittime e danni alle persone.

Le conclusioni dell'indagine tecnica hanno evidenziato che l'incidente è imputabile alla sottovalutazione degli aspetti di sicurezza, sia durante la progettazione, sia durante la gestione dell'impianto, e all'aver trascurato le strategie che le Norme di buona tecnica suggeriscono di adottare per mitigare le conseguenze di reazioni chimiche potenzialmente divergenti, basate sullo studio sperimentale delle caratteristiche cinetiche e termodinamiche della ricetta specifica.

6.4.2 Descrizione dell'impianto

Generalmente le resine fenoliche sono prodotte in reattori discontinui, a pressione atmosferica e a temperature non superiori a 100°C; condizioni operative così blande hanno contribuito alla diffusione sul territorio di impianti progettati per ottenere alta produttività. Negli ultimi 15 anni in Italia si sono verificate almeno 3 sequenze incidentali la cui conseguenza è stata lo scoppio del reattore.

L'incidente qui descritto, avvenuto in Italia nel 1997, ha coinvolto un reattore discontinuo operante a pressione atmosferica privo di dispositivi di sfiato di emergenza e di qualsiasi sistema di allarme, collegato a un condensatore a ricadere dei vapori.

6.4.2.1 Il reattore

Il reattore (Tabella 6.1) è realizzato in acciaio AISI 304, ha un diametro di 3 m, un'altezza di 4,3 m, un volume geometrico di 25 m³ ed opera ad una pressione di esercizio di 1 bar e ad una temperatura di 100°C.

Il reattore e le apparecchiature connesse sono sistemati su una struttura in carpenteria a tre livelli. A quello superiore sono collocati i preparatori, un condensatore del tipo a fascio tubiero e gli altri componenti per il carico nel reattore delle materie prime; al livello intermedio si trova il piano di carico del reattore, il quadro di controllo, i comandi e la strumentazione per la gestione delle operazioni. Il livello inferiore infine ospita la componentistica di termoregolazione: le valvole di intercettazione del vapore, quelle di regolazione del vapore e dell'acqua di raffreddamento e le valvole di ritenzione.

Il reattore, montato su celle di carico, è munito di un agitatore ad ancora azionato da un motore elettrico attraverso un riduttore meccanico, di un solo serpentino interno per il riscaldamento con vapore e il successivo raffreddamento con acqua della massa in reazione, e di indicatori locali di pressione e di temperatura.

Esso è progettato per una pressione di funzionamento atmosferica e una temperatura di esercizio fino a 100 °C ed è collegato tramite una tubazione DN500 al condensatore dei vapori, che comunica con la linea di evacuazione degli incondensabili aperta all'atmosfera.

6.4.2.2 *Il condensatore dei vapori in testa al reattore*

Lo scambiatore di calore è a fascio tubiero (Foto 2); la temperatura di progetto è di 100°C sia lato tubi sia lato mantello e la pressione di esercizio è atmosferica lato mantello, dove sono fatti passare i vapori provenienti dal reattore, e di 5 Kg/cm² lato tubi, dove passa l'acqua di raffreddamento. Si osservi perciò che il fluido più sporcante passa lato mantello; a ciò sono associate le pratiche manutentive ridotte a una pulizia all'interno dei tubi con cadenza annuale.

I vapori provenienti dal reattore nella prima fase della lavorazione (carico e polimerizzazione) consistono essenzialmente in vapori di formaldeide, che sono condensati e riflussiati al reattore stesso. Durante la successiva reazione di condensazione tra i polimeri, il liquido all'interno del reattore è portato a ebollizione per evaporare parzialmente l'acqua formata durante la sintesi della resina.

La portata dell'acqua refrigerante è regolata con una semplice valvola manuale da parte dell'operatore, senza che vi fosse alcuna indicazione della portata, e lo scambiatore di calore non dispone di allarme in caso di mancanza di acqua. La verifica del suo funzionamento è effettuata tramite una specula a vista.

6.4.2.3 *Linea sfiati*

Il reattore non ha alcuna linea di sfiato diretta; infatti la comunicazione tra il suo interno e l'atmosfera esterna è realizzata attraverso la colonna di adduzione dei vapori al condensatore e dai condotti che da quest'ultimo comunicano con l'atmosfera.

La linea di adduzione vapori al condensatore presenta, nella prima parte, una giunzione flessibile in gomma con il reattore. La tubazione immette i vapori nella parte centrale superiore del condensatore, lato mantello, ossia, all'esterno del fascio tubiero. Dalle due estremità del mantello due linee del diametro nominale di 150 mm che convergono in un collettore del diametro nominale di 200 mm, diretto all'esterno del locale produzione resine, da cui i gas incondensabili sono evacuati in atmosfera.

6.4.3 *Descrizione dell'incidente*

La reazione tra fenolo e formaldeide è costituita da due stadi consecutivi: la metilolazione e la policondensazione. La metilolazione è la reazione esotermica di addizione di formaldeide al fenolo, catalizzata da acidi oppure da basi. Poiché a temperatura ambiente la miscela reagisce lentamente, è riscaldata fino a circa 60°C. I fenolalcoli così formati partecipano alla reazione esotermica di polimerizzazione per policondensazione, da cui si ottiene la resina fenolica e acqua. Durante questa fase la miscela di reazione è raffreddata per asportare il calore prodotto in eccesso.

Terminato il caricamento del reattore, la miscela di fenolo, formaldeide e soda caustica è stata riscaldata immettendo vapore nel serpentino. Raggiunta la temperatura di 60°C, l'operatore ha sospeso il riscaldamento, lasciato salire la temperatura fino a circa 70°C, in seguito all'esotermia della reazione stessa, e avviato il raffreddamento.

In condizioni di normale funzionamento, la refrigerazione contrastava l'incremento di temperatura, che si attestava sui 90°C. Quella volta però la temperatura ha continuato ad aumentare con andamento esponenziale perché, come accertato in seguito, la valvola di

intercettazione del vapore era rimasta bloccata aperta, per cui il vapore ha continuato a fluire nel serpentino al posto dell'acqua di raffreddamento, che aveva una pressione di mandata minore di quella del vapore.

Resisi conto che la reazione era sfuggita al controllo e non disponendo il reattore di alcuna possibilità di quenching o di scarico in emergenza, constatato il rapido e inarrestabile incremento di pressione, gli operatori sono fuggiti prima che il reattore esplodesse. Gli accertamenti successivi all'incidente, sia le misure di deformazione sulle strutture, sia le simulazioni riguardanti la termochimica della reazione, hanno condotto a stimare un valore di pressione raggiunta prima dello scoppio compreso tra le 20 e le 30 atmosfere.

Preceduti dalla deformazione plastica delle pareti del reattore, si sono verificati: il tranciamento degli oltre 180 bulloni del coperchio flangiato, scagliato a circa 20 metri dal luogo dell'esplosione, l'espulsione del serpentino interno e lo schiacciamento del corpo del reattore all'interno del bacino di contenimento (Foto 4). L'onda d'urto ha provocato la distruzione totale del reparto e lo spargimento del contenuto del reattore per un intorno di 70 metri. Alcune schegge hanno raggiunto abitazioni distanti oltre 250 metri, senza danneggiare un serbatoio di formaldeide posto vicino al reattore e prevenendo così un possibile effetto domino.

6.4.4 Investigazione

Durante l'inchiesta successiva all'incidente sono state operate alcune finestrate (Foto 3) sul mantello del condensatore per valutarne il grado di sporcamento; si è rilevato che la resina occupava totalmente lo spazio compreso tra il mantello e il fascio tubiero; gli interstizi tra i tubi del fascio sono risultati quasi totalmente ostruiti determinando una sicura compromissione dell'efficienza di scambio termico e dell'efficacia di sfogo dei vapori.

Gli accertamenti tecnici hanno appurato che l'otturatore della valvola del vapore è risultato bloccato nella sua sede di scorrimento e che la parte visibile dello stelo è risultata coperta da consistenti incrostazioni superficiali; infine la valvola di non ritorno sulla linea dell'acqua è stata trovata priva del sistema di ancoraggio del piattello di riscontro e della molla di contrasto.

In linea di principio si può realizzare un processo intrinsecamente sicuro dosando con continuità uno dei reagenti chiave; interrompendone l'alimentazione, la reazione chimica principale non può proseguire e si arresta quando il reagente residuo nel reattore si esaurisce. Questa modalità operativa, nota come processo semi-continuo, non è applicabile purtroppo a molte reazioni di polimerizzazione, in cui la qualità del prodotto è influenzata fortemente dalle condizioni iniziali del reattore. L'approccio migliore e più generale per definire le condizioni operative di sicurezza del processo consiste nella conoscenza completa e approfondita della cinetica e della termodinamica della reazione chimica.

Sperimentalmente è stato evidenziato come i parametri termodinamici e cinetici della reazione tra fenolo e formaldeide dipendano fortemente dal rapporto molare tra i due reagenti; di conseguenza la progettazione dei sistemi di protezione passiva deve basarsi sulla "ricetta" specifica della reazione condotta nel reattore.

Il reattore discontinuo è una tipologia ampiamente diffusa nell'industria chimica di processo; non è raro il caso dell'utilizzo di uno stesso reattore, costruito per condurre un certo tipo di reazione, anche per la sintesi di nuovi prodotti. Si vuole evidenziare come, nel caso della sintesi tra fenolo e formaldeide, il cambio della "ricetta" di produzione vada effettuato sempre con la cautela preliminare di verificare che la componentistica di sicurezza installata sul reattore sia adeguata alle nuove condizioni e agli eventuali scenari incidentali; in altri termini che l'area di

sfiato di emergenza disponibile sia sufficiente a smaltire la massa fluida generata dall'esotermia della reazione.

Tabella 6.1 - Caratteristiche tecniche del reattore esploso

Materiale	AISI 304
Diametro	3 m
Altezza	4,3 m
Volume geometrico	25 m ³
Pressione di esercizio	atmosferica
Temperatura di esercizio	100 °C

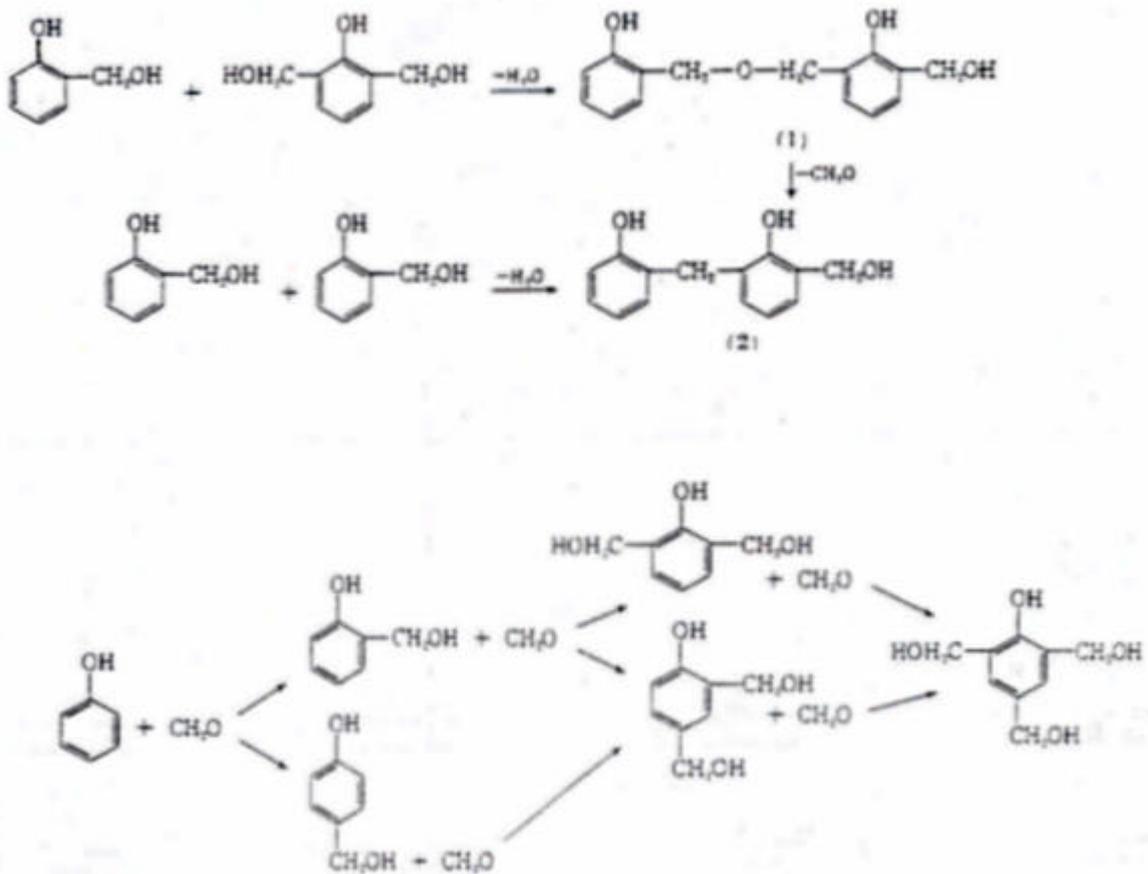


Fig. 6.1 - Meccanismi di reazione che intervengono nel processo di produzione delle resine fenolo-formaldeide con catalizzatore basico



Foto 6.1 – Distruzione del reparto



Foto 6.2 – Il condensatore dei vapori di testa



Foto 6.3 – Finestratura sul condensatore



Foto 6.4 – Deformazioni del reattore

6.5 Bibliografia

P. CARDILLO *Incidenti in ambiente chimico* Stazione Sperimentale per i Combustibili, 1998.

T. GREWER *Thermal Hazard of Chemical Reactions*. Elsevier, 1994.

E.J. FRITZ *AiChE Loss Prevention*.3,41, 1969.

T. KOTOYORI *J. Loss Prev. Process Ind.*. 120-123, 1991.

V. COZZANI, G. NARDINI, L. PETRARCA, S. ZANELLI *Individuazione dei rischi dovuti a reazioni impreviste in processi discontinui per il recupero di solventi esausti*. Atti Convegno VGR98, Pisa, 1998.

N. PICCININI, G.N. RUGGIERO, A. ROBOTTO *Analysis of the kinetics of a runaway reaction in a phenol-formaldehyde reactor*. Atti Convegno ESREL99, Monaco, 1999.

N. PICCININI, R. DOGLIONE *Failure Analysis of a phenol-formaldehyde synthesis reactor*. Atti Convegno ESREL99, Monaco, 1999.

7 METODI PREDITTIVI TEORICI

In questo capitolo sono descritti in modo introduttivo i principali metodi speditivi di indagine sulla stabilità delle sostanze e dei processi produttivi in cui esse sono coinvolte.

I metodi speditivi sono essenzialmente metodi ad indici. La valutazione ad indici non è rigorosa e fornisce indicazioni di massima, perché si basa su criteri conservativi, ma è utile per eseguire uno screening preliminare di pericolosità. L'applicazione di un metodo ad indici nelle fasi iniziali di un processo di identificazione e valutazione dei rischi permette infatti in modo molto rapido di individuare i componenti principali del rischio e di poter concentrare quindi, successivamente, l'attenzione sugli elementi che sono risultati più critici.

Un indice di rischio è uno strumento, quantitativo (un valore numerico) o qualitativo (un aggettivo), per valutare il pericolo o il rischio di un impianto. Un indice quantitativo è definito su una scala numerica e permette una valutazione relativa tra due situazioni, più di quanto possa consentire un indice qualitativo. Quest'ultimo, infatti, benché esprima il concetto in modo più immediato, con un aggettivo come ad esempio alto/basso, attribuisce all'oggetto analizzato una valutazione più assoluta ed eventualmente foriera di fraintendimento. Un indice quindi è un parametro non esaustivo che può mettere in luce certi aspetti che devono essere valutati per una gestione più sicura delle attività industriali o permettere di migliorare gli impianti quando questi sono ancora in fase di progettazione.

L'applicazione di un metodo ad indici è, in generale, uno stadio preliminare della valutazione dei rischi. Infatti gli aspetti identificati e prioritizzati mediante un indice di rischio, quando si tratta di prevenire situazioni di incidente da runaway reaction, dovranno essere sempre valorizzati con altre metodologie più rigorose per la valutazione dei rischi, soprattutto di tipo sperimentale (come ad esempio le tecniche di calorimetria adiabatica).

7.1 Tipologie di metodi ad indici

Gli indici di rischio o di pericolo possono essere classificati in due grandi categorie:

- indici orientati ad identificare il **pericolo intrinseco di una sostanza** in un processo chimico. L'indice è tabulato a partire da semplici operazioni matematiche sulla base delle proprietà chimiche, fisiche e tossicologiche. Gli indici di questo tipo possono essere utilizzati in modo individuale o come fattori base di indici più complessi. Alcuni di questi sono:
 - i numeri NFPA;
 - il fattore sostanza della DOW (Dow Chemical Company, 1994);
 - il bilancio di ossigeno B_O ;
 - l'indice di pericolo della reazione di Stull (1970);
 - gli indici utilizzati da CHETAH (CHEMical Thermodynamic And Hazard evaluation) per valutare i criteri di stabilità dei prodotti chimici.
- Indici orientati ad identificare il **rischio di una installazione industriale**. Sono indici che si sviluppano a partire da un fattore base che identifica la pericolosità intrinseca della principale sostanza utilizzata nel processo. Questo indice viene incrementato con l'utilizzo di fattori moltiplicatori (fattori di penalizzazione) associati a condizioni di rischio aggiuntive come: pressione, temperatura, tipo di reazione chimica in cui interviene la sostanza, etc.

Successivamente si introducono fattori di riduzione, che tengono conto degli elementi che incidono sulla probabilità o frequenza di accadimento di un evento (sistemi di prevenzione) e dei sistemi di mitigazione presenti che riducono la magnitudo del sinistro (sistemi di protezione). In generale, sono *ranking methods* (letteralmente, metodi di valutazione secondo il grado), cioè suddividono l'area dell'impianto in unità, calcolano per ognuna il valore dell'indice e stabiliscono una scala di tali valori, da cui si deduce l'area più a rischio come quella che presenta l'indice più alto.

Esempi di questi indici sono:

- indice DOW (Dow Chemical Company, 1980);
- indice MOND¹ (Lewis,1979);
- metodo ad indici del DPCM 31.03.1989.

Se il processo prevede lo svolgersi di reazioni che rientrano tra quelle riconosciute come a rischio, diventa importante eseguire approfondimenti ulteriori sul sistema. Il Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards fornisce una completa ed alquanto esaustiva disamina delle più comuni reazioni di questo tipo.

7.2 Metodi ad indici sulle sostanze

7.2.1 I numeri NFPA

Il sistema di classificazione delle sostanze proposto dal NFPA (National Fire Protection Association), cui si è già fatto riferimento in 5.3.2, fornisce un metodo semplice per l'identificazione dei rischi connessi con l'esposizione per tempi brevi ad una sostanza, in seguito a incendi, spandimenti o simili situazioni di emergenza. Tali rischi sono quantificati attraverso tre numeri: il numero di tossicità (N_t), il numero di infiammabilità (N_f) e il numero di reattività (N_r). Ognuno di questi numeri è una misura (nell'intervallo 0-4) delle caratteristiche intrinseche di pericolosità associata alla tossicità, infiammabilità e reattività della sostanza. In tabella 7-1 viene illustrato il significato di ciascuno dei valori di N_f , N_r e N_t .

¹ Questo indice è stato molto utilizzato come criterio per il progetto di apparecchiature di processo e la definizione di distanze di separazione tra apparecchiature critiche.

Tabella 7.1 - Significato dei numeri NFPA.

	N _f	N _t	N _r
4	Sostanze che vaporizzano rapidamente o completamente a pressione atmosferica e temperatura ambiente, o che si disperdono velocemente in aria e bruciano rapidamente. Liquidi con flashpoint inferiore a 23°C e temperatura di ebollizione inferiore a 38°C.	Sostanze che per esposizione molto breve possono provocare la morte o grave danno permanente.	Sostanze che in condizioni normali di temperatura e pressione sono di per sé stesse capaci di originare detonazione, decomposizione esplosiva o reazione esplosiva.
3	Liquidi e solidi che possono subire ignizione nelle normali condizioni di temperatura e pressione. Liquidi con flashpoint inferiore a 23°C e temperatura di ebollizione superiore a 38°C o liquidi con flashpoint compreso tra 23 e 38°F e temperatura di ebollizione inferiore a 38°C.	Sostanze che per esposizione breve possono provocare gravi danni temporanei o permanenti.	Sostanze che sono di per sé stesse capaci di originare detonazione, decomposizione esplosiva o reazione esplosiva ma che necessitano di una sorgente consistente di energia o che devono essere riscaldate prima dell'inizio del fenomeno esotermico.
2	Sostanze che possono essere riscaldate moderatamente o esposte a temperature relativamente alte senza che si abbia ignizione. Liquidi con flashpoint compreso tra 38 e 93°C.	Sostanze che a seguito di esposizione continuata e intensa ma non cronica possono provocare incapacità o possibili danni temporanei.	Sostanze che danno una trasformazione chimica violenta a temperatura e pressione elevate.
1	Sostanze che devono essere preriscaldate prima che si abbia ignizione. Liquidi con flashpoint inferiore a 93°C.	Sostanze a seguito di esposizione possono causare irritazioni ma solo lievi danni permanenti.	Sostanze che di per sé stesse sono stabili ma che possono diventare instabili a temperatura e pressione elevate.
0	Sostanze che non bruciano.	Sostanze che a seguito di esposizione in caso di incendio non rappresentano pericolo superiore a quello dei normali materiali combustibili.	Sostanze stabili anche se esposte al fuoco.

7.2.2 Il fattore sostanza della DOW

Il Material Factor (MF), utilizzato nel metodo DOW illustrato al paragrafo 7.4.1, è una misura del rilascio potenziale di energia a temperatura e pressione ambiente; è valutato a partire dalla reattività e dall'infiammabilità della sostanza ed ha un valore compreso tra 1 e 40. In tabella 7-2 vengono forniti alcuni valori di MF valutati a partire dalle caratteristiche chimico.-fisiche delle sostanze e dai valori di N_f e N_r riportati sulla norma NFPA 49:

Tabella 7.2- Elementi per la determinazione di MF. (FP = Flash Point: temperatura di infiammabilità in vaso chiuso; BP = Boiling Point: temperatura di ebollizione a pressione atmosferica).

		$N_r=0$	$N_r=1$	$N_r=2$	$N_r=3$	$N_r=4$
<i>Liquidi o gas (compresi solidi volatili)</i>						
Non combustibile	$N_f=0$	1	14	24	29	40
$FP > 93.3^\circ C$	$N_f=1$	4	14	24	29	40
$37.8^\circ C < FP < 93.3^\circ C$	$N_f=2$	10	14	24	29	40
$22.8^\circ C < FP < 37.8^\circ C$ or $FP < 22.8^\circ C$ and $BP > 37.8^\circ C$	$N_f=3$	16	16	24	29	40
$FP < 22.8^\circ C$ and $BP < 37.8^\circ C$	$N_f=4$	21	21	24	29	40
<i>Polveri o nebbie combustibili</i>						
St-1	-	16	16	24	29	40
St-2	-	21	21	24	29	40
St-3	-	24	24	24	29	40
<i>Solidi combustibili</i>						
Densi	-	4	14	24	29	40
Radi	-	10	14	24	29	40
Schiume, fibre, polveri	-	16	16	24	29	40

7.2.3 Il bilancio di ossigeno (B_O)

Una sostanza può rilasciare energia per combustione in aria o per decomposizione e questa seconda possibilità comporta sicuramente il maggior rischio. Il bilancio di ossigeno è un importante indicatore della stabilità, in quanto se la struttura molecolare contiene carbonio, idrogeno e ossigeno in grado di reagire, si ha un rapido rilascio di energia. Se c'è abbastanza ossigeno per dare una reazione stechiometrica di tutto il carbonio e l'idrogeno a CO_2 e H_2O , si dice che il bilancio di ossigeno è zero; le sostanze più reattive, come gli esplosivi, soddisfano infatti tale condizione. Se l'ossigeno è insufficiente si ha un B_O negativo, mentre se è in eccesso il B_O è positivo.

Il bilancio di ossigeno per un composto organico di formula $C_xH_yO_z$ è stato definito da Lothrop e Handrick (1949) come:

$$B_O = -1600 \cdot (2x + y/2 - z) / PM$$

essendo PM è il peso molecolare.

Il bilancio di ossigeno deve essere valutato attentamente; infatti due isomeri con lo stesso valore di B_O possono essere uno esplosivo e uno stabile (ad esempio l'acido peracetico e l'acido glicolico). In effetti nel calcolo del B_O si contano indistintamente tutti gli atomi di ossigeno, indipendentemente dal tipo di legame in cui sono coinvolti, mentre il carattere esplosivo dipende in gran parte dalla natura di questi legami.

7.2.4 Indice di Stull

Nel tentativo di trovare una base teorica all'instabilità delle sostanze, Stull notò che per le sostanze instabili c'è una piccola differenza tra il calore di decomposizione e quello di combustione in condizioni stechiometriche o tra la temperatura adiabatica di decomposizione T_d e quella di combustione, ottenendo una correlazione empirica tra tali differenze e il numero di reattività N_r del NFPA. Successivamente (1973), introducendo considerazioni cinetiche e termodinamiche, definì un indice empirico di reattività, RHI (Reaction Hazard Index):

$$RHI = 10 \cdot T_d / (T_d + 30 \cdot E_a)$$

dove T_d , proporzionale all'energia liberata in caso di decomposizione esotermica, rappresenta l'aspetto termodinamico, mentre l'energia di attivazione E_a (nel range 0-100 Kcal/mol) rappresenta la barriera energetica che deve essere superata per lo sviluppo della reazione e pertanto dà idea del termine cinetico.

RHI dà valori molto bassi (1-3) per sostanze poco reattive e valori molto elevati per sostanze instabili (5-8).

7.3 Il programma CHETAH

Il programma CHETAH, introdotto nel 1974 dall'ASTM (American Society for Testing Materials), permette di stimare i pericoli potenziali connessi all'impiego di sostanze e/o allo sviluppo di reazioni: esso può essere quindi ben utilizzato per una valutazione preliminare di sicurezza di un processo. Benché il suo fine principale sia quello di prevedere la tendenza di un composto a propagare una deflagrazione/detonazione dalla sola conoscenza della sua struttura molecolare, esso consente anche di stimare alcune proprietà termodinamiche.

7.3.1 Stima di grandezze termodinamiche della singola sostanza

A partire dalla struttura molecolare della singola sostanza, il programma consente di stimare alcune proprietà, quali il calore specifico, l'entropia, l'energia libera di Gibbs e l'entalpia in un intervallo di temperatura definito, utilizzando come dati di partenza i valori delle entalpie di formazione di ciascuno dei gruppi di Benson costituenti la molecola e applicando il metodo dei contributi di gruppo, di cui si è già discusso al capitolo 2 e allegato A. Nella versione 7.0 è l'utente a dover dividere la molecola nei gruppi di Benson, mentre nella versione aggiornata la suddivisione è una funzione interna al software. Una molecola di etano $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, ad esempio, è trattata dal programma come la somma di due gruppi $(\text{CH}_3)\text{-C}$: ogni gruppo di Benson è infatti costituito da un atomo centrale multivalente e da tutti gli atomi allo stesso legati.

7.3.2 Stima del rilascio potenziale di energia di una singola sostanza o di una miscela

La valutazione della tendenza di una singola sostanza o miscela di propagare una detonazione o una deflagrazione è sicuramente l'utilità più importante di questo software.

Il programma assume che quando un generico composto di formula CHON si decompone, i prodotti che si ottengono sono CO_2 , H_2O , N_2 , CH_4 , C , H_2 e O_2 . Per mezzo di una tecnica di programmazione lineare viene calcolata la combinazione di questi prodotti che fornisce il massimo calore di decomposizione ed il massimo calore di combustione. Da un punto di vista termodinamico questa valutazione non si può ritenere rigorosa, poiché il programma ignora il termine entropico e non minimizza quindi la variazione di energia libera. Questa sovrastima può in ogni caso essere considerata a favore della sicurezza.

Il programma, obbedendo alle leggi della termodinamica e ai principi della stechiometria, dà come output quattro criteri per la valutazione dei pericoli, che si basano rispettivamente sui valori assunti dalle seguenti grandezze:

- ◆ il massimo calore di decomposizione ΔH_{max} ;
- ◆ la differenza tra il calore di combustione ΔH_c e il massimo calore di decomposizione. Le sostanze più reattive contengono quasi sempre abbastanza ossigeno nella loro struttura e con questi materiali c'è relativamente scarsa differenza tra ΔH_{max} e ΔH_c in condizioni stechiometriche o tra le relative temperature;
- ◆ il bilancio di ossigeno, come è stato definito nel paragrafo 7.2.3;
- ◆ il criterio $Y = 10 \cdot \Delta H_{\text{max}}^2 \cdot \text{PM}$ (dove PM è il peso molecolare); questo indice serve per la valutazione del rischio associato all'uso di composti organometallici.

Nella tabella 7-3 sono riportati gli intervalli dei possibili valori dei quattro indici a cui corrisponde una classe di pericolosità.

Tabella 7.3 - Intervalli di valori dei quattro indici del programma CHETAH e corrispondenti classi di pericolosità.

Rischio	ΔH_{max} [kcal/g]	$\Delta H_c - \Delta H_{\text{max}}$ [kcal/g]	B_O	Y
basso	$\Delta H_{\text{max}} > -0.3$		$-240 < B_O < -160$	$Y < 30$
medio	$-0.7 < \Delta H_{\text{max}} < -0.3$		$120 < B_O < 240$ o $-160 < B_O < -80$	$30 < Y < 110$
alto	$\Delta H_{\text{max}} < -0.7$	Tendente a 0	$-80 < B_O < +120$	$Y > 110$

Il programma, dalla valutazione dei quattro indici descritti, attraverso una procedura di pattern recognition, fornisce un valore di ERE (Energy Release Evaluation) che può essere alto o basso.

7.3.3 *Stima del calore di reazione*

La valutazione sperimentale del calore di reazione non sempre si può realizzare con facilità o con costi non eccessivi. L'utilizzo del programma può consentire una stima conservativa dello stesso che viene impiegato poi per la valutazione del ΔT adiabatico, parametro essenziale, come già osservato al capitolo 3, in quanto consente una stima della massima temperatura raggiungibile dal sistema reagente.

Si dovranno evidentemente assegnare i corretti coefficienti stechiometrici della reazione bilanciata e nel caso si utilizzi il metodo di Benson sarà possibile semplificare la reazione con il "metodo della reazione analoga". Se all'interno di una reazione esistono gruppi presenti nello stesso stato fisico sia nei reagenti sia nei prodotti i loro contributi nel calcolo del calore di reazione devono essere trascurati. La validità di questa assunzione è confermata da dati sperimentali.

Il metodo CHETAH permette la stima delle proprietà di sostanze solamente in fase gassosa; di questo si dovrà tener conto sia nella valutazione del calore di reazione sia in quella delle proprietà termodinamiche della singola sostanza. Se il processo si svolge in fase condensata i risultati dovranno essere corretti. In molti casi, specie quando tutti i reagenti e i prodotti sono in fase condensata, i valori relativi al sistema in fase gassosa sono prossimi a quelli relativi alla fase condensata.

Infatti, per esempio, per idrocarburi privi di legami idrogeno il calore di vaporizzazione è proporzionale al peso molecolare.

Per reazioni stechiometriche la somma dei pesi molecolari dei reagenti è uguale a quella dei prodotti, la correzione si elide.

Quando è necessario correggere i dati relativi alla reazione in fase gas, si possono usare diversi metodi. Per esempio si può sostituire il calore di formazione del liquido con il calore di formazione della soluzione, noto un valore di massima del calore di soluzione di un liquido in un solvente organico, che in genere è minore di 2-3 kcal/mol. Per una stima del calore di formazione del liquido si può anche usare il calore di vaporizzazione che per i composti organici vale 100 ± 15 cal/g.

Un esempio di reazione in cui il calore di reazione in fase gas ha un valore molto prossimo a quello in fase liquida è la reazione catalitica di formazione del nonano a partire da ciclopentano e n-butano.

E' invece importante calcolare i valori validi per la fase liquida nei sistemi in cui i prodotti hanno alti calori di soluzione per esempio, dove c'è sviluppo di HCl.

7.3.4 Interpretazione dei risultati

Per poter analizzare in modo corretto i risultati è necessario tener sempre presente che l'obiettivo del metodo è l'ottenimento di un parametro qualitativo al fine di discriminare i composti e le reazioni in cui essi sono coinvolti sulla base del potenziale pericolo di sviluppo di reazioni divergenti.

Non bisogna dimenticare il campo di applicazione e i limiti del metodo descritto:

- ◆ ΔH di reazione: il valore è valido per sistemi in fase gas, per sistemi in fase liquida da correggere utilizzando i calori di vaporizzazione; la correzione non è possibile per sistemi contenenti sostanze ad alto calore di soluzione;
- ◆ ΔH di decomposizione: l'errore rispetto al valore sperimentale può essere anche del 50% perché il programma considera i prodotti di decomposizione completa;
- ◆ CHETAH non tratta bene composti eterociclici e nitrili;
- ◆ CHETAH non fornisce dati validi per alcune reazioni molto veloci e fortemente esotermiche, è il caso di polimerizzazioni viniliche e polimerizzazioni fenolo-formaldeide.

Quantunque non rigoroso e sebbene non possa sostituire le analisi sperimentali sulla stabilità dei composti, CHETAH è un validissimo supporto per l'individuazione delle sostanze che necessitano di approfondimenti ulteriori.

7.4 Metodi ad indici sulle installazioni industriali

In questa categoria rientrano un insieme di metodi specificatamente elaborati per valutare il rischio associato alle installazioni di tipo chimico, sia di processo che di deposito.

7.4.1 L'indice di incendio e di esplosione della DOW (F&EI)

Questo indice fu pubblicato per la prima volta nel 1964, come elaborazione di una guida (Chemical Occupancy Classification Guide) studiata per classificare le installazioni chimiche. Con il passare degli anni sono apparse successive versioni (l'ultima è del 1994) che hanno reso questo indice uno strumento molto utilizzato per identificare i rischi in impianti petrolchimici.

Di seguito sono brevemente presentate le fasi che occorre seguire per la determinazione di tale indice:

1. selezione delle unità di processo;
2. determinazione del fattore sostanza MF, a cui si già è accennato nel paragrafo 7.2.2;
3. calcolo del fattore di rischio;
4. calcolo dell'indice di incendio e di esplosione, dato dal prodotto del MF per il fattore di rischio

L'impianto è suddiviso in unità di processo, quali reattori, colonne di distillazione, serbatoi di stoccaggio, pompe, compressori, etc., per ciascuna delle quali si determina il F&EI (Fire and Explosion Index) seguendo i seguenti passi. Dapprima si determina il MF relativo alla sostanza chiave, poi si calcolano due fattori di penalizzazione, il primo relativo ai pericoli di processo generali (GPHs, General Process Hazards), il secondo relativo ai rischi di processo specifici (SPHs, Special Process Hazards). Dal prodotto dei due fattori si ottiene il fattore di pericolo dell'unità di processo (PUHF, Process Unit Hazard Factor). Il F&EI è dato dal prodotto del MF per il PUHF.

Dalla metodologia proposta dal DOW discendono altri metodi speditivi, quali l'indice Mond, il cosiddetto Rapid Ranking Method (van Gils, 1997) e il metodo per l'individuazione delle aree critiche di impianto del DPCM 31.03.89. Di seguito viene dato spazio all'illustrazione di quest'ultimo, per le dirette implicazioni che comporta sul territorio nazionale.

7.4.2 Il metodo ad indici del DPCM 31.03.1989

Questo metodo è utilizzato dall'autorità competente in fase di istruttoria, nonché dal fabbricante per effettuare un'autoanalisi dei propri impianti.

Lo scopo di tale metodo è quello di fornire un rapido mezzo per individuare e valutare quelle sezioni di impianto che presentano un potenziale rischio di incidente, attraverso una loro classificazione numerica, basata sulle proprietà delle sostanze presenti, sulla loro quantità, sulle condizioni operative e sul tipo di processo.

L'impianto è suddiviso in unità logiche che sono valutate singolarmente secondo una procedura a due fasi. Nella prima fase si individuano i fattori di penalizzazione in base ai rischi specifici delle sostanze M, ai rischi generali di processo P, ai rischi particolari di processo S, ai rischi dovuti alle quantità Q, al lay-out L, e ai rischi per la salute in caso di incidente s.

Al termine di tale fase si individuano gli indici "intrinseci", uno approssimativamente equivalente all'indice Dow per l'incendio e l'esplosione e indici distinti per l'incendio, l'esplosione confinata e in aria, il rischio generale e il rischio tossico. L'indice di rischio generale è la combinazione ponderata degli altri indici e consente pertanto il confronto fra unità che presentano tipi di rischio differenti.

- Indice equivalente Dow D:

$$D = B \cdot (1 + M \cdot 100) \cdot (1 \cdot P / 100) \cdot (1 + (S + Q + L + s) / 100)$$

- Indice di incendio F, determinato in base al potenziale rilascio di energia della sostanza presente nell'unità e all'area N sulla quale insiste tale unità

$$F = B \cdot K / N$$

dove: B è il fattore sostanza (paragonabile al MF del DOW), K è la quantità in tonnellate.

- Indice di esplosione confinata C, che fornisce una misura del potenziale di esplosione all'interno dell'unità

$$C = 1 + (M + P + S) / 100$$

- Indice in esplosione in aria A, che dipende dalla quantità di sostanza, dal suo calore di combustione, dal tasso e dalla quota del rilascio H e dalle caratteristiche di miscelazione e di dispersione m del gas:

$$A = B \cdot (1 + m / 100) \cdot (1 + p) \cdot (Q \cdot H \cdot C / 1000) \cdot (t + 273) / 300$$

dove: p è la pressione, t la massima temperatura di esercizio in °C.

- Indice rischio generale G:

$$G = D \cdot (1 + 0,2 \cdot C \cdot \sqrt{A \cdot F})$$

- Indice di tossicità T, che dipende dalle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche, ecotossicologiche, dalla bioconcentrazione, dal tipo di esposizione, dalla diffusione ambientale e dalla persistenza della sostanza considerata.

I valori degli indici G e T determinano la categoria intrinseca delle unità dell'impianto, in relazione ad una scala di valori prefissata, rispettivamente per il rischio di incendio/esplosione e per il rischio di tossicità

Nella seconda fase si individuano i fattori di compensazione in base all'adozione di misure tendenti a ridurre sia il numero di incidenti (contenimento k1, controllo del processo k2, atteggiamento nei riguardi della sicurezza k3) sia l'entità potenziale degli incidenti (protezioni antincendio k4, isolamento ed eliminazione delle sostanze k5, operazioni antincendio e di assistenza in emergenza k6). Al termine di tale fase si calcolano gli indici "compensati", di incendio F', di esplosione confinata C', di esplosione in aria A', rischio generale G' e di tossicità T'. I valori degli indici G' e T' determinano la categoria compensata dell'unità, relativamente al rischio di incendio/esplosione e al rischio di tossicità

- Indice F' compensato

$$F' = F \cdot k1 \cdot k3 \cdot k5 \cdot k6$$

- Indice C' compensato

$$C' = C \cdot k2 \cdot k3$$

- Indice A' compensato

$$A' = A \cdot k1 \cdot k2 \cdot k3 \cdot k5$$

- Indice G' compensato

$$G' = G \cdot k1 \cdot k2 \cdot k3 \cdot k4 \cdot k5 \cdot k6$$

- Indice T' compensato

$$T' = T \cdot k1 \cdot k3$$

Il confronto tra i valori degli indici prima e dopo la compensazione indica l'entità dei benefici apportati e quindi il grado di efficacia delle misure di sicurezza adottate. I benefici apportati con la compensazione dipendono anche dalla manutenzione delle parti meccaniche e dal rispetto delle procedure di gestione.

7.5 Simbologia

A, A'	indici di esplosione in aria intrinseco e compensato
B	fattore sostanza
B_O	bilancio di ossigeno
BP	Boiling Point
C, C'	indici di esplosione confinata intrinseco e compensato
D	indice equivalente DOW
E_a	energia di attivazione
F, F'	indici di incendio intrinseco e compensato
F&EI	Fire and Explosion Index
FP	Flash Point
G, G'	rischi generali intrinseco e compensato
GPHs	General Process Hazards
k1, k2, k3, k4, k5, k6	fattori di compensazione
L	rischi dovuti al lay-out
M	rischi specifici delle sostanze
MF	Material Factor
N_f	numero di infiammabilità
N_r	numero di reattività
N_t	numero di tossicità
P	rischi generali di processo
PM	peso molecolare
PUHF	Process Unit Hazard Factor
Q	rischi dovuti alle quantità
s	rischi per la salute in caso di incidente
S	rischi particolari di processo
SPHs	Special Process Hazards
St	classe di esplosione delle polveri
T, T'	indici di tossicità intrinseco e compensato
T_d	temperatura di decomposizione
x, y, z	numero di atomi nella molecola C _x H _y O _z
Y	criterio del metodo CHETAH
DH_c	calore di combustione
DH_{max}	massimo calore di decomposizione

7.6 Bibliografia

L. BREATHERICK *Handbook of Reactive Chemical Hazards* Londn Butterworths, 1975.

P. CARDILLO *Incidenti in ambiente chimico - Guida allo studio delle reazioni fuggitive* Stazione sperimentale per i Combustibili, 1998.

“CHETAH - The ASTM Chemical Thermodynamic and energy Release Evaluation Program” – America Society for Testing Materials – Philadelphia (U.S.A.), 1990.

DOW CHEMICAL COMPANY *Dow's Fire and Explosion Index - Hazard Classification Guide*, 7th ed., Midland, Michigan (U.S.A.), 1994.

DECRETO DEL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI 31 MARZO 1989 - Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 93 del 21 aprile 1989.

D.J. FRURIP *Using the ASTM CHETAH Program in Chemical Process Hazard Evaluation Plant/Operations Progress* Vol. 11, 224 1992.

E. VAN GILS *Evaluation and assessment of runaway reactions hazards – an inspector's point of view* Safety and Runaway Reactions - Joint Research Centre, European Commission, 1997.

D.J. LEWIS *The Mond Fire, Explosion and Toxicity Index – a development of Dow Index* Am. Inst. Chem. Engrs. Symp. on Loss Prevention New York, 1979.

W.C. LOTHROP, G.R. HANDRICK *The relationship between performance and constitution of pure organic explosive compounds* Chem. Revs., 44, 1949.

V.C. MARSHALL *How lethal are explosions and toxic escapes?* Chem. Engr. Lond. 323, 573.

“The MOND INDEX” - Imperial Chemical Industries Northwich Cheshire (UK), 2nd ed., 1985.

NFPA 49 *Hazardous Chemicals Data*, BATTERYMARCH PARK, QUINCY, MA 02269, USA.

D. R. STULL *Identifying chemical reaction hazards* - Loss Prevention, 4, 1970.

8 METODI SPERIMENTALI

8.1 Introduzione

Nel capitolo precedente si è avuto cura di precisare che le considerazioni di carattere teorico consentono di prefigurare il tipo di comportamento della reazione chimica a partire, essenzialmente, dalle informazioni disponibili sulle caratteristiche chimiche e fisiche delle sostanze coinvolte senza, con ciò, esaurire il bagaglio informativo necessario a caratterizzare in modo completo il processo sotto il profilo della sicurezza e del controllo.

La sola trattazione teorica, difatti, difficilmente riesce a tenere conto delle reali specie chimiche presenti in sistemi reagenti complessi, delle reali condizioni operative che si determinano nella vastità di tipologie di reattori industriali impiegati nella pratica comune, delle reali capacità dei sistemi impiantistici di reagire alle variazioni dei parametri di processo.

Per tali ragioni, ad un buon approfondimento teorico deve affiancarsi la determinazione sperimentale a titolo di complemento o di elemento confirmativo, procedendo quindi negli studi tenendo bene in vista il significato ed il ruolo delle diverse attività. La pratica sperimentale, in taluni casi, potrebbe difatti esaurire ogni necessità conoscitiva e sarebbe, per tale ragione, suggerita in ogni situazione se non si tenesse conto delle complessità nella realizzazione pratica e, soprattutto, dei costi.

Il procedimento ottimale di studio, pertanto, prende avvio da un'introduzione teorica al problema, allo scopo di mettere a fuoco le criticità e le carenze di conoscenza per poi proseguire con la pratica sperimentale centrata su pochi punti che mirano a calibrare o a sorreggere l'impostazione teorica.

Nel capitolo precedente si è trattato della prima fase, mentre nel seguito si vuole fornire un quadro delle principali tecniche sperimentali usate per la caratterizzazione delle sostanze e delle miscele di reazione e che sono essenzialmente di tipo *calorimetrico* e possono essere suddivise nelle seguenti categorie:

- ◆ *prove a salita di temperatura programmata*: danno informazioni sulla probabilità e sulla severità dell'autoriscaldamento;
- ◆ *prove a temperatura costante*: possono fornire informazioni sul tipo di comportamento cinetico;
- ◆ *prove isoperiboliche o di accumulo di calore*: danno un'indicazione della temperatura sicura di immagazzinamento;
- ◆ *prove adiabatiche*: permettono una simulazione del caso peggiore di mancato smaltimento del calore all'interno del reattore;
- ◆ *prove di calorimetria di reazione*: sono usate per lo studio della cinetica delle reazioni desiderate.
- ◆ *metodi di indagine on-line*: FTIR e campionamenti per analisi in situ.

Lo studio di una reazione divergente necessita di informazioni quali:

- ◆ calore di reazione della reazione desiderata;
- ◆ calore specifico della massa di reazione;

- ◆ aumento adiabatico di temperatura;
- ◆ dati sulla cinetica della reazione desiderata;
- ◆ sensibilità del sistema alle variazioni dei parametri di processo;
- ◆ range di temperatura all'interno del quale si sviluppa la reazione indesiderata;
- ◆ calore di reazione della reazione indesiderata;
- ◆ velocità di aumento della temperatura in funzione della temperatura e del tempo;
- ◆ velocità di crescita della pressione.

Non tutti i sistemi sperimentali di analisi sopra descritti permettono di avere queste informazioni né di ottenerle con lo stesso grado di precisione: la scelta dello strumento dipenderà quindi dal livello di approfondimento dell'indagine che si vuole effettuare.

Di seguito verrà data una descrizione delle principali tecniche sperimentali usate nella caratterizzazione dell'instabilità termica delle sostanze e delle miscele di reazione.

8.2 Analisi termica

In generale, quando si parla di analisi termica ci si riferisce a prove a salita di temperatura programmata o condotte in condizioni isoterme.

I principali problemi che si presentano quando si vogliono estrapolare i dati sperimentali riportandoli alle condizioni reali di processo riguardano i seguenti aspetti:

- ◆ rappresentatività del campione;
- ◆ controllo e regolazione dell'andamento della temperatura.

Il campione sottoposto ad analisi deve corrispondere in termini di composizione, presenza di impurezze, stato di miscelazione alla miscela reale di processo perché la misura abbia validità: il comportamento termico delle sostanze è sensibile a piccole variazioni dei parametri del sistema.

I campioni trattati da questi strumenti sono in genere caratterizzati da una massa piccola (dell'ordine dei mg), inoltre in queste analisi non è possibile assicurare una miscelazione analoga a quella che si ha nelle condizioni di processo.

Il controllo e la regolazione dell'andamento della temperatura sono problematici in quanto questi strumenti non permettono di riprodurre le condizioni adiabatiche, e quindi non si riesce a modellare un'eventuale esplosione termica.

La temperatura di *onset*, T_{onset} , rappresenta la temperatura alla quale lo strumento osserva l'inizio della reazione di decomposizione. Questo parametro termico è strettamente dipendente dalla sensibilità dello strumento di misura; questo significa che la precisione del dato dipende dallo scostamento delle condizioni di misura.

Le informazioni ottenibili attraverso l'analisi termica non sono esaustive in quanto non solo non permettono una caratterizzazione completa del sistema, ma anche perché sono ottenute, come già detto, in condizioni sperimentali molto diverse da quelle operative reali. Queste tecniche di indagine sono tuttavia utili per uno screening preliminare sulla stabilità delle sostanze. Spesso la necessità di sottoporre il campione ad analisi ulteriore viene stabilita attraverso la regola dei 100°C: se la differenza tra la temperatura operativa di processo e la temperatura di onset della decomposizione è maggiore di 100°C non è necessario procedere ad ulteriori analisi sperimentali. Applicare questa regola senza prestare attenzione alla consistenza dei risultati sperimentali ottenuti può essere rischioso.

8.2.1 TG, Termogravimetria e DTG, Termogravimetria Derivativa

Il campione è sottoposto a riscaldamento con salita di temperatura lineare, si effettua un continuo monitoraggio della variazione di peso dello stesso attraverso una bilancia meccanica (Figura 8.1).

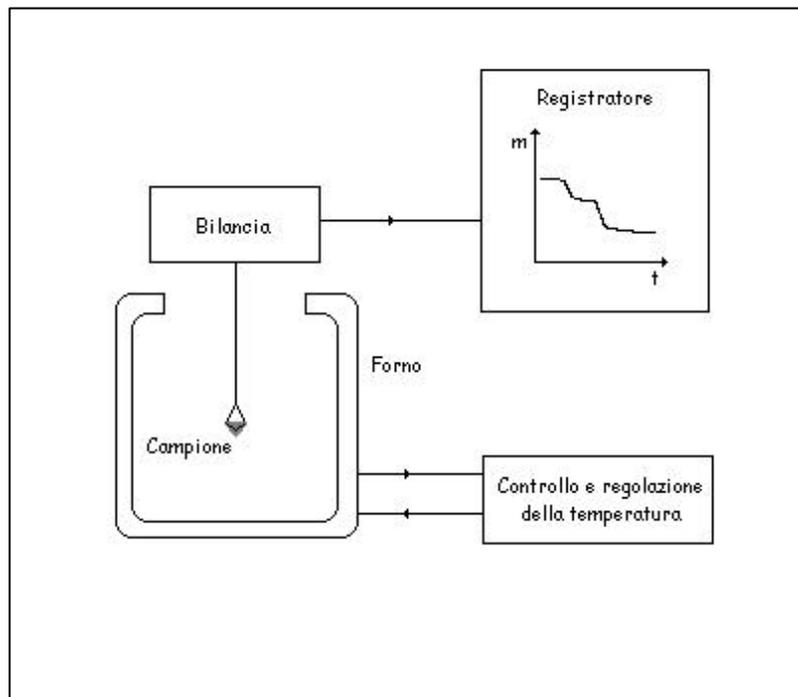


Fig. 8.1 - Schema di apparecchiatura per l'analisi termogravimetrica

La perdita di peso del campione ha origine dallo sviluppo di gas di decomposizione o dalla vaporizzazione della sostanza sottoposta ad analisi. Ai fini dello studio della decomposizione termica l'analisi termogravimetrica fornisce risultati validi per i composti che non vaporizzano prima di decomporsi. La prova può essere eseguita in atmosfera ossidante, in genere aria, per valutare reazioni di combustione o in atmosfera inerte, azoto, per lo studio della decomposizione. Tra le variabili che influenzano la misura vi sono:

- ◆ la velocità di riscaldamento del forno (all'aumentare della velocità di riscaldamento le temperature della trasformazione si spostano verso destra),

- ◆ l'atmosfera nel forno (anche in termini di portata gassosa che lambisce il campione),
- ◆ il tipo di campione in termini di quantità, omogeneità, dimensioni delle particelle e conducibilità termica.

L'analisi termogravimetrica permette di evidenziare trasformazioni fisiche (sublimazione, evaporazione, assorbimento, desorbimento, adsorbimento) e chimiche (decomposizione, ossidazione, riduzione, combustione). Derivando la curva perdita di peso percentuale vs. tempo si ottiene la variazione della velocità di perdita di peso nel tempo. Lo studio di quest'ultima curva permette una rilevazione più facile delle temperature che caratterizzano la trasformazione in esame:

- ◆ temperatura di inizio e fine trasformazione,
- ◆ temperatura di picco,
- ◆ tipo di trasformazioni che intervengono (picco più o meno spanciato, presenza di più di un picco, etc...).

8.2.2 DTA, *Analisi Termica Differenziale*

Il campione in esame è sottoposto ad un riscaldamento con salita di temperatura lineare; si registra istante per istante la differenza di temperatura tra lo stesso ed un riferimento inerte. Nel momento in cui si ha un cambiamento che occorre con assorbimento o cessione di calore, la strumentazione registra uno scostamento dalla linea di base che può essere positivo se la trasformazione è esotermica, negativo se la trasformazione è endotermica. L'analisi può essere eseguita in atmosfera ossidante (aria) o inerte (azoto). Tra i fattori che influenzano l'analisi vi sono: velocità di riscaldamento e natura del campione. Le masse di campione in gioco sono relativamente piccole (dell'ordine dei mg): da ciò la difficoltà di realizzare misure su campioni rappresentativi del processo reale e di estrapolare i dati. La DTA fornisce un'indicazione dei valori di temperatura in gioco, non dà però un'indicazione quantitativa dell'energia associata alle trasformazioni.

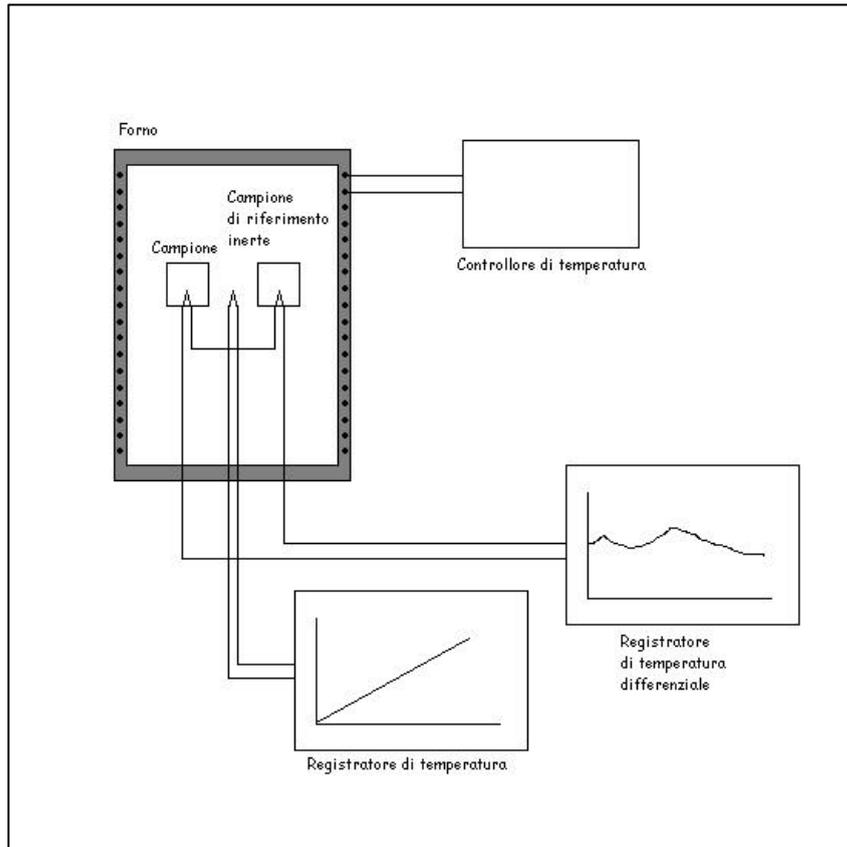


Fig. 8.2 - Schema di apparecchiatura per l'analisi termica differenziale

8.2.3 DSC, Calorimetria Differenziale a Scansione

La DSC permette la determinazione quantitativa del calore in gioco nella trasformazione. Ogni processo eso o endotermico che interessa il campione è rilevato dallo strumento attraverso la valutazione della quantità di calore che bisogna fornire o sottrarre per mantenere la stesso alla temperatura del riferimento termicamente inerte. Un campione rappresentativo del composto o della sostanza in quantità dell'ordine dei mg è posto nella cella portacampione e sottoposto ad una salita lineare di temperatura in genere compresa tra 5 e 10 °C/min. Per stabilire la temperatura di onset in maniera più precisa si possono usare velocità di riscaldamento più basse: 1-5°C/min.

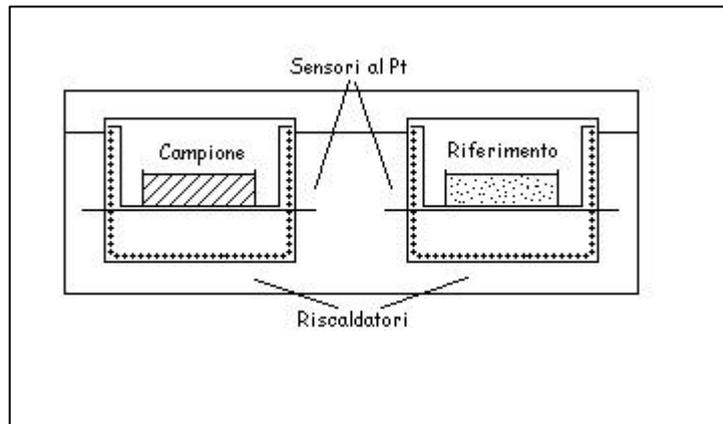


Fig. 8.1 - Schema di un'apparechiatura per analisi calorimetrica differenziale a scansione.

La prova può essere eseguita in atmosfera ossidante (aria) o inerte (azoto) con qualche complicazione operativa nell'eliminazione dell'aria statica. L'output di una prova DSC è una curva del tipo rappresentato in figura 8.4.

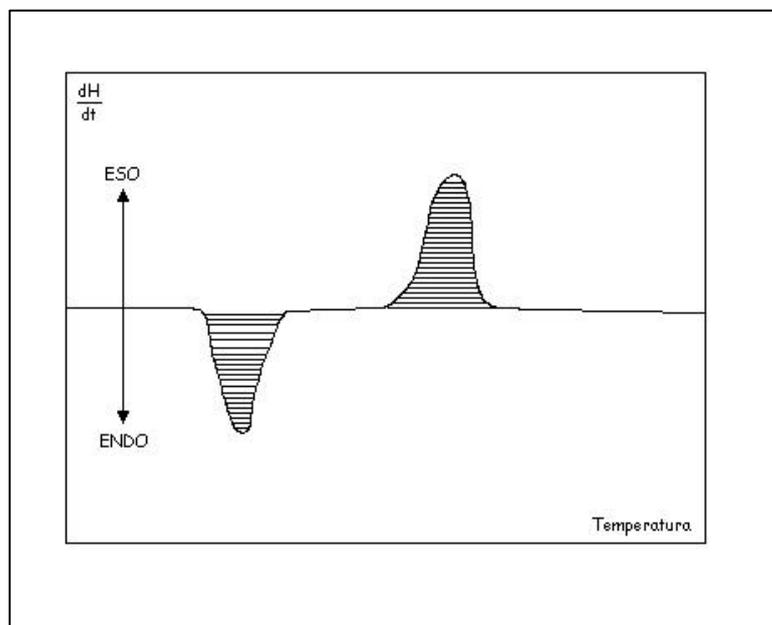


Fig. 8.2 - Tipica curva DSC.

L'area del picco dà un'indicazione quantitativa del calore coinvolto nella trasformazione, la sua forma può invece servire per distinguere il tipo di reazione di decomposizione che sta avvenendo. I fattori che influenzano la misura sono simili a quelli discussi per la DTA e la TG. L'estrapolazione dei dati ottenuti dalle prove DSC è molto difficile poiché si opera in condizioni profondamente differenti da quelle operative normali (la velocità di riscaldamento lineare sposta i valori di temperatura delle trasformazioni verso destra), tecniche di questo tipo non forniscono inoltre informazioni sull'andamento della pressione all'interno del sistema. Una complicazione ulteriore sta nel fatto che lo sviluppo di prodotti gassosi durante la reazione di decomposizione con conseguente aumento della pressione può portare a rottura della cella portacampione con conseguente difficoltà nell'utilizzo e nell'interpretazione dei risultati. Molto importante è anche la scelta del materiale dei crogioli che deve essere chimicamente inerte nei confronti della sostanza sottoposta ad indagine.

Attraverso l'analisi calorimetrica isoterma è possibile valutare inoltre la temperatura di decomposizione della sostanza quando la velocità di riscaldamento è uguale a zero. La cella portacampione è inserita all'interno dell'apparecchiatura preriscaldata alla temperatura di test. Un'analisi di questo tipo serve per determinare il tempo di induzione di reazioni autocatalitiche o di reazioni di polimerizzazione in assenza di inibitori.

La prima grandezza che si ottiene da un'analisi DSC è la temperatura di onset T_{ONSET} : temperatura alla quale lo strumento osserva l'inizio della reazione esotermica. Questa grandezza verrà poi confrontata con la massima temperatura di processo: se la differenza tra le due è maggiore di 100°C, "regola dei 100°C", il processo è ritenuto sufficientemente sicuro dal punto di vista termico. La presenza di impurezze o di catalizzatori può fare scendere significativamente il valore della temperatura di inizio decomposizione quindi la regola dei 100°C deve essere applicata con la necessaria attenzione.

Si ottiene inoltre l'andamento della produzione di calore in funzione della temperatura. La pendenza della curva è anch'essa importante per definire la pericolosità della reazione: una salita rapida della curva, che può essere dovuta sia al forte incremento della costante di velocità con la temperatura o ad un alto valore dell'entalpia di reazione, indica che la sostanza sia la miscela di reazione può essere pericolosa.

L'entalpia di decomposizione ΔH_d è data da:

$$\Delta H_d = [K(T)]*[A_p]/m$$

dove: $K(T)$ è la costante di calibrazione dello strumento,

A_p è l'area del picco,

m è la massa del campione.

Sottoponendo il campione a prove DSC variando la velocità di riscaldamento e riportando su un grafico le velocità di riscaldamento in funzione dell'inverso delle corrispondenti temperature di picco si ottiene una retta la cui pendenza corrisponde all'energia di attivazione della reazione di decomposizione. Questo metodo è valido per reazioni che seguono la legge di Arrhenius, non è invece, applicabile per esempio a reazioni autocatalitiche o consecutive

Le prove DTA e DSC danno i seguenti risultati:

- ◆ temperatura di onset;
- ◆ calore di decomposizione o di reazione (dall'integrazione del picco nella DSC);

- ◆ tipo di reazione (andamento gaussiano per reazione di Arrhenius, andamento asimmetrico per reazione autocatalitica o di polimerizzazione radicalica a catena, esoterma complessa con più di un picco);
- ◆ dati sulla cinetica di reazione;
- ◆ TMRad (Time to maximum Rate adiabatico).

La temperatura di onset e l'intervallo di temperatura della reazione esotermica sono influenzati dalle condizioni sperimentali (velocità di riscaldamento del campione e sensibilità di soglia dell'apparecchiatura).

8.2.3.1 Vantaggi/svantaggi della DTA/DSC

- ☺ Test di breve durata.
- ☺ Ampio range di temperature di analisi (fino a 400°C).
- ☺ Piccole quantità di campione: non rappresentatività nel caso di sistemi non omogenei.
- ☹ Possibili effetti catalitici a carico del materiale di costruzione della cella portacampione.
- ☹ Le informazioni sulla cinetica di reazione danno un'indicazione della cinetica globale di reazioni complesse e non dei meccanismi specifici di reazione.
- ☹ Non fornisce informazioni sull'andamento della pressione nel sistema.

8.2.4 Calorimetro a flusso di calore C80

Campione e riferimento sono posti in un blocco calorimetrico che funge da pozzo di calore, il principio di funzionamento è simile a quello su cui si basa la DSC, questa apparecchiatura permette tuttavia misure su masse di campione fino a tre ordini di grandezza superiori; questo fattore unito alla grande stabilità termica del sistema contribuisce all'aumento della sensibilità della misura. La risposta termica è però molto lenta: la velocità di riscaldamento è compresa tra 0.1 e 2 °C/min, le prove sono così molto lunghe.

8.3 Calorimetria adiabatica

In occasione della perdita di controllo del processo o quando il sistema di raffreddamento è insufficiente nello smaltimento del calore prodotto, le trasformazioni che avvengono nel bulk possono avere un decorso adiabatico (questo è il caso più critico), diventa quindi importante caratterizzare i sistemi con un'analisi che simuli il meglio possibile ciò che avviene nel caso reale. A tal fine vengono usate le tecniche pseudo - adiabatiche. Il campione contenuto nella cella di analisi reagisce senza che avvengano scambi di calore con l'esterno, lo sviluppo della reazione di decomposizione esotermica fa salire la temperatura del sistema.

La presenza della cella, caratterizzata da una sua capacità termica, provoca uno scostamento delle condizioni sperimentali dall'adiabaticità; una misura di questo scostamento è data dal *fattore di inerzia termica* f (o Φ):

$$f = 1 + \frac{\text{capacità termica del portacampione}}{\text{capacità termica del campione}}$$

In condizioni adiabatiche $\Phi=1$, quando si ha una runaway reaction in un reattore industriale $\Phi=1.05$. I risultati ottenuti attraverso le prove di calorimetria pseudoadiabatica possono essere utilizzati nel dimensionamento delle aperture di sfiato, ammesso che il fattore di inerzia termica sia sufficientemente basso. La temperatura di onset osservata dipende fortemente dalla sensibilità della strumentazione di analisi così come la massima velocità di produzione del calore: la temperatura di onset sarà più bassa negli strumenti ad alta sensibilità, la massima velocità di produzione del calore sarà invece minore a causa del maggior consumo di reagenti prima del raggiungimento del punto di massimo. I fondamenti teorici su cui si basano le tecniche calorimetriche sono frutto degli studi di D.I Townsend e di J.C.Tou (1980).

L'aumento di temperatura è proporzionale al grado di conversione e la costante di velocità dipende dalla temperatura secondo la legge di Arrhenius. Dalla curva di produzione del calore è inoltre possibile desumere i parametri cinetici che caratterizzano il sistema reagente. La teoria di Townsend e Tou permette l'extrapolazione dei dati sperimentali a quelli reali attraverso il Φ factor.

$$\Delta T_{ad (\Phi=1)} = \Phi * \Delta T_{ad (\Phi>1)}$$

In prossimità della temperatura di onset o quando la reazione è di ordine zero il consumo di reagenti non influenza la velocità di crescita della temperatura, quindi la velocità adiabatica di produzione del calore è espressa dalla relazione:

$$dT/dt (\Phi=1) = \Phi * dT/dt (\Phi>1)$$

Il valore dT/dt rappresenta la velocità d'incremento della temperatura ad un determinato istante e rappresenta forse il dato più importante ai fini del dimensionamento dei sistemi di *venting*.

Quando la reazione non è di ordine zero o quando si è lontani dalla temperatura di onset, la correlazione da usare è quella mutuata da Fisher e Huff:

$$1/T_o = 1/T_m + R/E \ln \Phi$$

dove : T_o = temperatura adiabatica di onset,
 T_m = prima temperatura misurata o temperatura sperimentale di onset,
 R = costante dei gas perfetti,
 E = energia di attivazione.

Questa correlazione tiene conto del fatto che per una data sensibilità di detezione dello strumento, la temperatura di onset sarebbe stata più bassa per un fattore di inerzia termica pari a 1. La correzione di tutti i valori di temperatura misurati T_m si fa applicando la relazione:

$$T_A = T_o + \Phi * (T_m - T_o)$$

dove T_A è la temperatura corretta per $\Phi = 1$

La curva di velocità di aumento della temperatura corretta per $\Phi = 1$ si ottiene da:

$$(dT/dt)_{\Phi=1} = \Phi \exp [E/R (1/T_M - 1/T_A)] (dT/dt)_{\Phi>1}$$

Le analisi pseudo - adiabatiche oltre alle informazioni sulla cinetica di reazione, forniscono dati relativi all'evoluzione del sistema in termini di andamento della pressione.

Per i sistemi *high vapour* il logaritmo della pressione è funzione lineare della temperatura. L'aumento della pressione nella runaway è influenzato dal fattore di inerzia termica: la temperatura di fine reazione è, infatti, più alta in condizioni adiabatiche.

Per le *gassy reactions*, la sperimentazione in cella chiusa causa spesso la rottura della cella di misura.

Di seguito è fornita una descrizione delle principali tecniche sperimentali utilizzate.

8.3.1 ARC, Accelerating Rate Calorimeter

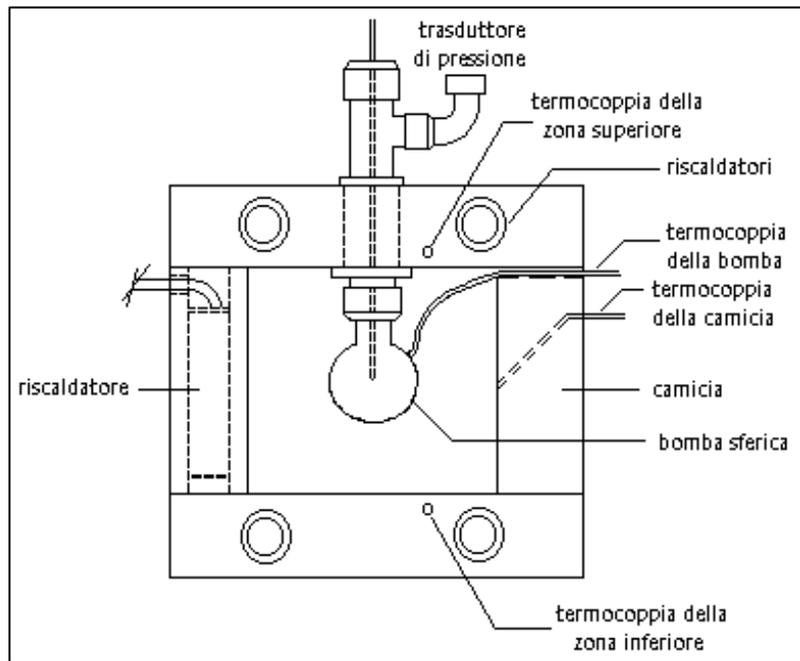
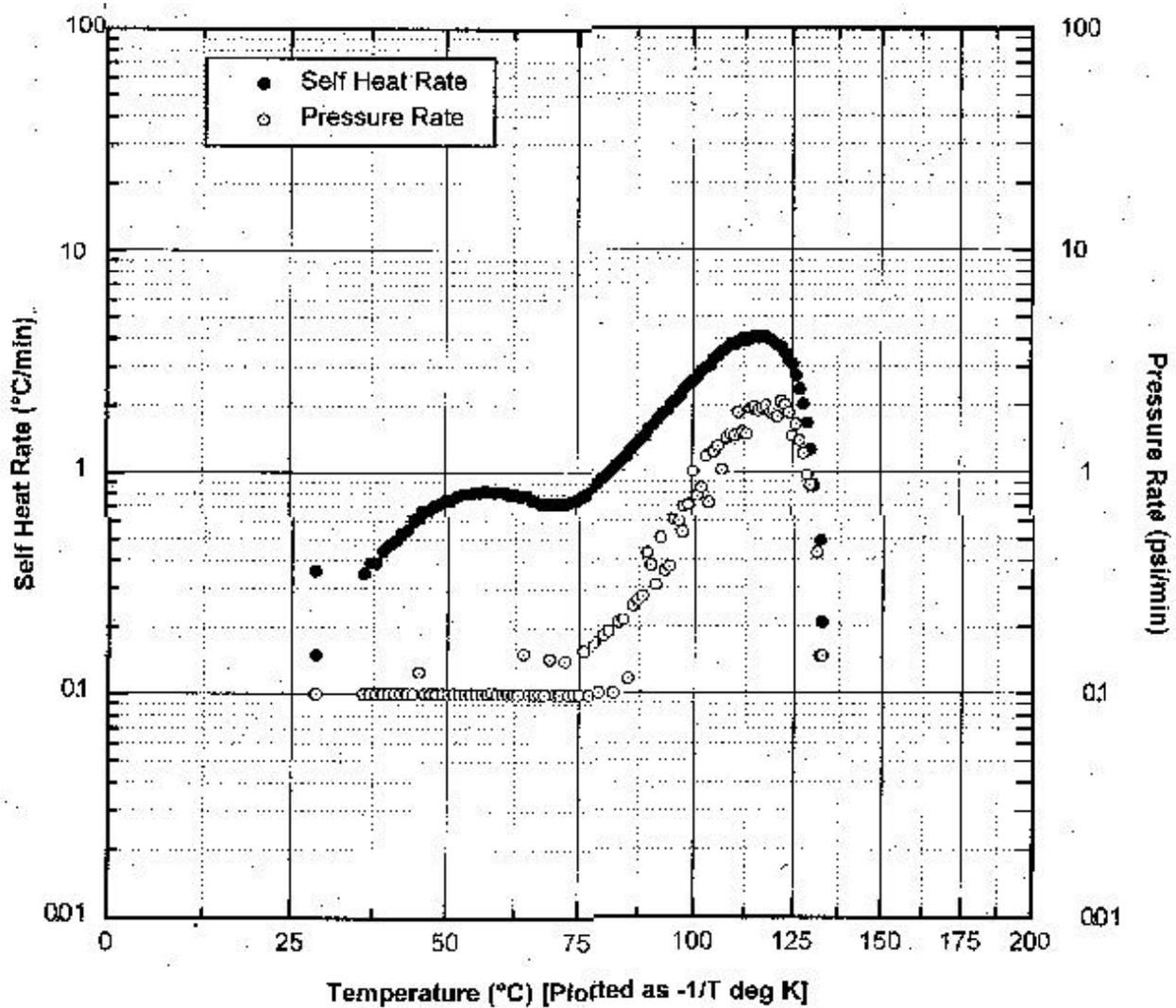


Fig. 8.3 - Schema del calorimetro ARC.

E' costituito da un portacampione sferico di capacità pari a 10 cm^3 che può contenere da 1g a 10g di sostanza liquida o solida sospeso entro l'involucro del calorimetro realizzato in rame rivestito di nickel. Al portacampione è collegato un trasduttore di pressione. All'interno della camicia sono poste tre termocoppie e otto riscaldatori; una quarta termocoppia misura in continuo la temperatura della cella. Il campione è sottoposto ad una serie di cicli heat-wait-search fino a che non viene raggiunta una velocità di autoriscaldamento di $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$, a questo punto la trasformazione evolve in modo adiabatico e vengono registrati i valori di tempo, temperatura e pressione, la prova viene conclusa al termine della reazione esotermica.

Di seguito si riporta un esempio di curva di variazione della velocità di aumento della temperatura e della pressione in funzione della temperatura ottenuto attraverso una prova ARC.



Dall'elaborazione dei dati sperimentali si ottengono:

- ◆ temperatura di inizio e fine decomposizione;
- ◆ velocità di autoriscaldamento ad ogni temperatura;
- ◆ pressione ad ogni temperatura;
- ◆ aumento adiabatico di temperatura;
- ◆ velocità di aumento della pressione;
- ◆ tempo di raggiungimento della massima velocità di reazione;
- ◆ parametri cinetici della decomposizione.

E' possibile inoltre determinare, a temperature prossime a quella di onset, l'ordine della reazione, l'energia di attivazione e la costante k_0 .

Nel caso di reazioni di decomposizione con produzione di gas incondensabili, è necessario operare con bassi rapporti di riempimento il che porta ad un forte innalzamento del fattore di inerzia termica quindi ad un forte scostamento dall'adiabaticità.

L'ARC ha una maggiore sensibilità della DSC e della DTA. La temperatura sperimentale di onset è più bassa di quella misurata con altre tecniche. L'ARC tuttavia è caratterizzato da valori del fattore di inerzia termica che oscillano in genere tra 2 e 5.

Grazie all'alta sensibilità dell'ARC (0,5 W/kg), è possibile apprezzare lo sviluppo di reazioni aventi cinetiche anche complesse in steps separati.

A causa dell'alto valore del fattore di inerzia termica, l'intervallo di temperatura di analisi è troppo spostato verso le basse temperature, questo può portare al mancato sviluppo di reazioni secondarie che si sarebbero invece avute in condizioni adiabatiche.

Il controllo dello stato di miscelazione del sistema reagente non può essere effettuato, né è possibile peraltro agitare la massa contenuta all'interno del portacampione.

In sintesi l'ARC è utile per ottenere informazioni sul sistema a temperature prossime a quella di onset e per studiare reazioni complesse.

I dati ottenuti con questa metodologia non sono direttamente utilizzabili nel dimensionamento delle aperture di sfiato; essi possono comunque fornire utili elementi per la verifica del dimensionamento degli sfiati solo nel caso in cui si utilizzino opportune metodiche di correzione.

8.3.1.1 Vantaggi/svantaggi dell'ARC

- ☺ Test di breve durata.
- ☹ Alto fattore di inerzia termica.
- ☹ Piccoli volumi sottoponibili ad analisi (possibile non rappresentatività).
- ☹ Possibilità che si stabiliscano gradienti di temperatura all'interno del campione per la mancanza di agitazione.

8.3.2 VSP, Vent Sizing Package

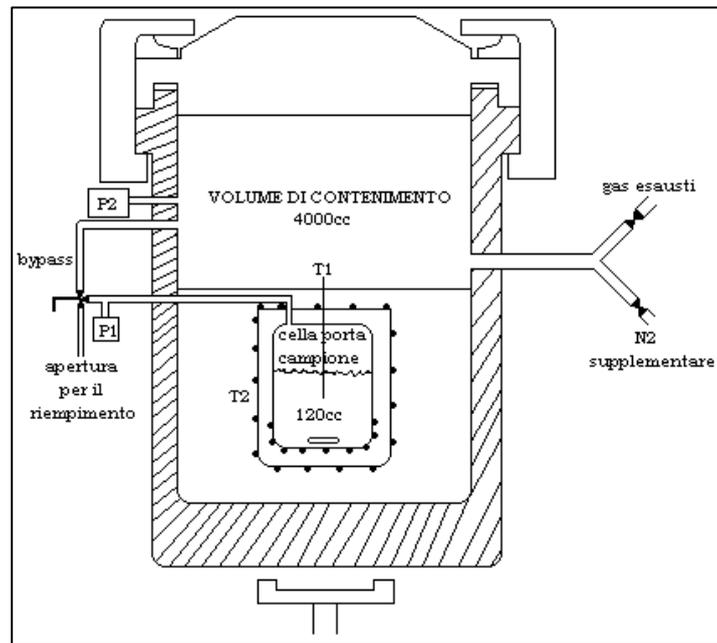


Fig. 8.4 - Schema di un calorimetro VSP

E' forse il migliore sistema per la caratterizzazione delle reazioni divergenti e rappresenta lo strumento principe per l'ottenimento dei dati per il dimensionamento degli sfiati di emergenza (Leung, 1989).

La sua caratteristica chiave sta nell'uso di celle portacampione aventi bassa capacità termica per ridurre il fattore di inerzia termica. Operando un buon controllo della temperatura si raggiungono valori di Φ prossimi a 1.05. La cella portacampione è all'interno di un sistema di contenimento che sopporta fino a 200 bar. Mantenendo uguali la pressione nel portacampione e pressione all'interno del sistema di contenimento si previene la rottura della cella. Il sistema di riscaldamento è isolato termicamente dalla cella che è riscaldata invece da un sistema ausiliario. Quando il campione raggiunge una velocità di autoriscaldamento superiore a quella di soglia dello strumento di misura, il riscaldatore ausiliario viene spento, quello principale viene invece usato per mantenere la temperatura del portacampione uguale a quella delle altre superfici.

Le prove VSP possono essere eseguite in celle aperte, chiuse o munite di sfiato.

I dati ottenibili dall'analisi VSP sono:

- ◆ curva temperatura vs. tempo;
- ◆ curva pressione vs. tempo;
- ◆ curva velocità di sviluppo del calore vs. tempo;
- ◆ curva velocità di salita della pressione vs. tempo;
- ◆ curva pressione vs. temperatura.

La prova a cella chiusa è adatta ai sistemi high vapour in cui la pressione è dominata dall'equilibrio liquido - vapore e fornisce risultati utilizzabili nel dimensionamento dei sistemi di sfiato, mentre per le reazioni gassy o per gli ibrid systems è bene usare celle aperte

Usando il test di blow down in una cella munita di sfiato si può caratterizzare il regime di flusso. La tecnica VSP permette di operare con valori di fattore di inerzia prossimi ad 1 ed in condizioni molto vicine a quelle adiabatiche.

La sperimentazione condotta con la tecnica a cella aperta è molto costosa a causa dell'inevitabile danneggiamento al sistema di riscaldamento. La sensibilità del VSP è inoltre più bassa di quella dell'ARC. Il principio di base di funzionamento del VSP è tuttavia interessante e un miglioramento della strumentazione ne permetterebbe un uso migliore.

8.3.2.1 *Vantaggi/svantaggi.*

- ☺ Completezza dei dati
- ☺ Affidabilità dei risultati
- ☺ Precisione delle analisi
- ☺ Permette il dimensionamento degli ERS (Emergency Relief System)
- ☹ Alti costi di esercizio
- ☹ Lunghi tempi di misura
- ☹ Bassa diffusione dello strumento

8.3.3 Vasi DEWAR

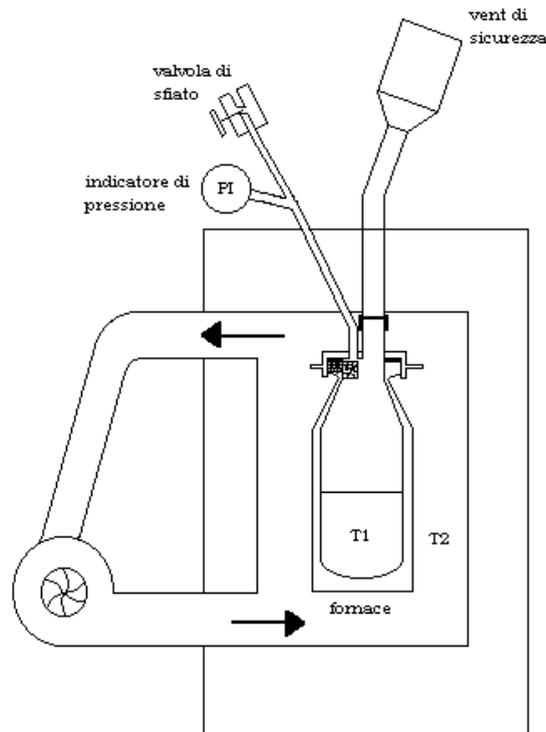


Fig. 8.5 - Schema di vaso DEWAR

Il vaso Dewar (Rogers, 1989) viene riscaldato all'interno di un forno la temperatura del quale è controllata in modo che sia uguale a quella del campione, ciò per prevenire le perdite di calore verso l'esterno. Usando vasi Dewar in acciaio si ottengono valori di Φ di 1.1, per i vasi in vetro il Φ factor sale a 1.8. Le informazioni ottenibili sono:

- ◆ curva sviluppo di calore vs. tempo;
- ◆ tempo di induzione adiabatico;
- ◆ curva pressione vs. temperatura;
- ◆ curva di velocità di salita della pressione.

La produzione di gas incondensabili o la polimerizzazione del campione è rilevata analizzando lo scostamento della curva di variazione della pressione dalla curva della tensione di vapore.

I risultati ottenibili con i vasi Dewar sono simili a quelli che si ottengono nella sperimentazione VSP a cella chiusa. I vasi resistono ad una pressione massima di 25 bar che è quella che viene normalmente raggiunta nello studio della sicurezza di molti processi. Nei casi in cui le reazioni di decomposizione sono veloci e le pressioni finali sono relativamente basse, è vantaggioso usare questa tecnica piuttosto che la VSP a vaso chiuso.

8.3.3.1 Vantaggi/svantaggi del vaso Dewar

- ☺ Accuratezza della misura
- ☺ Possibilità di sottoporre ad analisi volumi di sostanza fino a 500 cm³, questi garantiscono una buona rappresentatività
- ☺ Fornisce informazioni sul tempo di induzione delle reazioni divergenti;
- ☺ Dati sull'andamento della pressione;
- ☺ Bassi valori del fattore di inerzia termica;
- ☹ I test richiedono tempi molto lunghi: fino a un mese.

8.3.4 RSST, Reactive System Screening Tool

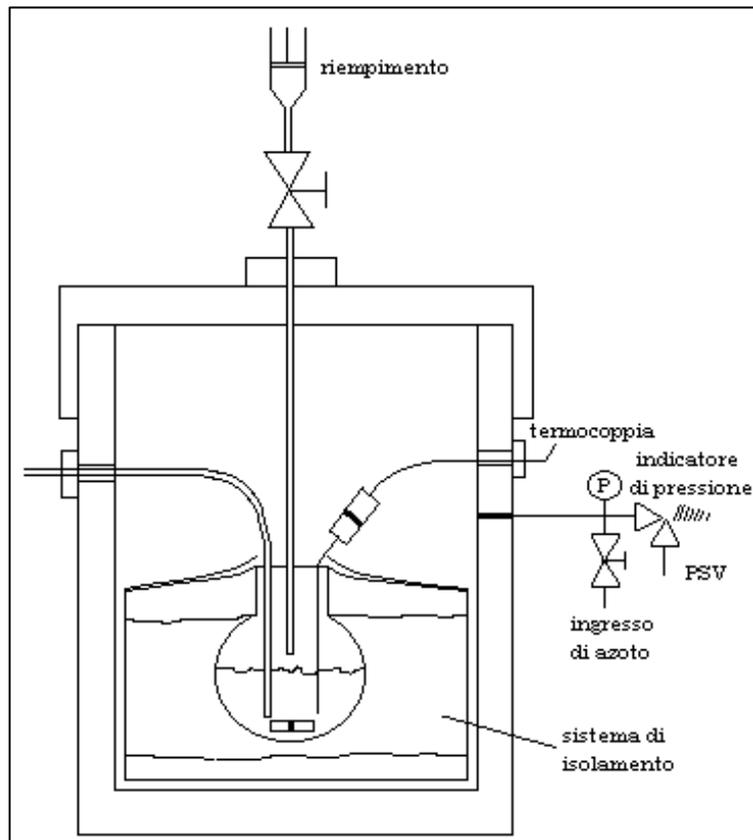


Fig. 8.6 - Schema di RSST

Lo strumento (Fauske, 1989) è costituito da una cella aperta di vetro di forma sferica e volume $V= 10\text{ml}$ con una bassa inerzia termica ($\Phi=1.04$) posta in un vaso di contenimento resistente fino a 35 bar. Per compensare le perdite di calore e per eseguire la scansione di temperatura esiste un unico elemento riscaldante.

Le informazioni che si possono ottenere sono:

- ◆ velocità di autoriscaldamento in funzione della temperatura;
- ◆ tensione di vapore vs. temperatura;
- ◆ velocità di aumento della pressione.

8.4 Calorimetria di reazione

Le tecniche fin ad ora descritte mirano all'analisi della pericolosità delle sostanze in termini di determinazione della velocità di liberazione del calore. Il valore numerico assoluto di questo parametro non è però sufficiente per individuare l'entità del pericolo.

La calorimetria di reazione ha come obiettivo lo studio e l'elaborazione di condizioni operative sicure per i processi industriali.

Uno sviluppo di calore rapido in presenza di un sistema di smaltimento di calore idoneo, infatti, non presenta particolari problemi; una graduale e lenta produzione di calore in condizioni di accumulo può invece dare conseguenze importanti.

La calorimetria di reazione fornisce tutte le informazioni necessarie per l'ottimizzazione e lo scale-up del processo.

I dati che si ottengono, se correttamente elaborati, possono essere anche una misura quantitativa e diretta della probabilità con cui può avvenire una reazione divergente utilizzando come indice il periodo di induzione. Si possono distinguere in prima approssimazione due classi di probabilità

- ◆ ALTA, tempo di induzione < 8 h (un turno lavorativo)
- ◆ BASSA, tempo di induzione > 24 h (un giorno lavorativo).

La probabilità che si sviluppi una reazione divergente dipende però, anche da altri fattori, alcuni dei quali rappresentati dal grado di automazione del processo, dall'esperienza degli addetti, dalla frequenza di interruzioni elettriche, ecc..

Per valutare se la perdita di controllo della reazione voluta può innescare una decomposizione, è necessario conoscere la massima temperatura che può essere raggiunta dalla massa di reazione in condizioni adiabatiche. La temperatura raggiungibile (T_f) dipende dalla temperatura di processo (T_p), dal grado di accumulo (X_{acc}) e dal ΔT adiabatico come descritto nell'equazione:

$$T_f = T_p + X_{acc} \Delta T_{ad}$$

Il grado di accumulo è la frazione del calore di reazione che non è ancora stato liberato. Poiché la temperatura del processo e il grado di accumulo possono variare durante la reazione, anche T_f varia con il tempo e dipende fortemente dalla strategia di controllo della reazione. Pertanto, per valutare il comportamento del sistema in caso di mancanza di raffreddamento è indispensabile conoscere il momento in cui il valore di T_f è massimo (MSTR, massima temperatura che può essere raggiunta dalla reazione di sintesi).

Consideriamo l'esempio di una reazione condotta in semi-batch: il grado di accumulo dei reagenti è determinato dalla velocità di aggiunta alla temperatura operativa. Con i moderni calorimetri di reazione è relativamente semplice determinare il grado di accumulo per cui la temperatura MSTR è ottenuta dall'equazione:

$$MSTR = T_p + X_{acc} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \frac{M_{Rf}}{M_{Rmax}}$$

dove M_{Rf} , massa della miscela di reazione alla fine dell'aggiunta, kg
 M_{Rmax} , massa della miscela di reazione al massimo di accumulo, kg

Le caratteristiche fondamentali di un calorimetro di reazione adatto per sviluppo di processi sono quindi date dalla possibilità di poter lavorare nelle seguenti condizioni:

- ◆ in condizioni isoterme
- ◆ in condizioni di temperatura programmata
- ◆ aggiungere tutti insieme o in sequenza i diversi reattivi
- ◆ variare l'agitazione e il tipo di agitatore
- ◆ controllare la pressione, il pH
- ◆ controllare le condizioni di riflusso.

8.4.1 Il calorimetro RC1

Il calorimetro RC1 permette, durante la simulazione di un processo, di ottenere le informazioni elencate in tabella 8.1.

Tabella 8.1 - Informazioni ottenibili da un calorimetro di reazione

Proprietà fisiche	<ul style="list-style-type: none"> • Calore specifico • Tensione di vapore • Calore di miscelazione • Calore di soluzione
Dati termici	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura di reazione • Calore di reazione • Diagrammi temperatura, tempo • Diagrammi flusso termico, tempo • Comportamento adiabatico
Dati cinetici	<ul style="list-style-type: none"> • Velocità di reazione • Costanti cinetiche • Energia di attivazione
Dati di scambio termico	<ul style="list-style-type: none"> • Trasferimento di calore (coefficiente specifico e totale) • Capacità di raffreddamento necessaria

Elaborando questi dati con la velocità di reazione è possibile eseguire studi cinetici accurati.

Lo strumento è un reattore di vetro da 2 litri, incamiciato, con un sistema di trasferimento di calore molto rapido. Un controllore in cascata aggiusta la temperatura per assicurare condizioni rigorosamente isoterme, figura 8.9.

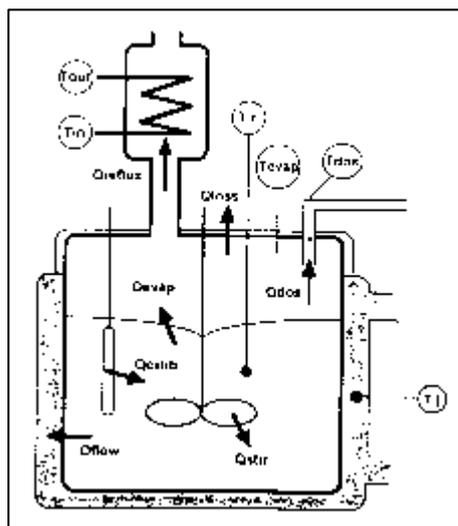


Fig. 8.7 - Schema di calorimetro di reazione RC1

Il sistema è completamente computerizzato. La differenza di temperatura tra il fluido in camicia e la miscela di reazione $\Delta T = T_j - T_r$, è proporzionale al flusso di calore Q_{flow} , a meno della costante $U \cdot A$, calcolata per mezzo di una calibrazione (U è il coefficiente di trasferimento di calore, A è la superficie di scambio effettiva). Lo strumento è in grado di tenere conto di una serie di altri contributi necessari per un corretto calcolo del calore di reazione.

Quando la reazione è condotta al di sotto del punto di ebollizione della massa, il bilancio totale è dato dall'equazione:

$$Q_r = Q_{flow} + Q_{acc} + Q_{dos} + Q_{loss} - Q_{calib}$$

dove

Q_r , velocità di liberazione del calore

Q_{flow} , flusso di calore attraverso le pareti del reattore

Q_{acc} , calore accumulato dalla massa di reazione e dagli inserti (termocoppie, agitatore, frangiflutti, ecc.) a causa del loro calore specifico

Q_{dos} , contributo legato al dosaggio dei reattivi

Q_{loss} , flusso di calore perso attraverso il coperchio del reattore

Q_{calib} , calore fornito dalla calibrazione.

Integrando la curva del flusso di calore in funzione del tempo si ricava l'entalpia di reazione.

Quando la reazione è condotta a ricadere, la differenza di temperatura tra il fluido in camicia e la miscela di reazione, $\Delta T = T_j - T_r$, è normalmente tenuta costante; è invece misurato il ΔT tra la temperatura del fluido refrigerante all'ingresso e all'uscita del condensatore. Si deve quindi tenere conto di un termine aggiuntivo, Q_{reflux} :

$$Q_r = Q_{\text{flow}} + Q_{\text{acc}} + Q_{\text{dos}} + Q_{\text{loss}} + Q_{\text{reflux}} - Q_{\text{calib}}$$

con
$$Q_{\text{reflux}} = \Delta T_{\text{cond}} \cdot C_p \cdot \frac{dm}{dt}$$

dove.

Δt_{cond} , differenza di t del fluido refrigerante tra ingresso e uscita dal condensatore

C_p , calore specifico del fluido refrigerante

dm/dt , portata del fluido refrigerante

Le principali applicazioni di questo calorimetro sono:

- ◆ Ricerche per la sicurezza chimica
- ◆ Ottimizzazione dei processi
- ◆ Progettazione di impianti e scale up
- ◆ Dati cinetici di reazioni
- ◆ Proprietà fisiche di composti chimici
- ◆ Ricerche su sintesi
- ◆ Piccole produzioni.

In reazioni controllate dal trasferimento di materia possono nascere pericoli a causa del miscelazione insufficiente. Può verificarsi un accumulo dei reagenti se si varia il tipo di agitatore oppure la portata di liberazione del calore può risultare troppo alta per essere smaltita. I calorimetri di reazione allora utilizzano agitatori di tipo diverso (ad ancora, a pale, a turbina, ecc.) e diverse velocità si ottengono così tipi di flusso sia assiale, sia radiale. Con questa versatilità è possibile valutare un largo intervallo di condizioni di processo e registrare la loro influenza sulla cinetica di reazione.

8.5 Confronto tra i metodi sperimentali di indagine

Non tutti i metodi sperimentali illustrati in questo capitolo trovano frequente utilizzo. Il VSP, per esempio, nonostante la sua indubbia utilità e nonostante la completezza delle informazioni che può fornire, non è diffuso in Europa forse a causa del suo alto costo e della complessità della misura.

Il calorimetro di reazione è invece più largamente usato per il fatto che fornisce informazioni sulla reazione desiderata che possono essere utilizzate per migliorare il processo in termini di produttività

Gli strumenti per l'analisi termica, in quanto abbastanza flessibili e di facile utilizzo, trovano larga diffusione nei laboratori di ricerca. Non è così per l'ARC che, sebbene rappresenti il "minimo indispensabile" per una corretta valutazione dei sistemi divergenti, è poco utilizzato.

Volendo fare invece un'analisi comparativa tra i vari strumenti di indagine, vediamo da tabella 8.2 che DSC, DTA e TG non danno informazioni circa l'andamento della pressione nel sistema e che le misure eseguite con queste tecniche possono non essere rappresentative; inoltre le misure sono eseguite in condizioni di salita di temperatura lineare, il che crea grandi problemi di estrapolazione dei dati alle condizioni reali di processo.

L'ARC permette misure più complete ma è caratterizzato da un fattore di inerzia termica estremamente alto: la dispersione di calore verso la cella portacampione provoca un significativo scostamento dall'adiabaticità; anche in questo caso vi sono problemi di rappresentatività del campione più che altro dovuti alla mancanza di agitazione della massa sottoposta ad analisi.

Dai dati in tabella VSP risulta essere lo strumento più completo e affidabile in termini di precisione delle misure, è tuttavia poco diffuso.

Tabella 8.2 - Confronto tra i metodi sperimentali.

Metodo	Quantità di campione	Sensibilità [W/kg]	Grandezze misurate				
			Pressione	Velocità di produzione del calore	Cinetica	Costo	F factor
TG	3-5 mg	NA	-	-	-	+	NA
DTA	3-5 mg	1-20	-	-	-	+	NA
DSC	3-5 mg	1-20	-	+	+	+	NA
C 80	5-20 g	0.0001-0.005	-	+	+	++	NA
ARC	8-10 g	0.05	++	++	+	+++	2-5
Vasi DEWAR	500 ml	0.015	++	++	++	+++	1.05-1.5
VSP	116ml	0.001	+++	+++	+++	++++	1.05
RSST	10 ml	0.001	+++	+++	+++	+++	1.04
RC1	21	0.5	++	+++	++	++++	NA

In tabella 8-3 sono illustrate le principali domande che bisogna porsi per eseguire una corretta valutazione del rischio di reazione divergente e gli strumenti di analisi utilizzabili per ottenere le informazioni desiderate (Guidelines for Chemical Reactivity, 1995).

Tabella 8.3 - Strumenti di analisi e loro utilizzo.

DOMANDE	DATI NECESSARI	METODI DI ANALISI
1. Quale è la salita potenziale di temperatura determinata dallo sviluppo della reazione desiderata? Quale è la velocità di crescita della temperatura? Quali sono le conseguenze? Quale è la massima pressione raggiunta ?	<ul style="list-style-type: none"> • entalpia della reazione desiderata • calore specifico • Tensione di vapore del solvente in funzione della temperatura • Dati sull'andamento dello sviluppo di gas 	<ul style="list-style-type: none"> • Dati tabulati • Dati termodinamici • Calcoli, stime • DTA/DSC • Vasi Dewar • Calorimetria di reazione con recipiente in pressione • ARC/VSP/RSST
2. Quale è la salita potenziale di temperatura determinata dallo sviluppo di reazioni secondarie? Quali sono le conseguenze? Quale è la massima pressione raggiunta?	<ul style="list-style-type: none"> • Dati da 1 • Entalpia della reazione secondaria • Calore specifico • Velocità di sviluppo della reazione secondaria in funzione della temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> • Come in 1 • DTA/DSC • Vasi Dewar • ARC/VSP/RSST
3. Si ha accumulo dei reagenti? Quali sono le conseguenze?	<ul style="list-style-type: none"> • Concentrazioni allo stato stazionario • Dati sulla cinetica • Dati da 1 e 2 	<ul style="list-style-type: none"> • Calorimetria di reazione • Energia potenziale da DSC/DTA • RSST/VSP
Quale è la crescita di temperatura originata da fattori impiantistici?	<ul style="list-style-type: none"> • Dati sullo scambio di calore • Agitazione • Pompe • Radiazioni 	<ul style="list-style-type: none"> • Dati di impianto

8.6 Bibliografia

H.K. FAUSKE, G.H. CLARE, M.J. CREED *Laboratory Tool for Characterizing Chemical Systems*. International Symposium on Runaway Reactions Cambridge, 1989.

Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design. American Institute of Chemical Engineers, 1995.

J.C. LEUNG M.J. CREED “*Vent Sizing Package*” *Results*. International Symposium on Runaway Reactions Cambridge, 1989.

R.L. ROGERS *The Advantages and Limitations of adiabatic Dewar Calorimetry in Chemical Hazard Testing*. International Symposium on Runaway Reactions Cambridge, 1989.

D.I. TOWNSEND, J.C. TŌU *Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter*. *Termochimica Acta*, 37 1-30, 1980.

9 LA CONDUZIONE DI UNA REAZIONE TERMICAMENTE INSTABILE IN UN REATTORE BATCH

9.1 L'analisi del processo

9.1.1 *Analisi delle condizioni di processo*

L'analisi delle condizioni di processo, che dipendono essenzialmente dall'obiettivo di produzione prefissato, è di fondamentale importanza sia per la buona resa produttiva sia per poter affrontare consapevolmente le diverse circostanze legate al controllo ed alla gestione che ci si può trovare a dover risolvere in situazioni di emergenza. La stessa analisi inoltre permette di individuare, progettare e scegliere i sistemi di sicurezza e le soluzioni impiantistiche di supporto alla conduzione del processo.

Per questo motivo si fornisce una breve traccia del processo analitico da compiere, prima di descrivere la componentistica specifica che è scelta in base a requisiti variabili secondo le condizioni operative ed il livello di pericolo della reazione condotta.

Nella vita produttiva di un impianto si possono individuare quattro classi di situazioni differenti, riassumibili come segue:

- | | |
|-----------|--|
| Livello 1 | <i>Condizioni operative di regime.</i>
Per garantire le specifiche di progetto nel tempo è sufficiente utilizzare materiali di costruzione e criteri di dimensionamento coerenti con le norme di buona tecnica. |
| Livello 2 | <i>Normali deviazioni dalle condizioni di regime.</i>
Queste situazioni richiedono una conoscenza approfondita del processo per poter tarare correttamente gli strumenti di regolazione presenti sull'impianto stabilendo valori di set-point appropriati. |
| Livello 3 | <i>Condizioni generate da un evento incidentale prevedibile.</i>
Sono tipici di queste situazioni i guasti ai componenti meccanici (assenza di liquido refrigerante, blocco dell'agitatore, rottura di un serpentino, ecc.) o i guasti ai sistemi di regolazione (valvola di regolazione totalmente chiusa/aperta, ecc.). |
| Livello 4 | <i>Condizioni di anomalie inaspettate e di emergenza.</i>
In quest'ultimo livello si trovano tutte quelle situazioni imprevedibili (o prevedibili solo in parte con studi approfonditi) che possono portare allo sviluppo di una reazione divergente, di esplosioni, di incendi, ecc. |

I primi due livelli riguardano le problematiche che si gestiscono di solito con sistemi di monitoraggio e regolazione automatici. Le variazioni dei parametri in un campo ristretto di valori non implicano, di solito, qualità peggiore del prodotto e neanche calo della produttività, ma possono comportare invece costi di gestione d'impianto maggiori o minori.

Per avere un livello di sicurezza accettabile i sistemi installati sul reattore devono poter eliminare o mitigare le situazioni riconducibili al livello 3.

Tutto ciò che invece appartiene al livello 4 dev'essere identificato, fin dove possibile, con adeguate analisi sistematiche ad es. di tipo HazOp (Analisi di Operabilità) scegliendo le metodologie corrette.

In particolare, in presenza di reazioni esotermiche, le modalità di gestione del processo e i suoi sistemi di controllo e protezione assumono una rilevanza maggiore proprio perché in queste condizioni è fondamentale evitare fenomeni di accelerazione della cinetica delle reazioni in atto. Questi incrementi improvvisi e locali della velocità di reazione sono spesso causa di aumenti considerevoli di temperatura e pressione e quindi di incendi e esplosioni.

Tali situazioni devono essere evitate adottando una o più strategie, come ad esempio prevedere sistemi in grado di bloccare la reazione (esaurimento di un reagente, ecc.) oppure lavorare con reazioni in controllo diffusivo e non cinetico.

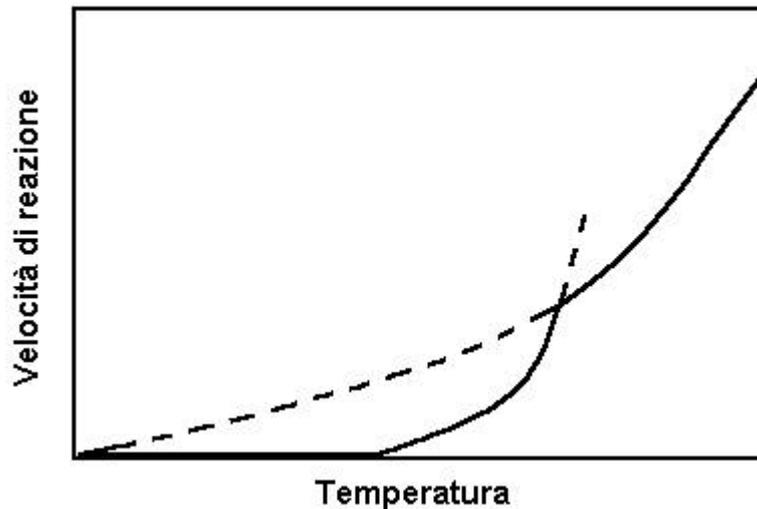


Fig. 9.1 - Transizione dal controllo diffusivo al controllo cinetico in funzione dell'aumento di temperatura

Nella figura 9.1, la linea continua indica il comportamento di un sistema in reazione in cui si evidenzia una transizione da uno stato di prevalenza del fenomeno diffusivo su quello cinetico (basse temperature), ad un altro di prevalenza del secondo fenomeno sul primo.

L'analisi del sistema, secondo un tale comportamento, serve a definire la scelta ottimale del livello termico per il controllo del processo. Se si opera a sinistra del punto di transizione, la velocità con cui i reagenti diffondono nel sistema, venendo a contatto tra loro, è superiore a quella con la quale gli stessi reagiscono. Se si opera a destra, la velocità di reazione è superiore a quella di diffusione.

Se ne deduce che, onde operare con margini di sicurezza, nel primo caso occorre garantire in primo luogo il controllo della temperatura, mentre nel secondo è necessario agire controllando l'immissione dei reagenti.

Si tenga presente che, nei processi che richiedono l'introduzione iniziale di tutti i reagenti, non è possibile operare se non con il primo criterio di controllo, ossia in controllo cinetico.

Di seguito, sono diagrammate in figura 9.2 le curve rappresentative della velocità di reazione in funzione della temperatura relative a specifici fenomeni chimico-fisici. Ovviamente tutte le curve che descrivono l'andamento cinetico della reazione devono essere ricavate sperimentalmente.

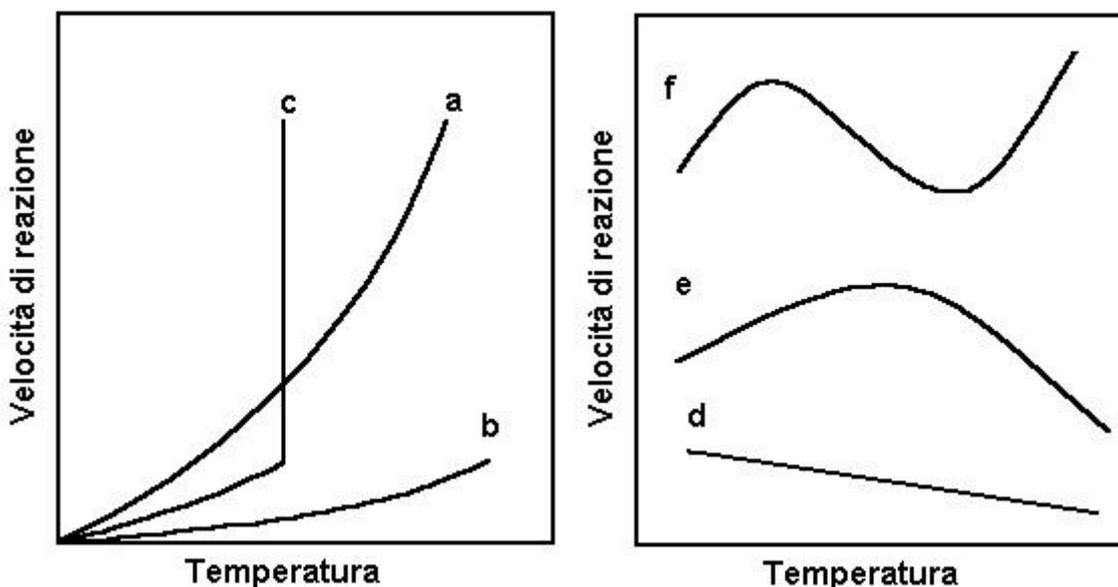


Fig. 9.2- Alcuni andamenti cinetici in funzione della temperatura: (a) reazione in controllo cinetico; (b) reazione in controllo diffusivo; (c) reazione improvvisamente esplosiva, runaway; (d) limite dell'equilibrio chimico della reazione; (e) reazione controllata da fenomeni di adsorbimento; (f) reazione secondaria.

Vi sono diverse ragioni per giustificare l'importanza dei sistemi di controllo in presenza di reazioni esotermiche, prima tra tutte, già citata, il possibile sviluppo di una reazione divergente, ma da non sottovalutare è anche la propagazione della deviazione di processo dal reattore al resto dell'impianto.

9.1.2 Identificazione delle criticità

Attraverso le tecniche analitiche ritenute più adatte al caso (Hazard and Operability Analysis – HazOp, Failure Mode and Effects Analysis – FMEA, Safety Review - SR, Liste di Controllo) dall'analisi delle condizioni di processo debbono essere rilevate le circostanze che possono determinare la perdita di controllo del sistema reagente, al fine di stabilire l'influenza di tali circostanze sugli stessi parametri di lavoro e, quindi, sulla scelta dei dispositivi di sicurezza da installare o, se si tratta di un impianto già realizzato, al fine di valutare l'adeguatezza dei sistemi installati.

Prima di tutto è necessario identificare i fattori di pericolo e i potenziali eventi iniziatori. In questa fase bisogna inoltre determinare l'infiammabilità, la tossicità, i limiti di esplosività e le altre caratteristiche fisiche delle sostanze ritenute significative in una prospettiva di rilascio accidentale.

Tra gli eventi iniziatori possono essere presi in considerazione, per esempio: potenziale sviluppo di reazioni esotermiche incontrollate, errori di progetto, errori umani.

Allo studio per l'identificazione dei pericoli possibili segue la valutazione del rischio relativo. In questa fase si procede alla determinazione del rischio accettabile dopo averlo quantificato anche in relazione alle alternative di progetto. Lo stadio successivo consiste nella scelta delle misure mitigative.

Una volta identificati, analizzati e classificati i possibili eventi incidentali credibili, sarebbe auspicabile poter modificare l'impianto in modo che risulti intrinsecamente sicuro. Questo vorrebbe dire lavorare ad un processo capace di affrontare la maggior parte delle possibili deviazioni potenzialmente sviluppabili all'interno delle apparecchiature. Spesso però l'analisi di rischio è eseguita non in fase di progettazione, bensì in condizioni di impianto già funzionante a regime.

In tal caso, che rappresenta la situazione più frequente, la problematica da affrontare di solito non riguarda più la scelta delle apparecchiature di processo con i relativi sistemi di regolazione, bensì la progettazione e l'installazione dei sistemi di protezione attiva e passiva più idonei in base alla tipologia delle sostanze e dei fenomeni chimico-fisici coinvolti.

L'alternativa alla sicurezza intrinseca è quindi l'ottimizzazione delle misure di prevenzione, mitigazione e contenimento delle reazioni divergenti. In particolare, per definire la migliore strategia di approccio ai pericoli che possono derivare da una reazione divergente, bisogna considerare tutti i fattori richiamati in precedenza: termochimica e cinetica delle reazioni, stabilità termica delle sostanze, condizioni di processo e controllo dello stesso, possibili guasti al sistema, procedure operative ed errori umani.

L'identificazione del peggiore scenario ipotizzabile deve comprendere:

- la ricerca di tutte le situazioni di pericolo credibili;
- l'identificazione delle sequenze di eventi che possono produrre la più alta sovrappressione all'interno del reattore e il più alto flusso di materia attraverso gli ERS (Emergency Relief System);
- l'identificazione della combinazione dei modi di guasto che determina lo scenario incidentale;
- l'utilizzo di sistemi di controllo e sicurezza per la prevenzione, moderazione e contenimento delle reazioni fuggitive.

Identificato lo scenario incidentale, si dovranno adottare le adeguate strategie operative e di progetto atte alla prevenzione delle reazioni divergenti che è stato possibile prevedere:

- misura e controllo dei parametri critici (temperatura, pressione, portata di alimentazione, portata e temperatura del fluido refrigerante, quantità di catalizzatore);
- operazioni eseguite in condizioni di temperatura, pressione e concentrazione distanti un certo margine di sicurezza dalle condizioni di divergenza;
- installazione di strumentazioni di controllo e misura dei parametri critici in ridondanza per conseguire un incremento dell'affidabilità;
- installazione di allarmi per allertare gli operatori dello scostamento di un parametro critico dal valore normale;
- formare gli operatori affinché fronteggino in maniera adeguata e sicura eventuali situazioni di pericolo;
- inserire un sistema automatico di blocco totale che intervenga a seguito dello scostamento per un margine definito di un parametro critico dal valore normale.

L'analisi delle sequenze di guasto o delle concatenazioni di eventi primari che possono condurre all'incidente rilevante, oltre alle tecniche quali la FMEA (analisi dei modi di guasto) o l'HAZOP (analisi di operabilità e dei pericoli), in casi impiantisticamente e operativamente più semplici, può essere anche effettuata con le liste di controllo di cui si parlerà più oltre. Essa costituisce il presupposto per l'individuazione dei fattori relativi all'impianto o alla sua gestione sui quali è necessario intervenire in modo da attuare una strategia di prevenzione dell'incidente e per rendere efficaci le misure in caso di emergenza.

Limitando il campo di approfondimento al solo aspetto della reazione esotermica condotta in un reattore discontinuo, il sottoinsieme degli elementi da sottoporre all'analisi diviene, fortunatamente, ristretto e ripetibile, anche se questo non autorizza a trattare con superficialità il problema.

Difatti, se da un lato le problematiche e le soluzioni tecniche che si presentano nello scenario reale delle attività produttive sono spesso ricorrenti e simili, dall'altro tale somiglianza non autorizza a trattare diverse situazioni processistiche e impiantistiche allo stesso modo. Anche particolari in apparenza secondari possono avere un'incidenza notevole sulla sicurezza del processo.

La figura 9.3 riporta uno schema di massima di albero dei guasti che è possibile adottare in ogni situazione in cui sia presente un processo con reazione esotermica potenzialmente divergente. S'intende, naturalmente, che l'analista dovrà approfondire ogni singola voce alla ricerca delle cause prime in grado di determinare l'anomalia, tenuto conto degli specifici aspetti di ogni caso.

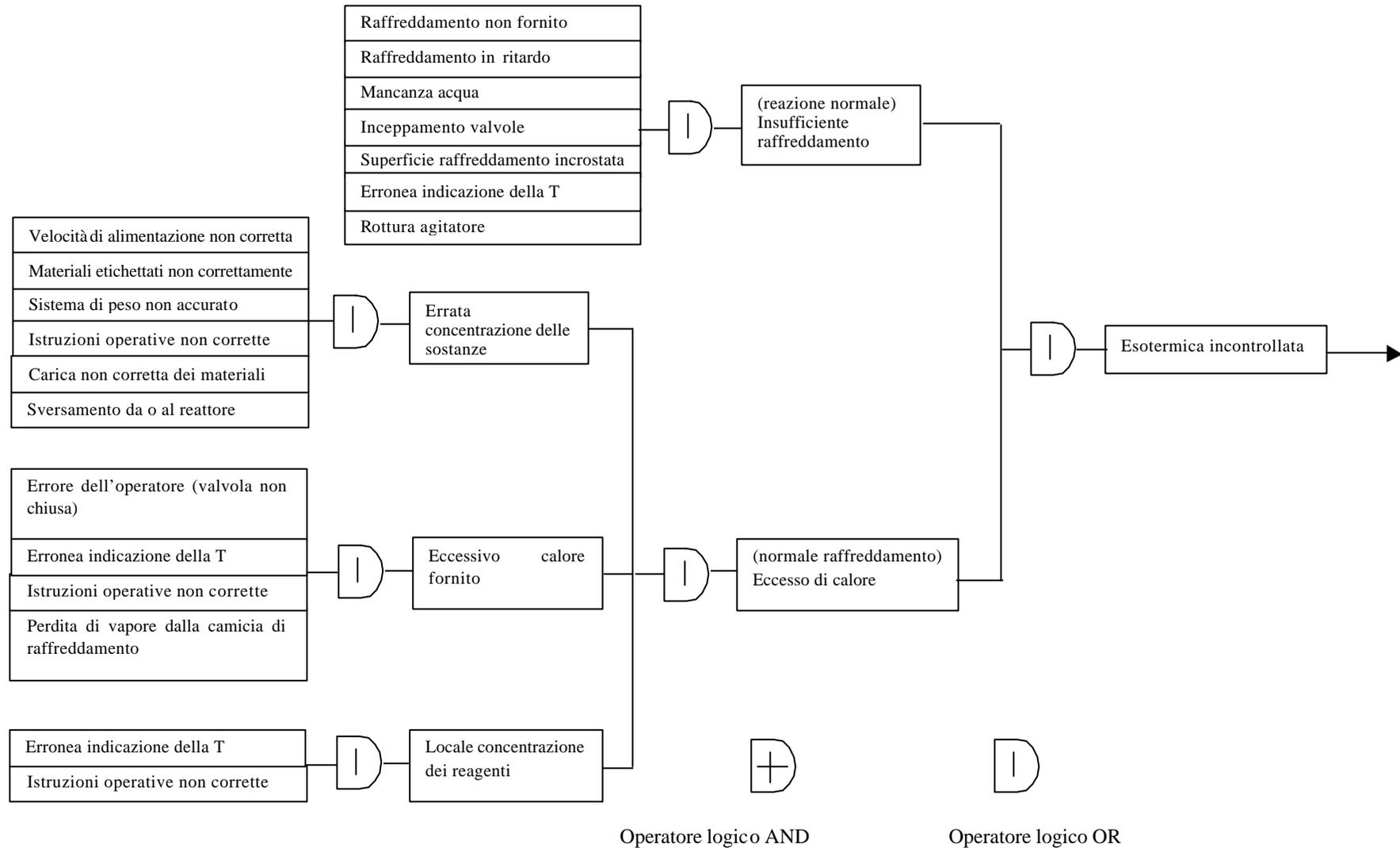


Fig. 9.3 - Generico albero dei guasti in un reattore batch

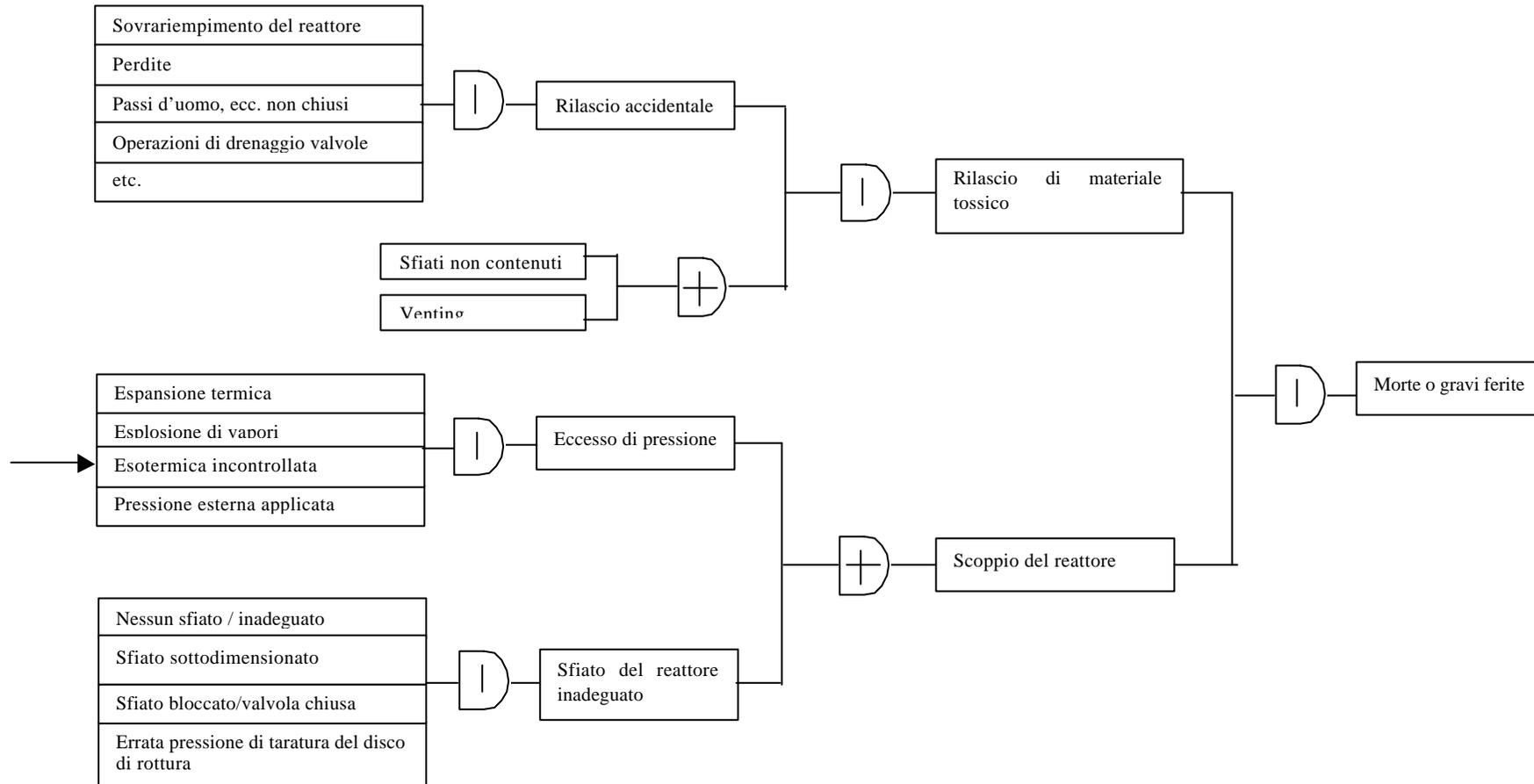


Fig. 9.3 (continua) - Generico albero dei guasti in un reattore batch

Ognuna delle voci può essere dipendente e collegata ad altre; da qui la necessità di un'analisi di operabilità del sistema.

9.2 Aspetti impiantistici

9.2.1 Schema generale del reattore batch

Il reattore è l'unità fondamentale di un impianto chimico. In figura 9.4 è mostrato lo schema di un generico reattore batch; esso è costituito sostanzialmente da un recipiente dotato di agitazione ed equipaggiato con sistemi per raffreddare e/o riscaldare il suo contenuto.

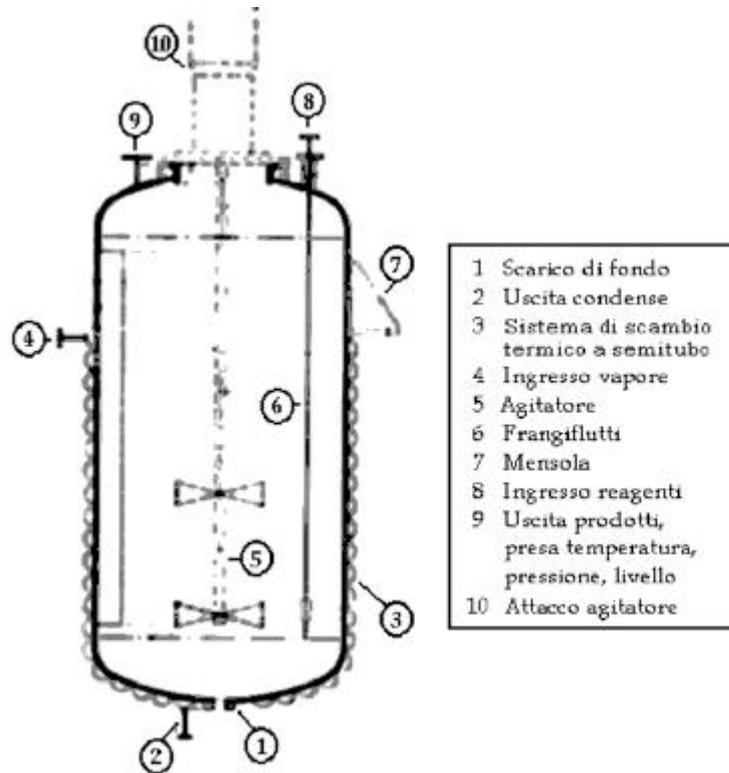


Fig. 9.4 - Schema di reattore batch

9.2.2 Controllo del processo

Quando si parla di controllo si distinguono di solito tre differenti tipologie di apparecchiature e sistemi con differenti compiti:

- *Misure di protezione attiva* - Sono quelle misure di carattere impiantistico che impediscono che le condizioni di “runaway” siano raggiunte, realizzando un vero e proprio intervento sul sistema in reazione. Dovrebbero essere dimensionate e previste già durante la fase di progettazione dell'impianto ed hanno effetti permanenti. Tutto questo deve essere preceduto sia da un'adeguata scelta delle condizioni operative in base al ΔT_{ad} e al TMR (Time to

Maximum Rate), sia da un'analisi dei rischi sufficientemente dettagliata (caratterizzazione e classificazione delle sostanze impiegate, caratterizzazione della reazione, analisi delle apparecchiature di processo, studi sull'ottimizzazione e lo scale-up del processo, identificazione e classificazione dei rischi prevedibili). Alcuni esempi di queste misure, anche di emergenza, sono:

- sistema di agitazione ordinario;
 - sistema di raffreddamento ordinario;
 - sistemi ausiliari di raffreddamento e di agitazione;
 - gruppi elettrogeni di continuità;
 - valvole di regolazione per il dosaggio dei reagenti in processi condotti in semibatch;
 - sistemi di blocco con intervento automatico (logica *fail safe*);
 - sistemi di scarico rapido della massa reagente;
 - sistemi di spegnimento rapido della reazione (*quench*).
- *Misure di prevenzione* - Sono tutti quegli accorgimenti di tipo impiantistico (utilizzo di sistemi di controllo indipendenti, prelievo di campioni in tempi e con analisi adeguate, ecc.), organizzativo (procedure, piano di emergenza interno, ambienti di lavoro ergonomici, ecc.) e progettuale (scelta delle condizioni operative e delle sostanze meno critiche) che permettono di condurre il processo con tranquillità, sapendo anche gestire situazioni anomale. Alcuni esempi sono:
 - conduzione del processo in semibatch;
 - scelta ottimale della temperatura di processo (per evitare reazioni secondarie, per controllare la cinetica, per evitare accumuli di reagenti);
 - ridondanza di segnali sui parametri critici di processo;
 - sistemi di regolazione con logica di autopredisposizione in sicurezza in caso di anomalo funzionamento (*fail safe*);
 - conduzione del processo in reattore abilitato per processi in pressione, anche quando il processo non lo richiede;
 - pluralità di fonti di alimentazione dei fluidi di raffreddamento;
 - pluralità di fonti di alimentazione elettrica.

Anche la messa a terra dell'impianto rientra in questa classe di misure preventive ma essendo impiegata per evitare l'accumulo di cariche statiche e quindi per l'innesco di atmosfere infiammabili, essa non è una misura direttamente connessa con il problema delle runaway reaction. Tali sistemi di protezione passiva saranno descritti nel dettaglio al paragrafo 9.2.5.

- *Misure di protezione passiva* - Sono tutti quei dispositivi che non intervengono attuando una regolazione del sistema reagente o un'azione sul processo, ma impedendo l'aggravarsi di fenomenologie anomale in atto. Tipicamente, tali sistemi riguardano l'evacuazione della sovrappressione mediante uno sfiato. Alcuni esempi sono:
 - i dischi di rottura;
 - le valvole di sicurezza;
 - i sistemi di blow down.

Combinare in modo efficace protezione attiva e passiva, misure di regolazione, controllo e protezione vuol dire attuare una politica di prevenzione e protezione che è la soluzione migliore dal punto di vista della riduzione dei rischi.

In linea generale ulteriori cautele possono essere:

- minimizzare l'utilizzo di solventi che bollono a temperature inferiori a quelle di innesco della reazione divergente, in modo che il calore di reazione possa essere asportato durante l'evaporazione del solvente stesso;
- utilizzare fluidi per il riscaldamento la cui massima temperatura sia al di sotto di tale temperatura di innesco;
- minimizzare le dimensioni dei reattori per limitare il quantitativo di reagenti che possono essere caricati in una volta sola.

Tenendo presenti le indicazioni precedenti, per garantire la conduzione in sicurezza del processo sono ipotizzabili 4 strategie che richiedono approcci differenti:

1. *Solo sistema di controllo*

- Stabilire un margine di sicurezza fra la temperatura di processo prevedibile e la temperatura minima di innesco di una eventuale reazione divergente.
- Utilizzare un sistema di monitoraggio e controllo che mantenga la temperatura nella regione di sicurezza.
- Prevenire l'aumento di temperatura dovuto al blocco dell'agitazione o problemi al raffreddamento (per esempio utilizzando un solvente che bolle a una temperatura 'sicura' e, per sistemi semicontinui, un sistema di blocco alimentazione reagenti).
- Controllare le sorgenti esterne di rischio, come l'alimentazione di reagente errato.
- Per impianti semicontinui specificare una temperatura operativa minima per prevenire l'accumulo di sostanze non reagite.
- Prevedere la possibilità di formazione di un sistema bifasico e studiare il suo comportamento per esempio in caso di blocco dell'agitazione.

2. *Sistema di controllo e venting*

- Definire il caso peggiore, per esempio le condizioni di processo che portano alla massima attività esotermica.
- Valutare la natura del materiale scaricato in tal caso e la quantità rispettivamente di gas, liquido e solido ci si debba aspettare.
- Selezionare ed utilizzare un metodo di dimensionamento del dispositivo di sfiato e specificare il tipo di sfiato da utilizzare.
- Definire un'area sicura per direzionarvi lo sfiato, tenendo conto di possibili scenari incidentali legati all'infiammabilità o alla tossicità delle sostanze scaricate.

3. *Sistema di controllo e inibizione della reazione*

- Fornirsi di un inibitore di reazione compatibile ed efficace.
- Stabilire in quanto tempo l'incremento di pressione può raggiungere valori pericolosi.
- Progettare un sistema e definire una procedura per miscelare l'inibitore nella massa in reazione prima che sia raggiunta la massima pressione ammissibile.

4. *Sistema di controllo e raffreddamento di emergenza*

- Stabilire in quanto tempo l'incremento di pressione può raggiungere valori pericolosi.
- Fornirsi di un fluido per il raffreddamento di emergenza compatibile ed efficace.
- Progettare un sistema e definire una procedura per miscelare il fluido refrigerante nella massa in reazione prima che sia raggiunta la massima pressione ammissibile.

Dalle osservazioni esposte, si può notare come le opportunità di controllo offerte dal reattore semicontinuo siano migliori e molto più simili a quelle applicabili al tipo continuo rispetto al reattore totalmente discontinuo.

In figura 9.5 è schematizzato in modo semplice un tipico meccanismo di controllo della temperatura attraverso la regolazione della portata di liquido refrigerante. Nello schema la portata di reagente non interviene nel controllo della temperatura. Come già detto, invece, in determinati processi molto esotermici può essere consigliato anche l'intervento di blocco dell'alimentazione per temperatura troppo alta.

Il sistema di interblocco serve ad interrompere l'alimentazione del reagente B quando si realizza una delle seguenti condizioni:

- valvola 3 di shut-off al reattore 2 aperta;
- agitatore fermo;
- la pala dell'agitatore si è staccata, la perdita della pala viene rilevata da un relè di corrente installato sul motore;
- la temperatura all'interno del reattore ha superato un limite prestabilito.

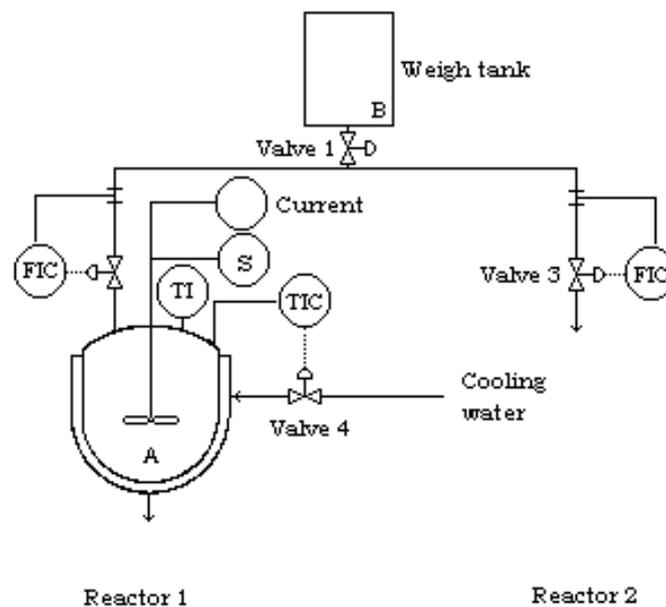


Fig. 9.5 - Schema di un sistema di regolazione e controllo di un reattore semicontinuo agitato e incamiciato

A meno che la valvola 3 sia aperta o l'agitatore sia fermo, condizioni che inibiscono lo start-up, l'avvio prevede l'apertura della valvola 1. Se una delle quattro condizioni descritte sopra si realizza, la valvola 1 è chiusa. L'intervento dell'interblocco viene segnalato su display o attraverso un allarme.

9.2.3 I sistemi di agitazione

9.2.3.1 Principali sistemi

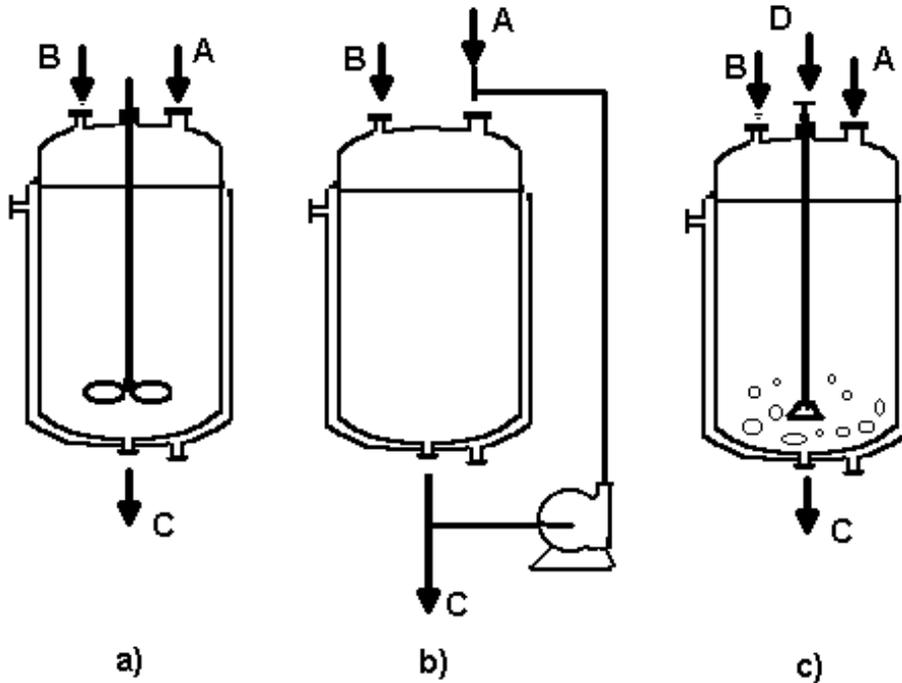


Fig. 9.6- Sistemi di agitazione nei reattori a tino: a) con elica; b) con pompa di circolazione; c) mediante insufflazione di gas

I sistemi di agitazione impiegati nei reattori a tino riconducono in sostanza alle tre tipologie illustrate nella figura 9.6:

- *Ad agitazione meccanica con girante* (caso a) – Quando si tratta di reattori a tino, tale soluzione costituisce quella di gran lunga più diffusa; il sistema, in particolare, è composto da:
 - un'unità motrice (motore elettrico o fluidodinamico) la cui potenza dipende dal volume del reattore (in media 1-2 kW teorici per ogni m^3 di volume);
 - da un gruppo di riduzione, che trasmette il moto del motore, riducendolo alla velocità corretta dell'agitatore (80-150 giri/min);
 - da un albero, munito di un sistema di tenuta di tipo meccanico (O-ring più altri elementi meccanici finemente lavorati per minimizzare i fenomeni di attrito) garante che il contenuto del reattore non fuoriesca trafileando tra l'albero e il suo foro di passaggio nella cupola del reattore;
 - da un giunto di trasmissione che permette la trasmissione della coppia motrice dal gruppo motore all'albero in rotazione; il giunto è progettato per rompersi al superamento della massima coppia consentita al motore ed è installato a protezione di quest'ultimo; naturalmente, se il salvataggio del motore ha un indubbio risvolto economico, la rottura del giunto ed il conseguente arresto dell'agitazione possono determinare situazioni critiche per la compromissione della capacità di raffreddamento;

- da due o più giranti (generalmente a flusso assiale, tranne che per le reazioni gas-liquido in cui si usano quelle a flusso radiale), una di piccolo diametro installata molto vicino al fondo del reattore, in grado di agitare in fase di svuotamento, e una o più di diametro maggiore deputate al mescolamento del contenuto del reattore in condizioni normali di funzionamento.
- *A ricircolazione esterna con pompa di circolazione* (caso b) – Il liquido reagente viene prelevato nella parte bassa del reattore e, tramite una pompa, reimpresso nella parte alta; in genere tale soluzione è abbinata ad uno scambio termico, ponendo uno scambiatore di calore sulla linea di ricircolazione; l'efficacia dell'agitazione è subordinata all'adozione di portate di ricircolo piuttosto elevate, considerato che nella massa possono determinarsi percorsi preferenziali che non consentono a tutte le zone di beneficiare dell'azione di mescolamento.
- *Ad insufflazione di gas* (caso c) – Dalla parte bassa o da quella alta, ma sempre con insufflaggio dal basso, viene immesso gas in debole pressione all'interno del reattore; la tecnica non ha in genere quale unico scopo l'agitazione, ma è impiegata anche per introdurre un reagente gassoso; in tale caso, le portate sono regolate dalla velocità di reazione, mentre quando si vuole ottenere una vigorosa azione di mescolamento occorrono portate significative; l'aria è ampiamente utilizzata quale fluido *motore*, eccetto per i casi in cui si teme la formazione di atmosfere esplosive.

9.2.3.2 La funzione dell'agitazione

L'agitazione gioca un ruolo fondamentale sia ai fini del raggiungimento dell'obiettivo finale, ossia la produzione di un prodotto con le caratteristiche qualitative volute con una buona cinetica, sia nell'assicurare lo scambio termico tra il sistema reagente e l'ambiente.

Il primo effetto dell'azione di agitazione è dovuto al fatto che il grado di miscelazione incide sul numero di molecole di sostanze reagenti che si trovano contemporaneamente a contatto tra di loro e che, di conseguenza, sono messe in condizione di reagire. Ciò influenza sia le caratteristiche del prodotto finale sia, in particolare, la cinetica e i tempi del processo.

Tale ultimo aspetto introduce la funzione che, dal punto di vista della sicurezza, l'agitazione rappresenta: la garanzia dello scambio termico.

Difatti, l'azione positiva sulla cinetica determina anche un proporzionale aumento del flusso termico generato dal sistema reagente, qualora si parli di reazioni esotermiche.

D'altra parte, però, la stessa ragione che permette alle molecole di venire a stretto contatto tra di loro consente anche ad ogni più piccola porzione di massa del sistema di venire a contatto con l'apparato di raffreddamento e, quindi, di cedere la propria quota di calore.

L'agitazione, inoltre, ha influenza diretta anche sul coefficiente di scambio termico complessivo del reattore, con ciò accentuando la sua capacità di intervenire sulle potenzialità di sottrazione del calore.

Si osserva l'importanza del sistema di agitazione analizzando la tabella 9.1 relativa alla potenza termica smaltita per ogni *kg* di massa reagente in un reattore in acciaio inox da 2500 litri raffreddato con acqua in camicia a 25 °C e contenente acido solforico a 96 °C e 98% di concentrazione.

Tabella 9.1 - Influenza dell'agitazione sulla capacità di raffreddamento

PRESENZA/ASSENZA DI AGITAZIONE/RAFFREDDAMENTO	CAPACITÀ DI RIMOZIONE [W/KG]	COEFFICIENTE DI SCAMBIO TERMICO [W/M ² K]
1- agitazione e raffreddamento nel funzionamento normale	1.5	930
2 – agitazione senza raffreddamento	0.037	23
3 – agitazione con camicia di raffreddamento vuota	0.0016	1
4 – raffreddamento senza agitazione	0.0003	0.19
5 – camicia vuota, senza agitazione	0.0003	---

Appare immediatamente evidente che la presenza dell'azione di agitazione ha un'influenza sul potere di rimozione termica importante tanto quanto la presenza del raffreddamento e, in mancanza di quest'ultimo, riveste un ruolo determinante.

Difatti, effettuando alcune considerazioni sulle eventuali anomalie che possono verificarsi a carico dell'impianto durante il suo funzionamento, emerge che l'indisponibilità del sistema di raffreddamento (caso 2) causa una riduzione del potere refrigerante di circa 50 volte, mentre la sola indisponibilità del sistema di agitazione (caso 4) provoca la caduta di tale potere ad un valore di circa 5000 inferiore rispetto al caso normale.

È ancora importante notare il significato della differenza comparata tra i casi 2 e 4, dove risulta che la situazione di sola agitazione è di gran lunga preferibile alla situazione di solo raffreddamento. Tra i due casi vi sono infatti due ordini di grandezza.

Va tenuto altresì presente che se lo stesso confronto venisse rappresentato per il caso di reattori della capacità di 10000 o di 20000 litri, che si incontrano spesso nella realtà industriale, ferme restando le medesime relazioni tra i diversi casi, i rapporti numerici risulterebbero ancor più decisamente sbilanciati a favore dell'importanza dell'agitazione.

Il fattore di scala incide in maniera molto importante sulle capacità del sistema di scambiare calore con l'esterno e ciò soprattutto in assenza di agitazione, dato che in situazioni ordinarie l'impianto è progettato tenendo in debito conto le dimensioni.

Tale influenza è dovuta sostanzialmente alla crescente difficoltà della massa ad entrare in contatto con le pareti fredde del reattore all'aumentare delle dimensioni di questo. Per questa ragione, in presenza di reazioni fortemente esotermiche gestite in reattori di dimensioni considerevoli, vengono generalmente previsti sistemi di scambio termico sia esterni sia interni, riducendo così il percorso medio tra la singola particella del sistema e la superficie di scambio.

In occasione dell'arresto dell'agitatore o del sistema di agitazione si può quindi giungere alla perdita di controllo del processo per incapacità nello smaltimento del calore prodotto. Le condizioni del reattore possono quindi avvicinarsi alla situazione adiabatica tanto più quanto le sue dimensioni sono ragguardevoli.

Difatti, quando la capacità termica dell'impianto (reattore con il refrigerante, ecc...) diventa piccola rispetto alla capacità termica del sistema, lo scostamento dalle condizioni dell'adiabaticità, rappresentato dal *fattore di inerzia termica*, F , è minimo:

$$\Phi = (m_s * c_{ps} + m_r * c_{pr}) / (m_s * c_{ps})$$

dove m_s è la massa in reazione
 c_{ps} è il calore specifico della massa in reazione
 m_r è la massa del reattore (+ quella dell'eventuale fluido refrigerante)
 c_{pr} è il calore specifico del reattore (compreso quello dell'eventuale fluido refrigerante)

Quando si ha una *runaway reaction* in un reattore industriale $\Phi=1.05$.

9.2.4 I sistemi di scambio termico

Come già si è accennato nella parte generale rispetto ai sistemi di controllo dei parametri fisici (capitolo 2), le tecniche principali usate nella pratica impiantistica per garantire la sottrazione del calore di reazione sono le seguenti:

- (a) parziale riciclo di prodotto freddo;
- (b) camicia di raffreddamento esterna ad acqua;
- (c) camicia di raffreddamento esterna più condensatore con liquido vaporizzabile;
- (d) serpentino interno;
- (e) raffreddamento ad opera di un condensatore esterno tramite liquido vaporizzabile.

Il primo tipo risulta efficace se la portata di ricircolo è adeguata alla generazione di calore del sistema. Va tenuto presente, però, che il liquido estratto e reimpresso è in reazione e la tecnica, quindi, mal si presta nel caso di sistemi disomogenei o con sviluppo di gas e, in ogni caso, quando il liquido può dare origine ad incrostazioni o ad indurimento se raffreddato. Ove il processo sia fortemente esotermico o a rischio di fuggitività, la soluzione del ricircolo non può essere consigliata, dato che in tal caso occorrerebbero portate di ricircolo molto grandi, unitamente alle richieste alte superfici di scambio dello scambiatore esterno.

Le tecniche di gran lunga più impiegate nella reattoristica discontinua con reattori a tino sono quelle relative alle figure schematizzate in figura 9.7 dove, secondo le temperature di esercizio, in luogo dell'acqua possono essere utilizzati altri fluidi per il raffreddamento quali, ad esempio olio diatermico refrigerato esternamente a sua volta con acqua.

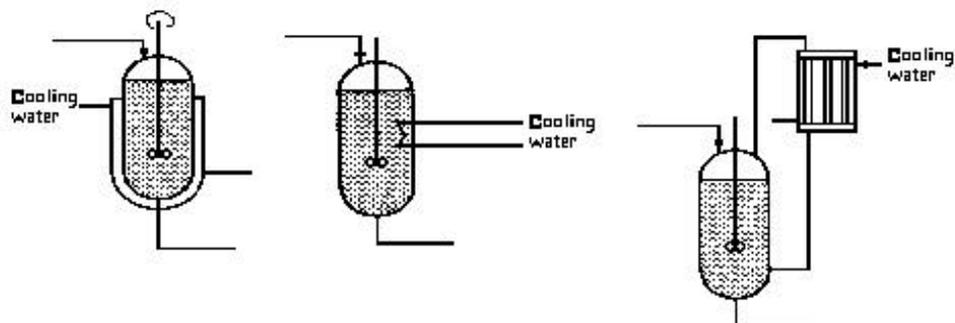


Fig. 9.7 - Tecniche di raffreddamento più in uso: - camicia di raffreddamento esterno ad acqua; - serpentino interno; - raffreddamento dei vapori provenienti dal sistema ad opera di un condensatore esterno.

In realtà, le tecniche non sono quasi mai adottate singolarmente, ma si tende ad adottarle in sinergia secondo le condizioni operative. Nella Figura 9.8 è rappresentato lo schema di un reattore nel quale le tre soluzioni viste nella Figura 9.7 precedente sono contemporaneamente presenti.

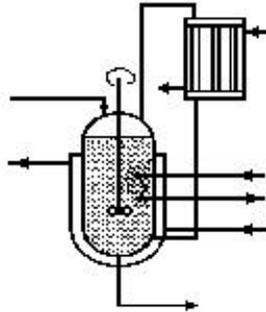


Fig. 9.8 - Reattore munito di tre sistemi di raffreddamento integrati.

D'altra parte, i tre sistemi non sono esattamente sostituibili ed equivalenti, bensì hanno impieghi definiti e suggeriti sia dalle caratteristiche del sistema reagente, sia dal tipo di gestione del processo sia, ancora, dal tipo di reattore e dalle sue dimensioni.

Quando nel sistema è presente un liquido che alle condizioni operative passa allo stato aeriforme, è certamente consigliata la soluzione del condensatore esterno. Infatti, tale modalità offre la possibilità di sottrarre al sistema il calore latente di evaporazione del solvente volatile, calore che, com'è noto, è assai più grande del calore sensibile che è possibile sottrarre con altri sistemi. Quando però la capacità di sottrazione del calore si fonda in buona parte sul condensatore dei vapori, il ruolo di quest'ultimo diventa critico ed occorre un'attenta verifica dei requisiti funzionali al fine di accertare l'adeguatezza dello scambiatore sia per la gestione ordinaria che per le situazioni anomale.

Un primo principio generale riguarda la scelta della circolazione dei fluidi con riferimento alla superficie di scambio. Il fluido sporcante deve sempre essere fatto circolare dal lato che consente una facile pulizia e manutenzione. Nel caso degli scambiatori a fascio tubiero, usualmente impiegati nell'industria, i vapori provenienti dal sistema in reazione devono passare *lato tubi*, lasciando che il fluido refrigerante, generalmente acqua, transiti *lato mantello*.

Tale accorgimento impedisce che si formino pericolose incrostazioni di materiali trascinati dai vapori ascendenti (goccioline di resina, di reagenti, di materiali che sublimano) che determinano una riduzione dell'area di passaggio dei vapori, il cui effetto si traduce in un aumento della pressione interna al reattore; come conseguenza si ha crescita della temperatura di equilibrio vapore-sistema, incremento della cinetica, aumentata generazione di vapore, ed innesco del fenomeno fuggitivo che conduce sino all'insufficienza della superficie di scambio del condensatore, con rischio di cedimento strutturale ed esplosione del reattore.

Da ciò deriva anche l'esigenza di dimensionare correttamente lo scambiatore affinché sia in grado di far fronte a situazioni di aumentato flusso di vapore rispetto alle condizioni normali.

Se il reattore è di grandi dimensioni, come era già stato visto per i sistemi di agitazione, occorre garantire una buona efficacia di scambio indipendentemente dal mescolamento. In tal senso, è necessario ricorrere al serpentino interno che, in taluni casi, può essere suddiviso in più sottosistemi fino a raggiungere superfici di scambio notevoli.

In tutti i casi, però, è difficile prescindere dall'installazione di un sistema di scambio di calore a bordo reattore ed esterno, anche per la frequente necessità di utilizzare tale potenzialità per fornire calore in determinate fasi del processo, ad esempio all'avviamento, per poi attivare la fase di raffreddamento, una volta che la reazione si autosostiene. Allo scopo, si adotta classicamente lo scambio con *camicia* o con *semitubo* o *tegolo*.

In particolare, riprendendo quanto già detto nella parte generale, la struttura della *camicia* esterna è funzione del tipo di fluido refrigerante/riscaldante e delle condizioni di esercizio, come mostrato in tabella 9.2.

Tabella 9.2 - Sistemi di raffreddamento/riscaldamento "a *camicia*"

Tipo	Fluido	Coeff. Scambio termico (W/m ² K)	Note
Piana	vapore liquido	340 7-10	valido solo se il fluido è vapore
Con ugelli di turbolenza	liquido	300-500	si aumenta la velocità di efflusso
A <i>baffle</i>	vapore liquido	400-500	economico ed efficiente
Semitubo saldato	vapore liquido	450-570	saldature sensibili alla corrosione

Nella pratica classica, i sistemi accennati sono utilizzati sia per fasi di riscaldamento sia per il raffreddamento. Ciò comporta che nella stessa linea possano transitare alternativamente, ad esempio, vapore d'acqua in pressione e acqua fredda.

A parte i problemi di shock termico ed i fenomeni dei cicli a fatica, che possono incidere sulla parte meccanica e sulle saldature, il problema più concreto è costituito dall'affidabilità del sistema di controllo che, normalmente, è composto da un controllo di temperatura che interviene su di un gruppo di valvole azionate meccanicamente o tramite fluido motore (aria compressa).

La miscelazione dei due fluidi è impedita dal sistema di controllo che, in un determinato intervallo di temperatura, agisce su una valvola, mentre in un altro agisce sul fluido opposto. La storia ci insegna che i due fluidi possono miscelarsi per malfunzionamenti del sistema o per guasto degli organi di intercettazione e, dato che il vapore ha in genere una pressione superiore a quella dell'acqua, la conseguenza è il mancato raffreddamento o il riscaldamento della massa in reazione esotermica.

9.2.5 I sistemi di protezione passiva

Quando nel reattore si sviluppa una reazione divergente, si stabiliscono condizioni di temperatura e pressione che possono portare al cedimento catastrofico della struttura che contiene la massa reagente se non intervengono i dispositivi di sfiato di emergenza, detti ERS (Emergency Relief Systems).

Questi, che sono essenzialmente sistemi di protezione passiva, servono ad evitare che la pressione all'interno del reattore superi il limite di resistenza strutturale con conseguente rilascio incontrollato della massa di reazione. Il loro ruolo è quindi quello di contrastare l'inefficacia o il

fallimento dei sistemi di prevenzione delle reazioni fuggitive che conservano comunque un certo margine di inaffidabilità

La progettazione degli ERS deve essere fatta con un approccio iterativo in cui si tiene conto della possibilità di prevenire, “moderare” e “contenere” le conseguenze di una reazione divergente in modo da minimizzare il rischio derivante da un rilascio accidentale di materiale esplosivo, tossico o infiammabile.

Le tecniche per il dimensionamento degli ERS includono:

- metodi analitici o grafici;
- *scale-up* diretto di dati sperimentali ottenuti in sistemi a bassa inerzia termica;
- simulazione al computer di incidenti e rilasci attraverso sistemi di sfiato.

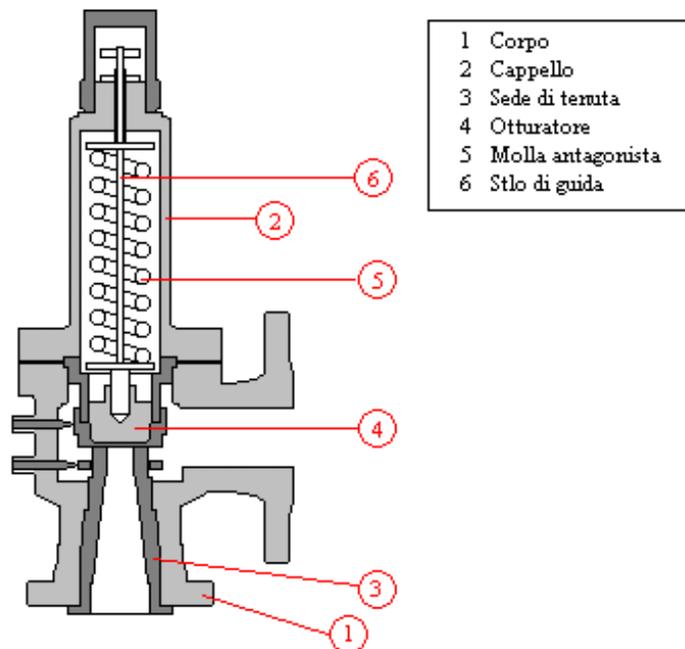
La scelta della tecnica dipende da:

- tipo e numero di sostanze coinvolte;
- disponibilità dei dati sperimentali e di processo;
- limiti imposti dal progettista.

Nei paragrafi successivi sarà data una descrizione di massima dei dispositivi di emergenza per la mitigazione delle reazioni fuggitive, mentre per quanto riguarda il loro dimensionamento si rimanda al paragrafo 9.2.6.

9.2.5.1 Valvole di sicurezza

Il più semplice tipo di valvola di sicurezza è la valvola a molla (spring loaded valve):



Valvola a molla.

La relazione tra la pressione di set (pressione che caratterizza il punto di funzionamento, di apertura, della valvola di sicurezza), la pressione operativa normale e la pressione di design del reattore è qui mostrata:



Fig. 9.9 - Pressioni che caratterizzano una valvola di sicurezza a molla, British Standard 5500.

In Italia le norme di riferimento relative ai recipienti in pressione e ai sistemi di venting sono il Regio Decreto del 15 Maggio 1927 n. 824 e successive modifiche e integrazioni e il DM del 5 Marzo 1981.

Il problema principale connesso con questo tipo di valvola è l'effetto della contropressione (pressione a valle della valvola di sicurezza) sulla pressione di set. Si riportano in figura 9.10 due schemi semplificati di valvole di sicurezza a molla; nel caso (a) la contropressione P2 fa diminuire la pressione di apertura della valvola, nel caso (b) la contropressione P2 fa aumentare la pressione P1.

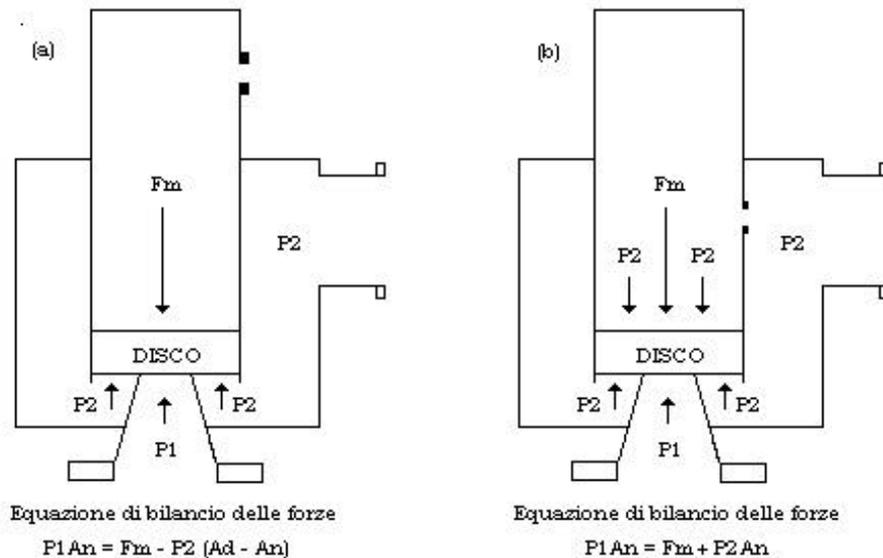


Fig. 9.10 - Bilancio delle forze in due valvole a molla.

Per minimizzare l'effetto della contropressione sulla pressione di set e quindi il martellamento, si usano le valvole di sicurezza bilanciate (*balanced valve*).

Sono mostrati in fig. 9.11 gli schemi semplificati di una valvola bilanciata a soffiato (a) e di una valvola bilanciata a pistone (b).

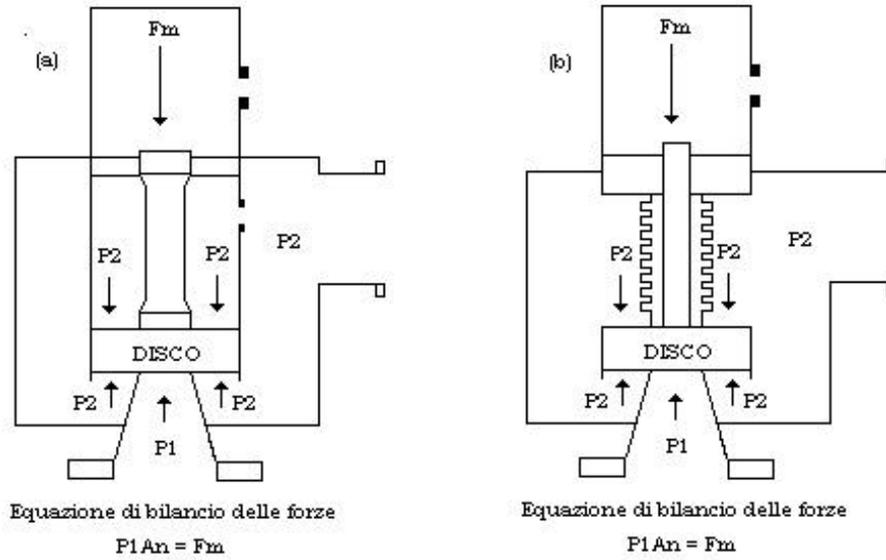


Fig. 9.11 - Valvola bilanciata a pistone (a) e a soffietto (b).

Un altro problema è la risposta della molla: essa dipende dall'eventuale formazione di ruggine. Usando una valvola a contrappeso si supera questo inconveniente.

In una valvola a contrappeso (fig. 9.12) (*lever and balance weight valve*) il contrasto è esercitato da un carico che può essere spostato lungo una leva in modo da ottenere una forza di chiusura più o meno grande. Fissata la pressione di apertura, queste valvole sono molto precise e sicure; una volta aperte, però, difficilmente si richiudono poiché la superficie su cui si esercita la pressione interna aumenta quando la valvola si apre. La richiusura è di solito affidata a un operatore.

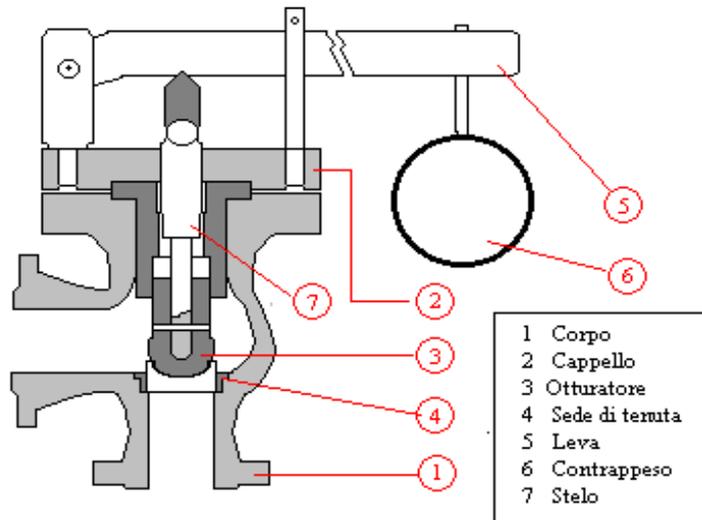


Fig. 9.12 - Valvola a contrappeso

Una variante della valvola a molla è la valvola di sicurezza a carico supplementare (*supplementary-loaded pressure relief valve*) in cui una fonte esterna di energia è usata per fornire una forza addizionale di chiusura che cessa automaticamente al raggiungimento della pressione di set: con questo sistema si evitano le aperture indesiderate.

9.2.5.2 Dischi di rottura

Il disco di rottura convenzionale (fig. 9.13) (*bursting disk o rupture disk*) è costituito da un cappello, in genere metallico o in grafite, pizzicato tra due flange aventi una parte periferica piana ed una parte centrale convessa in genere nel verso della pressione di rottura. Lo spessore di un disco di rottura è di solito molto piccolo, dell'ordine del centesimo di millimetro. Per preservare il disco dalla corrosione è possibile rivestirlo di materiale polimerico.

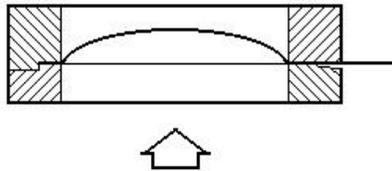


Fig. 9.13 - Disco di rottura convenzionale.

Un altro tipo di disco di rottura è quello a cappello rovesciato (fig. 9.14) (*reverse buckling disk*):

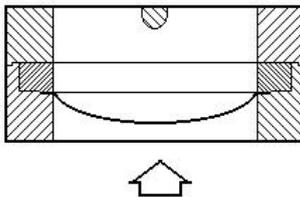


Fig. 9.14 - Disco di rottura a cappello rovesciato.

Il principio di funzionamento è il seguente: quando la pressione raggiunge il valore prestabilito il cappello si rovescia e viene tagliato da una lama posta a monte. I dischi di questo tipo hanno uno spessore maggiore di quelli convenzionali, sono quindi più resistenti alla fatica, al creep e alla corrosione.

Il disco di rottura può essere montato con la funzione di dispositivo di protezione primario o anche in serie ad una valvola di sicurezza per preservare la stessa dalla corrosione. In una sistemazione del genere si inserisce tra valvola di sicurezza e disco di rottura un indicatore di pressione che serve a segnalare l'aumento di pressione dovuto al passaggio di fluido attraverso le eventuali fessurazioni da corrosione. Il principale problema connesso con l'uso di un sistema del genere consiste nel rischio di otturazione della valvola da parte dei frammenti del disco.

9.2.5.3 Scelta dei dispositivi di emergenza

Valvole di sicurezza e dischi di rottura possono essere combinati in maniera diversa a seconda delle esigenze.

Caso 1: Disco di rottura

È bene usare il solo disco di rottura quando la salita di pressione all'interno del sistema è troppo rapida per essere sopportata dalla valvola di sicurezza oppure quando le caratteristiche del fluido (corrosività, tossicità, presenza di particelle solide) rendono inutilizzabile la valvola di sicurezza. Prima di fare una scelta del genere bisogna però vedere se:

- la perdita di contenuto del reattore è accettabile (se lo scarico del disco di rottura avviene in atmosfera);
- l'impianto può essere fermato per sostituire il disco di rottura dopo che quest'ultimo è intervenuto.

Se è soddisfatta solo la prima condizione possono essere usati due dischi di rottura in parallelo. Se sono soddisfatte entrambe le condizioni si potrà usare un solo disco di rottura o eventualmente, se il fluido è aggressivo nei confronti del disco, due dischi in serie. Se nessuna delle due condizioni è soddisfatta sarà bene usare un disco in serie ad una valvola di sicurezza (che è quella solitamente collegata al sistema di blow down).

Il disco di rottura convenzionale è consigliabile rispetto a quello a cappello rovesciato, quando c'è un margine almeno del 30% tra pressione di set e pressione di esercizio, quando non c'è pulsazione della pressione, se non è richiesta una lunga durata o se non deve essere usato in serie ad una valvola di sicurezza.

Caso 2: Valvola di sicurezza

La scelta tra l'uso di una sola valvola di sicurezza ed un sistema costituito da più valvole in parallelo dipende dalla relazione tra capacità di efflusso della singola valvola e valore della massima portata di scarico prevista.

Il tipo di valvola di sicurezza da installare dipenderà invece dai seguenti fattori:

- effetto della contropressione,
- tipo di scarico (se in atmosfera o in un sistema di raccolta),
- differenza tra pressione di esercizio e pressione di set,
- velocità di apertura necessaria,
- forza di chiusura necessaria.

Caso 3: Disco di rottura/Valvola di sicurezza

In un sistema disco di rottura/valvola di sicurezza in serie, il disco di rottura può essere posizionato, rispetto alla valvola di sicurezza e a seconda delle caratteristiche di aggressività del fluido di processo:

- a monte,
- a valle,
- a monte e a valle

Il sistema valvola di sicurezza/disco di rottura in parallelo è mostrato nella figura 9.15. La pressione di set della valvola di sicurezza è minore di quella del disco di rottura in modo che quest'ultimo intervenga solo in seguito all'indisponibilità del primo dispositivo di protezione.

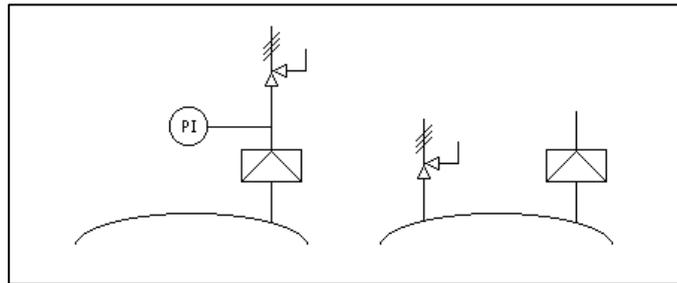


Fig. 9.15: Valvola di sicurezza e disco di rottura in serie e in parallelo.

In figura 9.16 sono raffigurati alcuni esempi di disposizione degli ERS.

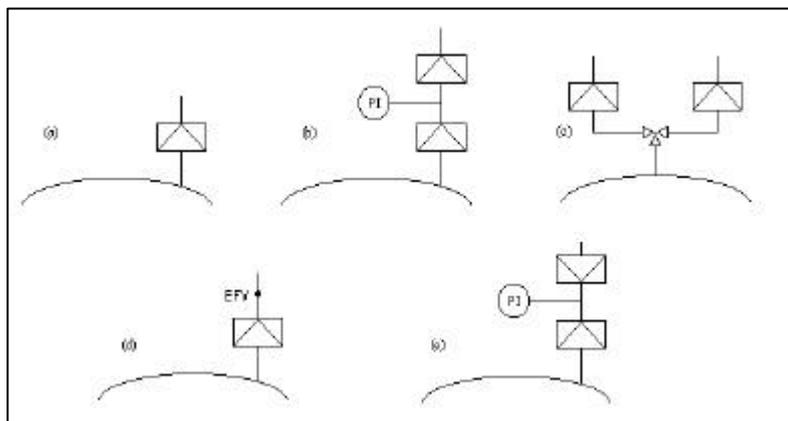


Fig. 9.16 - Esempi di disposizione degli ERS.

9.2.6 Venting

9.2.6.1 Dimensionamento degli ERS

Esistono svariate correlazioni matematiche utilizzabili per il dimensionamento degli ERS; queste possono essere divise in tre grandi famiglie a seconda dello stato fisico della sostanza che dovrà attraversare il dispositivo di rilascio di emergenza:

- efflusso monofasico liquido;
- efflusso monofasico gassoso;
- efflusso bifasico.

L'opportunità di utilizzare un tipo di correlazione piuttosto che un altro dovrà essere valutata caso per caso a seconda del sistema sottoposto ad analisi.

Va sottolineata anche in questo caso l'assoluta importanza di una approfondita conoscenza delle caratteristiche chimico-fisiche della massa in reazione non solo nelle normali condizioni operative, ma anche in situazioni che possono essere definite "di emergenza", quando cioè è previsto l'intervento dei dispositivi di scarico della pressione.

In genere, nel caso di efflusso bifasico, l'area di scarico del dispositivo di emergenza è maggiore rispetto a quella necessaria nel caso di efflusso di solo vapore o di liquido

sottoraffreddato: per questo motivo è importante caratterizzare in maniera corretta il sistema reagente in modo da non sottodimensionare l'ERS.

Quando all'interno del reattore si sviluppa una reazione divergente è probabile che si realizzi un efflusso di tipo bifasico: sarà quindi opportuno utilizzare metodologie di dimensionamento ad hoc.

L'andamento della pressione all'interno del reattore dipende da numerose variabili tra le quali:

- valore della portata scaricata attraverso l'ERS;
- valore della velocità di reazione che a sua volta è influenzata dalla temperatura e dalla concentrazione.

La scelta della metodologia di dimensionamento dipende dal tipo di reazione che si sviluppa all'interno del sistema in esame e dalla possibilità di controllo delle variabili critiche attraverso l'intervento dei dispositivi di rilascio di emergenza: di seguito sono descritte le quattro *classi di reazione* cui bisogna riferirsi per la scelta del metodo:

1. *Reazioni volatile/tempered*: Reagenti, prodotti e/o solventi devono essere volatili. La perdita di calore di evaporazione durante il rilascio monofasico o bifasico attraverso il dispositivo di emergenza è sufficiente a controllare la velocità di aumento della temperatura alla pressione di set nel corso della reazione, vale a dire che la velocità di aumento della temperatura è uguale a zero o aumenta solo a causa della variazione della volatilità
2. *Reazioni hybrid/tempered*: A seguito della reazione di decomposizione si sviluppano gas incondensabili. Reagenti, prodotti e/o solventi devono essere volatili. La perdita di calore di evaporazione durante il rilascio monofasico o bifasico attraverso il dispositivo di emergenza è sufficiente a controllare la velocità di aumento della temperatura alla pressione di set nel corso della reazione. L'intervento degli ERS garantisce il controllo della pressione e della temperatura.
3. *Reazioni hybrid/non tempered*: A seguito della reazione di decomposizione si sviluppano gas incondensabili. Reagenti, prodotti e/o solventi, se volatili, sono presenti in quantità insufficiente o durante il rilascio sottraggono una quantità insufficiente di calore di evaporazione affinché la reazione risulti "temperata". L'ERS non permette il controllo della pressione e della temperatura alla pressione di set: le velocità di aumento della pressione e della temperatura sono entrambe maggiori di zero.
4. *Reazioni gassy/non tempered*: A seguito della reazione di decomposizione si sviluppano gas incondensabili. Reagenti, prodotti e/o solventi non sono volatili o hanno volatilità molto bassa. Non è possibile controllare né la pressione né la temperatura del sistema.

La scelta delle correlazioni per il dimensionamento degli ERS deve inoltre tenere conto del *regime di flusso* che influenza le caratteristiche ed il comportamento della massa rilasciata in seguito all'intervento dei dispositivi di protezione. La tabella 9.3 illustra le caratteristiche dei tre principali regimi di flusso in termini di viscosità, tendenza alla formazione di schiuma e perdita di massa dal reattore al termine dell'intervento del dispositivo di sfiato di emergenza.

Tabella 9.3 - Caratteristiche dei regimi di flusso

REGIME DI FLUSSO	VISCOSITÀ	TENDENZA ALLA FORMAZIONE DI SCHIUMA	MASSIMA PERCENTUALE DI SVUOTAMENTO DEL REATTORE
Churn-turbolent (CT)	< 100 cP	no	67%
Bubbly (B)	>= 100 cP	no	83%
Omogeneo (O)	-	si	100%

I tre regimi di flusso, schematizzati in figura 9.17, possono essere descritti come segue:

- *Bubbly*. La generazione di vapore è uniforme in tutto il volume di liquido, la separazione vapore-liquido è limitata; la fase continua è quella liquida mentre la fase dispersa è quella vapore.
- *Churn Turbolent*. La generazione di vapore è uniforme in tutto il volume di liquido con grande separazione vapore-liquido; la fase continua è sempre quella liquida e la fase dispersa quella gassosa ma quest'ultima si presenta con bolle di maggiore dimensione.
- *Omogeneo*. Non si ha separazione tra fase liquida e fase vapore. La velocità di salita delle bolle rispetto al liquido è nulla.

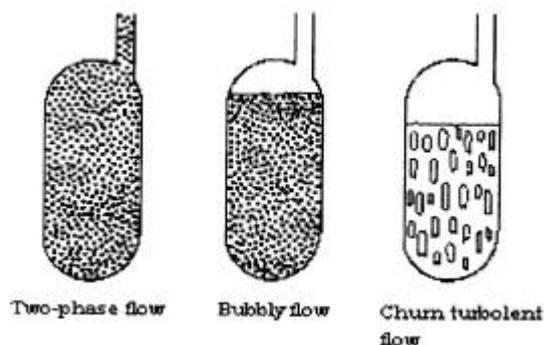


Fig. 9.17 - Alcuni dei regimi di flusso liquido-vapore.

Le correlazioni per il dimensionamento di valvole di sicurezza e dischi di rottura nel caso di efflusso monofasico liquido, gassoso o vapore e bifasico presenti in letteratura sono moltissime. In bibliografia si riportano le fonti bibliografiche maggiormente accreditate e di riferimento per tutto il mondo scientifico e industriale. Per una conoscenza più approfondita dei metodi si rimanda alle pubblicazioni relative, considerato che lo sviluppo e la trattazione di tale materia richiederebbe un intero lavoro espressamente dedicato e, in particolare, si consiglia la consultazione del DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems), testo che raccoglie molte delle più utilizzate correlazioni sulla progettazione dei sistemi di sfiato di emergenza.

In tabella 9.4 è evidenziata l'applicabilità di alcuni metodi analitici di dimensionamento in funzione della classe di reazione e del regime di flusso. Si nota come solo nel caso di reazione volatile/tempered i metodi analitici possano essere utilizzati con successo sia nel caso di flusso in fase vapore, sia nel caso di flusso CT/B (churn turbolent e bubbly).

Tabella 9.4 - Metodologie per il dimensionamento di valvole di sicurezza e dischi di rottura.

CLASSE DI REAZIONE	REGIME DI FLUSSO	METODO DI HUFF	METODO ANALITICO/NOMOGRAMMA DI FAUSKE	METODO ANALITICO DI LEUNG
Volatile/ tempered	Vapore	X	NA	X
	CT/B	X	X	X
	O	X	X	X
Hybrid/ tempered	CT/B	NA	NA	NA
	O	NA	X	X
Hybrid / Non tempered	CT/B	NA	NA	NA
	O	NA	X	X
Gassy/ Non tempered	CT/B	NA	NA	NA
	O	NA	X	X

Una valida alternativa all'utilizzo dei metodi analitici per il dimensionamento degli ERS consiste nell'uso delle informazioni ottenibili attraverso metodi sperimentali. In appendice F si riporta una raccolta di diagrammi, nomogrammi e relazioni applicati al caso di una reazione fenolo-formaldeide, riconducibile alla fattispecie di classe di reazione 1, temperata, e di regime di flusso omogeneo; nell'esempio viene utilizzato il modello di Leung, con i dati derivati da determinazione sperimentale di calorimetria adiabatica ARC.

Dall'esempio in Appendice F si può vedere come, ammettendo che nel reattore possa essere raggiunta una temperatura (e conseguentemente una pressione) superiore a quella di scoppio del disco di rottura, la superficie del dispositivo di protezione (ERS) può risultare sensibilmente ridotta. È importante chiarire che tale ammissione può unicamente essere accettata qualora il reattore possa strutturalmente sopportare la sollecitazione derivante; ne discende, pertanto, che anche la scelta dello stesso reattore potrà essere condizionata in tal senso, dato che potrà essere preferito un reattore in grado di lavorare in pressione (es. con $P_{\text{bollo}} = 2$ bar) anche quando il processo si svolga a pressione atmosferica, piuttosto di un reattore atmosferico che richiederebbe un sistema di sfiato di emergenza con dimensioni decisamente più rilevanti.

9.2.6.2 Sistemi di convogliamento e smaltimento

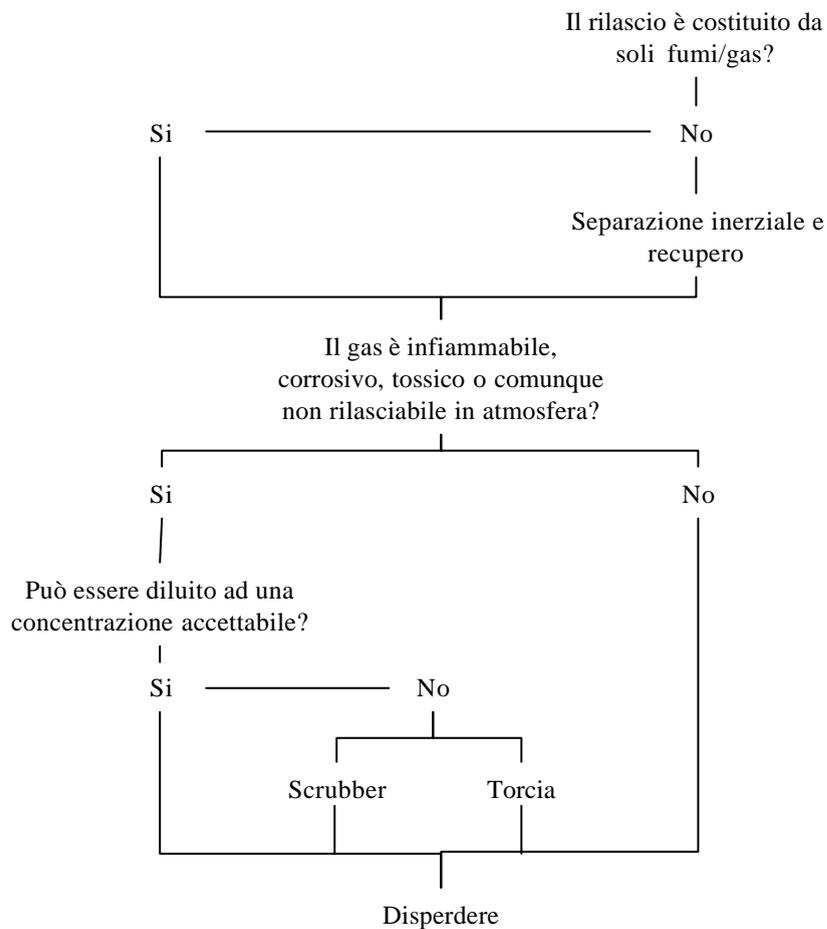
Come già detto, gli ERS sono dispositivi di protezione passiva, ossia intervengono per proteggere l'impianto qualora il fenomeno incontrollato si sia verificato. Le implicazioni che seguono l'intervento di tali sistemi sono evidenti e fanno riferimento ovviamente al rilascio di sostanze nell'ambiente che possono avere caratteristiche di tossicità, corrosività o per esempio infiammabilità

Da un lato, quindi, vi è l'esigenza di impedire il collasso strutturale del reattore, che avrebbe come conseguenza il rilascio dell'intero contenuto, e dall'altro si deve tentare di contenere ogni emissione nociva o pericolosa.

Le emissioni accidentali debbono quindi essere abbattute con i mezzi più idonei in relazione alle caratteristiche del materiale rilasciato. I sistemi classicamente impiegati sono di norma costituiti da ampi ambienti confinati (non chiusi completamente) nei quali l'emissione ad alta velocità proveniente dai sistemi di protezione passiva rallenta e, per effetto inerziale, deposita la quantità spesso assai rilevante di fase liquida trascinata (knock-out drum).

Se le sostanze in reazione sono altamente tossiche, la quota residuale di queste che è in grado di fuoriuscire può non essere accettabile in quanto capace di causare ancora effetti tossici sulla popolazione e sui lavoratori. In tali casi dovrà necessariamente essere previsto un vero e proprio sistema di abbattimento chimico degli effluenti gassosi residui (abbattitori ad umido, etc...).

Se infine, le sostanze che si producono sono infiammabili potranno essere inviate in torcia.



Tali sistemi sono connessi al reattore attraverso una linea detta di *blow down*.

Occorre tenere conto, nella progettazione di sistemi di blow down e di abbattimento collegati agli ERS che la presenza di questi a valle dei sistemi di evacuazione della pressione costituiscono un ostacolo al deflusso della fase emessa. Il dimensionamento di valvole di sicurezza e dischi di rottura, pertanto, risentirà sensibilmente delle sovrappressioni generate dalle perdite di carico dovute al blow down, con ripercussione sulle sezioni di progetto.

Esistono svariati tipi di knock-out drums, di seguito viene data una breve descrizione di quelli più diffusi nell'industria chimica.

- **Knock-out drum orizzontale**

Questo sistema permette sia di separare la fase liquida da quella vapore sia di convogliare l'efflusso liquido in uno spazio confinato. Possiede un ingresso per la miscela bifasica ed un'uscita per il solo vapore. Quando la velocità di efflusso è molto alta, per ridurre la velocità del vapore e per migliorare l'efficienza della separazione si realizzano due ingressi alle estremità del blow-down ed un'uscita dei vapori posta al centro del drum (figura 9.18).

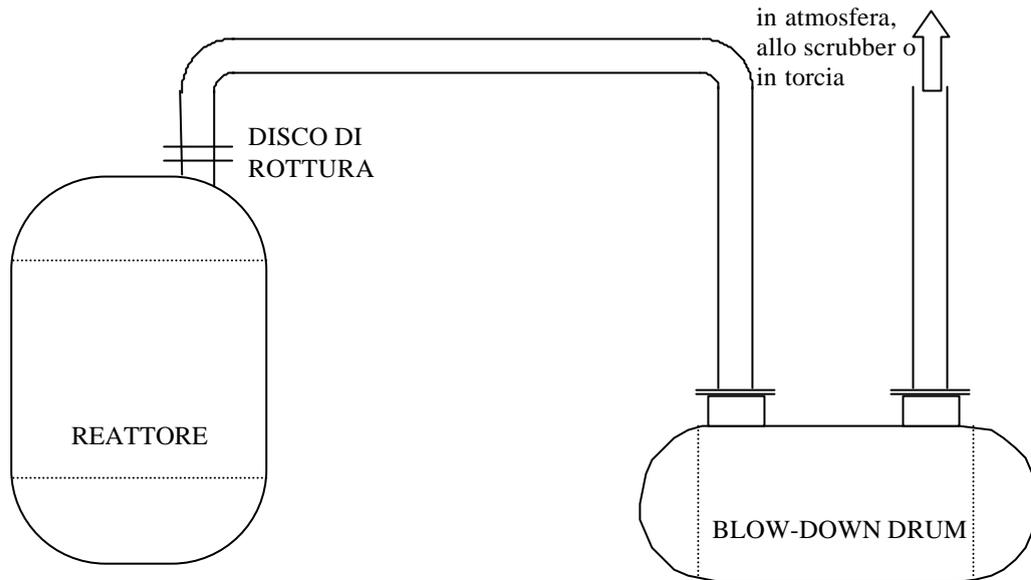


Fig. 9.18 - Knock-out drum orizzontale.

- **Knock-out drum con ciclone e bacino di raccolta**

L'efflusso proveniente dal disco di rottura converge attraverso una linea di convogliamento in un ciclone, posto vicino al reattore, all'interno del quale si consegue una prima separazione della fase liquida da quella vapore, la fase separata va poi ad un bacino di raccolta che ha una ulteriore apertura per la fuoriuscita del vapore residuo (fig. 9.19). Simile a questo sistema di raccolta è il knock-out drum con bacino di raccolta e ciclone integrati che va bene per alte portate di vapore.

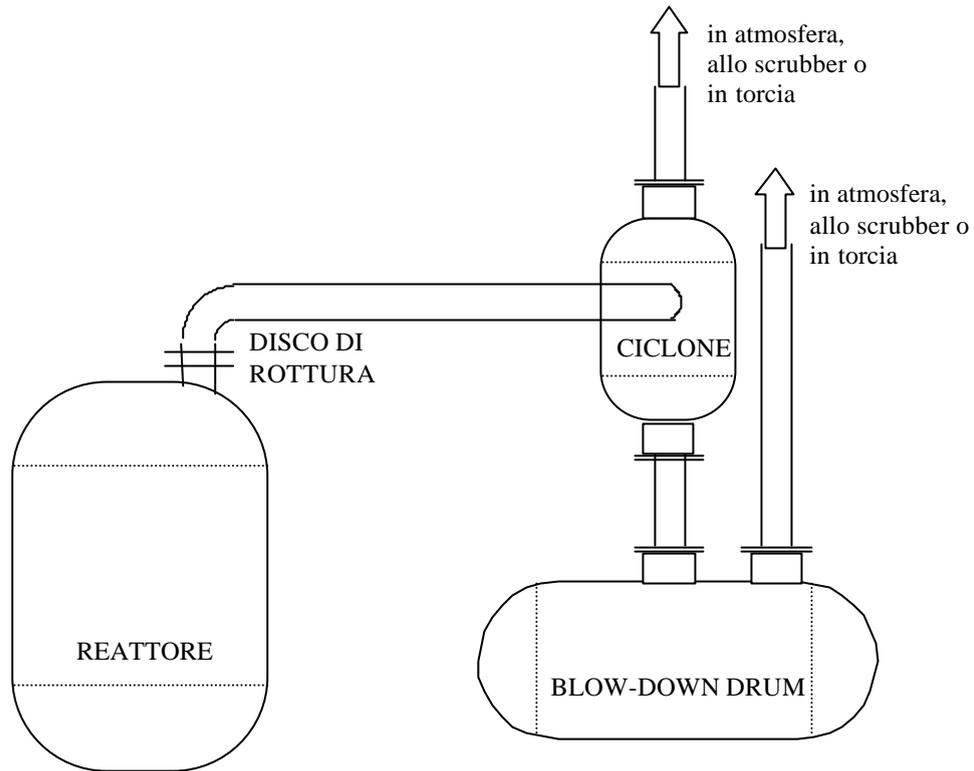


Fig. 9.19 - Knock-out drum con ciclone e bacino di raccolta

- **Blow-down drum aperto**

Si usa per evitare la formazione di miscele altamente esplosive come per esempio le miscele idrogeno-aria (fig. 9.20).

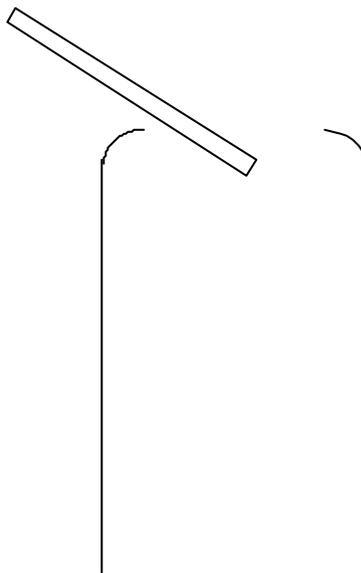


Fig. 9.20 - Blow-down drum aperto

- **Quencher knock-out drum**

Questo sistema si usa quando è necessario rimuovere i vapori condensabili da una miscela di efflusso infiammabile facendoli gorgogliare in un liquido contenuto in un bacino (fig. 9.21). Questo sistema è alternativo all'introduzione di un ulteriore scrubber.

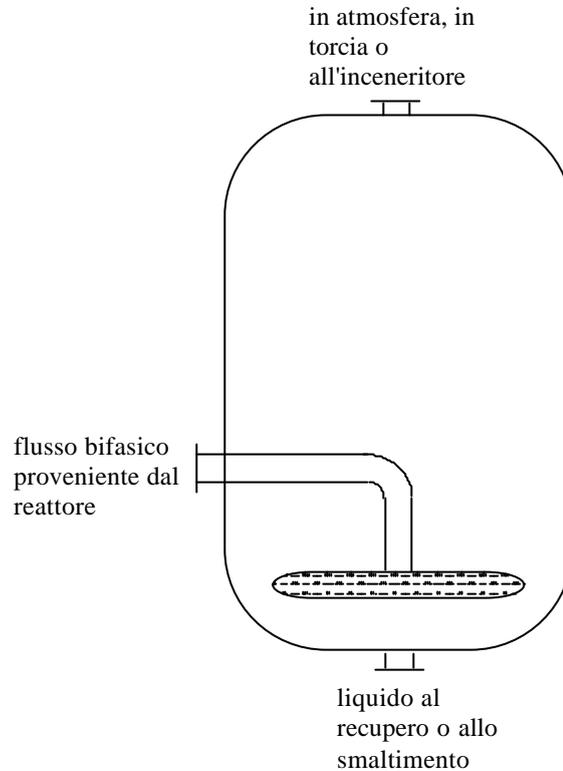


Fig. 9.21 - Quencher knock-out drum

I vapori in uscita dal knockout drum possono essere:

- scaricati direttamente in atmosfera;
- inviati in scrubber, depurati e scaricati successivamente in atmosfera;
- condensati e scaricati in atmosfera;
- inviati in torcia o in inceneritore.

La scelta di scaricare direttamente in atmosfera vapori che possono essere infiammabili o comunque pericolosi può essere fatta dopo aver analizzato i seguenti fattori:

- possibile formazione di miscele infiammabili al livello del terreno o ad alte quote;
- esposizione del personale e/o della popolazione a vapori tossici o a sostanze corrosive;
- ignizione dei vapori in corrispondenza del punto di emissione;
- inquinamento atmosferico.

Gli scrubbers possono essere di vari tipi (a colonna riempita, a colonna a piatti, venturi), servono comunque a porre in contatto i vapori con un liquido nel quale essi siano solubili.

I condensatori vengono usati in alternativa agli scrubbers quando la solubilità dei vapori nei comuni solventi è bassa o quando sono alti i costi della distillazione.

L'uso della torcia o dell'inceneritore è molto diffuso. Pone però ulteriori problematiche di sicurezza legate per esempio al pericolo di esplosione o all'intensità dell'irraggiamento termico. La progettazione delle torce e degli inceneritori deve essere fatta tenendo conto di numerosi fattori quali per esempio formazione di fumi, luminosità della fiamma, rumore, possibile formazione di inquinanti, nonché di fattori legati più strettamente alla natura dello scarico: variabilità del flusso, massimo volume in ingresso alla torcia, capacità termica del flusso, frequenza dell'emissione.

9.2.6.3 Sistemi per l'inibizione delle reazioni divergenti

L'inibizione di una reazione divergente può essere attuata in tre modi differenti a seconda del meccanismo di reazione e cioè:

- inibizione vera e propria,
- quenching,
- dumping.

L'inibizione vera e propria è applicabile in genere alle reazioni intermolecolari piuttosto che a quelle di decomposizione. Ne è un esempio la polimerizzazione del vinile: quando inizia a svilupparsi una reazione divergente si aggiunge alla massa in reazione un inibitore, ad esempio il *terbutil-catecolo*, in modo da rimuovere i radicali liberi che la propagano e bloccare la polimerizzazione. Questo metodo è applicabile anche ad altre reazioni, ma sono spesso necessari studi sperimentali per scegliere il tipo di inibitore, la sua giusta concentrazione, la temperatura della miscela, la velocità di aggiunta.

Il quench e il dumping sono metodi più diffusi per inibire la reazione. In entrambi i casi una massa di diluente freddo è aggiunto alla massa per bloccare la reazione per raffreddamento. La sostanza più ampiamente utilizzata come diluente è l'acqua per il suo basso costo, la sua pronta disponibilità e il suo alto calore specifico. In alcuni casi, però, l'acqua reagisce esotermicamente con la miscela in reazione e quindi deve essere usato un altro fluido; per esempio nella decomposizione fuggitiva della reazione di solfonazione l'agente di quenching utilizzato è acido solforico freddo.

Nel caso del quenching il diluente è aggiunto rapidamente al reattore per gravità mediante apertura di una valvola automatica che interviene, per esempio, su segnale di alta temperatura e che dovrebbe essere di tipo fail-safe.

Quando il reattore non è abbastanza grande da contenere la quantità necessaria di diluente, si può utilizzare il dumping: la massa in reazione è mandata ad un recipiente che contiene il fluido di spegnimento. Montando il recipiente di dump al di sotto del reattore, attraverso una valvola posta alla base del reattore stesso si può realizzare un veloce trasferimento per gravità della massa in reazione.

I vantaggi del quenching e del dumping sono i seguenti:

- il reattore non è soggetto a pressione,
- non viene rilasciato nulla in atmosfera,

- la miscela spenta può essere smaltita in seguito e i reagenti più costosi possono essere recuperati.

9.2.6.4 *Le linee di sfiato*

I processi batch, nella pratica comune, sono condotti a pressione atmosferica. Ciò, ovviamente, non significa che i reattori siano *aperti*, ma che questi sono collegati direttamente o indirettamente all'ambiente esterno tramite linee e connessioni. La più classica delle disposizioni vede tale collegamento realizzato mediante il condensatore posto in testa al reattore, soluzione che permette di evacuare efficacemente gli incondensabili nei processi in cui sia prevista la distillazione a ricadere di uno o più componenti.

Normalmente la stessa linea di sfiato può essere impiegata per realizzare le condizioni di *vuoto* nel reattore, quando le esigenze di processo richiedono l'asportazione spinta di vapori di solventi dal sistema, situazione che generalmente si verifica al termine della lavorazione per purificare il prodotto o per raggiungere il desiderato punto di viscosità o di titolo. Tale tecnica è talvolta impiegata per alimentare sostanze al reattore (sistema *montaliquidi*).

9.2.7 *Aspetti critici connessi al layout*

9.2.7.1 *Corretta disposizione degli ERS*

A partire dalla progettazione, sino ad arrivare alla manutenzione o, ancora di più, alla modifica d'impianto, occorre sottolineare l'importanza della corretta sistemazione dei dispositivi di protezione passiva.

Benchè correttamente dimensionato, un ERS non può garantire l'efficacia dell'intervento al verificarsi dell'emergenza qualora sia stato installato in modo non corretto.

9.2.7.2 *Corretta disposizione del condensatore*

Come già accennato, lo scambiatore di calore posto sulla linea dei vapori provenienti dal sistema reagente deve essere progettato in funzione della massima quantità di calore, ovvero, del massimo rateo di evaporazione, che si può determinare durante il processo, tenendo presenti anche le situazioni anomale previste.

Una volta dimensionata adeguatamente la superficie di scambio termico, occorre non commettere errori nell'installazione. In primo luogo, il liquido sporcante deve sempre transitare *lato tubi* (ossia internamente ad essi), mentre il fluido refrigerante passerà *lato mantello* (esterno ai tubi). La precauzione ha semplice risvolto economico e di resa, nel caso di reazioni non pericolose, mentre diventa essenziale in caso di reazioni potenzialmente divergenti.

Difatti, se il processo è decisamente esotermico, possono verificarsi ripetuti trascinamenti di materia liquida nei vapori, condizione che a lungo termine può portare alla compromissione del potere di scambio. Si rischia di accorgersi di tale carenza solo nel momento in cui l'esigenza di scambio aumenta per l'insorgere di un andamento anomalo e, in tale circostanza, il rischio di perdere il controllo diventa estremo.

Inoltre, lo sporcamento lato mantello non è rimediabile, in quanto la maggior parte degli scambiatori non consente la manutenzione se non dei tubi. Vi sono processi che quindi richiederebbero l'uso di scambiatori a piastre, che permettono una piena accessibilità della superficie scambiante. Questi in genere risultano però costosi e meno efficienti ed hanno limiti di impiego maggiori.

Non ultima, come osservazione, va evidenziata la necessità di disporre lo scambiatore in una posizione che ne consenta l'agevole apertura o rimozione e la pulizia periodiche, elemento che incide sulla qualità e sulla frequenza delle manutenzioni.

10 L'ANALISI SISTEMÁTICA DEL PROCESSO

10.1 Le liste di controllo

Le liste di controllo hanno lo scopo di orientare l'analista di rischio, cosí come il progettista ed altresí il personale addetto alla vigilanza nel porsi le domande necessarie all'acquisizione di tutti gli elementi che consentano di poter stabilire se il processo e l'impianto produttivo sono progettati e condotti in modo tale da garantire un elevato grado di sicurezza. L'attenta analisi delle risposte può infatti aiutare a prevenire gli eventi incidentali e quindi a ridurre il rischio.

Tali strumenti, com'è facile intuire, non possono esaurire il novero delle domande da porsi e degli elementi che incidono sulla sicurezza del processo, ma rappresentano un'utile guida per avere un quadro d'insieme delle questioni essenziali che debbono essere conosciute.

Tale precisazione è importante in quanto, giova ricordarlo, la risposta ad un quesito non implica aver immediatamente chiarito l'aspetto specifico; al contrario, le risposte raccolte richiedono una successiva analisi che pretende, affinché essa sia efficace, una buona comprensione delle fenomenologie ed una buona sensibilità impiantistica.

Lo scopo di guide tecniche del tipo della presente è infatti quello di raccogliere in un succinto compendio un bagaglio tale da fornire un quadro delle questioni principali connesse ad una tematica senza, tuttavia, avere la pretesa di surrogare un'esperienza che può essere sviluppata solo sul campo e con l'approfondimento specifico, anche partendo con l'ausilio di questi utili strumenti.

10.1.1 Proposta di lista di controllo

Di seguito si riporta una generica lista di controllo in cui sono stati toccati più a fondo determinati aspetti e ne sono stati sfumati altri, tenendo in primo piano le questioni che riguardano le reazioni fuggitive ed i reattori batch, questioni che costituiscono l'oggetto della presente guida tecnica.

Si precisa, a tal proposito, che tutti gli aspetti di sicurezza riguardanti gli accorgimenti impiantistici e le problematiche derivanti da caratteristiche chimiche delle sostanze, quali l'acidità, il potere corrosivo, lo schiumeggiamento, le atmosfere infiammabili, il rischio di esplosioni da polveri, ecc., meritano altrettanta attenzione, ma hanno un diverso interesse sotto il profilo dell'incidente rilevante e sono, quindi, da trattarsi approfonditamente al di fuori del presente lavoro.

È stato fatto il tentativo, nel proporre la seguente lista, di fornire un valore aggiunto alle informazioni acquisibili seguendo il flusso delle domande indicate. Ogni richiesta, infatti, è formulata in maniera tale da postulare l'acquisizione di una risposta *positiva*, cosí da orientare sin da subito l'utente nella valutazione dei sistemi e delle soluzioni.

A tale proposito, occorre ancora una volta chiarire che lo strumento della lista non sostituisce né un'analisi sistemática di dettaglio né, ancor meno, rappresenta una norma tecnica utilizzabile in modo immediato per dare luogo a prescrizioni, diffide, provvedimenti. Questi, tuttavia, possono essere assunti, anche sulla base delle risultanze dell'applicazione del metodo della lista, ma solamente in seguito ad un confronto con la stessa responsabilità aziendale o ad ulteriori esami di merito più approfonditi.

Si suggerisce, pertanto, di percorrere sistematicamente le singole questioni poste dalla lista e, nei casi in cui si raccolgono risposte negative, il corrispondente requisito richiesto deve essere valutato volta per volta, in quanto i punti non possono ritenersi contemporaneamente applicabili all'intero spettro delle situazioni di processo e impiantistiche riscontrabili nel panorama industriale corrente.

10.2 Lista di controllo per reattore discontinuo

1 Rischi connessi alle sostanze utilizzate per la realizzazione del prodotto

1.1 Sono note tutte le seguenti proprietà delle sostanze e dei preparati coinvolti nel processo come materie prime, prodotti o intermedi?

1.1.1 Proprietà fisiche

<i>1.1.1.1 Punto di fusione</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.1.2 Punto di ebollizione</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.1.3 Calore latente di vaporizzazione</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.1.4 Tensione di vapore alle diverse temperature</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.1.5 Calore specifico</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.1.6 Stato fisico nel corso del processo</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>

1.1.2 Proprietà reattive

<i>1.1.2.1 Sostanze incompatibili (anche sotto forma di impurezze)</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.2.2 Tendenza alla polimerizzazione spontanea</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.2.3 Limiti di infiammabilità</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.2.4 Temperatura di infiammabilità</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.2.5 Temperature di autoignizione</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>

1.1.3 Stabilità termica

<i>1.1.3.1 Temperatura di inizio decomposizione (T_{dec})</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.3.2 Principali prodotti di decomposizione</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>

1.1.4 Classificazione ed etichettatura

SI NO

1.1.5 Proprietà tossicologiche acute

<i>1.1.5.1 IDLH</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
<i>1.1.5.2 LC50</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>

1.1.6 Proprietà tossicologiche croniche

<i>1.1.6.1 Limiti di esposizione TLV-TWA</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
--	-----------	-----------

1.2 Sono in atto criteri e procedure per le seguenti finalità?

1.2.1	Per l'identificazione e il riconoscimento delle sostanze?	SI	NO
1.2.2	Per il controllo della qualità in ingresso allo stabilimento	SI	NO
1.2.3	Per prevenire la contaminazione con ruggine, aria, acqua, olio, metalli e altre sostanze	SI	NO
1.2.4	Per il corretto immagazzinamento e per evitare rischi di confusione tra sostanze	SI	NO
1.2.5	Per la movimentazione in sicurezza tra depositi e reparti di produzione	SI	NO

2 Rischi della reazione chimica

2.1 Sono noti tutti i seguenti parametri termodinamici e cinetici?

2.1.1	Meccanismo chimico della reazione	SI	NO
2.1.2	Entalpia della reazione primaria (ΔH_r)	SI	NO
2.1.3	ΔT adiabatico e, conseguentemente, massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche (MTSR)	SI	NO
2.1.4	Velocità di reazione alle condizioni di processo e alla temperatura massima	SI	NO
2.1.5	Tempo occorrente per raggiungere la massima velocità di reazione in condizioni adiabatiche a partire dalle condizioni di processo ordinarie (TMR)	SI	NO
2.1.6	Temperatura di inizio reazione secondaria esotermica (T_{onset})	SI	NO

2.2 Il processo è stato progettato secondo i seguenti criteri di mitigazione?

2.2.1	Scelta di temperature e pressioni di processo il più possibile ridotte	SI	NO
2.2.2	Scelta di sostanze (esclusi i reagenti) che vaporizzano a temperature superiori a quelle massime raggiungibili	SI	NO
2.2.3	Scelta di sostanze (esclusi i reagenti) che vaporizzano a temperature inferiori a quelle di decomposizione delle sostanze presenti	SI	NO
2.2.4	Scelta di parametri operativi atti a mantenere i vapori al di fuori dei limiti di infiammabilità	SI	NO
2.2.5	Scelta di fluidi di scambio termico che non possano superare la temperatura di decomposizione delle sostanze presenti	SI	NO
2.2.6	Dosaggio continuo di almeno uno dei reagenti	SI	NO
2.2.7	Fase reagente diluita per operare con elevato volano termico	SI	NO
2.2.8	Le condizioni di reazione (temperatura, pressione) potrebbero essere meno severe con l'ausilio di catalizzatori o con aumenti delle portate di riciclo?	SI	NO

2.3 Analisi dei rischi del processo

2.3.1	È stata svolta un'analisi sistematica dei pericoli che possono insorgere se mancano una o più sostanze di alimentazione?	SI	NO
2.3.2	È stata svolta un'analisi sistematica dei pericoli che possono derivare dal mancato funzionamento di ciascun impianto di servizio?	SI	NO

Ad esempio:

2.3.2.1	Sistema elettrico	SI	NO
2.3.2.2	Vapore ad alta, media e bassa pressione	SI	NO
2.3.2.3	Aria strumenti	SI	NO
2.3.2.4	Gruppo elettrogeno	SI	NO
2.3.2.5	Gas inerte	SI	NO
2.3.2.6	Olio o gas combustibile	SI	NO
2.3.2.7	Gas naturale	SI	NO
2.3.2.8	Impianto aria compressa	SI	NO
2.3.2.9	Fluido di raffreddamento	SI	NO
2.3.3	È stata svolta un'analisi sistematica dei fattori che possono determinare l'insorgere di una reazione divergente?	SI	NO

Ad esempio:

2.3.3.1	Una anomalia nel circuito di raffreddamento	SI	NO
---------	---	----	----

2.3.3.2	<i>Un eccesso di reagente o una sua diminuzione</i>	SI	NO
2.3.3.3	<i>La presenza di impurezze</i>	SI	NO
2.3.3.4	<i>La pulizia o bonifica non adeguata del reattore</i>	SI	NO
2.3.3.5	<i>Un errore nella sequenza del caricamento</i>	SI	NO
2.3.3.6	<i>La rottura dell'agitatore in un reattore agitato e raffreddato, per l'aumento eccessivo di temperatura o di pressione</i>	SI	NO
2.3.3.7	<i>La rottura dell'agitatore in un reattore riscaldato e incamiciato, per i surriscaldamenti localizzati sulla superficie a contatto con il liquido</i>	SI	NO
2.3.3.8	<i>L'ostruzione del fondo può determinare la formazione di punti caldi localizzati?</i>	SI	NO
2.3.3.9	<i>Superfici o punti che si trovano a temperature eccessive, perché possono determinare decomposizioni termiche</i>	SI	NO
2.3.3.10	<i>Il riflusso del materiale dallo scarico, dello sfiato o del vent può portare ad esaltare una reazione divergente?</i>	SI	NO
2.3.3.11	<i>L'avvio ritardato di una reazione a batch durante la carica dei reagenti</i>	SI	NO
2.3.3.12	<i>Le perdite del circuito di riscaldamento della camicia o del serpentino</i>	SI	NO
2.3.3.13	<i>Un preriscaldamento eccessivo può condizionare la reazione successiva?</i>	SI	NO
2.3.3.14	<i>La perdita o mancanza dello spurgo o del gas inerte</i>	SI	NO
2.3.4	<i>È stato identificato il più grave incidente credibile che può accadere?</i>	SI	NO
2.3.5	<i>Sono state individuate le cause potenziali di un incendio esterno?</i>	SI	NO
2.4	<i><u>Il fluido refrigerante può penetrare nel reattore e determinare sovrappress.</u></i>	SI	NO
2.5	<i><u>Il reattore può essere sottoposto ad un grado di vuoto eccessivo?</u></i>	SI	NO
2.6	<i><u>La temperatura di progetto del reattore può essere superata?</u></i>	SI	NO
2.6.1	<i>Possono svilupparsi punti caldi?</i>	SI	NO
2.6.2	<i>Può aversi immissione di aria nel reattore durante l'esercizio?</i>	SI	NO
2.6.3	<i>Il fluido di scambio termico può essere immesso nel reattore determinando surriscaldamenti?</i>	SI	NO

3 Reattore

3.1 Aspetti costruttivi

3.1.1	Impiego di reattore e apparecchiature in grado di operare a pressioni superiori a quelle di processo	SI	NO
3.1.2	Il reattore e le apparecchiature sono progettate per resistere alla sovrappressione massima che si può determinare in condizioni anomale di esercizio?	SI	NO
3.1.3	Dimensioni ridotte in relazione al tenore esotermico della reazione	SI	NO
3.1.4	Materiale di costruzione pensato, oltre che per la resistenza alla corrosione, per la sua inattitudine ad influire sulla reazione	SI	NO

3.2 Carico del reattore

3.2.1 Il grado massimo di riempimento del reattore tiene conto dei seguenti fattori:

3.2.1.1	<i>Capacità e caratteristiche dei sistemi di scambio termico</i>	SI	NO
3.2.1.2	<i>Suscettibilità allo schiumeggiamento della massa reagente</i>	SI	NO
3.2.1.3	<i>Necessità di prevedere l'annegamento del reattore all'emergenza</i>	SI	NO

3.2.2 Se il dosaggio dei reagenti è discontinuo, è affidabile riguardo a quanto segue?

3.2.2.1	<i>Precisione nella misurazione della quantità dosata in peso</i>	SI	NO
3.2.2.2	<i>Arresto automatico del dosaggio al raggiungimento del peso richiesto</i>	SI	NO

3.2.3 Se il dosaggio dei reagenti è semicontinuo

3.2.3.1	<i>E' connesso ad un sistema di controllo delle portate collegato ad un parametro fisico? (T, P, pH, livello,...)?</i>	SI	NO
3.2.3.2	<i>E' presente un indicatore di portata sulla tubazione di adduzione dei reagenti?</i>	SI	NO
3.2.3.3	<i>E' presente un sistema di blocco dell'adduzione dei reagenti in caso di arresto dell'agitatore?</i>	SI	NO
3.2.3.4	<i>E' presente un sistema di blocco dell'adduzione dei reagenti in caso di eccessiva temperatura?</i>	SI	NO

3.2.4 Se sono caricate sostanze infiammabili all'interno del reattore, è previsto un sistema di inertizzazione?

3.2.4	Se sono caricate sostanze infiammabili all'interno del reattore, è previsto un sistema di inertizzazione?	SI	NO
-------	---	----	----

3.2.5 Se sono caricate polveri all'interno del reattore

3.2.5.1	<i>Sono caricate con sistema chiuso (es. tramoggia di carico, trasporto pneumatico...)?</i>	SI	NO
3.2.5.2	<i>Se caricate da boccaporto, è prevista una preventiva sequenza di inertizzazione?</i>	SI	NO
3.2.5.3	<i>Sono previsti dei sistemi che rivelino la presenza di ossigeno nell'atmosfera inerte?</i>	SI	NO

3.2.5.4	<i>E' previsto un sistema di messa a terra?</i>	SI	NO
3.2.6	Se il caricamento avviene tramite vuoto, il ripristino delle condizioni atmosferiche avviene per mezzo di gas inerte?	SI	NO
3.2.7	Il reattore è dotato di indicatore di livello?	SI	NO
3.2.7.1	<i>Collegato ad allarme di tipo acustico e/o ottico</i>	SI	NO
3.2.7.2	<i>Dove fornisce il segnale l'allarme (locale, in sala controllo, ...)?</i>	SI	NO

3.3 Aspetti gestionali e procedurali

3.3.1	Il pH è controllato per mezzo di campionamenti o controllo continuo?	SI	NO
3.3.1.1	<i>E' possibile effettuare una correzione del pH? Come?.....</i>	SI	NO
3.3.2	E' possibile il controllo delle concentrazioni? Come?.....	SI	NO
3.3.3	Esistono fogli di marcia procedurali?	SI	NO
3.3.4	Durante il processo si forma schiuma?	SI	NO
3.3.4.1	<i>Esiste un sistema meccanico di abbattimento della schiuma?</i>	SI	NO
3.3.5	È prevista l'aggiunta di catalizzatori?	SI	NO
3.3.5.1	<i>L'aggiunta è realizzata in continuo?</i>	SI	NO
3.3.6	La sequenza operativa prevede prima il caricamento a freddo del solvente?	SI	NO
3.3.7	Durante il dosaggio di reagenti o catalizzatori è sempre garantito il funzionamento dell'agitatore?	SI	NO
3.3.8	La reazione è ultimata trascorsi i tempi di reazione stabiliti dal processo?	SI	NO
3.3.9	Sono in atto procedure per il controllo periodico delle incrostazioni delle superfici di scambio termico?	SI	NO
3.3.10	Le maestranze sono istruite ed addestrate sulla importanza della temperatura ai fini della velocità della reazione e della sicurezza?	SI	NO
3.3.11	I tempi delle fasi di riscaldamento e di raffreddamento sono chiaramente indicati e registrati su dei fogli di lavorazione?	SI	NO
3.3.12	Sono predisposte misure di sicurezza nel caso di polimerizzazione dopo riscaldamenti prolungati?	SI	NO
3.3.13	I reagenti sono caricati quando la temperatura è idonea all'avvio della reazione e non sono possibili partenze ritardate o partenze dopo riscaldamenti prolungati?	SI	NO
3.3.14	Gli strumenti di indicazione, regolazione, allarme e blocco sono normalmente e facilmente visibili dagli operatori ed accessibili ad essi?	SI	NO

3.3.15 Quale esperienza di processo è presente nello stabilimento e nella società?

3.3.15.1	<i>C'è una esperienza industriale di base?</i>	SI	NO
3.3.15.2	<i>La società è associata con gruppi con cui può condividere le esperienze di prodotti o processi particolari?</i>	SI	NO

3.3.16	Il reattore è fondamentale per il resto della fabbrica, per i prodotti o il valore aggiunto?	SI	NO
--------	--	----	----

3.3.16.1	<i>La fermata del reattore determina la fermata di altri impianti?</i>	SI	NO
----------	--	----	----

3.4 Scarico del reattore:

3.4.1	Lo scarico avviene a mezzo pompe?	SI	NO
-------	-----------------------------------	----	----

3.4.1.1	<i>Le pompe hanno una portata tale da permettere lo svuotamento rapido del reattore in emergenza?</i>	SI	NO
---------	---	----	----

3.4.2	Le valvole di scarico sono servoassistite, motorizzate e comandabili a distanza?	SI	NO
-------	--	----	----

3.4.3	È previsto lo scarico rapido in vasca di annegamento?	SI	NO
-------	---	----	----

4 Sistemi di agitazione

4.1 Potenziali malfunzionamenti dell'agitatore

4.1.1	Sono stabilite le ragioni e le conseguenze dei seguenti potenziali malfunzionamenti dell'agitatore?	SI	NO
4.1.1.1	<i>Blocco improvviso per guasti elettromeccanici al sistema di comando</i>	SI	NO
4.1.1.2	<i>Fermata e successivo riavviamento</i>	SI	NO
4.1.1.3	<i>Avviamento in ritardo</i>	SI	NO
4.1.1.4	<i>Rotazione più veloce o più lenta del previsto</i>	SI	NO
4.1.1.5	<i>Rotazione in senso contrario</i>	SI	NO
4.1.1.6	<i>Arresto meccanico per rottura riduttore, rottura cinghie di trasmissione, rottura giunto di trasmissione</i>	SI	NO
4.1.1.7	<i>Un sovraccarico nel riempimento del reattore, una carenza nel solvente o un eccessivo transitorio termico può ridurre le capacità dell'agitazione?</i>	SI	NO

4.2 Controlli sul funzionamento dell'agitatore

4.2.1	Sono presenti allarmi collegati ai sistemi di miscelazione/agitazione?	SI	NO
4.2.1.1	<i>Amperometro su agitatori meccanici elettrodinamici o oleodinamici</i>	SI	NO
4.2.1.1.1	Fornisce allarme per alto assorbimento?	SI	NO
4.2.1.1.2	Fornisce allarme per basso assorbimento?	SI	NO
4.2.1.2	<i>Contagiri sull'albero dell'agitatore</i>	SI	NO
4.2.1.3	<i>Rivelatori di flusso su sistemi di agitazione a fluido (aria, gas inerte, etc...)</i>	SI	NO

5 Sistemi di protezione passiva

5.1 Requisito generale

5.1.1	Sono installati dispositivi di protezione passiva?	SI	NO
5.1.2	È stato scelto di installare dispositivi di protezione passiva anche se le condizioni operative non prevedono di lavorare a pressioni diverse da quella atmosferica?	SI	NO

5.2 Dischi di rottura

5.2.1	Il disco è installato in testa al reattore senza ulteriori interposizioni?	SI	NO
5.2.1.1	<i>È installato ad una distanza sufficiente dal reattore per evitare sporcamenti ed incrostazioni che ne potrebbero compromettere l'apertura alla pressione prefissata?</i>	SI	NO
5.2.1.2	<i>È sottoposto a revisioni e controlli per verificarne lo stato di pulizia, secondo una periodicità che tenga conto della tendenza dei vapori a depositarsi o polimerizzare dando incrostazioni?</i>	SI	NO
5.2.2	Se all'interno del reattore sono usate sostanze corrosive, esistono due dischi di rottura in serie?	SI	NO
5.2.3	Se i dischi di rottura sono installati in serie con le valvole di sfogo:		
5.2.3.1	<i>C'è un indicatore di pressione e uno di scarico tra il disco di rottura e la valvola di sicurezza?</i>	SI	NO
5.2.3.2	<i>Con quale frequenza è letta la pressione del manometro?</i>	SI	NO
5.2.3.3	<i>Può essere installato un meccanismo di allarme che segnali un eccesso di pressione tra disco di rottura e valvola di scarico?</i>	SI	NO

5.3 Valvola di sicurezza

5.3.1	Se la valvola è unicamente finalizzata a proteggere il reattore e i diversi componenti dalle sovrappressioni statiche, sono installati altre valvole o dischi a protezione dalle reazioni divergenti?	SI	NO
5.3.2	La valvola è installata in parallelo con altri sistemi di protezione?	SI	NO
5.3.3	La valvola è installata direttamente in testa al reattore senza ulteriori interposizioni e a monte del condensatore?	SI	NO
5.3.3.1	<i>È installata in posizione tale da evitare sporcamenti ed incrostazioni che ne potrebbero compromettere l'apertura alla pressione prefissata?</i>	SI	NO
5.3.3.2	<i>È sottoposta a revisioni e controlli frequenti per verificarne lo stato di pulizia, indipendentemente dalle periodicità stabilite dalle norme sul controllo degli apparecchi a pressione?</i>	SI	NO

5.3.4	Se all'interno del reattore sono usate sostanze corrosive, sporcanti o tendenti alla polimerizzazione, è installato un disco di rottura in serie alla valvola tarata a pressione minore?	SI	NO
-------	--	----	----

5.4 Criteri generali di dimensionamento

5.4.1	Il sistema è dimensionato sulla portata di fluido evacuata alla massima velocità di reazione?	SI	NO
5.4.2	Il dimensionamento tiene conto dell'efflusso bifase?	SI	NO
5.4.3	La pressione (o la temperatura) di taratura tiene conto che la pressione nel reattore aumenta anche dopo la rottura del disco e che la stessa non deve superare la pressione massima ammissibile?	SI	NO
5.4.4	La depressurizzazione del reattore è stata considerata nel calcolo del sistema di sfogo?	SI	NO

5.4.5 Quali sono le ipotesi adottate, i dati di progetto di riferimento e gli scenari considerati per il dimensionamento del sistema di sfogo della pressione?

5.4.5.1	<i>malfunzionamento dei servizi</i>	SI	NO
5.4.5.2	<i>incendio esterno</i>	SI	NO
5.4.5.3	<i>valvole in posizione errata</i>	SI	NO
5.4.5.4	<i>reazioni divergenti</i>	SI	NO
5.4.5.5	<i>espansioni termiche</i>	SI	NO
5.4.5.6	<i>rottura di linee</i>	SI	NO

5.4.6	Il dimensionamento prende in considerazione le perdite di carico lungo l'intero complesso, ivi compreso il sistema eventuale di blow down?	SI	NO
5.4.7	La pressione di apertura totale della valvola è congruamente inferiore alla pressione di progetto dell'apparecchiatura protetta per tenere conto della contropressione?	SI	NO
5.4.8	Nel sistema di tubazioni la pressione di taratura tiene conto, oltre che della generatrice di pressione, anche delle prevalenze e pressioni statiche?	SI	NO

5.5 Criteri generali di installazione

5.5.1	Esiste la possibilità di intercettare le linee a monte e a valle dei dispositivi di protezione?	SI	NO
5.5.2	Il dispositivo è installato su una linea dedicata e distinta, ad esempio, da quella di adduzione vapori al condensatore?	SI	NO
5.5.3	L'ingresso del sistema di scarico è protetto dalla formazione di occlusioni?	SI	NO
5.5.4	È escluso che il reattore possa rimanere intercettato determinando una sovrappressione in una regione non protetta da valvole di sfogo?	SI	NO
5.5.5	Se sono state apportate modifiche che incidono sui dispositivi di sfogo, è stato preliminarmente verificato che le modifiche non vanifichino l'efficacia dei sistemi?	SI	NO

5.5.6	Nel caso di cambiamenti del processo il sistema di scarico è stato ricalcolato?	SI	NO
5.5.7	È stato accertato che nessuna apparecchiatura non protetta da valvola di scarico lavori sotto pressione o possa essere sottoposta a pressurizzazione durante una anomalia di esercizio?	SI	NO

5.6 Linee di ingresso e di convogliamento al sistema di sfiato

5.6.1	Le linee sono dimensionate per la portata di scarico desiderata e per il salto di pressione ammesso?	SI	NO
5.6.2	Le linee di ingresso ed uscita sono compatibili con le sezioni e gli accoppiamenti flangiati dei dispositivi di scarico?	SI	NO
5.6.2.1	<i>I diametri nominali delle linee sono gli stessi degli organi di protezione?</i>	SI	NO
5.6.2.2	<i>In nessun punto delle linee a monte e a valle dei dispositivi esistono restringimenti di sezione?</i>	SI	NO
5.6.3	Cosa è stato fatto per prevenire colpi d'ariete nella tubazione?	SI	NO
5.6.4	Le tubazioni di scarico sono sorrette in modo indipendente?	SI	NO
5.6.5	Le tubazioni di scarico sono protette contro gli accumuli di liquido?	SI	NO
5.6.6	Le tubazioni sono state progettate per ridurre al minimo la lunghezza e le curve?	SI	NO
5.6.7	Come viene rimossa la condensa dalla tubazione di scarico?	SI	NO
5.6.8	E' possibile iniettare vapore nella tubazione di scarico in modo da spegnere incendi o rimuovere occlusioni?	SI	NO
5.6.9	Le tubazioni di scarico sono sufficientemente spurgate e protette dal gelo?	SI	NO
5.6.10	Come si perviene alla formazione di tappi solidi nella tubazione di ingresso e di uscita?	SI	NO
5.6.11	C'è un sistema di spurgo o di circuito inverso?	SI	NO

5.7 Sistemi di blow-down

5.7.1	Lo scarico proveniente dai sistemi di protezione è convogliato a sistema di blow-down?	SI	NO
5.7.1.1	<i>Se le sostanze emesse sono pericolose, il sistema di blow-down consiste in un sistema di abbattimento chimico adeguatamente dimensionato?</i>	SI	NO
5.7.1.2	<i>Se il flusso rilasciato è bifase, esiste un impianto di calmaggio inerziale all'esterno del disco di rottura o della valvola di sicurezza?</i>	SI	NO

6 Sistemi di protezione attiva

6.1 Annegamento rapido della massa in reazione

6.1.1 Il fluido utilizzato possiede le seguenti caratteristiche?

6.1.2 Onello spazio residuo?

6.1.3 Le condizioni alle quali viene effettuata l'operazione di annegamento rispettano le seguenti cautele?	SI	NO
---	----	----

6.1.3.1 <i>La temperatura alla quale si procede all'annegamento è adeguatamente inferiore a quella di ebollizione del sistema reagente?</i>	SI	NO
---	----	----

6.1.3.2 <i>È compatibile con la temperatura di ebollizione di tale liquido?</i>	SI	NO
---	----	----

6.1.3.3 <i>La temperatura del fluido è bassa in modo da garantire l'azione di raffreddamento, senza causare immiscibilità o stratificazione?</i>	SI	NO
--	----	----

6.1.3.4 <i>L'operazione di annegamento è effettuata solamente nei casi di anomalia che non prevedono il disservizio dei sistemi di agitazione?</i>	SI	NO
--	----	----

6.1.3.5 <i>L'aggiunta dell'intera quantità di fluido di annegamento prevista è effettuata in tempo molto breve in modo da consentire l'effettivo arresto della reazione?</i>	SI	NO
--	----	----

6.2 Sistema di scarico rapido della massa in reazione

6.2.1 Le condizioni alle quali viene effettuata l'operazione di svuotamento rispettano le seguenti cautele?

6.2.1.1 <i>L'operazione è avviata immediatamente al manifestarsi delle condizioni di incapacità di controllo del sistema?</i>	SI	NO
---	----	----

6.2.1.2 <i>I tempi di svuotamento sono inferiori al tempo necessario al sistema reagente per raggiungere le condizioni di divergenza?</i>	SI	NO
---	----	----

6.2.1.3 <i>L'impianto è già predisposto all'operazione senza la necessità di ulteriori manovre preventive all'effettuazione dello scarico rapido?</i>	SI	NO
---	----	----

6.2.2 Se lo scarico è effettuato in vasca:

6.2.2.1 <i>La vasca è aperta e dotata di sistemi di convogliamento dei vapori?</i>	SI	NO
--	----	----

6.2.2.2 <i>La vasca è prossima e sottostante al reattore?</i>	SI	NO
---	----	----

6.2.2.3 <i>Lo svuotamento rapido avviene mediante pompa dimensionata a tale scopo, oltre che per le normali operazioni di scarico?</i>	SI	NO
--	----	----

6.2.3 Se lo scarico avviene in ambiente chiuso o in altro contenitore:

6.2.3.1	<i>Il corpo recettore è agitato e garantisce adeguato scambio termico?</i>	SI	NO
6.2.3.2	<i>La portata di trasferimento è adeguatamente elevata in relazione al tempo di raggiungimento delle condizioni di divergenza nel reattore?</i>	SI	NO
6.2.4	Sono previsti dei sistemi per la raccolta di eventuali spanti?	SI	NO

6.3 Sistemi di intervento automatico e di interblocco

6.3.1	Esistono sistemi di interblocco?	SI	NO
6.3.1.1	<i>Per impedire il dosaggio se non è operativo il sistema di agitazione?</i>	SI	NO
6.3.1.2	<i>Per impedire il dosaggio se non è preventivamente stata caricata la necessaria quantità di acqua, solvente o altra sostanza?</i>	SI	NO
6.3.1.3	<i>Per impedire il riscaldamento del reattore se non è stata completata in modo corretto la sequenza di caricamento?</i>	SI	NO
6.3.2	Esistono sistemi di intervento su parametri predefiniti?	SI	NO
6.3.2.1	<i>Interruzione della fase di riscaldamento al raggiungimento di una temperatura di allarme?</i>	SI	NO
6.3.2.2	<i>Avvio dell'erogazione della massima capacità di raffreddamento al raggiungimento di una temperatura di allarme?</i>	SI	NO
6.3.2.3	<i>Arresto del dosaggio per alta temperatura?</i>	SI	NO
6.3.2.4	<i>Arresto del dosaggio per mancata agitazione?</i>	SI	NO

6.3.3 L'impianto è progettato con logica *fail safe*, ossia in grado di raggiungere autonomamente le condizioni di sicurezza al determinarsi di eventi esterni quali:

6.3.3.1	<i>Guasti ad apparecchiature o ad organi di intervento</i>	SI	NO
6.3.3.2	<i>Mancanza di energia elettrica</i>	SI	NO
6.3.3.3	<i>Mancanza aria strumenti</i>	SI	NO
6.3.3.4	<i>Malfunzionamento degli strumenti di controllo</i>	SI	NO

7 Sistemi di scambio termico

7.1 Generale

7.1.1	Se i circuiti di raffreddamento e riscaldamento non sono indipendenti, sono installati adeguati dispositivi di intercettazione che impediscano il riflusso del fluido riscaldante nel circuito di quello refrigerante?	SI	NO
7.1.2	Gli organi di intercettazione sono del tipo fail safe, ossia predispongono al raffreddamento in caso di anomalie di sistema?	SI	NO

7.2 Riscaldamento

7.2.1	E' possibile regolare la portata di fluido riscaldante?	SI	NO
7.2.2	Il sistema di regolazione della temperatura del fluido riscaldante garantisce che questo non possa superare la temperatura di decomposizione delle sostanze presenti?	SI	NO
7.2.3	La fase di riscaldamento è interrotta a temperature congruamente più basse rispetto al raggiungimento delle condizioni di divergenza?	SI	NO
7.2.4	Se il fluido riscaldante è sporcante, si effettua la pulizia periodica delle superfici di scambio? Come?	SI	NO

7.3 Raffreddamento

7.3.1	La fase di raffreddamento è avviata a temperature congruamente più basse rispetto al raggiungimento delle condizioni di divergenza?	SI	NO
7.3.2	Le superfici di scambio sono calcolate per sottrarre la quantità di calore sviluppata dal sistema nelle condizioni più sfavorevoli, ossia alla massima velocità di reazione?	SI	NO
7.3.3	Se il fluido refrigerante è sporcante, si effettua la pulizia periodica delle superfici di scambio? Come?	SI	NO
7.3.4	È disponibile una pluralità di risorse per il raffreddamento?	SI	NO

7.3.4.1	<i>Più sistemi alternativi di approvvigionamento del fluido di raffreddamento?</i>	SI	NO
7.3.4.2	<i>Esistono più riserve indipendenti?</i>	SI	NO
7.3.4.3	<i>La riserva è dotata di regolatore e allarme di basso livello?</i>	SI	NO

7.3.4.4 <i>Esiste ridondanza di sistemi di circolazione?</i>	SI	NO
7.3.4.4.1 Doppio sistema di pompaggio	SI	NO
7.3.4.4.2 Motopompa di riserva	SI	NO
7.3.4.4.3 Gruppo elettrogeno dedicato	SI	NO
7.3.4.4.4 Sistemi di alimentazione a caduta	SI	NO

7.4 Condensatore dei vapori

7.4.1	Nel caso di scambiatore a fascio tubiero, i vapori provenienti dal reattore attraversano lo scambiatore dal lato tubi?	SI	NO
7.4.2	La pulizia dei tubi è effettuata con periodicità commisurata alla tendenza allo sporcamento?	SI	NO
7.4.3	Il condensatore è inclinato?	SI	NO
7.4.4	E' presente un sistema di rilevazione della T del fluido refrigerante uscente dal condensatore?	SI	NO

8 Regolazione della temperatura

8.1 Dispositivi di rilevazione della temperatura

8.1.1	Esistono indicatori di temperatura?	SI	NO
	<i>8.1.1.1 Della massa in reazione</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
	<i>8.1.1.2 Dei vapori in testa al reattore</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
	<i>8.1.1.3 Del fluido refrigerante</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
8.1.2	L'indicazione è anche segnalata a posizione remota oltre che in locale?	SI	NO
8.1.3	Esiste un registratore della temperatura in continuo? Di che tipo?	SI	NO
8.1.4	I sistemi di rilevazione della temperatura sono protetti da incrostazioni, stress meccanico, corrosione che ne possono alterare il segnale? Come?	SI	NO
8.1.5	Esiste ridondanza di rivelatori?	SI	NO
8.1.6	Il sistema di rilevazione può riferire la temperatura del sistema reagente ad ogni livello e grado di riempimento del reattore?	SI	NO

8.2 Allarmi per alta temperatura

8.2.1	I dispositivi rinviano il segnale a sistemi di allarme ottico e/o acustico?	SI	NO
	<i>8.2.1.1 L'allarme è inviato a luogo permanentemente presidiato</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
	<i>8.2.1.2 Il segnale dà luogo ad intervento di sistemi di protezione attiva</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>

8.3 Un controllo insufficiente della temperatura può condurre a condizioni di esplosione termica?

8.3.1	Il controllo della temperatura di reazione è reso affidabile da sistemi di rilevazione, regolazione, allarme e blocco?	SI	NO
8.3.2	Sul circuito di raffreddamento sono installati indicatori di flusso ed allarmi di flusso mancante o insufficiente?	SI	NO

9 Sistema di regolazione della pressione

9.1 Indicatori di pressione

9.1.1	Esistono indicatori di pressione?	SI	NO
	<i>9.1.1.1 Sul reattore</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
	<i>9.1.1.2 Sul condensatore dei vapori in testa al reattore</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
	<i>9.1.1.3 Sulle linee dei fluidi di scambio termico</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
9.1.2	L'indicazione è anche segnalata a posizione remota oltre che in locale?	SI	NO
9.1.3	I sistemi di rilevazione della pressione sono protetti da incrostazioni, stress meccanico, corrosione che ne possono alterare il segnale? Come?	SI	NO
9.1.4	Esiste ridondanza di rivelatori?	SI	NO

9.2 Presenza di allarmi per alta/bassa pressione

9.2.1	I dispositivi rinviando il segnale a sistemi di allarme ottico e/o acustico?	SI	NO
	<i>9.2.1.1 L'allarme è inviato a luogo permanentemente presidiato</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>
	<i>9.2.1.2 Il segnale dà luogo ad intervento di sistemi di protezione attiva</i>	<i>SI</i>	<i>NO</i>

10 Energia elettrica, aria compressa, altri servizi10.1 Gruppo elettrogeno di emergenza

10.1.1	Esiste un gruppo elettrogeno di soccorso?		
10.1.1.1	<i>E' dedicato alle utenze critiche per la sicurezza del reattore (sistemi di agitazione e di raffreddamento)</i>	SI	NO
10.1.1.2	<i>E' ad inserimento automatico tramite sistema di continuit�</i>	SI	NO
10.1.1.3	<i>Se l'avviamento del gruppo � manuale, i tempi di attivazione sono congruamente minori del tempo di raggiungimento delle condizioni di divergenza</i>	SI	NO

10.2 Dispositivi pneumatici

10.2.1	E' presente un polmone di aria per la continuit� dei servizi?	SI	NO
10.2.2	Esiste un sistema di riduzione della P lungo la linea dell'aria?	SI	NO
10.2.2.1	<i>Un guasto del sistema predispone il processo in condizioni di sicurezza?</i>	SI	NO

10.3 Sistema di distribuzione di gas inerti

10.3.1	Esiste un sistema di riduzione della pressione lungo la linea?	SI	NO
10.3.1.1	<i>La rottura predispone il processo in condizioni di sicurezza e determina l'arresto del flusso?</i>	SI	NO
10.3.1.2	<i>Esistono sistemi di rilevazione della presenza del flusso?</i>	SI	NO

10.4 Sistemi previsti per l'estinzione di incendi nella zona di reazione

10.4.1	Dato che un incendio esterno pu� determinare la divergenza del sistema reagente, l'impianto antincendio ha tempi di intervento ristretti?	SI	NO
10.4.2	Gli eventuali liquidi infiammabili rilasciati accidentalmente sono facilmente convogliabili e allontanabili dalla zona di reazione?	SI	NO
10.4.3	Sono previsti versatori di schiuma presso la zona di reazione?	SI	NO

11 Possibilità di riduzione di altri fattori di rischio11.1 Stoccaggio

11.1.1	Gli stoccaggi di sostanze pericolose sono strettamente commisurati alle reali necessità di gestione del processo?	SI	NO
11.1.2	Il numero e le dimensioni dei serbatoi sono quelli effettivamente necessari?	SI	NO
11.1.3	Il processo e le apparecchiature sono progettati per ridurre al minimo gli stoccaggi pericolosi?	SI	NO
11.1.4	Le sostanze pericolose possono circolare allo stato di vapore invece che di liquido?	SI	NO
11.1.5	Le sostanze pericolose solide possono essere movimentate come tali anziché in soluzione?	SI	NO
11.1.6	E' prevista la riduzione al minimo dello stoccaggio di prodotti intermedi pericolosi?	SI	NO
11.1.7	La pressione di alimentazione dei materiali base può essere mantenuta inferiore alla pressione di esercizio dei <i>vessel</i> che li ricevono?	SI	NO

11 PROPOSTA DI DIAGRAMMA DI FLUSSO

11.1 Premessa

Attualmente non sono ancora molto diffusi strumenti “operativi” direttamente utilizzabili, anche da parte degli analisti di rischio delle pubbliche amministrazioni, per la valutazione della potenziale criticità derivante dalla divergenza delle reazioni chimiche esotermiche.

La complessità e la vastità della materia, come si evince anche dalla letteratura specialistica (alcuni esempi sono raccolti in Appendice B), non consente di applicare generici “metodi speditivi” per la determinazione aprioristica del grado di pericolosità delle specifiche reazioni; emerge quindi la necessità di effettuare approfondimenti mirati sui singoli processi. E’ infatti provato sperimentalmente che le caratteristiche di pericolosità di una reazione chimica variano addirittura con il variare della “ricetta” e delle procedure operative di conduzione del processo. Essendo inapplicabili nel caso specifico esclusivamente metodi di calcolo analitici, diventa importante poter eseguire determinazioni sperimentali di caratterizzazione del sistema ai fini della valutazione della sua potenziale pericolosità.

Indagini condotte in alcuni Paesi europei (vedi anche in E.1.6) evidenziano come l’industria chimica basa, usualmente, la propria politica di sicurezza in materia di reazioni chimiche su quello che emerge dalla consuetudine operativa e dall’esigenza di rispettare le specifiche commerciali di prodotto, spesso senza effettuare approfondimenti teorici e soprattutto sperimentali sulle peculiari caratteristiche termodinamiche e cinetiche della reazione principale e di quelle indesiderate; da migliorare appaiono inoltre le conoscenze sulle capacità di scambio termico delle apparecchiature in cui il processo è esercito, soprattutto in termini di coefficienti di scambio termico. In questi casi perciò non è sempre possibile prevedere l’evoluzione termica del processo al verificarsi di anomalie, vale a dire che non è possibile verificare l’idoneità dei sistemi impiantistici e procedurali di mitigazione del rischio in esercizio per contrastare la divergenza accidentale. Tali aspetti possono essere approfonditi solo nel momento in cui sono noti i dati termodinamici e cinetici frutto di analisi sperimentali mirate.

Come proposta di strumento operativo per l’analisi del “rischio termico” e per l’indicazione dei consigli di prudenza di un reattore batch, nel seguito si presenta, sotto forma di diagramma di flusso, una metodologia di indagine per l’individuazione del grado di criticità di reazioni chimiche potenzialmente divergenti. Si osservi che un’indagine più esaustiva riguardo al rischio di esplosione del reattore non dovrebbe trascurare l’eventuale formazione di atmosfere contenenti vapori infiammabili; in questa sede comunque, dati gli obiettivi dello studio, si è concentrata l’attenzione solo sugli aspetti derivanti dalla possibile divergenza della reazione chimica.

Per lo stesso motivo alcuni cenni per uno studio sulla stabilità termica dei reagenti è riportato separatamente, in Appendice D. Quest’ultimo aspetto infatti può avere ricadute rilevanti in termini di sicurezza, in particolare in quei processi in cui alcune materie prime o

preparati stazionano a lungo in serbatoi intermedi prima di partecipare alla reazione vera e propria. Al riguardo un caso di incidente riguardante la polimerizzazione del vinilacetato è riportato nel capitolo dedicato all'analisi storica.

Pur necessitando lo studio di ulteriori approfondimenti e lo schema di flusso di un lavoro di "taratura" sulla base delle realtà industriali presenti sul territorio, il metodo si propone di affiancare le valutazioni sulla termodinamica dei processi, disponibili in numerosi metodi presenti in letteratura, con considerazioni sulle scelte processistiche, progettuali e operative da far discendere dalle suddette valutazioni; esso mette infatti in relazione gli aspetti connessi alla pericolosità intrinseca della reazione chimica con i suggerimenti di tipo impiantistico connessi alla progettazione, alla conduzione, al controllo del processo, modulando gli stessi sulla base dei livelli di criticità che emergono durante lo stadio di applicazione del diagramma di flusso.

Per l'applicazione del metodo è necessario conoscere elementi tecnici (ad esempio la tipologia del processo, alcune grandezze termodinamiche, le caratteristiche impiantistiche) che devono essere richiesti al gestore dello stabilimento, qualora non siano già desumibili dal Rapporto di Sicurezza. Dall'interazione dei diversi elementi è possibile attribuire al processo un grado di criticità, che permette di identificare e di suggerire eventuali soluzioni mitigative del rischio, agendo ad esempio sugli aspetti strettamente impiantistici (come migliorare l'efficacia dei sistemi di scambio termico) oppure su quelli di processo (ad esempio passare da un processo discontinuo ad uno semicontinuo).

Con riferimento alla figura 11.1, l'utente deve seguire il flusso decisionale verticale costruito secondo un percorso che "pretende" una risposta ad ogni domanda, dato che le richieste fanno riferimento ad aspetti così determinanti per la conoscenza del processo e, quindi, per la sicurezza, che un loro mancato riscontro non consente di concludere positivamente l'accertamento. Naturalmente, se l'utente dello schema di flusso è il verificatore dell'ente di controllo, l'utilizzo dello schema sarà orientato a stabilire che, a sua volta, il gestore lo abbia effettivamente percorso interamente sino alla definizione di uno dei livelli di criticità indicati.

Ai fini di un processo istruttorio, si manifesta spesso la difficoltà di reperire in tempi ragionevoli informazioni sufficientemente accurate per l'utilizzo della metodologia proposta. Ad esempio la caratterizzazione termodinamica della reazione chimica considerata dovrebbe essere effettuata sulla "ricetta" specifica e con strumenti di laboratorio che possano garantire la riproducibilità delle prove con un elevato grado di fiducia.

Se il gestore non è in grado di fornire gli elementi tecnici indispensabili per la valutazione con questa metodologia del grado di criticità del processo, dimostrandone peraltro scarsa conoscenza, il valutatore sarebbe costretto ad interrompere il percorso; in tali casi, si suggerisce di procedere all'adozione dei sistemi impiantistici e processistici più cautelativi che possano mitigare gli eventuali (sconosciuti perché indeterminati) effetti indesiderati di una reazione divergente, in attesa che il gestore dia corso agli studi necessari a rispondere ai quesiti la cui mancata risposta ha determinato l'interruzione del flusso logico.

Tale accorgimento metodologico postula così la richiesta di realizzare interventi migliorativi o di realizzare condizioni ritenute minime sino a quando non siano colmate le lacune conoscitive. Potrebbe così risultare che le misure di sicurezza stabilite in questa situazione di incertezza non siano ancora sufficienti o che, piuttosto, superino le reali necessità.

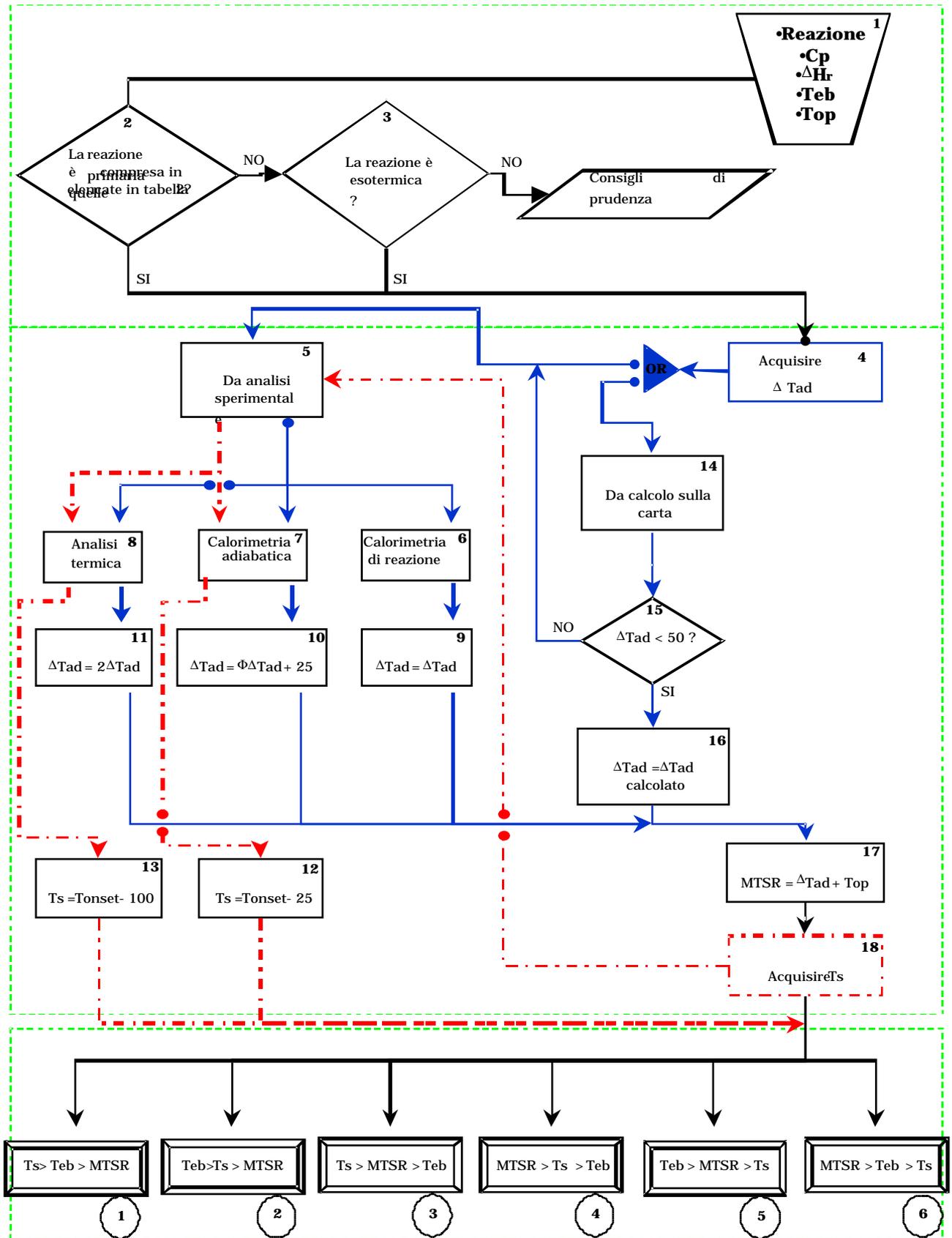


Figura 11.1 *Diagramma di flusso per lo studio delle reazioni divergenti*

Una simile impostazione trae un coerente presupposto dal principio, peraltro riscontrato ampiamente dalla casistica degli incidenti riportati nel capitolo dedicato all'indagine storica, secondo il quale una delle cause più frequenti di incidente in campo chimico è la conoscenza piuttosto scarsa e lacunosa dei processi. Ne consegue come, senza informazioni di dettaglio che possano suffragare l'accettabilità della situazione impiantistica adottata per condurre il processo, il valutatore non possa responsabilmente ritenere che i requisiti minimi di sicurezza siano garantiti e che, quindi, il processo possa continuare ad essere gestito in tale condizione d'incertezza.

11.2 Il diagramma di flusso

Il diagramma di flusso concerne lo studio della reazione primaria in termini di potenziale generazione di calore e la possibilità di innesco di una reazione secondaria.

Per migliorarne la “percorribilità”, in questo paragrafo si fornisce una breve guida alla lettura. La sequenza decisionale inizia con la richiesta di alcune informazioni preliminari, o dati di input, contenute in una forma trapezoidale, che possono essere reperite in letteratura oppure con analisi sperimentali dedicate, la cui conoscenza è necessaria per l'attribuzione al processo del relativo indice di criticità.

Si è scelto di rappresentare le porte decisionali con dei rombi numerati; ciascuno ha due uscite, una corrispondente alla risposta positiva alla domanda posta, l'altra a quella negativa. I rettangoli (box), anch'essi numerati per facilitarne l'identificazione, contengono le azioni conseguenti alla scelta decisionale, la definizione dei parametri per il confronto e le posizioni relative di tali elementi per la definizione dei livelli di criticità, rappresentati attraverso cerchi numerati. Nello schema è presente anche una porta di tipo OR, in corrispondenza di possibili percorsi alternativi in uscita dalle porte decisionali.

Nel seguito si fornisce una descrizione della sequenza delle operazioni da compiersi e delle relazioni tra i passaggi logici del flusso.

11.2.1 La reazione primaria

- Il grado di criticità della reazione primaria (quella desiderata) si può definire attraverso alcune grandezze chimico-fisiche e termodinamiche la cui conoscenza è necessaria per l'utilizzo del diagramma di flusso (trapezio 1):
 - ◇ Il calore specifico medio della miscela reagente; si considera il valore medio rispetto alla temperatura e alla composizione della massa di reazione, costituita inizialmente solo dai reagenti e al termine solo dai prodotti, ipotizzando che la reazione non sia di equilibrio e che la conversione sia completa;
 - ◇ L'entalpia di reazione; applicando la legge di Hess, si può calcolare l'entalpia di reazione standard conoscendo quella di formazione di reagenti e prodotti;

- ◇ La temperatura di ebollizione della miscela reagente nelle normali condizioni operative;
- ◇ La temperatura operativa.

Il valore di entalpia che interessa è quella globale della reazione condotta in diverse condizioni di temperatura, piuttosto che l'entalpia di qualsiasi specifica reazione intermedia, desiderata o indesiderata. Questo termine è definito come il calore svolto dal sistema di reazione in cui i reagenti sono convertiti in prodotti ed eventualmente da questi in altri sottoprodotti mediante una o più reazioni consecutive. L'entalpia di reazione globale è piuttosto difficile da calcolare, non conoscendo in molti casi gli intermedi di reazione, ma è valutabile sperimentalmente simulando le condizioni che si realizzano nel processo in esame. I valori sperimentali, naturalmente, includeranno il calore svolto dalla reazione desiderata e da tutte le altre indesiderate che si sviluppano nelle condizioni selezionate.

Per caratterizzare il processo, insieme all'entalpia globale di reazione, è necessario valutare la velocità di svolgimento del calore alle diverse temperature. E' desiderabile, inoltre, quando possibile, avere una completa conoscenza della cinetica di tutte le reazioni e sapere il contributo di ognuna al calore di reazione.

Le velocità globali di produzione di calore e di svolgimento di gas devono essere note abbastanza accuratamente perché le soluzioni processistiche e impiantistiche adottate consentano la conduzione in sicurezza del processo. Queste velocità dipendono dalle cinetiche di reazione, che sono funzioni di variabili come la temperatura, la concentrazione dei reagenti, l'ordine di reazione, la concentrazione del catalizzatore e il trasporto di materia. Le cinetiche sono spesso determinate su scale differenti, per es. durante lo sviluppo dei prodotti nei test di laboratorio in combinazione con analisi chimiche o durante prove in impianti pilota. Questi test forniscono importanti informazioni nei confronti dei requisiti per la capacità di raffreddamento e il controllo della reazione.

Tabella 11.1 - Entalpie di reazione

Reazione	Entalpia [kcal/mol] (valore indicativo)
Ossidazione	
• idrocarburi→alcoli	- 40
• alcoli→aldeidi	- 45
• aldeidi→acidi	- 68
Idrogenazione	- 30
Nitrazione	- 20 ÷ - 35
Alchilazione	- 20
Solfonazione	- 15 ÷ - 30
Alogenazione	- 10 ÷ - 40
Esterificazione	- 1

- Procedendo nello schema di flusso (rombo 2), è richiesto se la reazione in esame appartenga a quelle elencate in tabella 11.1 (Rigamonti, 1986). La tabella 11.1 contiene un elenco non esaustivo di reazioni caratterizzate da gradi diversi di esotermicità che, come risulta anche dall'analisi storica, hanno un livello di pericolosità non trascurabile. Se la reazione non rientra nell'elenco di tabella 11.1 e se non è esotermica (rombo 3), il diagramma di flusso prevede un'uscita denominata "consigli di prudenza". E' necessario difatti un approfondimento poiché per una reazione endotermica la criticità è connessa con la potenziale instabilità dei prodotti di reazione, che perciò necessitano di un'analisi specifica.
- In caso contrario, a questo punto del diagramma di flusso (box 4) è richiesto di acquisire il valore del ΔT_{ad} , che rappresenta il massimo incremento di temperatura che si può realizzare nella miscela di reazione in condizioni adiabatiche per effetto dell'esotermicità della reazione.

Il valore del ΔT_{ad} può essere calcolato teoricamente a partire dall'entalpia di reazione della miscela reagente e dal suo calore specifico (box 14). Per i composti organometallici, ad esempio reazioni di Grignard, il calcolo è però fortemente approssimativo, per cui per queste sostanze la determinazione sperimentale è comunque necessaria.

Nel caso in cui il calcolo porti ad un valore di ΔT_{ad} maggiore di 50K (rombo 15) è necessario eseguire una ricerca bibliografica o un'analisi sperimentale accurata per conoscerne il valore con un grado maggiore di precisione (box 5). Si osservi che, unitamente a questo dato, può essere ottenuto dalla stessa prova di calorimetria adiabatica sperimentale o di analisi termica anche l'eventuale valore della temperatura di inizio reazione secondaria (T_s), impostandone opportunamente il campo di indagine.

E' possibile effettuare in via preliminare un'analisi termica (box 8) oppure direttamente un'analisi calorimetrica più approfondita (box 6 e 7). Quest'ultima è comunque consigliata se il ΔT_{ad} ottenuto con una prova di analisi termica risulta maggiore di 50K.

Nel caso in cui il ΔT_{ad} derivante dall'analisi termica sia minore di 50K, per tenere conto dell'incertezza piuttosto ampia con cui si ottiene il risultato, che dipende dalla tecnica sperimentale, si consiglia di raddoppiare il valore misurato (box 11).

Nel caso in cui il ΔT_{ad} derivi da una calorimetria adiabatica, si suggerisce invece di correggere il dato osservato con il valore dell'inerzia termica del dispositivo sperimentale e di incrementarlo di 25K, per tenere conto anche in questo caso dell'incertezza sperimentale (box 10).

Nel caso in cui infine il ΔT_{ad} derivi da una calorimetria di reazione, essendo questa tecnica di analisi quella potenzialmente più accurata, si può accettare il risultato del test senza ulteriori correzioni (box 9).

Prima di procedere oltre, occorre definire la quantità indicata con MTSR (Maximum Temperature Self Reachable): esso è la somma del ΔT_{ad} ricavato con la temperatura operativa del processo (box 17).

11.2.2 La reazione secondaria

- Se la miscela reagente non sviluppa reazioni secondarie, lo studio si può considerare terminato e attribuire al processo un grado di criticità. In caso contrario, è necessario caratterizzare il sistema definendo l'intervallo di temperatura all'interno del quale la reazione secondaria si può sviluppare (box 18). La conoscenza della temperatura di inizio della reazione secondaria è fondamentale e può essere ricavata da un'analisi termica o da un'analisi di calorimetria adiabatica. Se tale grandezza non è fornita dal gestore, si procede lungo la linea tratteggiata richiedendo l'acquisizione del dato tramite ricerca bibliografica, dalla quale deve risultare nota anche la modalità sperimentale utilizzata per la determinazione, oppure direttamente tramite un'analisi sperimentale (box 7 e 8). Si osservi che questo dato può essere ottenuto dalla stessa prova di calorimetria adiabatica sperimentale o di analisi termica che è già stata effettuata per stimare l'incremento adiabatico di temperatura, impostandone opportunamente il campo di indagine.

Il valore della temperatura di onset ottenuto attraverso i due metodi ha un livello di accuratezza diverso, nel senso che le condizioni sperimentali si avvicinano a quelle reali con un grado di precisione diverso; per questo motivo il margine di sicurezza rispetto alla temperatura effettiva di inizio della reazione secondaria che si suggerisce è diverso nei due casi: 100K per l'analisi termica (box 13) e 25K per la calorimetria adiabatica (box 12), come in precedenza.

Qualora la temperatura di onset osservata con l'analisi termica e ridotta del fattore di correzione sia minore di MTSR, è auspicabile approfondire l'analisi ricorrendo a prove sperimentali più accurate, come ad esempio una calorimetria adiabatica.

- Procedendo nel diagramma di flusso, dal confronto tra la temperatura di inizio della reazione secondaria, il valore di MTSR, dato dalla somma tra la temperatura operativa e il ΔT_{ad} , e la temperatura di ebollizione del sistema reagente, si possono definire sei diversi livelli di criticità:
 1. $T_s > T_{eb} > MTSR$ Livello di criticità 1
 2. $T_{eb} > T_s > MTSR$ Livello di criticità 2
 3. $T_s > MTSR > T_{eb}$ Livello di criticità 3
 4. $MTSR > T_s > T_{eb}$ Livello di criticità 4

5. $T_{eb} > MTSR > T_s$ Livello di criticità 5
 6. $MTSR > T_{eb} > T_s$ Livello di criticità 6

A ognuno dei sei casi, elencati in ordine crescente di criticità, corrisponderanno requisiti di tipo impiantistico, di modalità di gestione e controllo del processo modulati sulla base della criticità specifica.

Evidentemente per i sistemi di cui nei campi di temperatura ai quali ordinariamente sono condotte le analisi sperimentali non si osserva la T_s , i livelli di criticità applicabili si riducono a due:

1. $MTSR < T_{eb}$ Livello di criticità A
 2. $MTSR > T_{eb}$ Livello di criticità B

Per tali sistemi la criticità è legata alla differenza tra la temperatura di ebollizione della miscela e l'MTSR. Si tenga presente che il livello di criticità cresce con l'aumentare del ΔT_{ad} .

11.2.3 Esempio di applicazione – Reazione di solfonazione del fenolo

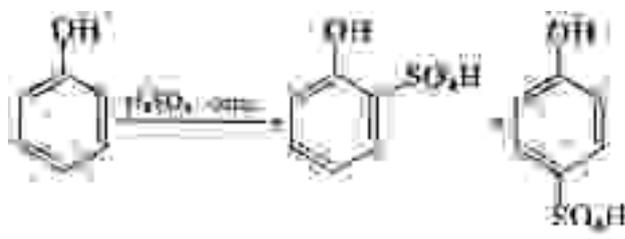
Il metodo proposto non è uno strumento la cui applicazione risulta sempre immediata: per un approccio rigoroso infatti è necessaria la disponibilità di parametri che metodi puramente teorici spesso non sono in grado di fornire. In Appendice C sono riportati alcuni esempi ulteriori di applicazione del diagramma di flusso, in cui sono evidenziate le difficoltà di reperire in letteratura o da prove sperimentali specifiche le informazioni necessarie.

L'esempio considerato in questo paragrafo riguarda la produzione di tannini sintetici, ottenuti a partire dalla reazione di solfonazione del fenolo. I tannini sono sostanze utilizzate in modo predominante nel processo di concia del cuoio; possono avere origine naturale, dal legno e dall'olio, oppure sintetica. Le materie prime utilizzate nel processo di sintesi dei tannini fenolsolfonici sono: fenolo, acido solforico o oleum, formaldeide e urea.

La produzione dei tannini fenolsolfonici prevede lo sviluppo di un processo industriale in tre fasi successive:

- solfonazione del fenolo ad opera di una miscela oleum – acido solforico o del solo acido;
- condensazione degli isomeri orto e para dell'acido monofenolsolfonico grazie all'aggiunta di formaldeide e talvolta di altre sostanze;
- neutralizzazione e stabilizzazione.

La reazione di solfonazione del fenolo può essere scritta come:



I fattori principali che la influenzano sono:

- a. La concentrazione dell'agente solfonante
È noto che, usando acido solforico, la reazione di solfonazione si arresta ad una determinata concentrazione di SO_3 , diversa per ogni composto. In letteratura la concentrazione limite di SO_3 è indicata con la lettera π .
 - b. La temperatura di reazione
La scelta della temperatura di esercizio dipende dalla reattività della molecola aromatica, dalla natura dell'agente solfonante e dal grado di solfonazione.
 - c. Il tempo di reazione
In genere, un aumento del tempo di solfonazione porta ad una percentuale più elevata di polisolfonati e favorisce possibili trasposizioni o migrazioni.
 - d. La presenza di un catalizzatore
La presenza di alcune sostanze, quali mercurio, vanadio e loro sali, carbonati o solfati alcalini, acido bórico, ecc., esercita un'azione catalitica nella formazione di derivati solfonici.
 - e. Agitazione
Da quanto detto finora e dalle considerazioni termodinamiche sulla reazione, se si vogliono evitare variazioni locali di temperatura o di concentrazione dell'acido, è necessario assicurare un'agitazione efficace e continua, per evitare la formazione di isomeri indesiderati, di acidi polisolfonici, prodotti catramosi, oltre ai problemi di sicurezza legati all'eccessivo sviluppo di calore.
1. Il rombo 2 della figura 11.1 riguarda il tipo di reazione. Quella di solfonazione è compresa nell'elenco riportato in tabella 11.1 ed è caratterizzata da un'esotermicità media, compresa tra -15 e -30 kcal/mol. Si può perciò oltrepassare il rombo numero 3 e procedere andando al box 4.
 2. Per il calcolo teorico del ΔT_{ad} (box 14), è necessario conoscere il valore dell'entalpia di reazione, calcolata a partire dai calori di formazione delle sostanze, ad esempio applicando il metodo dei contributi di gruppo di Benson. In tabella 11.2 sono mostrati i valori delle entalpie di formazione a 25°C e di calore specifico a 25°C per ognuna delle sostanze coinvolte nella reazione. I valori relativi al fenolo, all'acido solforico e all'acqua sono stati reperiti in letteratura, quello per l'acido monofenolsolfonico è stato ottenuto invece da un programma di calcolo specialistico (CHETAH).

Tabella 11.2 - *Entalpie di formazione e calori specifici*

	C₆H₅OH (FENOLO)	H₂SO₄ (ACIDO SOLFORICO)	H₂O (ACQUA)	C₆H₄OHSO₃H (ACIDO MONOFENOL- SOLFONICO)
ΔH_f⁰ [Kcal/mol]	-23.03	-177.00	-57.80	-156.50
C_p [cal/mol*K]	24.77	19.23	18.00	36.58

Secondo la legge di Hess, l'entalpia di reazione a 25°C si ottiene dalla sommatoria dei valori delle entalpie di formazione di ogni sostanza, ciascuna moltiplicata per il relativo coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H_r^0 = (+1) * \Delta H_f^0_{\text{acidomonofenolsolfonico}} + (+1) * \Delta H_f^0_{\text{acqua}} + (-1) * \Delta H_f^0_{\text{fenolo}} + (-1) * \Delta H_f^0_{\text{acidosolforico}} = -14.27 \text{ Kcal/mol}$$

Per il calcolo del ΔT_{ad} è necessario ipotizzare una ricetta specifica: bisogna infatti riferire il ΔH_r^0 e il valore del calore specifico all'unità di peso della miscela reagente. Nel processo in esame, per ogni kg di fenolo sono caricati 0,37 kg di acido solforico nel reattore; di seguito si riportano i calcoli condotti per la stima del ΔT_{ad} , utilizzando, per il cp della miscela, quello dei reagenti:

$$cp_{\text{miscela}} = \Sigma (c_{pi}/PM_i) * w_i = (24.77/98) * (1/1.37) + (19.23/98) * (0.37/1.37) = 0.2374 \text{ cal/g*K} = 0.9923 \text{ J/g*K} = 992.3 \text{ J/Kg*K}$$

$$\Delta H_r = -14.27 \text{ Kcal/mol fenolo} = -59.65 \text{ KJ/mol fenolo} = -165 \text{ J/g miscela}$$

$$\Delta T_{ad} = -165000/992.3 = 166 \text{ K}$$

- Una volta calcolato il ΔT_{ad} , come richiesto nel box 14, si entra nel rombo 15. Poiché il valore trovato è maggiore di 50 K, è necessario eseguire una determinazione sperimentale (box 5). Nel caso in esame è stata condotta una prova di calorimetria di reazione su una miscela che riproduce la ricetta considerata, cioè composta da 665 g di fenolo e da 248 g di acido solforico.

Il valore sperimentale del calore specifico riferito all'unità di peso della miscela è risultato essere uguale a 2.31 J/g*K, quello dell'entalpia di reazione uguale a -157.5 J/g miscela. Si trova pertanto un ΔT_{ad} di 71,7 K, dato dal rapporto tra l'entalpia di reazione e il calore specifico (157.5/2.31). Tale valore non necessita di correzioni poiché deriva da un'analisi di calorimetria di reazione che è la tecnica analitica più accurata (box 9).

- Nel caso della solfonazione del fenolo si stima conservativamente la temperatura di ebollizione del sistema uguale a quella dell'acqua, non disponendo del dato sperimentale, e perciò si impone $T_{eb} = 100^\circ\text{C}$. Poiché la reazione di solfonazione è condotta a circa 100°C , il valore di MTSR, dato dalla somma del ΔT_{ad} e della temperatura operativa, risulta di $100+71,7 = 171,7^\circ\text{C}$ (box 17).
- Considerando che sia nel caso di una prova DTA condotta fino a 450°C , sia in quello di una prova ARC condotta fino a 250°C , non è stata rilevata l'occorrenza di una reazione

secondaria esotermica, lo studio relativo alla sicurezza della reazione di solfonazione si può considerare terminato.

In conclusione, il sistema in cui si conduce la reazione di solfonazione del fenolo è riconducibile ad un livello di criticità 3, poiché si ha $T_s > MTSR > T_{eb}$.

11.3 Livelli di criticità

Livello di criticità A

Il sistema non è da considerarsi particolarmente critico poiché né si può avere incremento di pressione derivante dall'instaurarsi della temperatura di ebollizione a seguito di condizioni anomale di esercizio, né si possono innescare reazioni secondarie indesiderate.

La perdita di controllo del processo, vale a dire l'instaurarsi di una temperatura superiore a quella operativa, potrebbe comunque essere causa di problemi all'impianto. E' il caso, per esempio, alcune reazioni di polimerizzazione, in cui un innalzamento indesiderato della temperatura di processo determina la formazione di prodotti ad altissima viscosità, con il rischio di indurimento della massa reagente. Anche in tale situazione può essere necessario

intervenire "spegnendo" la reazione con sistemi di inibizione, usualmente dosaggio di un inibitore di polimerizzazione o quenching.

Livello di criticità B

In tale livello di criticità rientrano i sistemi nei quali un aumento incontrollato di temperatura non porta allo sviluppo di reazioni secondarie ma può determinare un incremento di pressione conseguente allo sviluppo di vapori.

I sistemi mantenuti a pressione atmosferica sono sempre dotati di una valvola di sfiato che permette la "respirazione" del reattore. Tale valvola interviene nelle operazioni di carico e scarico permettendo l'uscita e l'ingresso di aria e in fase di reazione per lo sfiato dei vapori che si producono in condizioni normali di esercizio.

Quando, per effetto di un indesiderato aumento di temperatura, si raggiunge l'ebollizione della miscela in reazione, occorre evacuare i vapori che tenderebbero a far crescere la pressione all'interno del reattore. Nel caso in cui i vapori prodotti presentino criticità, vale a dire nel caso in cui siano infiammabili, tossici o non siano per qualsiasi altra ragione rilasciabili direttamente in atmosfera in concentrazioni superiori ad una soglia definita come accettabile, lo sfiato deve essere avviato ad un idoneo sistema di abbattimento o di trattamento del rilascio. La linea può convergere in quella di blow down per il convogliamento degli sfiati di emergenza.

Nei sistemi chiusi o anche in quelli inizialmente a pressione atmosferica, in condizioni di accumulo, la produzione di vapori conseguente all'instaurarsi della temperatura di ebollizione causa un graduale incremento della pressione del sistema. La velocità di crescita della pressione dipende fortemente dalla natura dell'apporto di calore al sistema e quindi

non solo dall'entalpia della reazione primaria espressa in termini di ΔT_{ad} , ma anche dalla cinetica di reazione, vale a dire dalla velocità con cui il calore viene sviluppato.

Il ΔT_{ad} rimane tuttavia un parametro di riferimento molto utile perché è un numero di impiego immediato e semplice; viceversa la curva che riporta l'incremento di temperatura in funzione del tempo è di più difficile interpretazione, benché molto più "ricca" di informazioni per la conoscenza dell'evoluzione termica del processo e per la verifica dell'adeguato dimensionamento dei dispositivi di sfiato installati.

In ogni caso appare necessaria l'adozione di un sistema di sfiato di emergenza e, a seconda della tipologia dell'emissione, di una linea di convogliamento e di un sistema di abbattimento o trattamento dello scarico. Infatti, nel caso in cui i dispositivi di sfiato non siano installati, oppure abbiano una superficie insufficiente ad evitare l'incremento della pressione causato dall'accumulo dei vapori prodotti dall'esotermicità della reazione, la pressione nel reattore potrebbe superare quella a cui avviene il collasso meccanico, causarne l'esplosione e, come scenario incidentale, la proiezione di frammenti e schegge, unitamente al rilascio all'esterno del contenuto del reattore.

Nei sistemi qui considerati la temperatura di ebollizione della miscela rappresenta un elemento di giudizio fondamentale ai fini della sicurezza; va tuttavia tenuto presente che nel sistema reale in reazione tale temperatura può essere superiore alla temperatura di ebollizione del componente più volatile (T_{eb}) e che, tra l'altro, essa non rimane costante durante il processo. Essa infatti dipende dalle condizioni di pressione e di composizione: è più elevata al crescere della pressione e aumenta gradualmente via via che evaporano i componenti più volatili della miscela.

Il sistema di raffreddamento asservito al reattore dovrà essere dimensionato in modo che, anche in condizioni anomale, il fluido refrigerante possa smaltire il calore prodotto in modo da non rendere necessario l'intervento dei dispositivi di sfiato di emergenza. Al medesimo proposito, occorre sia garantito il funzionamento del sistema di agitazione, il quale interviene in modo determinante sull'efficacia dello scambio termico.

Livello di criticità 1

Il sistema è riconducibile al livello di criticità A, quindi non è da considerarsi critico poiché né si può avere incremento di pressione derivante dall'instaurarsi della temperatura di ebollizione a seguito di condizioni anomale di esercizio, né si possono innescare reazioni secondarie indesiderate, essendo la massima temperatura raggiungibile inferiore sia alla temperatura di ebollizione sia a quella di innesco della reazione secondaria.

Livello di criticità 2

Il sistema è riconducibile al livello di criticità 1, dal momento che anche in questo caso sia la temperatura di ebollizione sia la temperatura di innesco della reazione secondaria sono inferiori a quella massima raggiungibile.

Livello di criticità 3

Il sistema è riconducibile al livello di criticità B, già descritto in precedenza.

Livello di criticità 4

Il sistema è da ritenersi critico poiché è possibile che, a seguito di un'anomalia, si instaurino condizioni tali per cui si abbia l'innescò di una reazione secondaria indesiderata. È utile distinguere tra processi che operano a temperatura uguale a quella di ebollizione (è il caso dei reattori muniti di condensatore di testa) e sistemi che operano ad una temperatura inferiore.

La criticità sarà maggiore evidentemente nel primo caso poiché minore è il salto di temperatura che intercorre tra la temperatura di esercizio e quella di innescò della reazione secondaria. In questa situazione il condensatore dei vapori può essere considerato come un dispositivo di sicurezza, che ovviamente però non può sostituire i dispositivi per lo sfiato in emergenza non rimanendo costante la temperatura di ebollizione al variare della pressione e della composizione della miscela.

L'attenzione del valutatore perciò, oltre che dai sistemi di sfiato, deve essere attirata anche dall'ampiezza delle superfici di scambio termico, dalla periodicità della manutenzione effettuata per controllare la crescita del fattore di sporco, dagli aspetti gestionali: ad esempio il fluido più sporco deve sempre passare lato tubi se lo scambiatore di calore è a fascio tubiero.

L'agitatore deve essere progettato in modo tale da assicurare una miscelazione uniforme all'interno del reattore, per fare in modo che non si verifichino concentrazioni localizzate di reagenti ai fini di una omogeneizzazione del calore prodotto e quindi per evitare difformità di temperatura all'interno della massa ed altresì per un adeguato funzionamento delle superfici di scambio termico. Stabilito che il regime di scambio termico è influenzato anche dalla densità del bagno, si ritiene che un indicatore di potenza assorbita dal motore dell'agitatore sia un utile indicazione per la gestione della reazione. È evidente che il massimo incidente ipotizzabile nella funzione agitazione è quello di totale arresto dell'agitatore. Tale evento, diminuendo drasticamente la capacità di scambio termico, contribuirebbe ad iniziare o aggravare la condizione di reazione divergente.

Nel caso in cui non si operi a temperatura uguale a quella di ebollizione può essere una valida misura preventiva adottare un sistema di riscaldamento in cui la temperatura massima del fluido di scambio termico sia ragionevolmente inferiore rispetto a T_s e che inoltre sia fisicamente indipendente dal sistema di raffreddamento.

Un aspetto da verificare con attenzione è che il sistema di raffreddamento asservito al reattore sia dimensionato in modo da assicurare che il fluido refrigerante possa smaltire il calore prodotto anche in condizioni anomale, in modo da non rendere necessario l'intervento dei dispositivi di sfiato di emergenza.

Nell'interpretazione dei risultati sperimentali resi disponibili, in particolare dell'MTSR, dovrà essere considerato l'eventuale contributo del calore della reazione secondaria al calore totale sviluppabile in caso di perdita di controllo misurato in termini di ΔT_{ad} . Infatti può essere difficile, nel caso in cui la T_s sia inferiore alla somma della temperatura di inizio della reazione primaria e del ΔT_{ad} della sola reazione primaria, quando cioè le cinetiche si sovrappongono, distinguere i due contributi, in una curva ARC temperatura-tempo o per esempio in una curva DSC energia-tempo.

Una certa attenzione dovrà essere inoltre prestata alla pendenza delle curve, che può essere considerata una misura della velocità di sviluppo del calore.

Il ΔT_{ad} misurato sperimentalmente potrà essere quindi un valore complessivo che cumula l'effetto termico della reazione primaria con quelli di eventuali reazioni secondarie, la cui cinetica diventa apprezzabile a livelli termici più elevati di quelli operativi, che possono consistere in:

- decomposizione termica di uno dei prodotti in specie gassose o molecole a più basso peso molecolare e dunque più volatili;
- decomposizione termica di uno dei reagenti non ancora completamente esaurito;
- reazioni parallele o consecutive esotermiche, che coinvolgono intermedi di reazione, reagenti o prodotti.

Anche in questo caso, come sottolineato in precedenza, il ΔT_{ad} rimane un parametro di riferimento perché è un numero; viceversa la curva che riporta l'incremento di temperatura in funzione del tempo è di più difficile interpretazione, benché molto più "ricca" di informazioni per la conoscenza dell'evoluzione termica del processo e per la verifica dell'adeguato dimensionamento dei dispositivi di sfiato installati. Tale valutazione è comunque consigliabile qualora ΔT_{ad} risulti maggiore di 75K; perciò in caso contrario, la sola indicazione fornita dal ΔT_{ad} può essere considerata sufficiente a caratterizzare il processo con un grado di criticità.

Per quanto la T_s sia inferiore alla temperatura di ebollizione e quindi per quanto ciò possa essere interpretato come una barriera fisica di sicurezza, in un sistema di livello di criticità 4 dovranno essere previsti dispositivi di sfiato di emergenza dimensionati tenendo conto delle caratteristiche del rilascio generato dall'occorrenza della reazione secondaria oltre che di quello derivante dallo sviluppo di vapori dato dall'ebollizione della miscela reagente. Oltre ad un corretto dimensionamento, effettuato tenendo conto della portata rilasciabile e dello stato fisico delle fasi coinvolte, un ulteriore elemento di attenzione riguarderà la previsione di sistemi adeguati per il convogliamento e il contenimento delle emissioni.

Livello di criticità 5

In tale livello non sono compresi i sistemi che operano a temperatura uguale alla temperatura di ebollizione, poiché è impensabile che un processo possa essere condotto in condizioni tali per cui la cinetica delle reazioni indesiderate è apprezzabile.

Il sistema appartenente a tale livello sarà comunque tanto più critico quanto più è piccola la differenza tra la temperatura di esercizio e la T_s .

Poiché in questo caso il raggiungimento della temperatura di ebollizione si determina solo dopo l'innesco della reazione secondaria, il raffreddamento evaporativo non è da considerarsi come una barriera di sicurezza.

Anche in questo caso un aspetto da verificare con attenzione riguarderà la capacità dei sistemi di scambio termico, in termini di dimensionamento e predisposizione, di poter contrastare anche lo sviluppo di calore derivante dalla reazione secondaria e minimizzare il rischio di perdita di controllo del sistema.

Una attenzione particolare dovrà essere rivolta ai sistemi di monitoraggio delle variabili di processo e a quelli di allarme, nonché, evidentemente ai sistemi di sfiato di emergenza.

Inoltre in questo caso dovrà essere valutata l'opportunità dell'impiego di un sistema di annegamento del reattore (quenching o dumping) che intervenga contestualmente ad un allarme di alta temperatura.

Livello di criticità 6

Tale livello è assimilabile al precedente. In entrambi i casi, comunque, visto l'alto livello di rischio del processo, va valutata l'opportunità di eseguire delle modifiche rilevanti, che consistono per esempio nella sostituzione di uno dei reagenti o del solvente utilizzato come diluente (con uno a più bassa temperatura di ebollizione) o infine nell'adozione di un sistema semibatch.

Simbologia

C_p	calore specifico
ΔT_{ad}	massimo incremento di temperatura che si può realizzare in condizioni adiabatiche per effetto dell'esotermicità della reazione
ΔH_r	entalpia di reazione
φ	inerzia termica del dispositivo sperimentale
MTSR	Maximum Temperature Self Reachable
T_{eb}	temperatura di ebollizione del sistema reagente
T_s	temperatura di inizio della reazione secondaria
T_{op}	temperatura operativa

T_{onset} temperatura a cui lo strumento rileva un effetto termico

11.4 Bibliografia

H.G. FISHER, H.S. FORREST, S.S. GROSSEL, J.E. HUFF, A.R. MULLER, J.A. NORONHA, D.A. SHAW, B.J. TILLEY *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology*, American Institute of Chemical Engineers, 1992.

R. RIGAMONTI *Chimica Industriale, appunti dei corsi del Politecnico di Torino*, Clut, Torino, 1986.

APPENDICE A

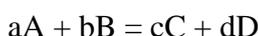
DETERMINAZIONE DELL'ENTALPIA E DEL CALORE SPECIFICO CON METODI INDIRECTI

Per una prima determinazione dell'entalpia di reazione e del calore specifico si può ricorrere a metodi indiretti; una valutazione di questo tipo è però applicabile a sistemi con basso grado di complessità e fornisce in genere risultati puramente indicativi che dovrebbero essere poi validati attraverso indagini di tipo sperimentale.

Di seguito saranno descritti alcuni metodi per la stima dell'entalpia di formazione e del calore specifico di composti organici nello stato di gas ideali.

L'entalpia di formazione è definita come la variazione di entalpia in condizioni isoterme associata alla reazione di sintesi della sostanza a partire dagli elementi nello stato standard ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$).

Nota l'entalpia di formazione di tutte le specie che partecipano ad una reazione chimica è possibile determinare l'entalpia di reazione. Per una generica reazione



la variazione di entalpia associata alla formazione dei prodotti C e D a partire da A e B in rapporto stechiometrico quando reagenti e prodotti sono puri a $T = 298 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$ è data da:

$$\Delta H^0 = c \Delta H_f^0(C) + d \Delta H_f^0(D) - a \Delta H_f^0(A) - b \Delta H_f^0(B)$$

A 298 K , se A, B, C e D sono elementi nella loro configurazione più stabile il valore della entalpia di formazione è uguale a zero.

Solitamente le entalpie di formazione sono riferite a $T = 298 \text{ K}$, l'espressione che fornisce il valore dell'entalpia di formazione alla generica temperatura T è la seguente:

$$\Delta H_f^0(T) = \Delta H_f^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

dove

$$\Delta C_p^0 = \sum_j \mathbf{n}_j C_{pj}^0$$

ΔC_p^0 rappresenta la somma dei calori specifici delle sostanze nello stato standard ciascuno moltiplicato per l'appropriato coefficiente stechiometrico \mathbf{n}_j .

L'espressione dell'entalpia di reazione alla generica temperatura T può essere quindi riscritta come.

$$\Delta H^0(T) = \sum_j \mathbf{n}_j \Delta H_{fj}^0(298 \text{ K}) + \sum_j \int_{298}^T \mathbf{n}_j C_{pj}^0 dT$$

dove \mathbf{n}_j è il moltiplicatore stechiometrico della reazione di sintesi (negativo per i reagenti e positivo per i prodotti).

Per determinare l'entalpia di reazione è quindi necessario conoscere sia l'entalpia di formazione sia il calore specifico di ciascuna sostanza partecipante alla reazione.

Tutti i metodi che saranno di seguito descritti si basano sul criterio dell'additività dei contributi di gruppo.

A.1 Metodo di Joback

Le espressioni per la stima dell'entalpia di formazione e del calore specifico sono le seguenti:

$$\Delta H_f^0(298K) = 68,29 + \sum_j n_j \Delta_H$$

$$C_p^0 = \left(\sum_j n_j \Delta_a - 37,93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b + 0,210 \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta_c - 3,91E-4 \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta_d + 2,06E-7 \right) T^3$$

dove l'entalpia di formazione è espressa in kJ/mol, il calore specifico in J/(mol K), la temperatura in gradi Kelvin, n_j è il numero di gruppi del tipo j-esimo e i D sono i contributi (tabelle A.1, A.2, A.3) del j-esimo gruppo.

Tabella A.1 - Contributi di gruppo di Joback

	D_H [kJ/mol]	D_a [J/mol K]	D_b [J/mol K]	D_c [J/mol K]	D_d [J/mol K]
Non-ring					
-CH3	-76.45	1.95E+1	-8.08E-3	1.53E-4	-9.67E-8
>CH2	-20.64	-9.09E+1	9.50E-2	-5.44E-5	1.19E-8
>CH-	29.89	-2.30E+1	2.04E-1	-2.65E-4	1.20E-7
>C<	82.23	-6.62E+1	4.27E-1	-6.41E-4	3.01E-7
=CH2	-9.63	2.36E+1	-3.81E-2	1.72E-4	-1.03E-7
=CH-	37.97	-8.00	1.05E-1	-9.63E-5	3.56E-8
=C<	83.99	-2.81E+1	2.08E-1	-3.06E-4	1.46E-7
=C=	142.14	2.74E+1	-5.57E-2	1.01E-4	-5.02E-8
≡CH	79.30	2.45E+1	-2.71E-2	1.11E-4	-6.78E-8
≡C-	115.51	7.87	2.01E-2	-8.33E-6	1.39E-9
Ring					
-CH2-	-26.80	-6.03	8.45E-2	-8.00E-6	-1.80E-8
>CH-	8.67	-2.05E+1	1.62E-1	-1.60E-4	6.24E-8
>C<	79.72	-9.09E+1	5.57E-1	-9.00E-4	4.69E-7
=CH-	2.09	-2.14	5.74E-2	-1.64E-6	-1.59E-8
=C<	46.43	-8.25	1.01E-1	-1.42E-4	6.78E-8

Tabella A.2 - Contributi di gruppo di Joback

	Δ_H [kJ/mol]	Δ_a [J/mol K]	Δ_b [J/mol K]	Δ_c [J/mol K]	Δ_d [J/mol K]
Alogeni					
-F	-251.92	2.65E+1	-9.13E-2	1.91E-4	-1.03E-7
-Cl	-71.55	3.33E+1	-9.63E-2	1.87E-4	-9.96E-8
-Br	-29.48	2.86E+1	-6.49E-2	1.36E-4	-7.45E-8
-I	21.06	3.21E+1	-6.41E-2	1.26E-4	-6.87E-8
Contententi O					
-OH (alcoli)	-208.04	25.7	-6.91E-2	17.7E-5	-9.88E-8
-OH (fenoli)	-221.65	-2.81	1.11E-1	-11.6E-5	4.94E-8
-O- (nonring)	-132.22	25.5	-6.32E-2	11.1E-5	-5.48E-8
-O- (ring)	-138.16	12.2	-1.26E-2	6.03E-5	-3.86E-8
>C=O (nonring)	-133.22	6.45	6.7E-2	-3.57E-5	0.29E-8
>C=O (ring)	-164.50	30.4	-8.29E-2	23.6E-5	-13.1E-8
O=CH- (aldeidi)	-162.03	30.9	-3.36E-2	16E-5	-9.88E-8
-COOH (acidi)	-426.72	24.1	4.27E-2	8.04E-5	-6.87E-8
-COO- (esteri)	-337.92	24.5	4.02E-2	4.02E-5	-4.52E-8
=O	-247.61	6.82	1.96E-2	1.27E-5	-1.78E-8

Tabella A.3 - Contributi di gruppo di Joback

	D_H [kJ/mol]	D_a [J/mol K]	D_b [J/mol K]	D_c [J/mol K]	D_d [J/mol K]
Contententi azoto					
-NH ₂	-22.02	26.9	-4.12E-2	16.4E-5	-9.76E-8
>NH (nonring)	53.47	-1.21	7.62E-2	-4.86E-5	1.05E-8
>NH (ring)	31.65	11.8	-2.30E-2	10.7E-5	-6.28E-8
>N- (nonring)	123.34	-31.1	22.7E-2	-32E-5	14.6E-8
-N= (nonring)	23.61	-	-	-	-
-N= (ring)	55.52	8.83	-0.38E-2	4.35E-5	-2.6E-8
=NH	93.7	5.69	-0.41E-2	12.8E-5	-8.88E-8
-CN	88.43	36.5	-7.33E-2	18.4E-5	-10.3E-8
-NO ₂	-66.57	25.9	-0.37E-2	12.9E-5	-8.88E-8
Contententi zolfo					
-SH	-17.33	35.3	-75.8E-3	18.5E-5	-10.3E-8
-S- (nonring)	41.87	19.6	-5.61E-3	4.02E-5	-2.76E-8
-S- (ring)	39.1	16.7	4.81E-3	2.77E-5	-2.11E-8

A.2 Metodo di Yoneda

Si parte da una molecola *base* e poi si modifica la struttura sostituendo gli altri gruppi per arrivare alla struttura finale. Ogni sostituzione ha un valore di contributo di gruppo e ogni valore viene sommato per arrivare a quello finale.

Le espressioni per la stima dell'entalpia di formazione e del calore specifico sono le seguenti:

$$\Delta H_f^0(298K) = \sum_j n_j \Delta_H$$

$$C_p^0 = \left(\sum_j n_j \Delta_a \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta_c \right) T^2$$

dove l'entalpia di formazione è espressa in kcal/mol, il calore specifico in cal/(mol K), la temperatura in gradi Kelvin, n_j è il numero di gruppi del tipo j-esimo e i \mathbf{D} sono i contributi del j-esimo gruppo.

La prima cosa da fare è scegliere il gruppo base dal quale poi sintetizzare la molecola desiderata. I gruppi base sono i seguenti (tabella A.4):

- metano
- ciclopentano
- cicloesano
- benzene
- naftalene

Tabella A.4 - Contributi di gruppo di Yoneda per i gruppi base

Gruppo-base	\mathbf{D}_H [kcal/mol]	\mathbf{D}_a	$\mathbf{D}_b, \mathbf{E3}$	$\mathbf{D}_c, \mathbf{E6}$
Metano	-17.89	3.79	16.62	-3.24
Ciclopentano	-18.46	-9.02	109.28	-40.23
Cicloesano	-29.43	-11.53	139.65	-52.02
Benzene	19.82	-4.2	91.3	-36.63
Naftalene	35.4	3.15	109.4	-34.79

Si inizia scegliendo il giusto gruppo base e poi si procede secondo gli steps seguenti:

- 1 La struttura desiderata si costruisce per sostituzione degli atomi di idrogeno con gruppi $-\text{CH}_3$. La prima sostituzione sul gruppo base è chiamata *sostituzione primaria con metile* (avviene su un carbonio primario) (tabella A.5). Per il metano, per esempio, è possibile solo un tipo di sostituzione primaria per avere esano. Per strutture cicliche come gruppo base, si possono avere diversi tipi di sostituzioni primarie. Per esempio, se la molecola finale è l'1,3-*trans* dimetilcicloesano, è necessaria una prima sostituzione primaria con metile ed una seconda sostituzione primaria del tipo 1,3 *trans*. Tutte queste sostituzioni vanno fatte prima di ogni sostituzione secondaria con metile.

Tabella A.5 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione primaria con metile

Gruppo-base	D _H	D _a	D _b E3	D _c E6
Metano	-2.5	-2	23.2	-9.12
Ciclopentano				
Prima sostituzione	-7.04	1.87	17.55	-6.68
Seconda sostituzione				
→1,1	-7.55	-0.67	24.29	-10.21
→1,2 cis	-5.46	-0.01	22.69	-9.46
→1,2 trans	-7.17	0.28	21.97	-9.18
→1,3 cis	-6.43	0.28	21.97	-9.18
→1,3 trans	-6.97	0.28	21.97	-9.18
Cicloesano				
Prima sostituzione sul C primario	-8.04	2.77	19.4	-9.46
Seconda sostituzione sul C primario				
→1,1	-6.27	-2.14	25.69	-10.09
→1,2 cis	-4.16	-0.65	22.19	-8.84
→1,2 trans	-6.03	-0.06	22.59	-2.56
→1,3 cis	-7.18	-0.34	21.49	-7.95
→1,3 trans	-5.21	0.29	19.29	-7.23
→1,4 cis	-5.23	0.29	19.29	-7.23
→1,4 trans	-7.13	-0.72	23.79	-9.91
Naftalene				
Prima sostituzione				
Posizione 1	-8.15	1.52	8.93	-7.67
Posizione 2	-8.33	2.55	14.76	-4.82
Seconda sostituzione				
→1,2	-6.3	3.12	15.48	-5.87
→1,3	-6.5	1.34	19.01	-7.70
→1,4	-8	1.45	17.94	-6.87
→2,3	-6.31	3.12	15.48	-5.87

- 2 Si continua a sostituire gli atomi di idrogeno con ulteriori gruppi -CH₃, si eseguono cioè tutte le *sostituzioni secondarie con metile* (tabella A.6). I contributi dipendono sia dall'atomo di carbonio sul quale la sostituzione viene fatta sia dal tipo di atomi di carbonio adiacenti. L'atomo di carbonio sul quale viene fatta la sostituzione secondaria è designato con la lettera A, la lettera B identifica l'atomo di carbonio del tipo con il numero più alto. I tipi di atomo di carbonio ed i relativi numeri sono i seguenti:

1	2	3	4	9
-CH ₃	-CH ₂ -	>CH-	>C<	C in anello aromatico

I contributi per le sostituzioni secondarie sono elencati in tabella A.6.

Tabella A.6 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione secondaria con metile

A	B	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
1	1	-21.10	-3.68	98.22	-42.29
1	2	-20.60	1.47	81.48	-31.48
1	3	-15.37	-0.96	91.69	-38.98
1	4	-15.37	-0.96	91.69	-38.98
1	9	-19.68	1.55	88.59	-37.68
2	1	-28.76	-2.09	95.75	-41.70
2	2	-26.59	-0.63	90.73	-37.70
2	3	-22.23	-4.90	97.68	-41.66
2	4	-20.68	-1.21	92.11	-38.02
2	9	-24.37	-3.18	90.43	-36.34
3	1	-31.48	-2.76	107.77	-49.28
3	2	-28.64	-6.91	111.79	-51.71
3	3	-20.77	-6.91	129.62	-51.75
3	4	-23.70	-4.19	90.43	-66.36
3	9	-26.13	-3.18		-36.34

Si consideri per esempio il 2-metilbutano. Gli steps da seguire saranno:

1. Gruppo base → metano
2. Sostituzione primaria con metile → etano
3. Sostituzione secondaria con metile

A = 1, B = 1 → propano

A = 1, B = 2 → n-butano

A = 2, B = 2 → 2-metilbutano

- 3 In seguito si inseriscono tutti i necessari legami multipli nella molecola (tabella A.7).

Tabella A.7 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di legami singoli con legami multipli

Tipo di legame	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
1=1	137.08	0.50	-32.78	3.73
1=2	126.23	3.81	-50.95	16.33
1=3	116.98	12.81	-71.43	27.93
2=2 (cis)	118.49	-6.41	-37.60	11.30
2=2 (trans)	114.51	9.17	-67.57	26.80
2=3	114.72	-1.05	-54.09	21.23
3=3	115.97	5.90	-95.92	57.57
1≡1	311.62	19.18	-98.81	22.99
1≡2	290.98	16.54	-117.15	40.74
2≡2	274.40	12.85	-127.11	51.71
Doppi legami adiacenti	41.41	9.76	-7.79	2.14
Doppi legami coniugati	-15.32	-6.70	37.30	-27.51
Doppi legami coniugati con anello aromatico	-7.20	5.36	-9.09	5.19
Tripli legami coniugati con anello aromatico	8.79	-3.77	4.61	0.42
Tripli legami coniugati	17.58	3.35	14.65	-14.65
Tripli e doppi legami coniugati	13.82	12.56	22.19	9.63

I contributi per ogni sostituzione di legami semplici con legami multipli dipendono anche dal tipo di atomi di carbonio coinvolti. Per esempio, per il 2-metil-2-butene, bisognerà prima costruire il 2-metilbutano e poi inserire un doppio legame di tipo 2=3.

Attraverso gli steps sino ad ora descritti si possono sintetizzare gli idrocarburi e quindi valutarne le proprietà termodinamiche.

Per le molecole non idrocarburiche bisogna prima preparare l'idrocarburo adatto e poi sostituire i gruppi funzionali con i gruppi -CH_n-. I gruppi funzionali sono di tre tipi ciascuno caratterizzato da uno, due e tre legami. Si considerino, per esempio, -Br, -O- e >N-; nel primo caso il -Br sostituisce un gruppo -CH₃, nel secondo caso il -O- sostituisce un -CH₂-, nel terzo caso il >n- sostituisce un >CH-. Un gruppo =O (aldeide o chetone) sostituisce due gruppi -CH₃ (tabelle A.8, A.9, A.10, A.11).

Ci sono, inoltre, due contributi ulteriori che possono essere necessari per la sintesi di molecole non idrocarburiche. Questi termini correttivi sono mostrati nelle tabelle A.12, A.13, A.14 e A.15 e sono di seguito descritti.

Correzione per il tipo di atomo di carbonio. Questa correzione se un gruppo funzionale è legato ad un anello aromatico, ad esempio quando -Cl sostituisce il gruppo -CH₃ nel toluene per formare clorobenzene. Negli altri casi le regole generali da seguire sono le seguenti:

1. Completare tutte le sostituzioni dei gruppi funzionali
2. Per ogni gruppo funzionale individuare gli atomi di carbonio legati al gruppo funzionale. Per ciascun atomo di carbonio legato contare il numero di quelli adiacenti ad eccezione dell'idrogeno; la somma ottenuta va moltiplicata per la correzione per *tipo di atomo di*

carbonio in tabella. Se il gruppo funzionale ha legami multipli si ripete la procedura per ciascun legame singolo.

Correzioni multiple. Se alcuni gruppi funzionali sono legati allo stesso atomo di carbonio bisogna correggere con i coefficienti riportati in tabella.

Tabella A.8 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CH_n

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _{b,E3}	4.18 D _{c,E6}
=O (aldeide)	-10.13	17.12	-214.20	84.32
=O (chetone)	-29.68	6.32	-148.59	36.68
-OH	-119.07	7.29	-65.73	24.45
*-OH	-146.58	12.02	-49.82	24.28
-O-	-85.54	13.27	85.37	38.60
*-O-	-97.85	18.00	-69.50	38.10
-OOH	-103.41	-	-	-
-OO-	-21.86	-	-	-
-COOH	-350.39	7.91	29.22	-26.67
*-COOH	-337.87	-8.04	25.20	-4.56
-COO-	-306.14	-17.58	1.26	7.95
*-COO-	-317.90	-17.58	1.26	7.95
*-OOC-	-310.33	-	-	-
-COOCO-	-470.26	-5.28	124.72	-69.29
-COO ₂ CO-	-392.30	-	-	-
-OOCH	-276.04	7.91	29.22	-26.67
-CO ₃ -	-490.57	-	-	-

Tabella A.9 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
-F	-154.28	4.23	-76.62	24.58
*-F	-165.34	6.49	-59.54	18.38
*-F (orto)	-143.36	5.90	-78.92	32.45
-COF	-355.71	14.24	-18.00	4.61
*-COF	-351.69	-	-	-
-Cl	2.05	7.45	-64.90	14.95
*-Cl	9.88	10.72	-83.40	31.07
-COCl	-159.35	22.65	-23.57	-2.43
*-COCl	-155.41	-	-	-
-Br	49.57	11.14	-49.95	13.06
*-Br	57.61	12.31	-70.38	28.93
-COBr	-105.80	20.93	-43.54	9.21
*-COBr	-98.56	-	-	-
-I	101.19	11.39	-72.56	18.30
*-I	115.18	12.56	-92.95	34.33
-COI	-38.00	23.45	-33.08	9.63
*-COI	-30.98	-	-	-

Tabella A.10 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
-SH	60.37	14.40	-65.98	28.43
*-SH	64.14	12.14	-42.45	19.43
-S-	69.67	17.12	-83.65	46.05
*-S-	71.01	15.07	-60.29	38.64
-SS-	79.88	35.63	-58.45	20.43
-SO-	-43.17	-	-	-
*-SO-	-39.77	-	-	-
-SO2-	-280.10	-	-	-
*-SO2-	-276.66	-	-	-
-SO3H	1183.61	--	-	-
-OSO2-	-379.78	-	-	-
-OSO3-	-583.56	-	-	-

Tabella A.11 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 D_H	4.18 D_a	4.18 D_bE3	4.18 D_cE6
-NH2	61.50	7.49	-37.68	13.19
*-NH2	39.44	8.83	-14.40	4.40
-NH-	87.00	1.38	-24.62	7.75
*-NH-	57.61	2.51	-1.26	-0.84
-N<	110.74	0.04	-18.59	4.40
*-N<	80.72	1.26	4.61	-4.19
=N- (cheto)	187.15	-	-	-
-N=N-	266.28	-	-	-
-NHNH2	170.15	-	-	-
*-NHNH2	153.61	-	-	-
-N(NH2)-	187.86	-	-	-
*-N(NH2)-	171.24	-	-	-
-NHNH-	195.86	-	-	-
*-NHNH-	179.20	-	-	-
-CN	172.66	14.32	-53.42	14.70
*-CN	171.49	17.79	-47.60	20.18
-NC	235.05	17.58	-47.73	20.10
=NOH	92.11	-	-	-
-CONH2	-153.74	15.07	23.86	-12.56
*-CONH2	-141.22	-	-	-
-CONH-	-128.12	-	-	-
*-NHCO-	-158.39	-	-	-
-CON<	87.92	-	-	-
-NO2	11.51	4.77	4.65	-14.57
*-NO2	18.00	6.61	4.61	-14.65
-ONO-	20.68	10.34	6.32	-16.08
-ONO2	-36.72	17.25	31.86	-29.14
-NCS	234.46	-	-	-

Tabella A.12 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
=O (aldeide)	-22.69	-3.60	6.74	-4.81
=O (chetone)	-13.82	6.66	-47.31	34.37
-OH	-11.10	0.42	0	-0.42
-O-	-9.55	2.14	-5.02	3.31
*-O-	-11.76	2.09	-5.02	3.35
-OOH	8.37	-	-	-
-OO-	-10.47	-	-	-
-COOH	6.45	0	0	0
←-COO-	-5.07	0	0	0
←-OOC-	-11.72	2.09	-5.02	3.35
*-COO-	7.49	2.09	-5.02	3.35
-COOCO-	-5.07	0	0	0
-COO2CO-	-21.35	-	-	-
-OOCH	33.45	2.09	-5.02	3.35
-CO3-	-1.21	-	-	-

Tabella A.13 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
-F	-6.15	1.59	-0.54	1.59
-F, -F	-15.37	-2.01	-0.75	-1.76
-F, -Cl	11.01	7.20	-13.98	18.34
-F, -Br	17.54	4.14	-16.79	4.40
-F, -I	17.25	7.03	-6.49	4.23
-COF	1.67	-	-	-
-Cl	-2.60	3.77	-12.56	8.04
-Cl, -Cl	17.79	-2.60	6.49	-3.77
-Cl, -Br	21.52	7.24	-29.10	12.64
-Cl, -I	20.52	7.03	-27.59	18.92
-COCl	1.88	-	-	-
-Br	-7.24	1.63	-26.59	9.67
-Br, -Br	17.63	4.69	-35.96	19.68
-Br, -I	20.52	-1.59	-32.41	16.08
-COBr	1.67	-	-	-
-I	-4.31	2.76	-10.13	7.29
-I, -I	23.40	0.50	0.75	-1.51
-COI	1.67	-	-	-

Tabella A.14 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
-SH	-1.13	1.47	-1.21	-1.59
-S-	-3.56	-0.17	4.52	-3.77
*-S-	-1.17	-0.42	4.61	-3.77
-SS-	-3.43	-1.76	11.14	-9.59
-SO-	-8.25	-	-	-
*-SO-	-8.37	-	-	-
-SO2-	-1.13	-	-	-
*-SO2-	25.87	-	-	-
-SO3H	-11.72	-	-	-
-OSO2-	-11.76	-	-	-
-OSO3-	-10.76	-	-	-

Tabella A.15 - Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 D _H	4.18 D _a	4.18 D _b E3	4.18 D _c E6
-NH ₂	-5.44	0.67	1.97	-2.55
-NH-	-9.76	0.84	2.09	-2.51
*-NH-	-8.71	0.84	2.09	-2.51
-N<	-7.12	0.84	2.09	-2.51
*-N<	-4.19	0.84	2.09	-2.51
←=N-	0.84	-	-	-
←-N=	-3.77	-	-	-
-N=N-	-3.77	-	-	-
-NHNH ₂	-5.44	-	-	-
-N(NH ₂)-	-5.44	-	-	-
*-N(NH ₂)-	-5.44	-	-	-
-NHNH-	-5.44	-	-	-
*-NHNH-	-5.44	-	-	-
-CN	-12.90	4.27	-20.43	18.76
-NC	-12.98	4.19	-20.52	18.84
=NOH	0.84	-	-	-
-CONH ₂	0.13	0	0	0
←-CONH-	-5.02	-	-	-
←-NHCO-	-9.63	-	-	-
*-NHCO-	-5.02	-	-	-
-NO ₂	-9.46	0	0	0
-ONO-	-26.54	0	0	0
-ONO ₂	-10.34	-1.55	3.43	-2.30
-NCS	-3.77	-	-	-

A.3 Metodo di Benson

La suddivisione in gruppi è effettuata identificando un atomo centrale e gli atomi ad esso legati. Per esempio C (C) (H)₃ rappresenta un atomo di carbonio legato ad un atomo di carbonio e a tre di idrogeno, vale a dire -CH₃.

In tabella A.16 sono riportati i valori di entalpia di formazione e di calore specifico a diverse temperature per i gruppi idrocarburici.

C_d rappresenta un atomo di carbonio legato ad un altro carbonio con un doppio legame. Tale carbonio è bivalente. Il 2-pentene CH₃-CH=CH-CH₂-CH₃, per esempio, sarà composto dai gruppi:

- 1 C-(C_d)(H)₃
- 2 C_d-(C)(H)
- 1 C-(C_d)(H)₂

- 1 C(C)(H)3.

C_t rappresenta un atomo di carbonio legato ad un altro atomo di carbonio con un triplo legame. E' considerato monovalente. Per esempio, il propino, $CH\equiv C-CH_3$ sarà composto dai gruppi:

- 1 $C_t-(H)$
- 1 $C_t-(C)$
- 1 $C-(C_t)(H)_3$.

C_B rappresenta un atomo di carbonio appartenente ad un anello aromatico. E' considerato monovalente. Per esempio, il p-etiltoluene sarà composto dai gruppi:

- 1 C-(C)(H)3
- 1 C-(C_B)(C)(H)2
- 1 C-(C_B)(H)3
- 2 $C_B-(C)$
- 4 $C_B-(H)$.

C_a rappresenta il gruppo allile $>C=C=C<$; i carboni terminali sono considerati normali atomi di carbonio C_d . Per esempio, l'1,2-butadiene sarà composto dai gruppi

- 1 C_a
- 1 $C_d-(H)_2$
- 1 $C_d-(C)(H)$
- 1 C-(C_d)(H)3.

C_{BF} rappresenta un atomo di carbonio a livello del quale due o tre anelli aromatici si fondono. Per esempio, il benzopirene sarà composto da

- 12 $C_B-(H)$
- 4 $C_{BF}-(C_B)_2(C_{BF})$
- 2 $C_{BF}-(C_B)(C_{BF})_2$
- 2 $C_{BF}-(C_{BF})_3$

In tabella A.17 sono riportate le correzioni da applicare ai composti ciclici e a quelli simmetrici.

Tabella A.16 - Contributi di Benson per gruppi idrocarburici

Gruppo	DH _f ⁰ 298 K [kJ/mol]	C _p ⁰ 300 K J/mol K	C _p ⁰ 400 K J/mol K	C _p ⁰ 500 K J/mol K	C _p ⁰ 600 K J/mol K	C _p ⁰ 800 K J/mol K	C _p ⁰ 1000 K J/mol K
C-(C)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)2(H)2	-20.72	23.03	29.10	34.54	39.15	46.35	51.67
C-(C)3(H)	-7.95	19.01	25.12	30.02	33.70	38.98	42.08
C-(C)4	2.09	18.30	25.67	30.81	34.00	36.72	36.68
C _d -(H)2	26.21	21.35	26.63	31.44	35.59	42.16	47.19
C _d -(C)(H)	35.96	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
C _d -(C)2	43.29	17.17	19.30	20.89	22.02	24.28	25.46
C _d -(C _d)(H)	28.39	18.67	24.24	28.26	31.07	34.96	37.64
C _d -(C _d)(C)	37.18	(18.42)	(22.48)	(24.83)	(25.87)	(27.21)	(27.72)
C _d -(C _d)2	19.26						
C _d -(C _B)(H)	28.39	18.67	24.24	28.26	31.07	34.96	37.64
C _d -(C _B)(C)	36.17	(18.42)	(22.48)	(24.83)	(25.87)	(27.21)	-(27.72)
C _d -(C _B)2	33.49						
C _d -(C)(H)	28.39	18.67	24.24	28.26	31.07	34.96	37.64
C _d -(C)(C)	35.71	18.42	22.48	24.83	25.87	27.21	27.72
C-(C _d)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C _d)2(H)2	-17.96	(19.68)	(28.47)	(35.17)	(40.14)	(47.31)	(52.75)
C-(C _d)(C)2	4.86	14.95	25.04	31.44	35.04	37.68	37.76
C-(C _d)(C)3	7.03	(25.29)	(31.11)	(34.58)	(37.35)	(37.51)	
C-(C _d)(C)(H)2	19.93	22.69	28.72	34.83	39.73	46.98	52.25
C-(C _d)(C)2(H)	-6.20	(17.42)	(24.74)	(30.73)	34.29	(39.61)	(42.66)
C-(C _d)2(C)(H)	-5.19	15.66	24.49	30.65	34.75	39.94	43.17

Tabella A.16 (continua) Contributi di Benson per gruppi idrocarburici

Gruppo	DH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
C-(C _i)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C _i)(C)(H)2	-19.80	20.72	27.47	33.20	38.02	45.47	51.04
C-(C _i)(C)2(H)	-7.20	(16.71)	(23.49)	(28.68)	(32.57)	(38.10)	(41.45)
C-(C _B)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C _B)(C)(H)2	-20.35	24.45	31.86	37.60	41.91	48.11	52.50
C-(C _B)(C)2(H)	-4.10	(20.43)	(27.88)	(33.08)	(36.63)	(40.74)	(42.91)
C-(C _B)(C)3	11.76	(18.30)	(28.43)	(33.87)	(36.76)	(38.48)	(37.51)
C-(C _B)2(C)(H)	-5.19	15.66	24.49	30.65	34.75	39.94	43.17
C-(C _B)2(C)	-4.86	14.95	25.04	31.44	35.04	37.68	37.76
C-(C _B)(C _d)(H)2	-17.96	(19.68)	(28.47)	(35.17)	(40.19)	(47.31)	(52.75)
C _r -(H)	112.75	22.06	25.08	27.17	28.76	31.28	33.33
C _r -(C)	115.35	13.10	14.57	15.95	17.12	19.26	20.60
C _r -(C _d)	122.25	(10.76)	(14.82)	(14.65)	(20.60)	(22.36)	(23.03)
C _B -(H)	13.82	13.57	18.59	22.86	26.38	31.57	35.21
C _B -(C)	23.07	11.18	13.15	15.41	17.38	20.77	22.78
C _B -(C _d)	23.78	15.03	16.62	18.34	19.76	22.1	23.49
C _B -(C _i)	23.86	15.03	16.62	18.34	19.76	22.11	23.49
C _a	143.19	16.33	18.42	19.68	20.93	22.19	23.03
C _{BF} -(C _B)2(C _{BF})	20.10	12.52	15.32	17.67	19.43	21.90	23.24
C _{BF} -(C _B)(C _{BF})2	15.49	12.52	15.32	17.67	19.43	21.90	23.24
C _{BF} -(C _{BF})3	6.07	8.71	11.93	14.65	16.87	19.89	21.52

Tabella A.17- Contributi di Benson per gruppi idrocarburici. Correzioni da applicare ai composti ciclici e a quelli simmetrici

Gruppo	DH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
Alcano gauche	3.35						
Alchene gauche	2.09						
Cis	4.19	-5.61	-4.56	-3.39	-2.55	-1.63	-1.09
Ortho	2.39	4.69	5.65	5.44	4.90	3.68	2.76
Ciclopropano (6)	115.56	-12.77	-10.59	-8.79	-7.95	-7.41	-6.78
Ciclopropene (2)	224.83						
Ciclobutano (8)	109.69	-19.30	-16.29	-13.15	-11.05	-7.87	-5.78
Ciclobutene (2)	124.77	-10.59	-9.17	-7.91	-7.03	-6.20	-5.57
Ciclopentano (10)	26.38	-27.21	-23.03	-18.84	-15.91	-11.72	-7.95
Ciclopentene (2)	24.70	-25.04	-22.40	-20.47	-17.33	-12.27	-9.46
Ciclopentadiene	25.12	-18.00					
Cicloesano (6)	0	-24.28	-17.17	-12.14	-5.44	4.61	9.21
Cicloesene (2)	5.86	-17.92	-12.73	-8.29	-5.99	-1.21	0.33
Cicloeptano (1)	26.80						
Cicloottano (8)	41.45						

Le tabelle A.18, A.19 e A.20 riportano i valori dei contributi di gruppo per gruppi contenenti ossigeno

Tabella A.18 - Contributi di Benson per gruppi contenenti ossigeno

Gruppo	DH_f⁰ 298 K	C_p⁰ 300 K	C_p⁰ 400 K	C_p⁰ 500 K	C_p⁰ 600 K	C_p⁰ 800 K	C_p⁰ 1000 K
	[kJ/mol]	J/mol K					
CO-(CO)(C)	-122.26	22.86	26.46	29.98	32.95	37.68	40.86
CO-(O)(C _d)	-136.07	25.00	28.05	31.02	33.58	37.14	39.19
CO-(O)(C _b)	-136.07	9.13	11.51	16.66	21.06	26.33	29.56
CO-(O)(C)	-146.96	25.00	28.06	30.98	33.58	37.14	39.19
CO-(O)(H)	-134.40	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(C _d)(H)	-132.72	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(C _B) ₂	-159.52	22.02	28.34	32.11	35.50	40.28	41.24
CO-(C _B)(C)	-129.37	23.78	28.97	32.24	35.00	39.31	40.86
CO-(C _B)(H)	-144.86	26.80	32.32	37.30	41.24	48.11	50.62
CO-(C) ₂	-131.47	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
CO-(C)(H)	-121.84	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(H) ₂	-108.86	35.46	39.27	43.79	48.23	55.98	62.01
O-(C _B)(CO)	-136.07	8.62	11.30	13.02	14.32	16.24	17.50
O-(CO) ₂	-213.11	-1.72	7.45	13.40	16.75	21.48	24.49
O-(CO)(O)	-79.55	15.49	15.49	15.49	15.49	17.58	17.58
O-(CO)(C _d)	-196.36	6.03	12.48	16.66	18.80	20.80	21.77
O-(CO)(C)	-185.48	16.33	15.11	17.54	19.34	20.89	20.18
O-(CO)(H)	-243.25	15,95	20.85	24.28	26.54	30.10	32.45
O-(O)(C)	(-18.84)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(17..58)	(17.58)
O-(O) ₂	(-79.55)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(17..58)	(17.58)
O-(O)(H)	-68.12	21.65	24.24	26.29	27.88	29.94	31.44
O-(C _d) ₂	-137.33	14.24	15.49	15.49	15.91	18.42	19.26
O-(C _d)(C)	-133. 56	14.24	15.49	15.49	15.91	18.42	19.26
O-(C _B) ₂	-88.34	4.56	5.11	6.28	8.33	11.93	14.70
O-(C _B)(C)	-94.62	14.24	15.49	15.49	15.91	18.42	19.26
O-(C _B)(H)	-158.68		18.84	20.10	21.77	25.12	27.63

Tabella A.19 - Contributi di Benson per gruppi contenenti ossigeno

Gruppo	DH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
O-(C)(H)	-158.68	18.13	18.63	20.18	21.90	25.20	27.67
C _d -(CO)(O)	37.68	23.40	29.31	31.32	32.45	33.58	34.04
C _d -(CO)(C)	39.36	15.62	18.76	21.02	22.61	24.91	26.67
C _d -(CO)(H)	35.59	15.87	20.52	24.45	27.80	32.66	36.59
C _d -(O)(C _d)	37.26	(18.42)	(22.48)	(24.83)	(25.87)	(27.21)	(27.72)
C _d -(O)(C)	43.12	17.17	19.30	20.89	22.02	24.28	25.46
C _d -(O)(H)	36.01	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
C _B -(CO)	40.61	11.18	13.15	15.41	17.38	20.77	22.78
C _B -(O)	-3.77	16.33	22.19	25.96	27.63	28.89	28.89
C-(CO)2(H)2	-31.82	23.45	29.52	35.13	40.53	48.48	53.88
C-(CO)(C)2(H)	-7.54	26.00	31.65	33.49	34.37	38.43	40.32
C-(CO)(C)(H)2	-21.77	25.96	32.24	36.43	39.77	46.47	51.08
C-(CO)(C)3	6.70	21.23	28.81	32.70	34.62	36.84	36.09
C-(CO)(H)3	-42.29	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(O)2(C)2	-77.87	6.66	16.54	25.96	30.94	31.90	35.50
C-(O)2(C)(H)	-68.24	21.19	30.48	37.81	39.40	43.17	45.01
C-(O)2(H)2	-63.22	11.85	21.19	30.48	37.81	43.21	47.27
C-(O)(C _B)(H)2	-33.91	15.53	26.25	34.67	40.99	49.36	55.27
C-(O)(C _B)(C)(H)	-25.46	21.52	30.56	36.97	39.48	42.83	44.38
C-(O)(C _d)(H)2	-28.89	19.51	29.18	36.22	41.37	48.32	53.30
C-(O)(C)3	-27.63	18.13	25.92	30.35	32.24	34.33	34.50
C-(O)(C)2(H)	-30.14	20.10	27.80	33.91	36.55	41.07	43.54
C-(O)(C)(H)2	-33.91	20.89	28.68	34.75	39.48	46.52	51.62
C-(O)(H)3	-42.29	25.92	32.82	39.36	45.18	54.55	61.84

Tabella A.20 - Contributi di Benson per gruppi contenenti ossigeno. Correzioni da applicare

Gruppo	DH _f ⁰ 298 K [kJ/mol]	C _p ⁰ 300 K J/mol K	C _p ⁰ 400 K J/mol K	C _p ⁰ 500 K J/mol K	C _p ⁰ 600 K J/mol K	C _p ⁰ 800 K J/mol K	C _p ⁰ 1000 K J/mol K
Eteri dterziari	32,7	-16.50	-23.61	-29.94	-36.97	-50.41	-62.38
Ossido di etilene	115.6	-8.4	-11.7	-12.6	-10.9	-9.6	-9.6
Ossido di trimetilene	110.5	-19.3	-20.9	-17.6	-14.7	-10.9	0.8
Tetraidrofurano	28.1	-17.8	-19.01	-17.04	-14.86	-12.94	-10.93
Tetraidropirano	9.2	-17.92	-12.73	-8.29	-5.99	-1.21	0.33
1,3-Diossano	3.8	-10.51	-12.06	-9.55	-6.24	-1.09	2.34
1,4-Dì ossano	22.6	-17.42	-19.13	-13.02	-7.87	-4.56	-1.97
1,3,5-Triossano	21.4	7.49	2.34	-2.55	-2.72	-5.02	-10.17
Furano	-24.3	-17.54	-15.20	-12.23	-10.01	-8.33	-7.20
Diidropirano	5.0	-18.59	-13.40	-6.53	-1.88	1.76	2.76
Ciclopentanone	21.8	-35.71	-30.10	-22.23	-15.57	-9.46	-5.11
Cicloesanone	9.2	-33.91	-27.51	-17.75	-8.00	2.93	8.25
Anidride succinica	18.8	-33.08	-25.20	-18.80	-14.99	-14.08	-12.81
Anidride glutarica	3.3	-33.20	-25.29	-18.84	-15.03	-14.03	-12.85
Anidride maleica			-21.44	-14.15	-8.46	-9.17	-1.55

In tabella A.21 e A.22 sono riportati i valori dei contributi di gruppo per gruppi contenenti azoto.

N_I rappresenta un azoto imminico.

N_T(C_B) rappresenta un azoto piridinico.

N_A rappresenta un azoto legato con un doppio legame.

Tabella A.21 - Contributi di Benson per gruppi contenenti azoto.

Gruppo	DH _f ⁰ 298 K [kJ/mol]	C _p ⁰ 300 K J/mol K	C _p ⁰ 400 K J/mol K	C _p ⁰ 500 K J/mol K	C _p ⁰ 600 K J/mol K	C _p ⁰ 800 K J/mol K	C _p ⁰ 1000 K J/mol K
C-(N)(C)(H)	-27.6	21.98	28.89	34.57	39.31	46.43	51.67
C-(N)(C)2(H)	-21.8	19.55	26.46	31.99	35.13	40.03	42.83
C-(N)(C)3	-13.4	18.21	25.79	30.61	33.12	35.55	35.59
N-(C)(H)2	20.1	23.95	27.26	30.65	33.79	39.40	43.84
N-(C)2(H)	64.5	17.58	21.81	25.67	28.60	33.08	36.22
N-(C)3	102.2	14.57	19.09	22.73	25.00	27.47	27.93
N-(N)(H)2	47.7	25.54	30.90	35.29	38.81	44.13	48.23
N-(N)(C)(H)	87.5	20.18	24.28	27.21	29.31	32.66	34.75
N-(N)(C)2	122.3	6.53	10.47	13.86	16.20	19.34	20.89
N-(N)(C _B)(H)	92.5	13.73	16.96	19.89	22.23	26.29	28.93
N _f -(H)	(68.2)	12.35	19.18	27.00	32.28	38.23	41.53
N _f -(C)	89.2	10.38	13.98	16.54	17.96	19.22	19.26
N _f -(C _B)	69.9	10.89	13.48	15.95	17.67	20.05	21.44
N _A -(H)	105.1	18.34	20.47	22.78	24.87	28.34	31.07
N _A -(C)	136.1	11.30	17.17	20.60	22.36	23.82	23.91
N-(C _B)(H)2	20.1	23.95	27.26	30.65	33.79	39.40	43.84
N-(C _B)(C)(H)	62.4	15.99	20.47	23.91	26.29	30.10	32.36
N-(C _B)(C)2	109.7	2.60	8.46	13.69	17.29	21.90	23.40
N-(C _B)2(H)	68.2	9.04	13.06	17.29	21.35	28.30	32.99
C _B -(N)	-2.1	16.54	21.81	24.87	26.46	27.34	27.47
N _A -(N)	96.3	8.88	17.50	23.07	28.34	28.72	29.52
CO-(N)(H)	-123.9	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(N)(C)	-137.3	22.48	25.83	29.60	32.07	40.28	46.85
N-(CO)(H)	-62.4	17.04	24.03	29.85	34.71	41.70	46.98
N-(CO)(C)(H)	-18.4	16.20	21.27	24.91	28.30	28.76	27.38
N-(CO)(C)2	19.7	7.66	15.87	21.94	25.92	29.77	31.07
N-(CO)(C _B)(H)	1.7	12.69	16.37	19.26	23.36	26.08	26.46
N-(CO)2(H)	-77.5	15.03	23.19	28.05	30.94	33.29	34.29
N-(CO)2(C)	-24.7	4.48	12.98	18.05	20.93	22.94	27.09
N-(CO)2(C)	-2.1	4.10	12.81	17.71	20.31	22.11	22.15
C-(CN)(C)(H)2	94.2	46.47	56.10	64.90	72.01	82.5	89.18
C-(CN)(C)2(H)	108.0	46.05	53.17	59.03	64.48	72.43	77.87
C-(CN)(C)3	121.4	36.22	46.72	53.97	58.82	64.94	67.78
C-(CN)2(C)2		61.63	74.78	83.74	90.48	99.56	104.50
C _D -(CN)(H)	156.6	41.03	48.89	55.68	60.71	68.24	72.43
C _D -(CN)(C)	163.91	40.78	47.23	52.25	55.52	60.50	62.51
C _D -(CN)2	352.1	56.94	69.29	78.21	84.78	93.53	98.77
C _D -(NO)2(H)		51.5	63.2	72.9	80.4	90.4	97.1
C _B -(CN)	149.9	41.0	46.9	51.5	54.9	59.5	62.4
C _f -(CN)	267.1	43.12	47.31	50.66	53.17	56.94	59.87
C-(NO2)(C)(H)2	-63.2	52.71	66.24	77.54	86.50	99.60	108.44
C-(NO2)(C)2(H)	-66.2	50.20	63.68	74.19	82.10	92.86	99.23
C-(NO2)(C)3		41.41	55.85	66.40	73.77	81.27	87.34
C-(NO2)2(C)(H)	-62.4	72.52	95.54	113.34	126.48	143.82	154.20
O-(NO)(C)	-24.7	38.10	43.12	46.9	50.2	55.7	58.2
O-(NO2)(C)	-81.2	39.94	48.32	55.52	65.31	68.62	72.77

Tabella A.22 - Contributi di Benson per gruppi contenenti azoto. Correzioni da applicare ai composti ciclici

Gruppo	DH_f⁰ 298 K [kJ/mol]	C_p⁰ 300 K J/mol K	C_p⁰ 400 K J/mol K	C_p⁰ 500 K J/mol K	C_p⁰ 600 K J/mol K	C_p⁰ 800 K J/mol K	C_p⁰ 1000 K J/mol K
Etilenenimina	116.0	-8.67	-9.13	-9.09	-8.58	-8.12	-7.87
Azetidina	109.7	-19.80	-18.92	-17.08	-15.11	-11.14	0.04
Pirrolidina	28.5	-25.83	-23.36	-20.10	-16.75	-12.02	-9.09
Piperidina	4.2	-2.34	1.55	4.52	6.53	7.16	-1.93
Succinimide	35.6	9.04	17.08	25.71	33.54	38.14	40.91

Nelle tabelle A.23, A.24, A.25, A.26 sono riportati i valori dei contributi di gruppo per gruppi contenenti alogeni e zolfo.

Tabella A.23 - Contributi di Benson per gruppi contenenti alogeni

C-(F)3(C)	-663.2	53.2	62.8	68.7	74.9	80.8	83.7
C-(F)2(H)(C)	-457.6	41.4	50.2	57.4	63.2	69.9	74.5
C-(F)(H)2(C)	-215.6	33.9	41.87	50.2	54.43	63.6	69.5
C-(F)2(C)2	-406.1	41.4	49.4	56.5	60.3	67.4	69.5
C-(F)(H)(C)2	-205.2	30.56	37.85	43.84	48.40	54.85	58.664
C-(F)(C)3	-203.1	28.47	37.10	42.71	46.72	52.04	53.26
C-(F)2(C1)(C)	-445.1	57.4	67.4	73.3	77.9	82.9	85.4
C-(Cl)3(C)	-86.7	68.2	75.4	80.0	82.9	86.2	87.9
C-(Cl)2(H)(C)	(-79.1)	50.7	58.6	64.5	69.1	74.9	78.3
C-(Cl)(H)2(C)	-69.1	37.3	44.8	51.5	56.1	64.1	69.9
C-(Cl)2(C)2	-92.1	51.1	62.30	66.78	69.00	71.01	71.26
C-(Cl)(H)(C)2	-62.0	37.7	41.4	44.0	46.9	58.2	61.1
C-(Cl)(C)3	-53.6	38.9	44.0	46.1	47.3	51.9	53.2
C-(Br)3(C)	-	69.9	75.4	78.7	81.2	83.3	85.0
C-(Br)(H)2(C)	-22.6	38.1	46.1	52.8	57.4	64.9	70.3
C-(Br)(H)(C)2	-14.2	37.39	44.63	50.07	53.76	58.82	61.63
C-(Br)(C)3	-1.7	38.9	46.1	48.1	51.5	55.7	55.7
C-(I)(H)2(C)	33.5	38.5	46.1	54.0	58.2	66.2	72.0
C-(I)(H)(C)2	44.0	38.5	45.6	51.1	54.4	59.5	62.0
C-(I)(C)(Cd)(H)	55.77	34.04	41.95	44.49	52.8	58.6	62.4
C-(I)(Cd)(H)2	34.29	36.93	45.68	54.30	58.78	66.78	72.60
C-(I)(C)3	54.4	41.16	49.19	54.09	56.31	57.74	56.94
C-(Cl)(Br)(H)(C)	-	51.9	58.6	65.3	68.2	74.9	79.5
N-(F)2(C)	-32.7	34.54	42.41	48.23	53.59	60.16	62.72
C-(Cl)(C)(O)(H)	-90.4	41.24	43.50	46.26	48.44	52.13	55.01
C-(1)2(C)(H)	(108.9)	53.13	61.88	67.87	71.68	76.66	79.67
C-(I)(O)(H)2	15.9	34.42	43.92	51.20	56.73	64.27	69.38
Cd-(F)2	-324.5	40.6	46.1	50.2	53.2	57.8	60.7
Cd-(Cl)2	-7.5	47.7	52.3	55.7	58.2	61.1	62.8
Cd-(Br)2	-	51.5	55.3	58.2	59.9	62.4	63.6
Cd-(F)(Cl)	-	43.1	49.0	52.8	55.7	59.5	61.5
Cd-(F)(Br)	-	45.2	50.2	53.6	56.5	59.9	61.5
Cd-(Cl)(Br)	-	50.7	53.2	56.5	69.0	61.5	61.5
Cd-(F)(H)	-157.4	28.5	35.2	39.8	44.0	49.4	53.2
Cd-(Cl)(H)	-5.0	33.1	38.5	43.1	46.9	51.5	54.8
Cd-(Br)(H)	46.1	33.9	39.8	44.4	47.7	51.9	55.3
Cd-(I)(H)	102.6	36.8	41.9	45.6	48.6	52.8	55.7
Cd-(C)(Cl)	-8.8	33.5	35.2	35.6	37.7	38.5	39.4
Cd-(C)(I)	98.8	37.3	38.5	38.1	39.4	39.8	40.2
Cd-(Cd)(Cl)	-14.91	34.8	38.5	39.4	41.4	41.4	41.4
Cd-(Cd)(I)	92.70	38.5	41.4	41.9	43.1	43.1	42.3
Ct-(Cl)	-	33.1	35.2	36.4	37.7	39.4	40.2
Ct-(Br)	-	34.8	36.4	37.7	38.5	39.8	40.6
Ct-(I)	-	35.2	36.8	38.1	38.9	40.2	41.0
CB-(F)	-179.20	26.4	31.8	35.6	38.1	41.0	42.7
CB-(Cl)	-15.9	31.0	35.2	38.5	40.6	42.7	43.5
CB-(Br)	44.8	32.7	36.4	39.4	41.4	43.1	44.0
CB-(I)	100.5	33.5	37.3	40.2	41.4	43.1	44.0
C-(CB)(F)3	-681.2	52.3	64.1	72.0	77.5	84.2	87.9
C-(CB)(Br)(H)2	-28.9	38.90	46.47	52.51	57.32	65.27	69.96
C-(CB)(1)(H)2	35.2	40.95	48.40	54.01	58.95	66.49	70.80
C-(C1)2(CO)(H)	-74.5	53.6	61.76	66.36	69.71	75.07	77.71
C-(C1)3(CO)	-82.1	71.2	78.50	81.85	83.53	86.37	87.34
CO-(Cl)(C)	-126.4	37.14	39.52	42.87	46.39	52.46	56.90

Tabella A.24 - Contributi di Benson per gruppi contenenti alogeni. Correzioni

Orto (F)(F)	20.9	-	0	0	0	0	0	0
Orto (C1)(CI)	9.2	-	-2.09	-1.84	-2.30	-2.22	-1.17	-0.08
Orto (alcano)(alogeno)	2.5	-	1.76	1.84	1.17	0.80	0.50	0.59
Cis (alogeno)(alogeno)	1.3	-	-0.75	-0.04	-0.13	-0.71	0	-0.13
Cis (alogeno)(alcano)	-3.3	-	-4.06	-2.93	-2.22	-1.97	-1.00	-0.54

Tabella A.25 - Contributi di Benson per gruppi contenenti zolfo

C-(H)3(S)	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)(H)2(S)	-23.66	22.52	29.64	36.01	41.74	51.33	59.24
C-(C)2(H)(S)	-11.05	20.31	27.26	32.57	36.38	41.45	44.25
C-(C)3(S)	-2.30	19.13	26.25	31.19	34.12	36.51	33.91
C-(CB)(H)2(S)	-19.80	17.21	28.26	36.43	42.50	49.95	54.85
C-(Cd)(H)2(S)	-27.00	20.93	29.27	36.30	42.16	51.91	59.83
CB-(S)	-7.5	16.33	22.19	25.96	27.63	28.89	28.89
Cd-(H)(S)	35.84	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
Cd-(C)(S)	45.76	14.65	14.95	16.04	17.12	18.46	20.93
S-(C)(H)	19.34	24.53	25.96	27.26	28.39	30.56	32.28
S-(CB)(H)	50.07	21.44	22.02	23.32	25.25	29.27	32.82
S-(C)2	48.19	20.89	20.77	21.02	21.23	22.65	23.99
S-(C)(Cd)	41.74	17.67	21.27	23.28	24.16	24.58	24.58
S-(Cd)2	-19.01	20.05	23.36	23.15	26.33	33.24	40.74
S-(CB)(C)	80.22	12.64	14.19	15.53	16.91	19.34	20.93
S-(CB)2	108.44	8.37	8.42	9.38	11.47	15.91	19.72
S-(S)(C)	29.52	21.90	22.69	23.07	23.07	22.52	21.44
S-(S)(CB)	60.7	12.10	14.19	15.57	17.38	20.01	21.35
S-(S)2	12.73	19.7	20.9	21.4	21.8	22.2	22.6
C-(SO)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)(SO)(H)2	-32.32	19.05	26.88	33.29	38.35	48.85	51.16
C-(C)3(SO)	-12.77	12.81	19.18	20.26	27.63	31.53	33.33
C-(Cd)(SO)(H)2	-30.77	18.42	26.63	29.06	38.73	45.93	51.29
CB-(SO)	9.6	11.18	13.15	15.41	17.38	20.77	22.78
SO(C)2	-60.33	37.18	41.99	43.96	45.18	45.97	46.77
SO(CB)2	-50.2	23.95	38.06	40.61	47.94	47.98	47.10
C-(SO2)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)(SO2)(H)2	-32.15	22.52	29.64	36.01	41.74	51.33	35.66
C-(C)2(SO2)(H)	-10.97	18.51	26.17	31.65	35.50	40.36	43.12
C-(C)3(SO2)	-2.65	9.71	18.34	23.86	27.17	30.44	31.23
C-(Cd)(SO2)(H)2	-29.89	20.93	29.27	36.30	42.16	51.96	59.83
C-(CB)(SO2)(H)2	-23.19	15.53	27.51	34.57	40.99	49.78	55.27
CB-(SO2)	9.6	11.18	13.15	15.41	17.33	20.77	22.78

Tabella A.25 (continua) Contributi di Benson per gruppi contenenti zolfo

Cd-(H)(SO ₂)	52.46	12.73	19.56	24.83	28.64	32.95	36.30
Cd-(C)(SO ₂)	60.58	7.75	13.02	16.66	19.26	22.32	23.74
SO ₂ -(Cd)(CB)	-287.13	41.41	48.15	55.89	61.17	65.82	66.65
SO ₂ -(Cd) ₂	-308.06	48.23	50.12	55.89	59.79	64.39	66.49
SO ₂ -(C) ₂	-291.99	42.62	49.15	54.09	57.65	63.35	66.99
SO ₂ -(C)(CB)	-302.66	41.62	48.15	56.31	60.75	65.40	66.65
SO ₂ -(CB) ₂	-287.13	35.00	46.18	56.73	62.55	66.40	66.82
SO ₂ -(SO ₂)(CB)	-319.24	41.07	48.15	56.61	61.67	65.77	67.11
CO-(S)(C)	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
S-(H)(CO)	-5.90	31.95	33.87	34.00	34.21	35.59	34.50
C-(S)(F) ₃		41.37	54.47	62.09	68.54	76.07	80.01
CS-(N) ₂	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
N-(CS)(H) ₂	53.51	25.41	30.48	34.25	37.30	42.24	45.97
S-(S)(N)	-20.52		15.5	15.5	15.5	15.5	17.6
N-(S)(C) ₂	125.19	16.62	21.65	26.00	29.06	30.94	38.69
SO-(N) ₂	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
N-(SO)(C) ₂	66.99	17.58	24.62	25.62	27.34	28.60	34.92
SO ₂ -(N) ₂	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
N-(SO ₂)(C) ₂	-85.41	25.20	26.59	31.57	34.46	37.81	38.48

Tabella A.26 - Contributi di Benson per gruppi contenenti zolfo. Correzioni

Tioirano (2)	74.11	-11.93	-10.84	-11.14	-12.64	-18.09	-24.37
Trimetilen solfuro (2)	81.10	-19.22	-17.50	-16.37	-16.37	-19.26	-23.86
Tetraidrotiofene(2)	7.24	-20.52	-19.55	-15.41	-15.32	-18.46	-23.32
Tiocloesano (2)	0	-26.04	-17.84	-9.38	-2.89	3.60	5.40
Tiocloeptano (2)	16.29	-32.45	-20.60	-5.11	10.84	20.05	19.30
3-Tiociclopentene (2)	21.23	-26.96	-17.75	-17.71	-17.50	-20.10	-24.95
2-Tiociclopentene (1)	21.2	-26.96	-17.75	-17.71	-17.50	-10.10	-24.45
Tiofene (2)	7.24	-20.52	-19.55	-15.41	-15.32	-18.46	-23.32

APPENDICE B

PROCEDURE D'INDAGINE SULLA STABILITÀ TERMICA

Sono presentati alcuni schemi di approccio allo studio dei sistemi potenzialmente divergenti presenti nella letteratura specializzata. Essi presentano, in generale, una struttura a cascata, che parte dalla determinazione di alcune proprietà termodinamiche, per determinare quali sono le sostanze “più pericolose” e procedere per queste ad analisi via via più sofisticate.

Questo approccio si inserisce bene nell’ottica dell’analisi del rischio, che prevede la definizione di una *scala di criticità* e quindi di una gerarchia di intervento sulle situazioni a rischio maggiore.

Lo studio delle reazioni divergenti, oggetto della presente trattazione, richiede una approfondita conoscenza del processo e delle caratteristiche delle sostanze coinvolte nello stesso, cosa non sempre facilmente acquisibile. Pertanto, per ottimizzare le risorse e i tempi di lavoro è opportuno operare una selezione dei processi “a rischio” con metodi semplici e veloci ed in seguito eseguire indagini approfondite sui sistemi che sono risultati più critici.

Si vuole comunque ribadire ancora una volta l’importanza della sistematicità e della completezza delle indagini, quali caratteristiche fondamentali di un’analisi di rischio, che non si conclude con l’applicazione di metodi speditivi, ma si avvale di questi ultimi solo come punto di partenza per studi successivi.

Di seguito sono riportati schemi che riguardano sia lo studio della stabilità termica di una singola sostanza sia quello dell’intero sistema in reazione.

B.1 Kohlbrand (1987)

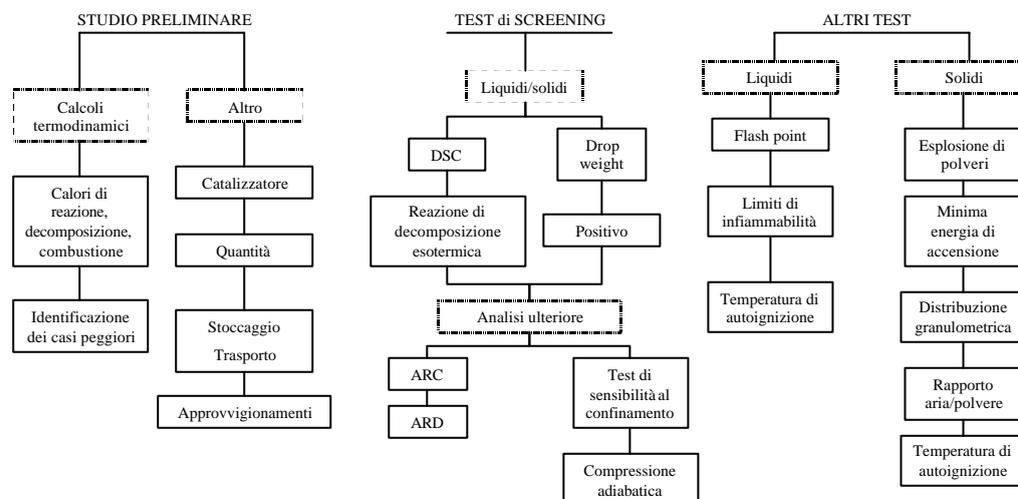


Fig. B.1 - Schema di test proposto da Kohlbrand (1987).

Lo schema di Kohlbrand considera la stabilità termica di una singola sostanza, piuttosto che la reazione chimica inserita in un dato processo. Sappiamo bene, infatti, come possano originarsi incidenti anche gravi in semplici serbatoi e quindi come sia importante la caratterizzazione chimico - fisica dei composti non solo ai fini del processo, ma anche ai fini della prevenzione degli incidenti in fase di movimentazione e stoccaggio.

Questo schema si compone di tre fasi successive di approfondimento:

- lo studio preliminare,
- il test di screening,
- altri test.

Nello studio preliminare vengono stimati, attraverso consultazione di dati di letteratura o semplici valutazioni analitiche, i parametri termodinamici di interesse, relativi alle sostanze oggetto di indagine per l'identificazione del caso peggiore.

Vengono presi in considerazione anche altri fattori, quali la presenza di eventuali catalizzatori di reazioni indesiderate, la quantità della sostanza, le modalità di trasporto e immagazzinamento, al fine di identificare eventuali criticità. La quantità di sostanza da trattare è una grandezza importante in quanto proporzionale al quantitativo di energia potenzialmente rilasciabile. La presenza di possibili catalizzatori di reazione deve essere attentamente valutata, così come l'influenza sulla stabilità del composto di contaminanti o impurezze che possono entrare in contatto con lo stesso.

Una volta identificate attraverso l'indagine preliminare la sostanza o le sostanze ritenute più pericolose, si passa alla fase di studio sperimentale (test di screening). L'analisi termica differenziale a scansione (DSC) serve a rilevare l'eventuale sviluppo di una reazione esotermica; nel caso in cui ne venga rilevata l'occorrenza, lo schema prevede l'esecuzione di analisi sperimentali più fini, quali l'ARC o l'ARD. L'altro ramo della fase di indagine sperimentale riguarda lo studio delle caratteristiche di esplosività delle sostanze.

La validità e l'utilità delle analisi sperimentali termiche e di calorimetria adiabatica sono evidenti: i risultati di questi test sono il cuore del processo di indagine sul pericolo connesso all'uso di sostanze o allo sviluppo di reazioni.

Nella terza colonna dello schema di Kohlbrand sono previsti altri test specifici per le sostanze in esame; se si tratta di liquidi si procede alla determinazione dei limiti di infiammabilità, del flash point e della temperatura di autoignizione, per i solidi invece occorre conoscere il minimo quantitativo di energia sufficiente a causare l'innescò delle polveri, la granulometria delle particelle, il rapporto aria/polvere e la temperatura di autoignizione.

B.2 Cronin, Nolan, Barton (1987)

Lo schema di Cronin, Nolan, Barton è sicuramente più completo del precedente, poiché considera sia gli aspetti relativi all'esplosività, sia quelli connessi con il pericolo di decomposizione, sia quelli relativi alla massima temperatura di immagazzinamento delle sostanze.

Si presenta sotto forma di flow sheet e fornisce indicazioni quantitative di massima sulle temperature di sicurezza, che richiedono comunque validazione sperimentale. In esso, infatti, viene introdotta la regola dei 100°C, intervallo che viene assunto come la differenza di temperatura minima di sicurezza tra quella massima raggiungibile dal sistema e quella di inizio della decomposizione.

La prima fase dello studio consiste in una ricerca sulla proprietà chimico-fisiche della sostanza attraverso metodi di indagine non sperimentali; per esempio, attraverso l'analisi della struttura chimica della sostanza si identifica la presenza di gruppi funzionali aventi caratteristiche di reattività e si calcola il bilancio di ossigeno onde verificare in maniera approssimativa la stabilità della sostanza.

I calori di combustione e di decomposizione, le temperature di autoignizione, di fusione ed ebollizione, il flash point, la tensione di vapore in funzione della temperatura sono dati di solito reperibili in letteratura o calcolabili in maniera speditiva attraverso l'ausilio di software, quali per esempio il CHETAH. Un ulteriore parametro da individuare è la potenziale tossicità dei prodotti di decomposizione.

Se dall'indagine preliminare compiuta la sostanza risulta essere suscettibile di propagare una detonazione o una deflagrazione, sarà necessario eseguire analisi sperimentali adeguate che porteranno alla definizione delle condizioni operative per una gestione in sicurezza del composto. Se, invece, si evidenzia non si ha tendenza alla detonazione e all'esplosione, si valuta attraverso tests sperimentali la stabilità termica della sostanza in termini di potenziale sviluppo di una reazione di decomposizione esotermica, con un occhio di riguardo alla presenza di contaminanti, o impurezze che possono modificarne il comportamento.

In questo diagramma di flusso non vengono indicati in maniera puntuale le tipologie di analisi sperimentale cui ricorrere nelle varie fasi di approfondimento sulla stabilità della sostanza. Sappiamo però bene che come test di screening preliminare per la valutazione di massima della temperatura di onset di decomposizione esotermica possono essere efficacemente utilizzate la DSC o la DTA, mentre la quantità di gas liberati durante la decomposizione in funzione della temperatura e l'andamento della pressione nel tempo all'interno del sistema possono essere valutati attraverso un'analisi ARC. Eseguendo prove DSC in condizioni isoterme è possibile poi stimare il tempo di induzione adiabatca.

Come criterio decisionale sulla opportunità di proseguire l'indagine si utilizza la regola dei 100°C: se la differenza tra la massima temperatura raggiungibile in fase di stoccaggio o processo e la temperatura di inizio decomposizione è minore di 100°C, si procede ad un'indagine per la determinazione dell'accumulo di calore all'interno della massa. In particolare, si esegue uno studio sull'eventuale tendenza all'autoriscaldamento della sostanza e sulla sua stabilità a lungo termine. Anche in questo caso gli autori non indicano in maniera precisa gli strumenti sperimentali di indagine; si può comunque dire che a tale scopo possono risultare utili prove DSC in isoterma.

Una differenza tra la temperatura di inizio della reazione esotermica di decomposizione e la temperatura massima alla quale si trova la sostanza in esame di 25°C è ritenuta dagli autori

inaccettabile dal punto di vista della sicurezza: viene quindi suggerita una ridefinizione delle condizioni operative.

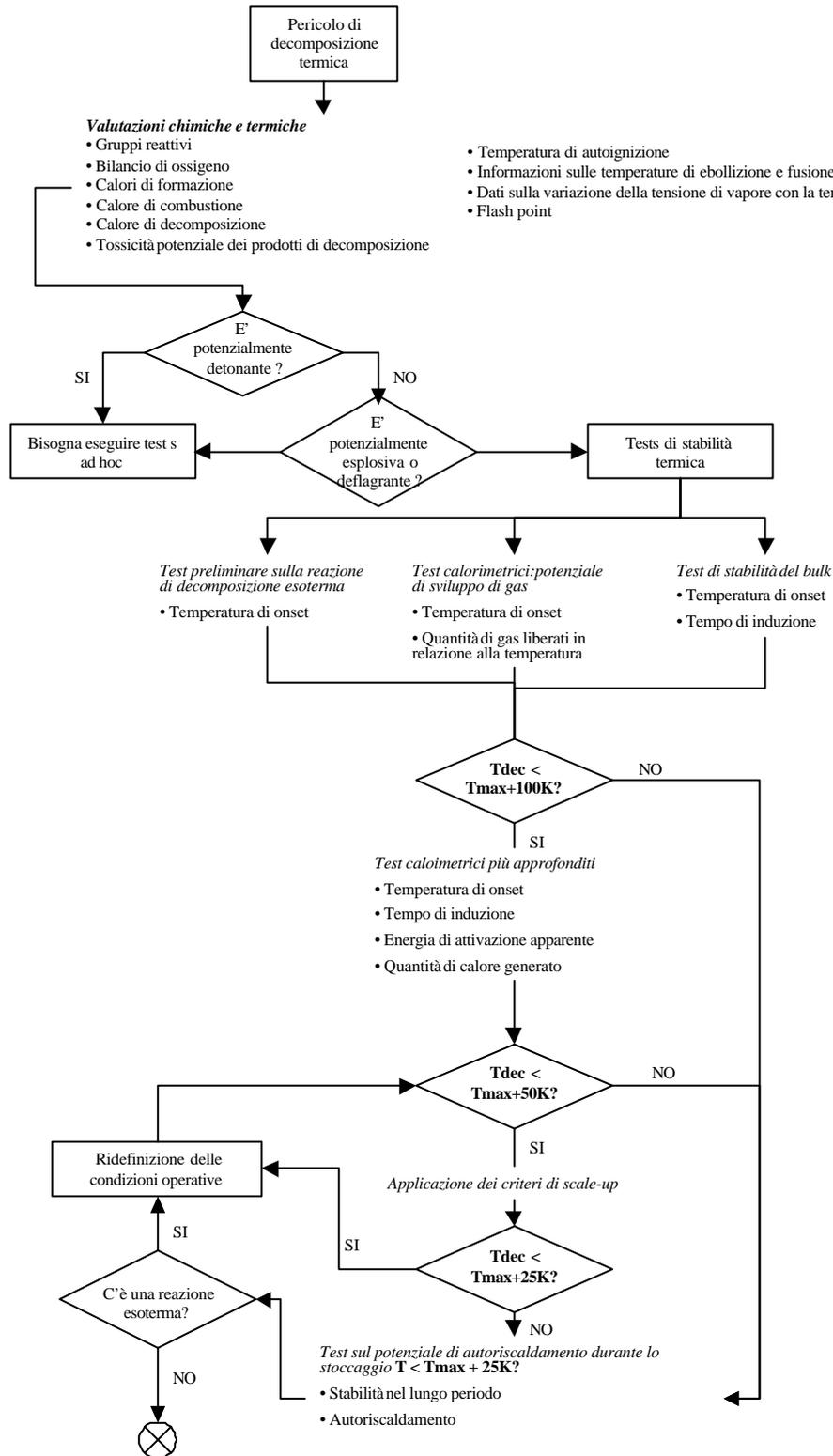


Fig. B.2 - Schema dei test proposto da Cronin, Nolan, Barton (1987).

B.3 ABPI (1989)

Lo schema di flusso è tratto da *Guidelines Reaction Hazard Evaluation* (ABPI, 1989). All'interno delle linee guida vengono descritti i principali metodi di indagine sperimentale sulla stabilità termica delle sostanze: DSC, calorimetria isoterma, vasi Dewar, ARC, etc.

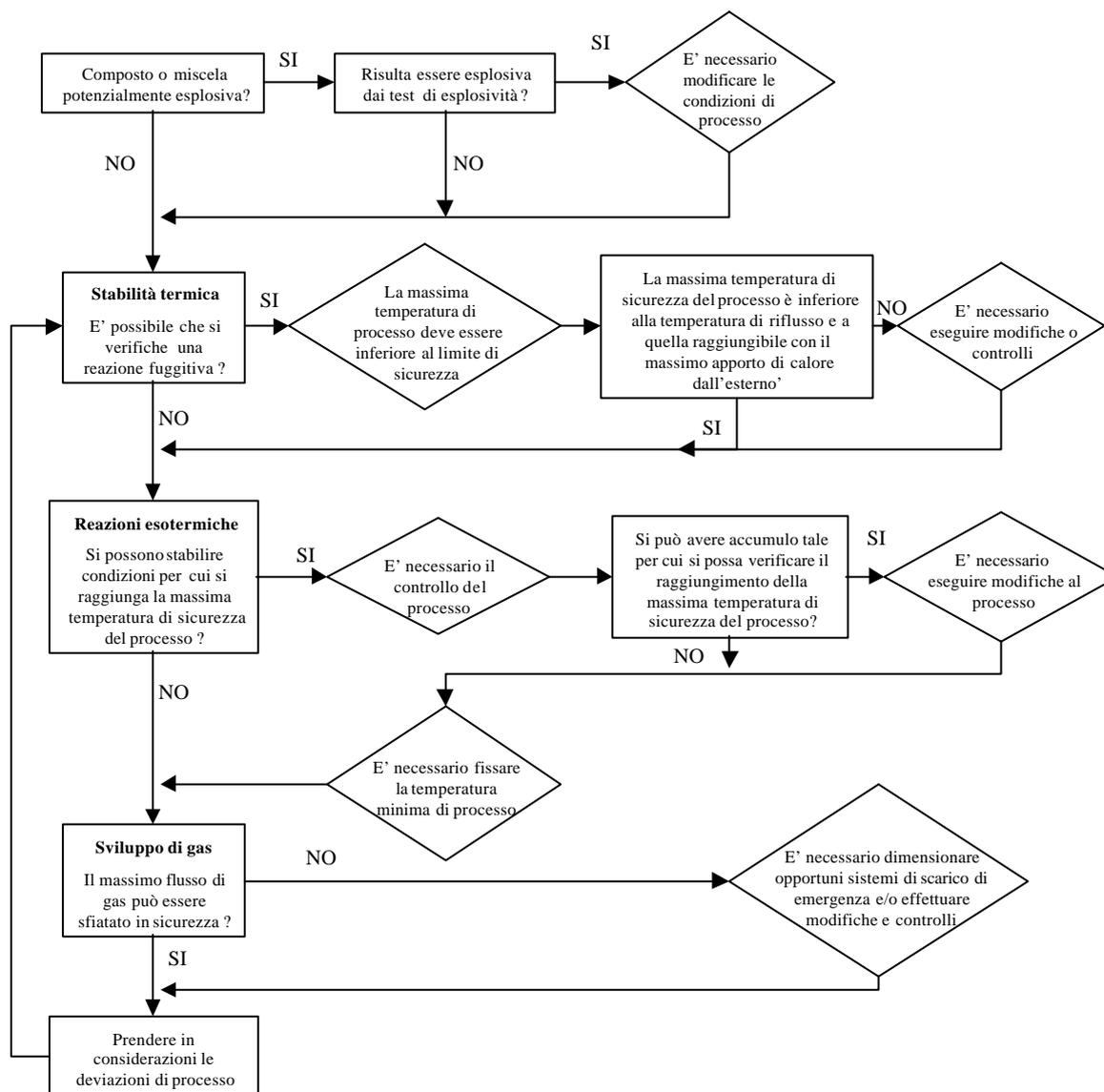


Fig. B.3 - Schema dei test proposto da ABPI (1989).

La differenza principale che intercorre tra questo schema e i due precedenti consiste nella valutazione di grandezze di tipo più strettamente processistico, quali la massima e la minima temperatura operativa, oltre alla stima della pericolosità intrinseca della sostanza.

Anche questo è uno schema di tipo a cascata, in cui si passa dalla determinazione dell'esplosività alla valutazione della stabilità termica, alla definizione delle eventuali reazioni esotermiche, allo studio dello sviluppo dei gas all'interno della massa reagente.

Nel primo box si valuta l'esplosività della sostanza o miscela tramite semplici indagini qualitative (presenza di gruppi reattivi, bilancio di ossigeno) ed eventuali test sperimentali; nel

caso questi risultino positivi si consiglia modificare, se possibile, il processo o per lo meno di ridefinire le condizioni operative, in modo da allontanarsi il più possibile da i limiti di esplosività

Il secondo box concerne lo studio della possibile occorrenza di una reazione fuggitiva. Se dall'analisi sperimentale se ne appura la possibilità, si dovrà definire la *massima* temperatura operativa di sicurezza e poi confrontarla con quella di riflusso e con quella raggiungibile per apporto di calore dall'esterno. Se è possibile che tale temperatura operativa venga superata, si dovranno implementare adeguati sistemi di controllo ed eventualmente riconsiderare tutto il processo.

Un'altra variabile da definire è la *minima* temperatura di processo, alla quale il rallentamento della velocità di reazione non comporti un eccessivo accumulo di reagenti all'interno del sistema; tale accumulo infatti, se successivamente essere innescato, può dare origine a cinetiche troppo veloci, con conseguente raggiungimento di temperature troppo alte.

Il quarto box riguarda lo studio dello sviluppo di prodotti gassosi dalla reazione esotermica indesiderata: si dovrà verificare se il rilascio da un eventuale dispositivo di sfiato ad un sistema di abbattimento si attua in maniera sicura; se questo non succede si dovranno approntare sistemi di sfiato di emergenza e/o sistemi di controllo più efficienti.

L'analisi termina quando sono state considerate in maniera sistematica tutte le possibili deviazioni di processo.

B.4 Coates e Riddell (1981)

Lo schema di flusso proposto da questi autori propone in cascata una serie di analisi che vanno dalla caratterizzazione chimico-fisica della miscela di reazione, utilizzando dati bibliografici o metodi speditivi, all'analisi sperimentale sul potenziale autoriscaldamento. Anche in questo caso il criterio decisionale per l'approfondimento dell'analisi si basa sulla regola dei 100°C.

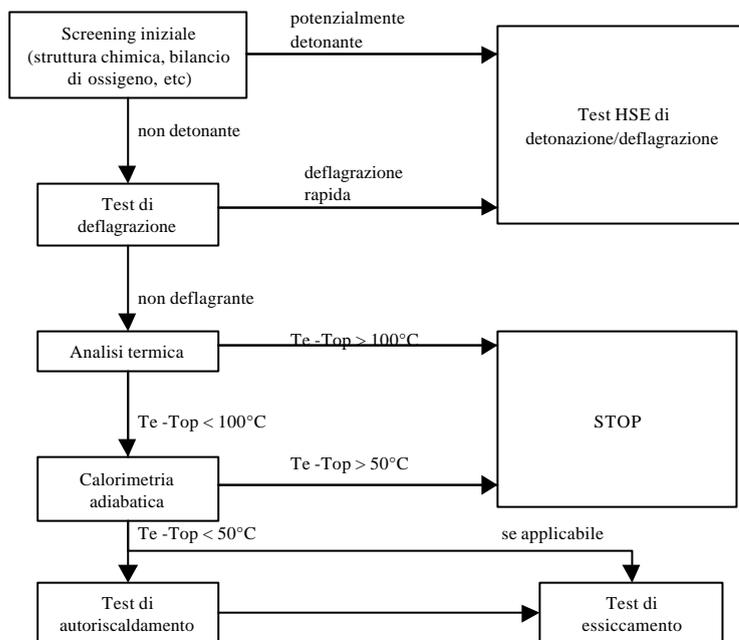


Fig. B.4 - Coates e Riddell (1981).

La struttura dello schema è simile a quelle già descritte. Si analizzano dapprima le caratteristiche di stabilità della sostanza o miscela di reazione attraverso metodi speditivi: se si rileva potenzialità di detonazione o deflagrazione si dovranno eseguire indagini sperimentali secondo le modalità previste dall'HSE (Health and Safety Executive).

Se la sostanza o miscela risulta essere non deflagrante o detonante, si procede alla determinazione della temperatura di inizio decomposizione esotermica attraverso l'analisi termica (si determina la più bassa temperatura a cui si ha un fenomeno esotermico, T_e). Se il margine di sicurezza tra la temperatura operativa T_{op} e la T_e è di almeno 100 °C, l'analisi si conclude, altrimenti si procede ad una determinazione più fine della T_e attraverso test di calorimetria adiabatica.

B.5 Gibson, Rogers e Wright (1987)

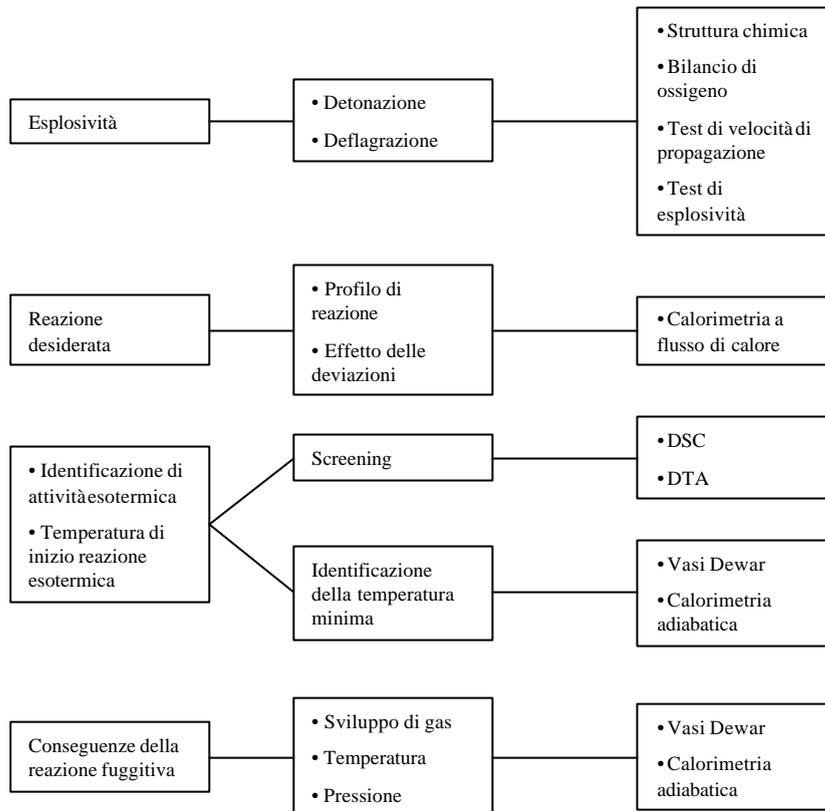


Fig. B.5 - Gibson, Rogers e Wrights (1987).

È importante conoscere e caratterizzare il sistema reagente non solo nelle normali condizioni operative, ma anche quando in seguito a deviazioni di processo si stabiliscono condizioni tali da far intervenire i dispositivi di sfiato di emergenza. Come già sottolineato in precedenza, l'analisi termica (DSC e DTA) non basta da sola a fornire informazioni esaustive e serve solo nella fase iniziale di screening. I test di calorimetria adiabatica permettono invece di avere informazioni più complete e dettagliate sul decorso del sistema che sta divergendo anche perché si svolgono in condizioni termiche molto più vicine a quelle reali.

B.6 O'Brien (1982)

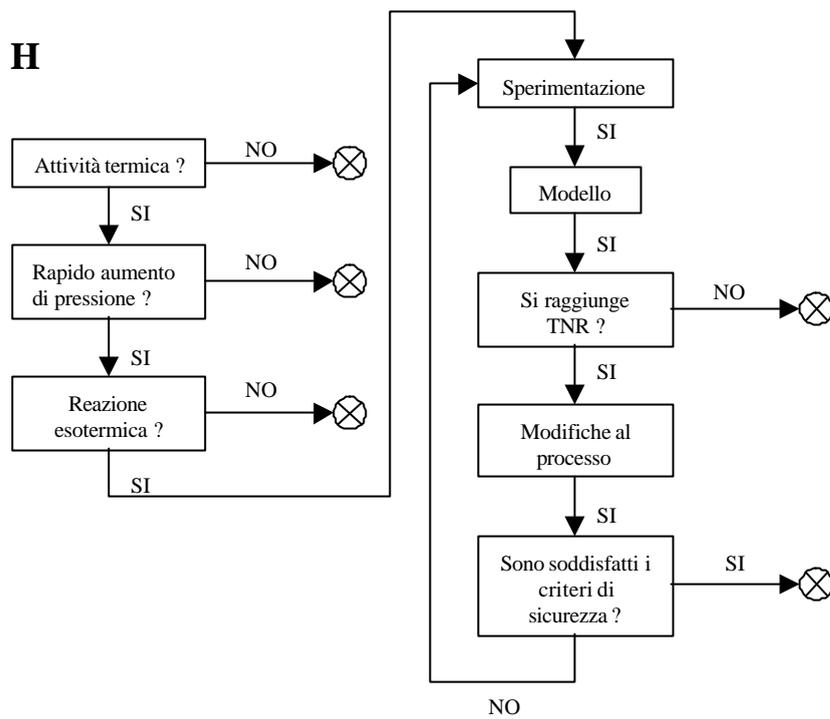


Fig. B.6 - O'Brien (1987).

Nello schema di O'Brien viene menzionata la temperatura di non ritorno (TNR) come la variabile discriminante nella decisione circa l'opportunità di effettuare modifiche sul processo. Rimangono valide anche in questo caso le considerazioni fatte sopra.

B.7 Gustin (1993)

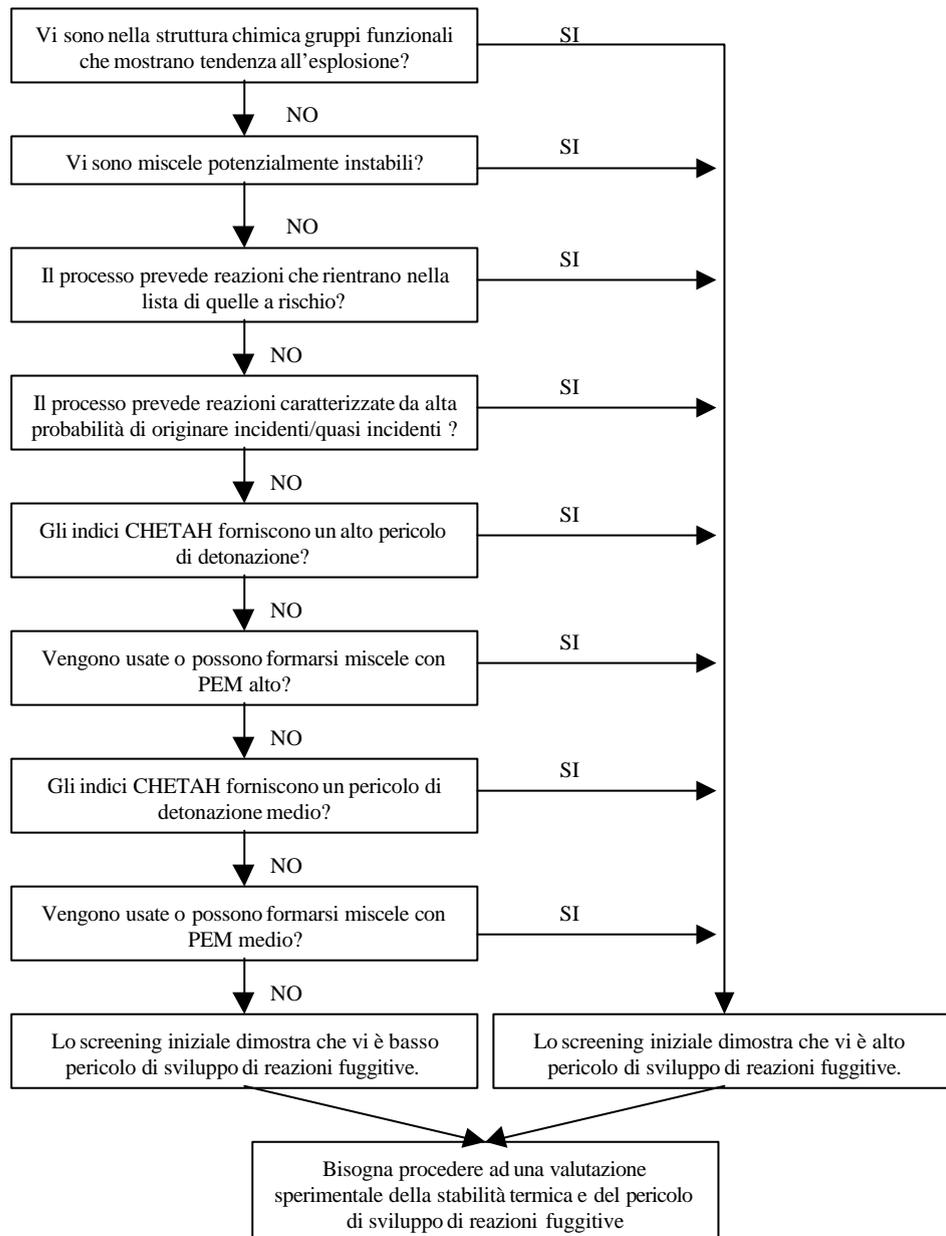


Fig. B.7 - Gustin (1993)

In questo schema di flusso vengono approfondite le modalità di analisi iniziale sulla pericolosità della reazione e dei singoli composti, quelle che precedono lo screening sperimentale. Gustin propone l'utilizzo di CHETAH come software per la valutazione del rischio intrinseco di processo che anche in questo caso non viene ritenuto esaustivo e che deve essere quindi seguito da approfondimenti ulteriori. Il metodo proposto da Gustin serve per la determinazione delle priorità di analisi ma non si sostituisce alle necessarie indagini di tipo sperimentale.

B.8 Van Gils (1997)

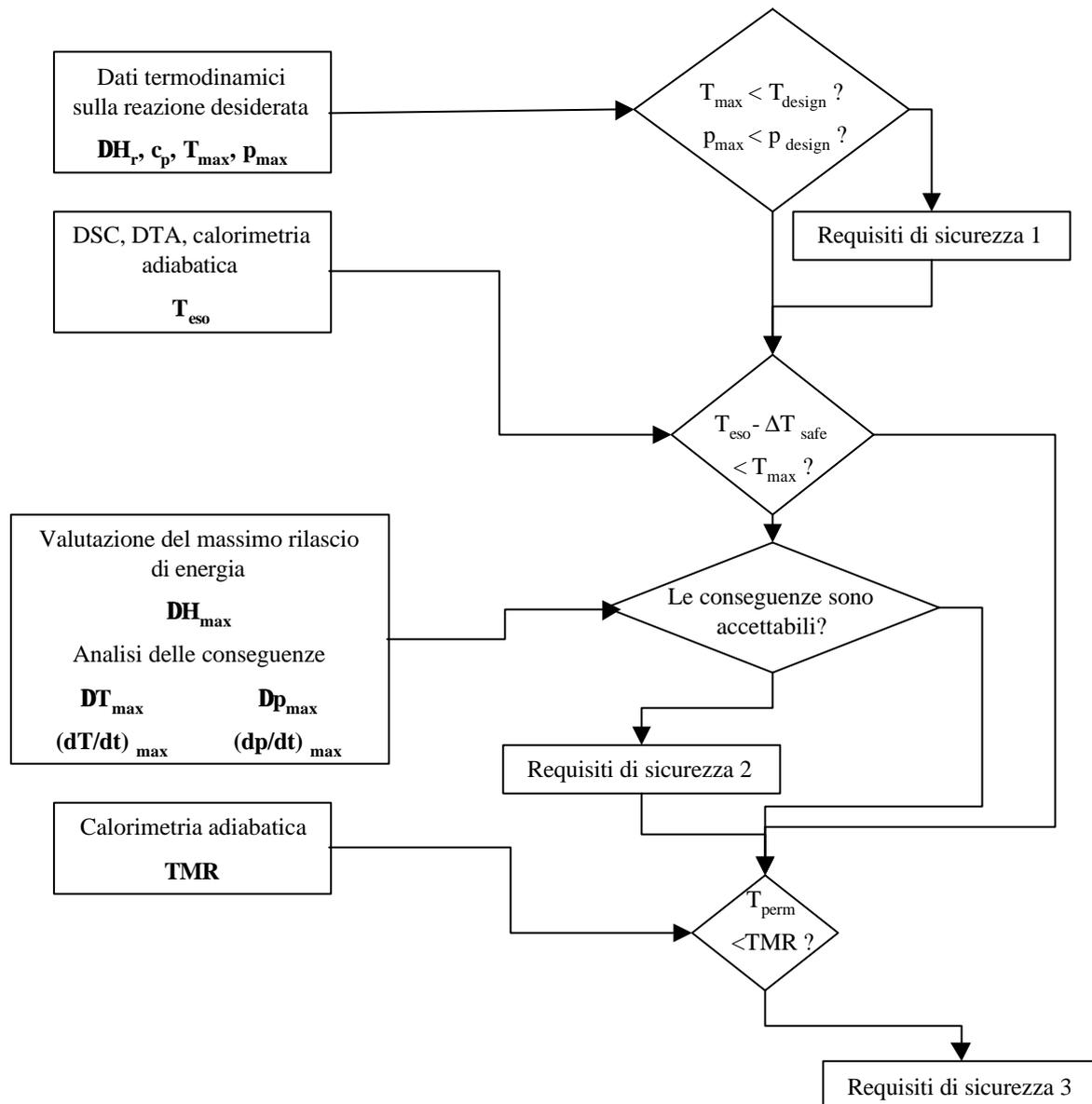


Fig. B.8 - Van Gils (1997).

In questo schema van Gils propone come strumento preliminare per la valutazione delle proprietà termodinamiche della reazione desiderata CHETAH. Se la massima temperatura o pressione raggiungibili sono superiori a quelle di design, si pone sin da subito un problema di sicurezza poiché il reattore non è in grado di resistere strutturalmente allo stabilirsi delle condizioni più critiche che si possono verificare durante lo sviluppo della reazione normale. Quale strumento di indagine per lo studio della stabilità termica della miscela di reazione e dell'occorrenza di una decomposizione esotermica vengono proposte analisi DSC e DTA e se necessario tests di calorimetria adiabatica. Impostando come margine di sicurezza un valore di 100°C la domanda da porsi è se la temperatura di inizio della reazione esotermica indesiderata è maggiore della somma tra la massima temperatura raggiungibile e il margine di sicurezza. Se la risposta è negativa, con l'ausilio dei dati sperimentali ottenuti ed applicando idonei criteri di scale-up, si dovrà verificare l'accettabilità delle conseguenze dell'esplosione termica. Se la risposta è negativa, invece, si passerà al confronto del TMR con il tempo di permanenza della miscela all'interno del reattore.

B.9 Grewer (1994)

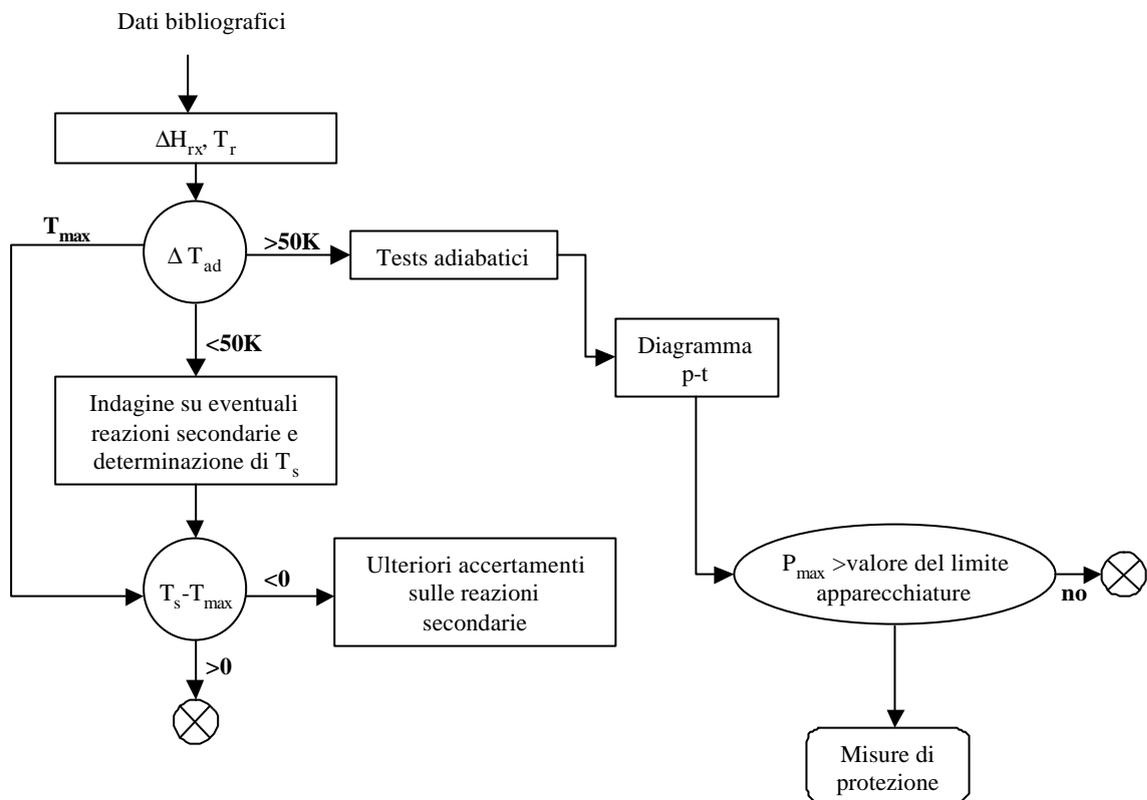


Fig. B.9 - Schema 1

Si parte dalla definizione quantitativa della salita adiabatica di temperatura calcolata utilizzando l'entalpia di reazione della reazione desiderata, un valore di ΔT_{ad} maggiore di 50K viene ritenuto dagli autori a rischio: sono necessari test di calorimetria adiabatica per quantificare la severità della reazione e per valutare il potenziale aumento di pressione all'interno del reattore onde stimare il danno potenziale al sistema e quindi l'adeguatezza delle misure di protezione adottate. I test di calorimetria adiabatica serviranno poi non solo a stimare il pericolo derivante dalla reazione desiderata in sé ma anche quello derivante dallo sviluppo di eventuali reazioni indesiderate. Un valore di ΔT_{ad} minore di 50K merita comunque un approfondimento che però potrà essere eseguito utilizzando strumenti di analisi meno sofisticati (test DSC e DTA) che forniranno in output la temperatura di onset della eventuale reazione secondaria indesiderata.

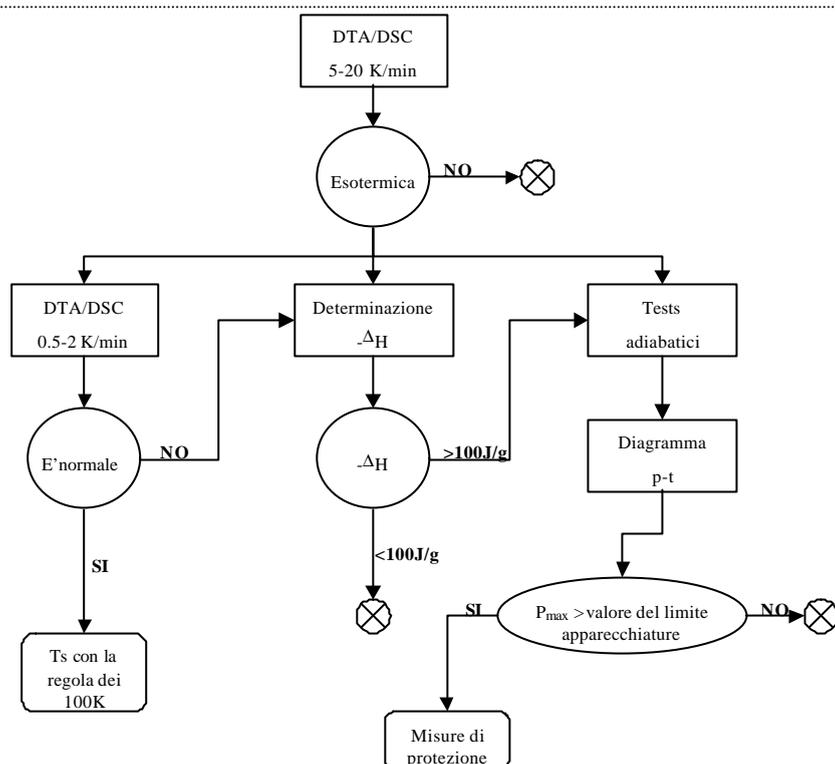


Fig. B.10 - Schema 2.

Utilizzando un margine di sicurezza di 100°C, il valore dato dalla somma tra la temperatura di onset e il margine di sicurezza dovrà essere confrontato con la massima temperatura raggiungibile dal sistema: se la differenza risulterà negativa saranno necessari ulteriori analisi. Nello schema 2 viene descritto un percorso per l'analisi delle reazioni secondarie utilizzando i test di analisi termica. Per una prima indagine sul sistema fuggitivo si può usare una salita di temperatura di 5-20 K/min: l'analisi risulterà più veloce. Se dai risultati del test si evidenzia l'occorrenza di una reazione esotermica, onde valutarne con più precisione la temperatura di onset, dovrà essere utilizzato un gradiente di temperatura più basso. Dalla forma del picco si otterranno informazioni sulla cinetica di reazione: se questa segue la legge di Arrhenius, con il valore ottenuto si potrà entrare nello schema 1, altrimenti, integrando l'area del picco, si dovrà calcolare il valore dell'entalpia di reazione: se questo è maggiore di 100 J/Kg dovranno essere eseguiti test di calorimetria adiabatica.

Questo schema di flusso può sicuramente essere ritenuto valido per la valutazione del pericolo termico della reazione, non è comunque completo: gli autori non tengono conto della temperatura di ebollizione della massa reagente il cui valore è invece importante per definire quanto calore può essere smaltito dal sistema per evaporazione del solvente e inoltre non considerano il tempo di induzione in condizioni adiabatiche che serve a stabilire il tempo di stazionamento in sicurezza all'interno del reattore della massa reagita.

B.10 Metodo CYBA

Il metodo Cyba si propone di discriminare il grado di pericolosità di un sistema reagente in base alle seguenti grandezze:

- temperatura di processo;
- temperatura di ebollizione;
- massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche (MTSR);
- temperatura di inizio decomposizione.

In figura B.11 sono descritte le cinque classi di pericolosità dei sistemi ordinate in base alla posizione relativa dei parametri sopra elencati.

Di seguito è data una descrizione puntuale del possibile decorso termico del sistema nelle cinque condizioni identificate:

Classe 1 Dopo la perdita di controllo della reazione non può essere raggiunto né il punto di ebollizione né può essere innescata la reazione di decomposizione. Anche se la massa di reazione viene mantenuta per lungo tempo in condizioni di accumulo e si raggiunge il punto di ebollizione il raffreddamento evaporativo funge da barriera di sicurezza. Il processo è termicamente sicuro.

Classe 2 Dopo la perdita di controllo della reazione non può essere raggiunto né il punto di ebollizione né può essere innescata la reazione di decomposizione. La situazione è molto simile alla classe 1 ma se la massa di reazione viene mantenuta per lungo tempo in condizioni di accumulo, potrebbe essere innescata la reazione di decomposizione e raggiunto il punto di ebollizione. Se la velocità di ebollizione fosse troppo alta, in questo caso, il raggiungimento del punto di ebollizione potrebbe rappresentare un pericolo, per i normali tempi di processo, tuttavia, il processo è da ritenersi termicamente sicuro.

Classe 3 Dopo la perdita di controllo della reazione, potrà essere raggiunto il punto di ebollizione ma la reazione di decomposizione non può essere innescata. La sicurezza del processo dipende dalla velocità di rilascio del calore della reazione al punto di ebollizione.

Classe 4 Dopo la perdita di controllo della reazione, potrà essere raggiunto il punto di ebollizione e la reazione di decomposizione potrebbe essere teoricamente innescata. La sicurezza del processo dipende sia dalla velocità di rilascio del calore della reazione di sintesi sia della reazione di decomposizione al punto di ebollizione. Il raffreddamento evaporativo può servire come barriera di sicurezza.

Classe 5 Dopo la perdita di controllo della reazione, la reazione di decomposizione verrà innescata e sarà raggiunta la temperatura di ebollizione durante il runaway della reazione di decomposizione. E' molto improbabile che in questo caso il raffreddamento evaporativo possa servire come barriera di sicurezza. La velocità di rilascio del calore di decomposizione al punto di ebollizione determina la sicurezza termica del processo. E' il più critico di tutti gli scenari.

Una volta collocato il sistema in analisi nella corretta classe di pericolosità, si può procedere alla scelta delle adeguate misure di prevenzione e protezione di seguito elencate con una numerazione corrispondente alla relativa classe di pericolo:

Classe 1 In questa classe di rischio non è richiesta alcuna misura speciale, la massa di reazione, tuttavia, non dovrebbe essere tenuta per tempi prolungati in condizioni di accumulo di calore. Il raffreddamento evaporativo può servire come barriera di sicurezza.

Classe 2 In questa classe di rischio non è richiesta alcuna misura speciale, ma la massa di reazione non dovrebbe essere tenuta per tempi prolungati in condizioni di accumulo di calore. Il raffreddamento evaporativo può servire come barriera di sicurezza.

Classe 3 Per il mantenimento della massa di reazione sotto controllo, si sfrutta il raffreddamento evaporativo. Il sistema di distillazione deve essere atto a questo scopo e deve poter funzionare anche in caso di blocco dei servizi. Potrebbero essere utilizzati un sistema di raffreddamento ausiliario, lo scarico di emergenza della massa di reazione o sistemi di raffreddamento immediato. Queste misure dovranno essere adatte allo scopo e in grado di intervenire immediatamente in caso di blocco del normale sistema di raffreddamento.

Classe 4 E' simile alla classe 3, si applicano quindi le stesse misure; bisogna però considerare l'ulteriore rilascio di calore dovuto alla reazione secondaria.

Classe 5 In questa classe è improbabile che l'ebollizione della massa contenuta nel reattore possa servire come barriera di sicurezza. Per questo motivo gli unici sistemi di protezione utilizzabili sono il raffreddamento immediato o lo scarico della massa di reazione. Poiché in molti casi, la reazione di decomposizione rilascia una grandissima quantità di calore, bisogna prestare particolare attenzione all'implementazione delle misure di sicurezza. Vale la pena considerare una via alternativa al processo per ridurre la gravità delle conseguenze o almeno la probabilità di accadimento.

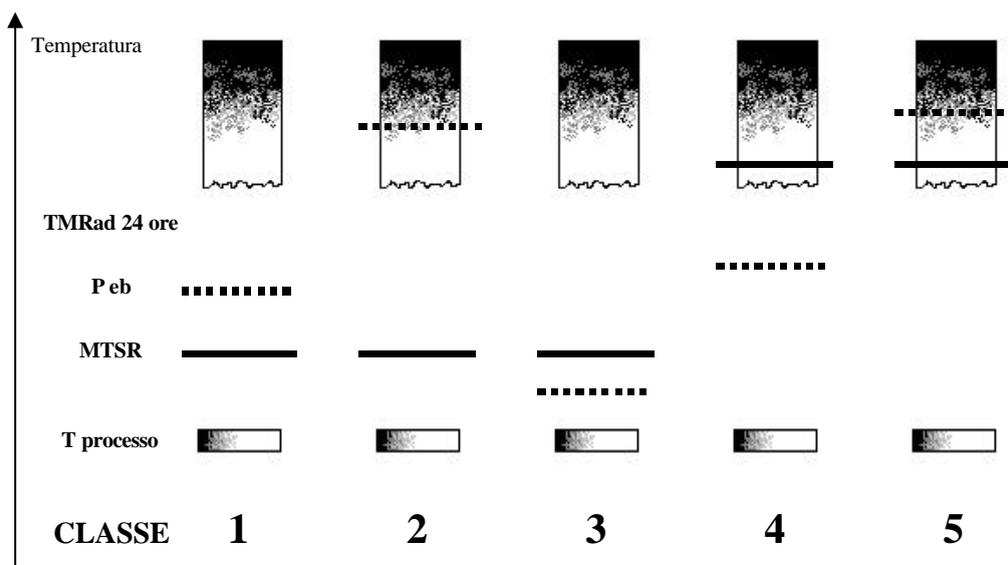


Fig. B.11 - Diagramma di Stoessel.

Bibliografia

ABPI *Guidelines Reaction Hazard Evaluation*, 1989.

C.F. COATES, W. RIDDELL *Assessment of thermal hazards in batch processing*. Chem. Ind. , Feb. 7, 84.

J.L.CRONIN, P.F. NOLAN, J.A. BARTON *A strategy for thermal hazards assessment in batch chemical manufacturing*. Hazards fom Pressure, p. 113, 1987.

H.T. KOHLBRAND *The relationship between theory and testing in the evaluation of reactive chemical hazards*. Preventing Major Accidents, p. 4.15, 1987.

N. GIBSON, R.L. ROGERS, T.K. WRIGHT *Chemical Reaction hazards: an integrated approach*. Hazards fom Pressure (Rugby: Instn Chem. Engrs), p. 6, 1987.

E. VAN GILS *Evaluation and assessment of runaway reactions hazards – an inspector’s point of view* Safety and Runaway Reactions - Joint Researche Centre, European Commission, 1997.

T. GREWER *Thermal hazard of chemical reactions*. Industrial Safety Series, Vol. 4, 1994.

J. L. GUSTIN *Thermal stability screening and reaction calorimetry. Application to runaway reaction hazard assessment and process safety management*. J. Loss Prev. Proc. Ind. Vol. 6 N. 5 275-291, 1993.

G.J. O’BIEN, M.D. GORDON, C.J. HENSLER, K. MARCALI *Thermal stability hazards analysis*. Chem. Engng. Prog., 78 (1), 46, 1982.

F. STOESSEL *Organic Process Research & Development*, 1, 428-434, 1997.

APPENDICE C

APPLICAZIONI DEL DIAGRAMMA DI FLUSSO

In quest'appendice si riportano due esempi di applicazione del diagramma di flusso, illustrando sinteticamente i principali passaggi logici, e un terzo, tratto da Barton e Rogers (1997) in cui si evidenzia come, in certi casi, l'utilizzo di una sola tecnica sperimentale non sia sufficiente a chiarire i fenomeni chimici e fisici coinvolti nel processo produttivo.

C.1 Reazione tra idrazina e dimetilcarbonato

1. La reazione di sintesi del dimetilcarbato non è compresa in quelle elencate in tabella 12.1 (rombo 2), essendo però esotermica (rombo 3), è necessario acquisire il dato relativo al ΔT_{ad} (box 4).
2. Il ΔT_{ad} può essere calcolato (box 14) con uno dei metodi esposti in Appendice A. Nel caso in esame, però, è stato possibile passare direttamente all'analisi sperimentale (box 5) di calorimetria di reazione (box 6) su una miscela così composta:

- 850 g di dimetilcarbonato
- 470 g di idrazina

Il valore sperimentale del calore specifico riferito all'unità di peso della miscela è risultato essere uguale a 2.78 J/g*K, mentre il valore di entalpia di reazione uguale a -190 J/g di miscela. Si trova pertanto un ΔT_{ad} di circa 70 K, dato dal rapporto tra l'entalpia di reazione e il calore specifico (190/2.78).

3. La temperatura di ebollizione della miscela, considerando reagenti e prodotti le cui temperature di ebollizione sono riportate nella tabella seguente, si può stimare ragionevolmente pari a circa 80°C.

Idrazina	Dimetilcarbonato	Metanolo	Acqua	Carbato
113°C	90°C	65°C	100°C	- (solido T _{fusione} = 80°C)

4. La sintesi del dimetilcarbato è condotta a 35°C, perciò il valore di MTSR, dato dalla somma del ΔT_{ad} e della temperatura operativa, è di 35+70 = 105°C (box 17).
5. Per proseguire l'analisi è necessario verificare l'occorrenza di reazioni secondarie esotermiche. Un campione della miscela di reazione è stato sottoposto ad un'analisi termica ed ha manifestato un inizio di decomposizione a 150°C (box 8). Si pone pertanto $T_s=150-100=50^\circ\text{C}$, applicando la correzione suggerita per il tipo di apparecchiatura sperimentale che è stata utilizzata.

In conclusione, essendo $T_s = 50^\circ\text{C}$, $T_{eb} = 80^\circ\text{C}$ e $MTSR = 105^\circ\text{C}$, si esce dal diagramma di flusso con un livello di criticità 6.

C.2 Reazione tra cloroacetoneitrile e metanolo

1. La reazione in esame non è compresa in quelle elencate in tabella 11.1 (rombo 2), essendo però esotermica (rombo 3), è necessario acquisire il dato relativo al ΔT_{ad} (box 4).
2. Nel caso in esame è disponibile il dato relativo al ΔT_{ad} attraverso un'analisi sperimentale (box 5) di calorimetria di reazione (box 6) su una miscela così composta:

- 590 g di metanolo
- 290 g di cloroacetoneitrile

Il valore sperimentale del calore specifico riferito all'unità di peso della miscela è risultato essere uguale a 2.23 J/g*K, mentre il valore dell'entalpia di reazione è risultato uguale a -113 J/g di miscela. Si trova pertanto un ΔT_{ad} di circa 50 K, dato dal rapporto tra l'entalpia di reazione e il calore specifico (113/2.23).

3. La temperatura di ebollizione della miscela, considerando reagenti e prodotti le cui temperature di ebollizione sono riportate nella tabella seguente, si può stimare ragionevolmente pari a circa 80°C.

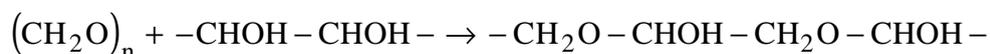
Cloroacetoneitrile	Metanolo	Prodotto di addizione
125°C	65°C	- (solido)

4. La sintesi è condotta a 20°C, per cui il valore di MTSR, dato dalla somma del ΔT_{ad} e della temperatura operativa, è di 20+50=70°C.
5. Per proseguire l'analisi è necessario verificare l'occorrenza di eventuali reazioni secondarie esotermiche (box 18). La miscela di reazione è stata sottoposta perciò a un'analisi termica, manifestando un inizio di decomposizione a 120°C (box 8): applicando la correzione al dato misurato, si ottiene perciò $T_s = 20^\circ\text{C}$ (box 13).

In conclusione, essendo $T_{eb} = 80^\circ\text{C}$, $MTSR = 70^\circ\text{C}$ e $T_s = 20^\circ\text{C}$ si esce dal diagramma di flusso con un livello di criticità 3.

C.3 Reazione tra paraformaldeide e glicoli

Si consideri la reazione di addizione di paraformaldeide a una miscela di glicoli catalizzata da acidi:



La reazione è condotta alla temperatura di 80°C in un reattore discontinuo a pressione atmosferica riscaldato con vapore saturo alla pressione di 3,5 bar (Barton e Rogers, 1997).

C.3.1 Stabilità termica dei reagenti

Il primo stadio per la caratterizzazione termica del processo è l'analisi della stabilità termica di ciascun reagente. La prova di calorimetria differenziale a scansione DSC sul glicole non ha evidenziato alcun effetto termico, mentre quella sulla paraformaldeide ha rilevato a Tonset=90°C un effetto endotermico con un calore di +224 J/g.

C.3.2 La reazione primaria

L'entalpia di reazione si può stimare come differenza tra l'entalpia di formazione dei prodotti e quella dei reagenti. Se si trascura il calore di dissoluzione della paraformaldeide (è un solido bianco con punto di fusione compreso tra 120°C e 170°C) nel glicole e quello della sua dissociazione in formaldeide, si può utilizzare nel calcolo l'entalpia di formazione della formaldeide, ottenendo un $\Delta H = -794$ J/g di miscela.

In via preliminare è stata effettuata una prova DSC sulla "ricetta" di reazione, misurando un effetto esotermico notevole, pari a -1170 J/g di miscela a partire da Tonset=170°C. Si nota come il calore misurato sia dello stesso ordine di grandezza di quello stimato con il calcolo, ma non si può escludere che esso derivi dall'eventuale reazione secondaria di decomposizione termica del prodotto.

E' stata effettuata perciò anche una prova con un calorimetro Dewar alla temperatura operativa del processo produttivo, pari a circa 80°C, che ha permesso di concludere che il processo complessivo, condotto riscaldando il reattore con vapore, è lievemente endotermico, con un'entalpia pari a +100 J/g, considerando insieme la dissoluzione della paraformaldeide solida, la sua dissociazione in formaldeide e la reazione primaria.

C.3.3 Stabilità termica dei prodotti

Una prova DSC effettuata sulla miscela dei prodotti di reazione ha rilevato a Tonset=160°C un effetto esotermico con un calore di -1140 J/g di miscela. Poiché la Tonset di una prova DSC può essere fortemente imprecisa, è stata effettuata una prova più accurata: la miscela dei prodotti di reazione è stata mantenuta a lungo alla temperatura di 140°C (massima temperatura raggiungibile per

riscaldamento con vapore condensante alla pressione di 3,5 bar) senza evidenziare fenomeni di decomposizione, apprezzati soltanto a temperature superiori.

C.3.4 Conclusioni

Il calcolo teorico a partire dalle entalpie di formazione di reagenti e prodotti ha indicato che la reazione tra glicole e formaldeide è esotermica; tuttavia quest'effetto è compensato dalla dissoluzione e dalla dissociazione della paraformaldeide, fenomeni che assorbono calore, come evidenziato dalla prova DSC condotta sulla paraformaldeide.

Si può affermare che l'effetto esotermico misurato con la prova DSC sulla "ricetta" reagente non è attribuibile all'entalpia della reazione primaria, come la prova DSC inizialmente poteva far supporre, ma che la prova Dewar ha escluso, bensì alla reazione di decomposizione esotermica dei prodotti.

Il pericolo principale del processo consiste perciò nella decomposizione esotermica del prodotto di reazione, che non può avvenire in condizioni adiabatiche per effetto della sola esotermia della reazione, ma per surriscaldamento del sistema dall'esterno con vapore.

APPENDICE D

PROPOSTA DI DIAGRAMMA DI FLUSSO PER LA VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ TERMICA DELLA SINGOLA SOSTANZA

La determinazione della stabilità termica della sostanza singola può essere importante sia all'interno del processo, dove è presente come reagente, intermedio o prodotto di reazione in miscela con altri composti, sia nelle fasi di stoccaggio e di movimentazione.

La determinazione della stabilità termica di una sostanza o di un composto deve necessariamente passare attraverso la conoscenza di alcune grandezze chimico fisiche, quali:

- Struttura molecolare. La formula di struttura serve per verificare la presenza di gruppi funzionali ad elevato contenuto energetico che possono conferire alla molecola particolari caratteristiche di instabilità
- Temperatura di decomposizione. E' la temperatura a cui la sostanza in esame inizia a decomporsi in molecole più semplici sviluppando calore.
- Temperatura massima. E' la massima temperatura raggiungibile dal fluido di scambio termico impiegato per il riscaldamento della miscela di reazione.

Il confronto tra la temperatura di decomposizione e la temperatura massima serve a verificare l'esistenza di un margine di sicurezza accettabile rispetto al verificarsi di condizioni di riscaldamento anomale. Ad esempio, in caso di riscaldamento della miscela di reazione con vapore saturo laminato a bassa pressione, al verificarsi di un guasto alla valvola di laminazione tale vapore potrebbe raggiungere una pressione e quindi una temperatura superiori a quelle di normale esercizio.

La conoscenza completa di ogni singolo reagente in termini di proprietà chimico-fisiche permette di definire in maniera puntuale non solo il valore di sicurezza delle variabili di processo, ma anche il livello di criticità intrinseco delle sostanze impiegate nel processo produttivo e l'insieme delle misure di protezione e prevenzione da mettere in atto.

Per percorrere il diagramma di flusso bisogna acquisire il dato relativo alla formula chimica di struttura della sostanza in esame e quello relativo alla massima temperatura raggiungibile dal fluido di scambio termico.

La prima porta decisionale riguarda la possibile presenza all'interno della sostanza di gruppi che notoriamente possono conferire instabilità termica (un elenco piuttosto ampio ma non esaustivo di questi gruppi è riportato in Tabella 1); nel caso in cui si possa uscire dal rombo con risposta negativa, è consigliabile, prima di abbandonare il diagramma di flusso, di calcolare l'indice di rischio per la sostanza con uno dei metodi proposti in letteratura..

Se nella molecola vi è la presenza di qualcuno dei gruppi reattivi elencati in Tabella 1, proseguendo nel diagramma di flusso, viene richiesto di acquisire il valore della temperatura di inizio decomposizione; tale dato può essere reperito in letteratura oppure determinato sperimentalmente. La sperimentazione può consistere in un'analisi di tipo termico, per esempio calorimetria differenziale a scansione, più raramente analisi termica differenziale, o in un'analisi calorimetrica adiabatica, in genere ARC (Accelerating Rate Calorimeter). Poiché il valore della temperatura a cui lo strumento di analisi "osserva" l'inizio della decomposizione termica della sostanza, indicata come temperatura di onset, ottenuto attraverso i due metodi ha un grado di approssimazione diverso, che dipende dalle condizioni sperimentali, il margine di sicurezza rispetto all'effettiva temperatura di inizio decomposizione è diverso nei due casi: un fattore di correzione che può essere ragionevolmente impiegato è 100K per l'analisi termica e 25K per la calorimetria adiabatica. Tali valori sono estremamente conservativi e l'accuratezza della correzione richiede perciò di essere validata attraverso l'applicazione del diagramma di flusso a processi reali ed esempi concreti, e potrà eventualmente essere migliorata.

Stimata la temperatura di inizio decomposizione, la si può confrontare con quella massima raggiungibile dal fluido di scambio termico in condizioni anomale di esercizio; dal confronto emergono due livelli di criticità diversi, a seconda che risulti maggiore oppure minore.

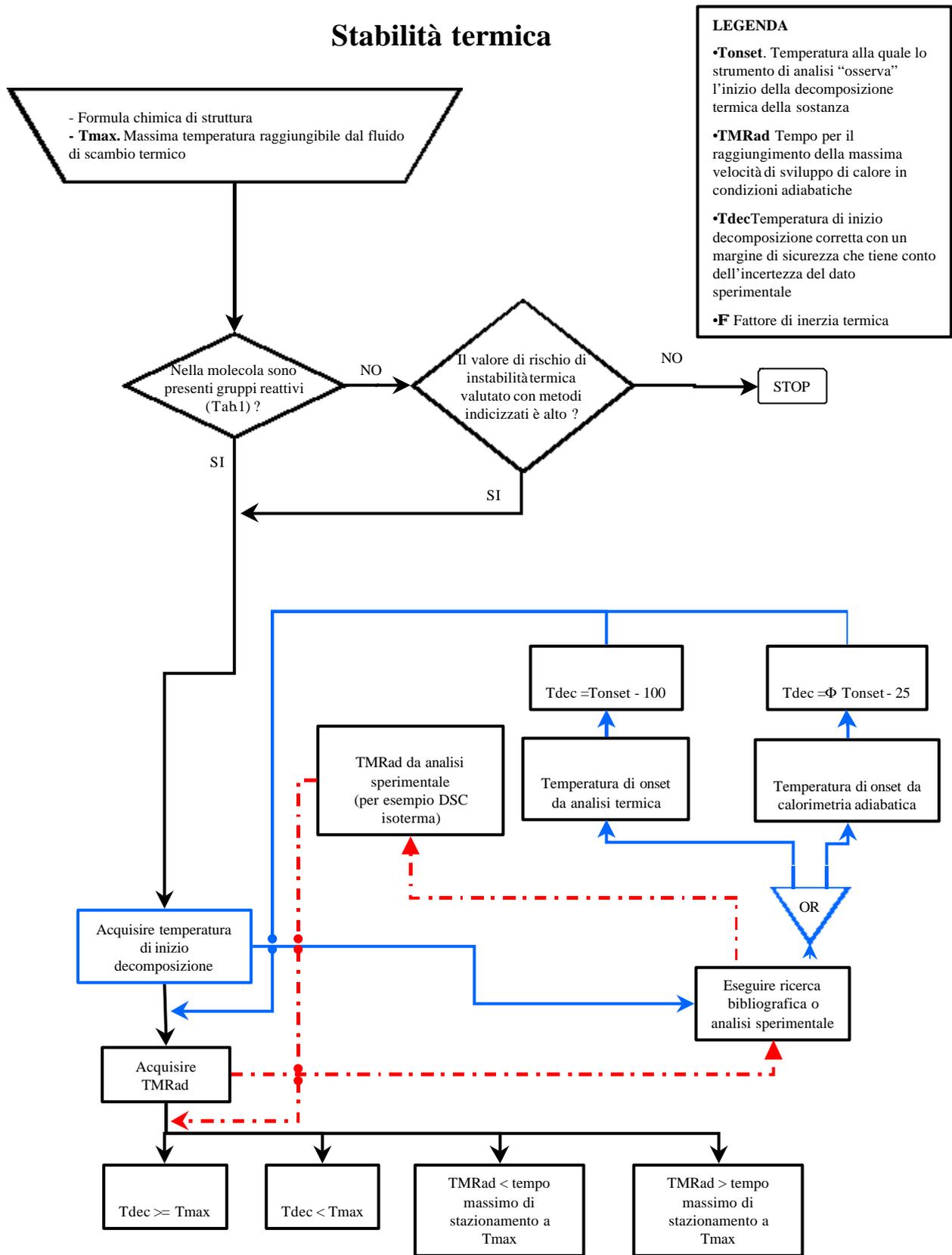
Uno studio ulteriore che può essere fatto riguarda il TMR (Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions), cioè il tempo necessario perché si manifesti il fenomeno di decomposizione termica. Dal confronto tra questo dato e il tempo massimo di permanenza della sostanza alla massima temperatura ipotizzabile, derivano altri due indici di criticità.

Per entrambi i livelli che risultano più critici, si deve porre particolare attenzione alle conseguenze di scenari incidentali, anche di origine esterna, che prevedano il verificarsi di incendi, con conseguente irraggiamento termico dei serbatoi in cui sono contenute le sostanze pericolose. Inoltre si deve verificare l'esistenza di procedure per contenere i tempi di permanenza di queste sostanze a temperature prossime a quella critica, ad esempio in quei processi in cui è previsto lo stazionamento intermedio.

Tabella 1 - Gruppi funzionali

$-C\equiv C-$	derivati acetilenici	$-C\equiv C$ -metallo	acetiluri metallici
$-C\equiv C-X$	aloacetiluri	$>CN_2$	diazo
$\geq C-N=O$	nitroso	$\geq C-NO_2$	nitro
$\geq C-O-N=O$	acil o alchil nitriti	$\geq C-O-NO_2$	acil o alchil nitrati
$>C \begin{array}{c} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array} C <$	1,2-epossidi	$>C=N-O$ -metallo	fulminati
$>N-N=O$	N-nitroso	$>N-NO_2$	N-nitro
$\geq C-N=N-C <$	azo	$\geq C-N=N-O-C <$	arenediazo
$\geq C-N=N-S-C <$	arenediazosolfuri	$\geq C-N=N-N-C <$ R	triazeni
$-N=N=N-N-$	tetrazoli	$\geq C-O-O-H$	alchil idroperossidi, perossiacidi
$\geq C-O-O-C <$	perossidi, perossiesteri	$-O-O$ -metallo	sali di perossiacidi
$-N_3$	azidi	$>C=O$	aldeidi, chetoni

Stabilità termica



APPENDICE E
INDAGINE STORICA

E.1 Studi precedenti

La ricerca bibliografica degli studi di carattere specifico sulle reazioni divergenti ha messo in luce i lavori di Haga et al. (1982), Barton e Nolan (1990), Cardillo (1988) Marss et al. (1989), Drogaris (1993), Whetton et al. (1994) e Sommer (1995). I risultati sono riassunti nelle pagine successive evidenziando gli aspetti generali che hanno condotto all'incidente.

E.1.1 Haga e Naito (1982)

Gli elementi statistici dello studio di Haga e Naito (1982) si possono trovare anche nei lavori successivi di Yoshida (1987). Qui di seguito sono riportate le statistiche di sintesi del loro lavoro e le principali conclusioni che si possono trarre dalle stesse.

- *N° di casi*: 162 incidenti;
- *Periodo*: 1948-1981;
- *Vulnerabilità* Non si danno dati;
- *Fonte*: Registri incidenti dell'industria giapponese;
- *Statistiche*: Classificazione per tipo d'installazione, di sostanza; di causa iniziatrice tecnica e operativa.

Incidenti da runaway reaction. Classificazione secondo il tipo di installazione. Haga (1982)

	TIPO DI INSTALLAZIONE	%
1	Reazione chimica	27
2	Deposito	18
3	Distillazione	12
4	Manipolazione	12
5	Miscelazione	7
6	Trasporto	7
7	Altre operazioni	17
	Totale	100

Incidenti da runaway reaction. Classificazione secondo il tipo di sostanza. Haga (1982).

	TIPO DI SOSTANZA INSTABILE	%
1	Perossidi	15,5
2	Monomeri	12
3	Sostanze con gruppi diazo, N N-S, NO	9
4	Altre sostanze instabili	5,5
5	Polinitrocomposti	4
6	Sostanze inorganiche instabili	4
7	Altro	50
	Totale	100

Incidenti da runaway reaction. Classificazione secondo il tipo di causa iniziatrice di natura tecnica. Haga (1982).

	CAUSA INIZIATRICE	%
1	Calore di reazione	41
2	Riscaldamento eccessivo	14
3	Urti	13
4	Incompatibilità	12
5	Ignizione spontanea	7
6	Fiamme libere	2
7	Altro	11
	Totale	100

Incidenti da runaway reaction. Classificazione per cause iniziatrici di tipo operativo. (Haga e Naito 1982)

	CAUSE INIZIATRICI (OPERATIVE)	%
1	Sistemi di protezione inadeguati	51
2	Svolgimento dell'incidente quando si rispettano tutte le regole	15
3	I lavoratori non erano coscienti dei pericoli potenziali	12
4	Uso di un prodotto errato o in concentrazione errata	3
5	Altro	19
	Totale	100

Le principali conclusioni che si possono trarre da questi dati sono:

- La maggior parte degli incidenti è accaduta in quelle operazioni in cui si hanno reazioni chimiche (27%), sebbene si abbiano elevate percentuali anche con altre operazioni, specialmente nei depositi (18%).
- Un'alta percentuale dei casi studiati è associata ad una instabilità intrinseca dei prodotti manipolati (50 %), tra cui spiccano per pericolosità i perossidi (31%).
- Il principale fattore tecnico che porta allo sviluppo accidentale di una reazione divergente nei casi studiati è l'esotermicità della reazione (41%).
- Una elevata percentuale di casi è associata alla mancata dotazione di sistemi di sicurezza adeguati al pericolo (51%).

E.1.2 Barton e Nolan (1990)

Barton e Nolan attraverso successivi lavori hanno presentato e poi aggiornato i risultati ottenuti dall'analisi di numerosi casi di incidenti causati da reazioni fuggitive, utilizzando come fonte di informazione gli archivi dell'HSE (Health and Safety Executive).

Qui di seguito, sono riportate le statistiche di sintesi del loro lavoro e le principali conclusioni che si possono trarre.

- *N° di casi*: 189 reazioni fuggitive del tipo A + B → prodotti.
- *Periodo*: 1962-1987;
- *Vittime*: Nel periodo 1962-1984, 4 morti e 79 feriti; nel periodo 1985-1987, 9 feriti (8 operatori e 1 pompiere)
- *Fonte*: HSE
- *Statistiche*: Classificazione per tipo di industria, di reazione chimica e di causa iniziatrice.

Incidenti da runaway reaction. Classificazione per tipo di reazione chimica, periodo 1962-1987 (Barton e Nolan 1990).

	TIPO DI REAZIONE CHIMICA	N°	%
1	Polimerizzazione (includendo la condensazione)	64	33,9
2	Nitrazione	15	7,9
3	Solfonazione	13	6,9
4	Idrolisi	10	5,3
5	Neutralizzazione	8	4,2
6	Alogenazione	8	4,2
7	Alchilazione usando il metodo di Friedel-Crafts	5	2,6
8	Amminazione	4	2,1
9	Diazotazione	4	2,1
10	Ossidazione	2	1,1
11	Esterificazione	1	0,5
12	Incidenti non classificati	55	29,1
	Totale	189	100

Incidenti da runaway reaction. Classificazione per causa iniziatrice, periodo 1962-1987 (Barton e Nolan 1990).

	CAUSA INIZIATRICE	N°	%
1	Errore nell'addizione dei reattivi ^a	35	18,5
2	Termodinamica della reazione non del tutto conosciuta	34	18
3	Guasto o errore nella lettura della temperatura ^c	32	16,9
4	Manutenzione ^d	25	13,2
5	Agitazione ^e	17	9,0
6	Controllo della qualità della materia prima ^f	15	7,9
7	Fattori umani ^g	11	5,8
8	Incidenti non classificati	20	10,6
	Totale	189	100

NOTE:

a)

- Sovraccarica di reattivi che ha dato luogo a: proporzione non corretta (6), eccessivo volume di reazione che ha reso insufficiente il sistema di refrigerazione (5).
- Aggiunta troppo rapida del catalizzatore.
- Prodotto errato (5).
- Aggiunta in difetto (3).
- Controllo inadeguato (2).
- Aggiunta troppo lenta (1).

b)

- Calore di reazione non correttamente valutato con conseguente non adeguato dimensionamento del sistema di refrigerazione (8).
- Decomposizione della miscela (7).
- Produzione di sottoprodotti instabili e sensibili agli urti (6).
- Sviluppo in massa della reazione -es. tutti i reattivi sono aggiunti simultaneamente, quando una addizione per stadi è più appropriata- (4).
- Reazione di ossidazione non desiderata (3).
- Sviluppo della reazione con i reattivi ad una concentrazione eccessiva (2).
- Sviluppo della reazione ad una temperatura troppo bassa che ha portato ad un accumulo di reattivi ed allo sviluppo successivo di una reazione in massa (1).
- Reazione accelerata o per autocatalisi (1)
- Cambio di fase del prodotto - a fase vapore- (1).

c)

- Guasto nel controllo della pressione di vapore o della durata del riscaldamento (6).
- Termocoppia per misurare la temperatura mal posizionata (6).
- Guasto del sistema di registrazione della temperatura (5).
- Perdita di acqua di raffreddamento - 3 in reattori, 2 in condensatori (5) -.
- Errore nella lettura del termometro o del registratore grafico (4).
- Distanza insufficiente del reattore da zone calde circostanti (2).
- Riscaldamento eccessivamente rapido per iniziare la reazione (1).
- Risposta troppo lenta di un termometro coperto da polimero (1).

d)

- Perdita negli impianti -1 in un assorbitore, 3 in valvole, 3 in tubazioni di refrigerazione- (7).
- Tubazioni ostruite (6).
- Condensatore bloccato per mantenere una valvola di ritorno chiusa per permettere la sua manutenzione (3)
- Presenza di residui di una lavorazione precedente (2).

- Acqua nelle linee di trasferimento (3).
 - Sostituzione in situ di uno spioncino di controllo durante il corso della reazione (2).
- e)
- Specifiche dell'agitatore inadeguate (4).
 - Guasto meccanico (3).
 - Guasto dell'alimentazione dell'agitatore (2)
 - Agitatore fermo per volontà dell'operatore per aggiunta di un componente -ebollizione del liquido causata per mancanza di omogeneizzazione- (2).
 - Mancata messa in marcia dell'agitatore da parte dell'operatore con il risultato di una reazione in massa - o per mancata connessione dell'agitatore o per ritardata connessione dello stesso- (6).
- f)
- Contaminazione con acqua (9).
 - Altre impurezze (5).
 - Cambio di specifiche (1).
- g)
- Scarico del prodotto prima del termine della reazione (3).
 - L'operatore non ha seguito le istruzioni (4).
 - Deviazioni dovute ad un imperfetto passaggio delle informazioni tra il personale al momento di cambio turno (3).
 - Filtrazione del prodotto ad uno stadio errato del processo (1).

Per il periodo 1985-1987 si dispone di dati più specifici:

Incidenti da runaway reaction. Classificazione per tipo di reazione chimica Periodo 1985- 1987. (Barton e Nolan 1990).

	TIPO DI REAZIONE CHIMICA	N°	%
1	Polimerizzazione (includendo la condensazione) ^a	17	36,2
2	Solfonazione	4	8,5
3	Amminazione	3	6,4
4	Nitrazione	2	4,3
5	Alogenazione	2	4,3
6	Diazotazione	2	4,3
7	Idrolisi	1	2,1
8	Alchilazione usando il metodo di Friedel- Crafts	1	2,1
9	Esterificazione	1	2,1
10	Incidenti non classificati	14	29,8
	Totale	47	100

NOTE

- a) Prodotti coinvolti: acetato di vinile (1), cloruro di vinile (9), resine di poliestere (2), butadiene/acrilonitrile (1), idrossietil-metacrilato (1), urea/formaldeide -per contaminazione dell'urea con nitrato ammonico- (1), altro (2).

Incidenti da runaway reaction. Classificazione per causa iniziatrice. Periodo 1985-1987 (Barton e Nolan 1990).

	CAUSA INIZIATRICE	N°	%
1	Errore nell'addizione dei reattivi ^a	14	29,8
2	Termodinamica della reazione non del tutto conosciuta	8	17
3	Manutenzione ^b	6	12,8
4	Agitazione ^c	5	10,6
5	Controllo della qualità della materia prima ^d	5	10,6
6	Guasto o errore nella lettura della temperatura	4	8,5
7	Fattori umani ^e	2	4,3
8	Incidenti non classificati	3	6,4
	Totale	47	100

NOTE

a)

- Sovraccarica di reattivi -in un caso, eccesso di catalizzatore - (4).
- Aggiunta troppo rapida -(3).
- Prodotto errato (4)
- Sequenza delle aggiunte errata (1).
- Aggiunta in difetto (1).
- Controllo inadeguato (2).

b)

- Ostruzione di una tubazione di trasferimento (1).
- Blocco di un separatore (1).
- Modifica dell'impianto non autorizzata (1).
- Guasto nel sistema di distribuzione di aria alla strumentazione (1).
- Perdita dalla camicia di raffreddamento (1).
- Chiusura mal fissata (1).

c)

- Guasto meccanico (1).
- Mancata messa in marcia dell'agitatore da parte dell'operatore con il risultato di una reazione in massa - o per mancata connessione dell'agitatore o per ritardata connessione dello stesso- (4).

d)

- Contaminazione con acqua (3).
- Altre impurezze (2).

g)

- L'operatore non ha seguito le istruzioni (1).
- Filtrazione del prodotto ad uno stadio errato del processo (1).

Le principali conclusioni che si possono trarre da questi dati statistici (1985, 1987 e 1990) sono:

- **I settori industriali** con il maggior rateo di incidentabilità sono:
 - Chimica fine e prodotti organici intermedi;
 - Plastiche gomme e resine;
 - Produzione di altri prodotti organici.
- **I tipi di reazione chimica** che più facilmente possono portare ad una runaway reaction sono (non si deve dimenticare che una percentuale elevata di reazioni, tra il 30 ed il 50% secondo il differente periodo di analisi, è stata catalogata sotto la voce altre reazioni e non ulteriormente indagata):
 - Polimerizzazioni;
 - Nitrazioni;
 - Solfonazioni.
- **La termodinamica delle reazioni** evidenzia le cause principali di incidenti. L'analisi di Pareto rileva che circa il 65% degli incidenti sono dovuti a:
 - Perdita di controllo della temperatura (agitatore fermo, guasto sistema di controllo o refrigerazione scorretta);
 - Non perfetta conoscenza della chimica/termodinamica del processo;
 - Errore nell'aggiunta dei reattivi;
 - Presenza di impurezze.
- **Le conseguenze** di una reazione divergente possono essere molto differenti: si può avere la formazione di schiuma che inonda la camera del reattore, oppure un aumento sostanziale della temperatura e della pressione che determina la perdita violenta del contenuto con fuga di materiale infiammabile e/o tossico in forma di vapore, di liquido o di aerosol.
- Per quanto riguarda il **sistema di venting**, su 146 incidenti nel periodo 1962-1984, in 93 casi (64%) non era stato previsto, per reattori chiusi, un adeguato sistema di venting (non esisteva o era inadeguato).

E.1.3 Cardillo (1988)

Nel suo lavoro Cardillo presenta 100 casi di reazioni fuggitive. La descrizione di ogni incidente è incentrata sugli aspetti chimici e termodinamici che hanno condotto all'incidente inserendo un'ampia bibliografia. La scheda riassuntiva di questo lavoro è presentata qui di seguito:

- *N° dei casi*: 100 runaway reactions
- *Periodo e vulnerabilità*: Non vi sono dati
- *Fonti*: Registri vari riportati in bibliografia
- *Statistiche*: Classificazione per cause iniziatrici

Incidenti da runaway reaction. Classificazione per cause iniziatrici (Cardillo 1988)

	CAUSA INIZIATRICE	%
1	Non perfetta conoscenza della chimica/termochimica del processo	31
2	Influenza di prodotti contaminati	23
3	Inosservanza del procedimento operativo	10
4	Variazioni delle proporzioni tra i reattivi	7
5	Mancanza di agitazione	4
6	Ricerca bibliografica incompleta	4
7	Refrigerazione insufficiente	3
8	Errore nel cambio di scala	3
9	Fermata dell'agitatore	3
10	Errore nella carica del reattore	3
11	Cambio del reattivo	2
12	Entrata di acqua nel reattore	2
13	Mancanza di controllo del pH	1
14	Separazione di fasi	1
15	Incidente non prevedibile sulla base della termochimica del processo	1
16	Cambio del solvente	1
17	Corrosione	1
	Totale	100

Le principali conclusioni che si possono trarre da questi dati sono:

- La maggior parte degli incidenti (64%) è dovuta ad uno dei seguenti fattori:
 - non perfetta conoscenza della chimica/termochimica del processo (31%);
 - influenza di prodotti contaminati (23%);
 - inosservanza del procedimento operativo (10%).
- La mancanza di controllo di temperatura è un'altra delle cause principali di incidente con un 13% del totale; tipiche sono le seguenti cause:
 - guasto dell'agitatore;
 - refrigerazione insufficiente;
 - errore nello scale-up.
- Le cause menzionate pesano per un buon 80%.

E.1.4 Marrs e Lees (1989)

Lo studio di Marrs e Lees è caratterizzato dal fatto di affrontare, per la prima volta, un'elaborazione statistica su tutto un universo definito senza utilizzare un campione limitato, dove per universo si intende tutto il parco di reattori del Regno Unito. Gli incidenti sono tutti quelli notificati ufficialmente alle autorità. In questo modo si sono potute elaborare le frequenze di accadimento delle situazioni incidentali e i tassi di guasto di componenti e sistemi.

È bene precisare che gli incidenti analizzati sono in relazione con situazioni di sovrappressione, per cui si incontrano casi che non sono propriamente runaway reaction. In ogni caso la classificazione per cause iniziatrici dimostra chiaramente che nella maggior parte dei casi, gli incidenti classificati possono essere assimilati alle reazioni fuggitive e pertanto la statistica può essere considerata rappresentativa di questo tipo di incidente.

- *N°dei casi*: 199 incidenti per sovrappressione in reattori, in relazione al parco di reattori stimato in 2100 unità
- *Periodo*: 1970-1981 (12 anni) per i casi ufficialmente notificati, mentre per gli altri non vi sono informazioni precise
- *Sinistrabilità* $6,7 \times 10^{-5}$ vittime/(reattore anno).

- $FAR^{12} = 3,8$ (vittime / 10^8 h d'esposizione)
- *Fonti*: Registri di notizie ufficiali degli incidenti dell' U.K. (66 casi) e altri registri che riportano casi documentati a livello internazionale fino ad un totale di 199 casi
- *Statistiche*:
 - Classificazione dei reattori incidentati (su 68 casi) per:
 - data di installazione
 - materiale di costruzione
 - tipo
 - pressione di lavoro (corpo)
 - pressione di lavoro (camicia)
 - per sistema di venting installato
 - Classificazione per cause iniziatrici (su 199 casi che includono gli incidenti estratti dalla bibliografia).
 - Classificazioni per conseguenze (su 66 casi).
 - Classificazioni per il comportamento del sistema di venting (su 66 casi).

Incidenti da sovrappressione nei reattori chimici. Classificazione dei reattori per materiale di costruzione (Marrs e Lees 1989).

	MATERIALE DI COSTRUZIONE	%
1	Acciaio vetrificato	44,9
2	Acciaio	25,6
3	Acciaio inossidabile	23,0
4	Acciaio ricoperto di inox	4,3
5	Acciaio inox vetrificato	1,9
6	Acciaio smaltato	0,1
7	Ghisa	0,1
8	Alluminio	0,1
	Totale	100

Incidenti da sovrappressione nei reattori chimici. Classificazione dei reattori per tipo (Marrs e Lees 1989).

	TIPO DI REATTORE	%
1	Reattore incamicciato	50,8
2	Recipiente di reazione	11,7
3	Recipiente incamicciato	11,3
4	Reattore con serpentino di media canna	6,3
5	Miscelatore incamicciato	5,3
6	Autoclave	2,7
7	Recipiente con serpentino di media canna	1,2
8	Recipiente di miscelazione	0,4
9	Reattore di miscela	0,2
10	Recipiente di miscelazione con serpentino di media canna	0,1
	Totale	100

¹² Acronimo dell'espressione "Fatal Accident Rate", che indica gli accadimenti per incidenti ogni 10^8 h-per persona che si dedica ad una determinata attività.

Incidenti da sovrappressione nei reattori chimici. Classificazione dei reattori per il sistema di venting installato (Marrs e Lees 1989).

	SISTEMA DI VENTING	N°	%
1	Recipiente aperto	15	22,1
2	DR	11	16,2
3	VS	8	11,8
4	Vent line senza DR (guasto)	4	5,9
5	DR corretto	4	5,9
6	DR + VS	2	2,9
7	DR di dimensioni ridotte	2	2,9
8	VS con il condotto di rilascio ostruito	1	1,5
9	VS in luogo di un disco di rottura che sarebbe stato preferibile	1	1,5
10	DR in un recipiente aperto	1	1,5
11	Inesistente	1	1,5
12	Valvola di venting manuale	1	1,5
13	Vent line piccola	1	1,5
14	Vent line invece di un DR	1	1,5
15	Orifizio di piccole dimensioni	1	1,5
16	Recipiente aperto quando invece sarebbe stato raccomandabile un DR	1	1,5
17	Casi non classificati	13	19,1
	Totale	68	100

DR= disco di rottura; VS= valvola di sicurezza.

Incidenti da sovrappressione nei reattori chimici. Classificazione dei reattori per cause iniziatrici (Marrs e Lees 1989).

	CAUSE INIZIATRICI	N°	%
1	Carica non corretta	34	17,2
2	Refrigerazione inadeguata	26	13,1
3	Reazione esotermica per impurezze	21	10,6
4	Agitazione inadeguata	20	10,1
5	Riscaldamento eccessivo	19	9,6
6	Controllo inadeguato delle operazioni di carica	18	9,1
7	Decomposizione sconosciuta del reagente abituale	16	8,1
8	Informazioni inadeguate sulla reazione abituale	7	3,5
9	Esotermicità di tipo sconosciuto	7	3,5
10	Catalisi non desiderata	5	2,5
11	Recupero per operazione difettosa	4	2,0
12*	Ingresso di aria e combustione	7	3,5
13*	Entrata di acqua e vaporizzazione	1	0,5
14*	Ingresso di aria ad alta pressione	1	0,5
15	Cause sconosciute	13	6,1
	Totale	199	100

Incidenti per sovrappressione in reattori chimici. Classificazione per conseguenze (Marrs e Lees 1989).

	CONSEGUENZE	N°	%
1	Rottura del recipiente e fuga pericolosa	19	28,8
2	Recipiente aperto e fuga pericolosa	18	27,3
3	Rottura apparecchiature di vetro, fuga pericolosa	16	24,2
4	Fuga pericolosa	5	7,6
5	Esplosione	5	7,6
6	Rottura del recipiente di reazione	1	1,5
7	Rottura del serbatoio di raccolta posto al termine della vent line	1	1,5
8	Fuoco nel serbatoio di raccolta posto al termine della vent line	1	1,5
	Totale	66	100

Incidenti per sovrappressione in reattori chimici. Classificazione secondo il comportamento del sistema di venting (Marrs e Lees 1989).

	COMPORTAMENTO DEL SISTEMA DI VENTING	N°	%
1	Non c'era	25	36,8
2	Il sistema era installato e non ha funzionato ^a	13	19,1
3	Il sistema era installato e ha funzionato ^b	10	14,7
4	Non classificato ^c	20	29,4
	Totale ^d	68	100

NOTE

DR = disco di rottura; VS = valvola di sicurezza.

- a) Forma di guasto: VS con vent line parzialmente otturata (1), venting attraverso una VS che era però di un diametro troppo piccolo (7), DR che non si è rotto (1), DR troppo piccolo (1), DR guasto -dettagli sconosciuti- (1), montaggio di VS+DR (1), VS+DR molto grandi -14 pollici- (1).
Conseguenze: rottura delle apparecchiature in vetro (3), rottura del recipiente di reazione (8), esplosione (1).
- b) DR (8), VS (2). Conseguenze: rottura delle apparecchiature in vetro (3), rottura del recipiente di reazione (1), esplosione (1), rottura del serbatoio di raccolta posto al termine della vent line (1), incendio del serbatoio di raccolta posto al termine della vent line (1), fuga di prodotto pericoloso (3).
- c) Di questi 12 casi sono dovuti a rilasci manuali in atmosfera.
- d) Di 13 incidenti relazionati a problemi con il DR e 1 è stato dovuto ad un difetto di affidabilità del componente, mentre gli altri 12 sono da porsi in relazione con un difetto di capacità.

Le principali conclusioni che si possono trarre da questi dati sono:

- La maggior parte dei reattori sinistrati sono di acciaio, di cui il 50% di acciaio smaltato/vetrificato, il 25 % di acciaio inox e l'altro 25 % di acciaio al carbonio.
- I reattori incamiciati sono più numerosi di quelli con serpentino. I recipienti che operano a pressioni elevate (autoclavi) presentano una sinistrabilità ridotta (probabilmente perché le operazioni di manutenzione sono eseguite con maggiore frequenza e cura). Nel 50% del totale dei casi le pressioni operative erano: 2-4 bar nel corpo; 4-6 bar nella camicia.
- Il disco di rottura è il sistema di venting preferito. Si evidenzia come nella maggior parte dei casi l'incidente sia accaduto anche in presenza di sistemi di protezione, il che indica come questi siano spesso dimensionati in modo non adeguato.
- Nel 25% dei casi, gli incidenti sono chiaramente dovuti a una reazione esotermica incontrollata (per impurezze, decomposizione sconosciuta del reattivo abituale, informazioni inadeguate sulla reazione e sulla sua esotermicità). Il resto dei casi, per la maggior parte, può essere comunque assimilato a reazioni fuggitive. Solo il 5% dei casi ha un'origine estranea alla tipologia dell'incidente (atmosfera infiammabile per l'ingresso di aria, ingresso di acqua e di gas a pressione).

Gli autori presentano anche un confronto tra le principali cause di incidente, stabilite secondo le percentuali desumibili dallo studio statistico e secondo il “giudizio esperto”. Il risultato può essere riassunto come segue.

Incidenti da sovrappressione in reattori chimici. (Marrs e Lees 1989).

CAUSE INIZIATRICI	%
Carica incorretta	17,2
Reazione esotermica sconosciuta/decomposizione ^c	15,1
Refrigerazione inadeguata	13,1
Reazione esotermica per impurezze	10,6
Agitazione inadeguata	10,1
Riscaldamento eccessivo	9,6
Controllo incorretto delle operazioni di carica	9,1
Catalisi non desiderata	2,5

Va messo in evidenza come per il “giudizio esperto”, l’esotermicità intempestiva della reazione (per carenza di informazioni sulla reazione o per la presenza di impurezze) non è una tra le cause principali di incidente, mentre nello studio statistico la stessa causa “pesa” in modo sostanziale sulle reazioni fuggitive (i punti si posizionano sopra la diagonale). Tutto ciò può essere interpretato con il fatto che le persone con esperienza sul tema, considerano che sono reperibili informazioni sufficienti per evitare la maggior parte degli incidenti derivati da queste cause. La statistica dimostra, invece, come queste informazioni non si applichino o non giungano ai responsabili della produzione industriale e, per questo motivo, questa voce appare al primo posto nel Ranking determinato dallo studio statistico.

Per quel che riguarda le conseguenze derivate dagli incidenti studiati, risulta per il 55% queste sono state causate dalla rottura del recipiente di reazione. Nell’88% dei casi si è verificata una fuga di prodotti pericolosi a seguito dell’incidente.

I dati sull’affidabilità dei componenti dimostrano che:

- la frequenza degli incidenti da sovrappressione risulta $2,6 \cdot 10^{-6}$ (reattori anno)⁻¹;
- la frequenza con cui si perde il controllo della reazione è $5,2 \cdot 10^{-2}$ (reattori anno)⁻¹;
- probabilità di guasto del sistema di venting su richiesta d’intervento: 0,05. Questo dato concorda con la probabilità di una condizione di sovrappressione in caso di perdita di controllo e con i valori di Prugh (1981).

Indisponibilità dei componenti del sistema di venting. (Marrs e Lees 1989).

INDISPONIBILITÀ ASSOCIATA AL DISCO DI ROTTURA:	
mancata rottura su richiesta	0,01
Sottodimensionamento	0,03
INDISPONIBILITÀ ASSOCIATA AL SISTEMA DI VENTING:	
sottodimensionamento dei condotti	0,006
Altri fattori	0,002
Totale	0,05

Incidenti da sovrappressione in reattori chimici. Frequenza di accadimento dei modi di guasto che determinano la refrigerazione inadeguata del sistema di reazione (Marrs e Lees 1989).

MODO DI GUASTO	FREQUENZA OSSERVATA (ANNI ⁻¹)	FREQUENZA STIMATA (ANNI ⁻¹)
Mancanza di refrigerante	0	20 10 ⁻⁴
Guasto della pompa di refrigerazione	2,8 10 ⁻⁴	4,5 10 ⁻⁴
Sistema di refrigerazione bloccato	8,4 10 ⁻⁴	4,5 10 ⁻⁴
Guasto del controllo automatico	8,4 10 ⁻⁴	5 10 ⁻⁴
Agitazione inadeguata	5,7 10 ⁻⁴	100 10 ⁻⁴

E.1.5 Whetton e Armstrong (1994)

Il lavoro di Whetton ed Armstrong (1994) ha come obiettivo la presentazione di una tecnica per identificare gli errori di progettazione o le carenze nei processi discontinui, ponendo particolare attenzione agli stati del sistema (valvole aperte o chiuse, pompe in marcia o ferme, ecc.).

L'errore di progettazione delle apparecchiature può essere classificato in certe categorie, che spiegano una grande percentuale di incidenti e che hanno dimostrato di essere molto utili per stabilire la revisione sistematica dei sistemi.

Alcune di queste sono:

- **Flusso:** errore o guasto del sistema che determina la circolazione del materiale o dell'energia.
- **Indicazione:** indicazione errata dovuta ad un errore di progetto o ad un guasto di un unico componente.
- **Energia:** presenza o assenza inaspettata di energia nel sistema.
- **Segnalazione:** errore o guasto derivato da una segnalazione ambigua o errata;
- **Procedimento:** errore dovuto ad un procedimento improvvisato od ambiguo;
- **Reazione:** non desiderata (sono inclusi i casi di corrosione ed altre circostanze che possono coinvolgere l'integrità delle apparecchiature).

Con lo scopo di evidenziare i modi di errore che determinano gli incidenti e dimostrare l'utilità della classificazione precedente, si presenta uno studio di 41 casi occorsi in processi continui e discontinui estratti dall'analisi di varie centinaia di registri.

Le statistiche elaborate nella maggior parte dei casi sono associate a situazioni che determinano una violenta reazione tra i prodotti chimici coinvolti nel processo. Nella maggior parte dei casi, l'apparecchiatura coinvolta è un reattore chimico. Per questi motivi i fattori di rischio identificati sono estrapolabili alle circostanze da cui si può originare una runaway reaction.

Incidenti in processi discontinui. Classificazione sulla base della categoria dell'errore. (Whetton e Armstrong 1994).

	CATEGORIA DELL'ERRORE	N°	%
1	Procedimento	11	26,8
2	Reazione	8	19,5
3	Flusso	7	17,1
4	Indicazione	6	14,6
5	Energia	6	14,6
6	Segnalamento	3	7,6
	Totale	41	100

Incidenti in processi discontinui. Classificazione per cause. (Whetton e Armstrong 1994).

	CAUSA	N°	%
1	Agitazione insufficiente	9	22,0
2	Errore di carica	7	17,1
3	Contaminazione	6	14,6
4	Impianto non corretto	4	9,8
5	Altro	15	36,6
	Totale	41	100

Incidenti in processi discontinui. Classificazione dello stato dell'impianto. (Whetton e Armstrong 1994).

	STATO DELL'IMPIANTO	N°	%
1	In operazioni di carico	15	36,6
2	In operazioni normali	7	17,1
3	In attesa con carica	4	9,8
4	Altro	15	36,6
	Totale	41	100

Le principali conclusioni che si possono ottenere da questi dati sono:

- nei processi discontinui gli errori di procedura (istruzioni non sistematiche o ambigue, ecc.) sono responsabili della maggior parte degli incidenti (27%), nonostante la distribuzione delle categorie degli errori sia abbastanza equilibrato;
- fattori come agitazione insufficiente, errore di carica o contaminazione sono le principali cause di incidente (22%, 17% e 15% rispettivamente);
- l'errore durante la carica dei reagenti influisce in modo molto elevato a livello percentuale.

E.1.6 Sommer (1995)

Sommer presenta una recente inchiesta basata su 250 questionari in relazione a 75 differenti aziende chimiche tedesche soggette alla legislazione sui grandi rischi industriali.

L'inchiesta obbedisce ad un'istruzione ufficiale del Fondo Assicurativo degli Incidenti sul Lavoro nell'Industria Chimica a seguito del grave episodio del febbraio 1993 avvenuto nell'impianto Hoechst a Griesheim (Germania), in cui una reazione incontrollata ha dato luogo alla emissione di 10 tonnellate di prodotti, in maggioranza costituito da o-nitroanisolo.

L'inchiesta è orientata a porre in evidenza la situazione dell'industria chimica tedesca, i metodi e le procedure per evitare incidenti derivati da reazioni esotermiche.

Due aspetti meritano una particolare attenzione:

- In primo luogo, il livello di conoscenza posseduto sulla esotermicità delle reazioni che si sviluppano in processi discontinui. In generale le grandi compagnie dispongono dell'equipaggiamento tecnico necessario per realizzare analisi calorimetriche facendo un uso intensivo delle varie tecniche. Al contrario le aziende di medie dimensioni dispongono solo dei dati termodinamici o basano gli stessi su regole empiriche. La Tabella 4.26 riporta il grado di conoscenza in funzione delle dimensioni dell'impresa.

Classificazione delle industrie tedesche sulla base del livello di informazioni disponibili sulle reazioni chimiche alla base dei propri processi produttivi

	DATI SULLA REAZIONE ^A	GC %	MC%
1	Disponibili sperimentalmente per le reazioni desiderate e per quelle derivate	80	18
2	Disponibili sperimentalmente solo per le reazioni desiderate	6	4
3	Disponibili come stima o regola empirica solo per le reazioni desiderate	14	39
4	Non si dispone di dati termodinamici	0	39
	Totale	100	100

NOTE

a) GC (Grandi Compagnie >3000 addetti) e MC (Medie Compagnie <3000 addetti).

Le organizzazioni e i procedimenti disponibili quando le reazioni si sviluppano in modo imprevisto. Un terzo del totale delle compagnie incorporano nei loro procedimenti istruzioni per i differenti scenari operativi che si sviluppano in modo differente da quanto previsto. L'inchiesta rileva come una gestione efficiente della sicurezza abbia un effetto positivo sul controllo della qualità e viceversa.

APPENDICE F

VERIFICA DEL DIMENSIONAMENTO DEI DISCHI DI ROTTURA

F.1 Curve temperatura/tempo e pressione/tempo

Durante lo svolgimento di una reazione chimica esotermica possono verificarsi condizioni anomale di funzionamento (es. mancanza di refrigerazione, riscaldamento eccessivo, blocco dell'agitatore, aggiunta intempestiva di uno dei reagenti) alle quali essa diventa di tipo divergente; si produce cioè un incremento di temperatura, e quindi di pressione, di tipo esponenziale.

In Figura F.1 si riporta l'andamento della temperatura in funzione del tempo per una reazione esotermica. In condizioni normali la reazione è condotta nell'intervallo di temperatura in cui essa è termicamente stabile (tratto A); in seguito ad uno dei malfunzionamenti di processo precedentemente ricordati, gradualmente la reazione può sfuggire al controllo effettuato con i normali dispositivi di regolazione (tratto B) fino a che la temperatura raggiunge un valore oltre il quale si incrementa talmente rapidamente da diventare divergente (tratto C).

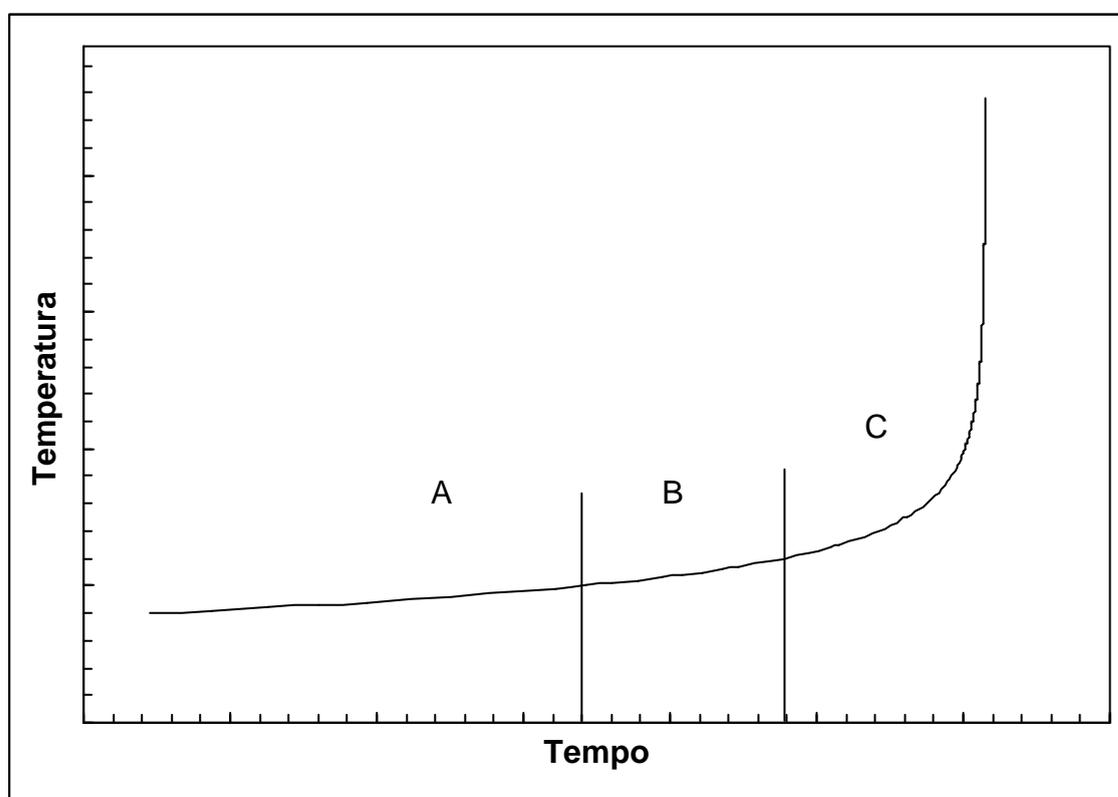


Fig. F.1 - Curva temperatura-tempo per una reazione chimica esotermica.

Durante il transitorio d'instabilità (tratto B), si può tentare di bloccare il fenomeno e riprendere il controllo della reazione mediante dispositivi di emergenza: raffreddamento di emergenza (quenching), oppure introduzione di inibitori; oltre il punto di runaway invece, il cedimento catastrofico del reattore e la conseguente dispersione nell'atmosfera del suo contenuto possono essere evitati soltanto dall'intervento di valvole di sicurezza oppure di dischi di rottura, il cui scarico sia convogliato in un apposito serbatoio di raccolta.

La valutazione dei rischi e la scelta delle misure tecniche preventive da adottare (ad esempio i criteri per il dimensionamento dei dischi di rottura e delle valvole di sicurezza), quando sono

coinvolte reazioni chimiche esotermiche, e quindi potenzialmente divergenti, richiede la conoscenza accurata della cinetica e della termodinamica della reazione, onde individuare le condizioni alle quali condurre la reazione in modo da garantire la stabilità termica. L'analisi termodinamica del sistema consente di determinare l'energia termica potenzialmente disponibile; quella cinetica le condizioni e la velocità con cui tale energia può essere generata.

Mentre l'entalpia (quantità di calore) globale della reazione può essere calcolata conoscendo quella dei reagenti e dei prodotti, raramente si può calcolare la cinetica con cui tale calore è prodotto. L'analisi cinetica presuppone infatti dapprima la determinazione sperimentale, solitamente effettuata su un campione di pochi grammi di sostanza, dei dati riguardanti l'evoluzione termica della reazione nel tempo; in seguito la loro interpretazione per simulare il comportamento su larga scala, cioè relativo a un reattore industriale contenente una massa di reazione di alcune tonnellate.

Nel caso di una generica reazione di polimerizzazione inoltre non è possibile individuare una sola reazione di cui siano note le entalpie di reagenti e prodotti e da cui ricavare perciò quella di reazione in modo semplice e accurato. Per applicare metodi teorici (ad esempio quello dei contributi di gruppo) per il calcolo della tonalità termica della reazione infatti, si dovrebbe individuare una specie chimica media, rappresentativa dei polimeri a diverso peso molecolare e grado di reticolazione formati durante la reazione di sintesi: oltre a diventare oneroso dal punto di vista del calcolo, il metodo potrebbe dare risultati eccessivamente approssimati.

Non può essere trascurato perciò un approccio sperimentale di calorimetria adiabatica, che evidentemente non fornisce indicazioni per la caratterizzazione termodinamica delle singole specie chimiche che partecipano alla reazione di polimerizzazione, ma solo dati utili per caratterizzare il processo nella sua interezza, come il massimo valore di temperatura che il sistema può raggiungere in condizioni adiabatiche e la velocità di generazione del calore. Questi dati sono indispensabili per l'utilizzo di modelli per la stima dell'area di sfogo necessaria in situazioni di emergenza.

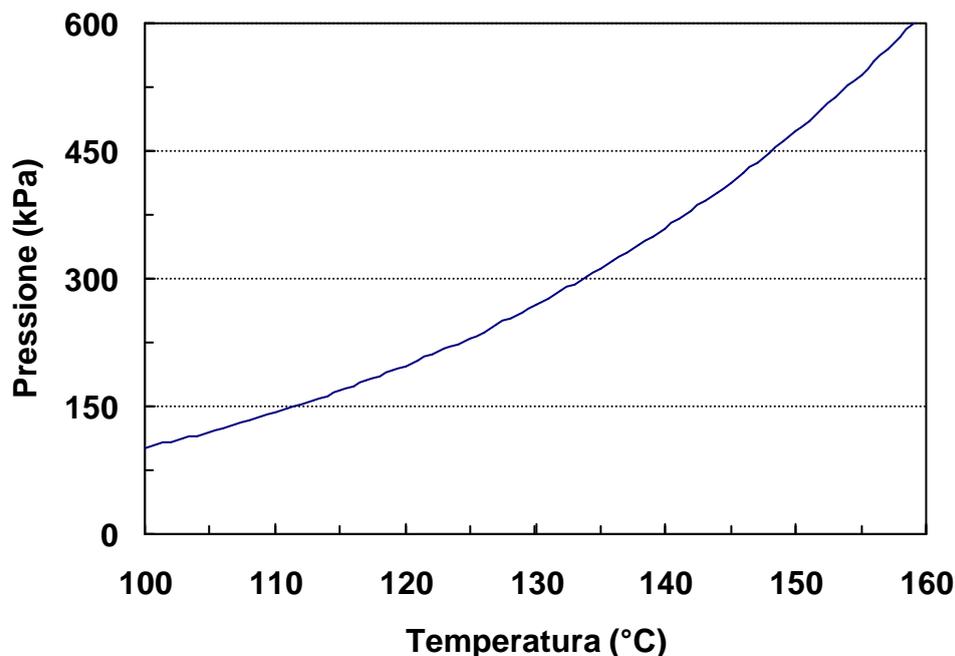


Fig. F.2 - Tensione di vapore dell'acqua.

Per i sistemi “tempered”, una stima dell’incremento di pressione all’interno del reattore può essere condotta ipotizzando che la pressione totale nel sistema coincida con quella parziale del vapore acqueo in condizioni di saturazione. In Figura F.2 si riporta la curva della tensione di vapore dell’acqua in funzione della temperatura; con questi dati, si è passati dal diagramma temperatura/tempo (Figura F.3) a quello pressione/tempo (Figura F.4).

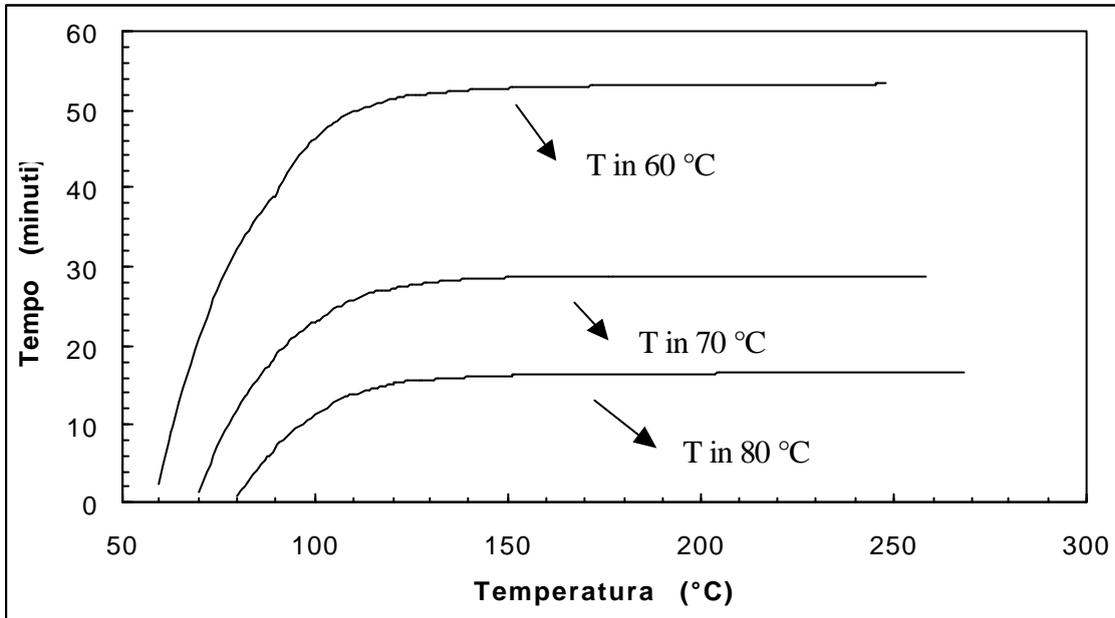


Fig. 3 - Profili di temperatura nel tempo al variare della temperatura a cui si perde il controllo termico del reattore

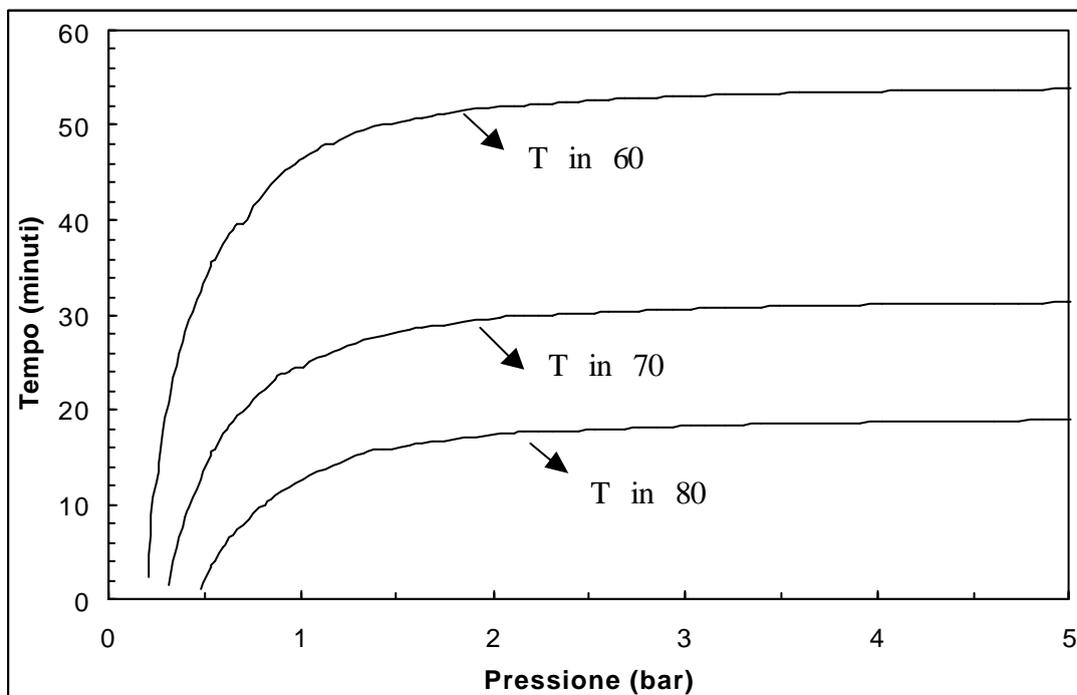


Fig. 4 - Profili di pressione nel tempo al variare della temperatura a cui si perde il controllo termico del reattore

I profili di temperatura rappresentati si riferiscono a una reazione tra fenolo e formaldeide con rapporto molare compreso tra 1 e 2, che è un valore piuttosto abituale nell'industria di processo. In condizioni normali di funzionamento questa reazione è condotta in reattori discontinui operanti a pressione atmosferica. In Figura F.4 si osserva come l'incremento di pressione previsto all'interno del reattore, nell'ipotesi che questo sia completamente privo di sfiati, sia molto repentino. Ciò è in stretta relazione con l'incremento di temperatura: raggiunta una temperatura di circa 120°C in un tempo variabile tra i 10 e i 50 minuti (a seconda della temperatura iniziale a cui si è ipotizzato di perdere il controllo termico, rispettivamente 60°C, 70°C e 80°C), nei successivi 2 o 3 minuti si può raggiungere la temperatura finale, a cui corrisponde la pressione massima calcolata. Nell'esempio considerato si raggiunge la pressione di 6 bar in circa 50, 30 oppure 20 minuti. Il successivo incremento di pressione è pressoché immediato: in pochi secondi la pressione può aumentare anche fino a circa 50 bar, valore chiaramente non compatibile con la resistenza meccanica di un reattore chimico costruito per operare a pressione atmosferica.

F.2 Relazioni analitiche per ottenere il diagramma temperatura / tempo

Da una prova di calorimetria adiabatica ARC di cui siano noti i valori iniziali di temperatura e concentrazione, si ottengono i seguenti parametri: dT/dt in funzione della durata dell'esperimento e ΔT .¹ Nell'ipotesi di un reattore batch adiabatico e cinetica di ordine n rispetto ad un solo reagente, il bilancio termico si può porre nella forma:

$$\frac{dT}{dt} = K \left(\frac{C_i}{\Delta T} \right)^{n-1} \cdot (T_i + \Delta T - T)^n$$

Si osserva che:

$$\ln K = \ln \left(\frac{dT/dt}{\left(\frac{C_i}{\Delta T} \right)^{n-1} \cdot (T_i + \Delta T - T)^n} \right)$$

essendo:

$$K = K_r \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Diagrammando $\ln(K)$ in funzione di $1/T$ per diversi valori di n , per regressione si può individuare una retta da cui si può stimare il valore per E (energia di attivazione) e K_r (costante di reazione alla temperatura di riferimento, scelta a piacere).

Noti: ΔT corretto per Φ ($\Delta T^* = \Phi \Delta T$), la temperatura iniziale T_i , n (tra i valori ipotizzati di n si sceglie quello per cui la regressione risulta migliore) e una coppia di valori di E e di K_r , si può procedere all'integrazione numerica di:

$$\frac{dT}{dt} = K \left(\frac{C_i}{\Delta T^*} \right)^{n-1} \cdot (T_i + \Delta T^* - T)^n$$

¹ In realtà, tale informazione è ottenibile con un grado di affidabilità ed esattezza molto superiore con l'impiego della metodologia VSP (*Vent Size Package*) che però, in ragione del costo dell'apparecchiatura e della conseguente scarsa diffusione, trova una più difficile applicazione.

ottenendo il profilo di temperatura del reattore in funzione del tempo nel caso di reazione divergente in condizioni adiabatiche, derivato dal valore sperimentale di dT/dt .

F.3 Relazioni analitiche per il dimensionamento dell'area di sfiato

Questo paragrafo ha l'obiettivo di presentare le formule teoriche necessarie per lo studio dei fenomeni fisici che avvengono durante lo sfiato di emergenza dal reattore chimico attraverso il disco di rottura in seguito alla perdita del controllo termico.

A fini esplicativi, le equazioni presentate saranno applicate al caso concreto della reazione di polimerizzazione tra fenolo e formaldeide per la sintesi di resine fenoliche. Questa reazione è costituita da due stadi consecutivi: la metilolazione e la policondensazione. La metilolazione è la reazione esotermica di addizione di formaldeide al fenolo, catalizzata da acidi oppure da basi. I fenolalcoli così formati partecipano alla successiva reazione esotermica di polimerizzazione per policondensazione, da cui si ottiene la resina fenolica e acqua.

Il modello matematico qui previsto è quello proposto da Leung [Leung, 1987]; esso ipotizza che liquido e gas formino, già all'interno del reattore, una miscela perfettamente omogenea, con un rapporto volumetrico che, all'istante della rottura del disco di emergenza, è pari al grado di riempimento del reattore.

In ogni istante successivo alla rottura, il calore sviluppato dalla reazione che continua a procedere all'interno del reattore privo di controllo termico, è proporzionale alla massa residua di liquido, indicata con m . Una quota parte di tale calore incrementa la temperatura di m , mentre l'altra quota fornisce il calore di evaporazione necessario per sostituire con il vapore lo spazio lasciato libero nel reattore dalla miscela omogenea bifasica che fuoriesce attraverso l'area di sfiato.

Questo fenomeno descritto in modo qualitativo può essere interpretato quantitativamente mediante il bilancio termico espresso dalla seguente equazione:

$$mq = mc_p \frac{dT}{dt} + G A \frac{V}{m} \frac{\lambda}{v_g - v_l}$$

in cui G (Kg/s m^2) è la portata di miscela omogenea bifasica uscente attraverso il foro di area A (m^2), λ (KJ/Kg) è il calore di evaporazione del componente più volatile che determina l'equilibrio liquido-vapore del sistema (l'acqua, per un sistema "tempered" come quello esaminato), V è il volume del reattore, v_g e v_l sono i volumi specifici del vapore d'acqua e della fase liquida, q è il calore prodotto dalla reazione della massa m , T è la temperatura (K), t il tempo (s) e C_p (KJ/Kg K) è il calore specifico della massa m .

Poiché la caratteristica fondamentale del flusso bifasico omogeneo è che la portata massica G si mantiene costante al variare del rapporto volumetrico tra vapore e liquido, l'espressione può essere integrata per ricavarne un'espressione in forma esplicita per A che mette in relazione l'area della superficie di sfogo con la temperatura raggiunta all'interno del reattore in seguito alla reazione divergente.

L'area di sfiato dev'essere sufficientemente ampia per impedire che la pressione continui ad aumentare in seguito all'esotermia della reazione stessa al di sopra del limite di resistenza meccanica delle pareti del reattore anche dopo lo scoppio del diaframma tarato che costituisce il disco di rottura. A questo scopo occorre definire due condizioni:

- la pressione (ovvero la temperatura) a cui è previsto che scoppi il disco di rottura. Questa condizione, scelta in fase di progetto, è una caratteristica intrinseca del disco e sarà indicata nel seguito con il pedice “s”;
- la pressione (ovvero la temperatura) massima che si permette possa essere raggiunta all’interno del reattore durante lo sfiato. Questa condizione, che non deve essere maggiore della pressione di bollo del reattore, sarà indicata nel seguito con il pedice “m”.

Fare avvenire lo sfiato dal reattore durante un transitorio in cui la pressione continua a salire ancora un po’ al di sopra di P_s anche dopo la rottura del disco ha un effetto benefico sulla riduzione del valore di A , che però diminuisce progressivamente all’aumentare di P_m . L’andamento qualitativo di A in funzione di P_m è mostrato in Figura F.5; questa curva ha la forma di un’iperbole con l’asintoto verticale in corrispondenza di P_s e si può osservare come A diminuisca nettamente quando le sovrappressioni $\Delta p = (P_m - P_s)$ sono moderate, mentre valori di P_m anche molto elevati apportano un contributo trascurabile alla riduzione di A .

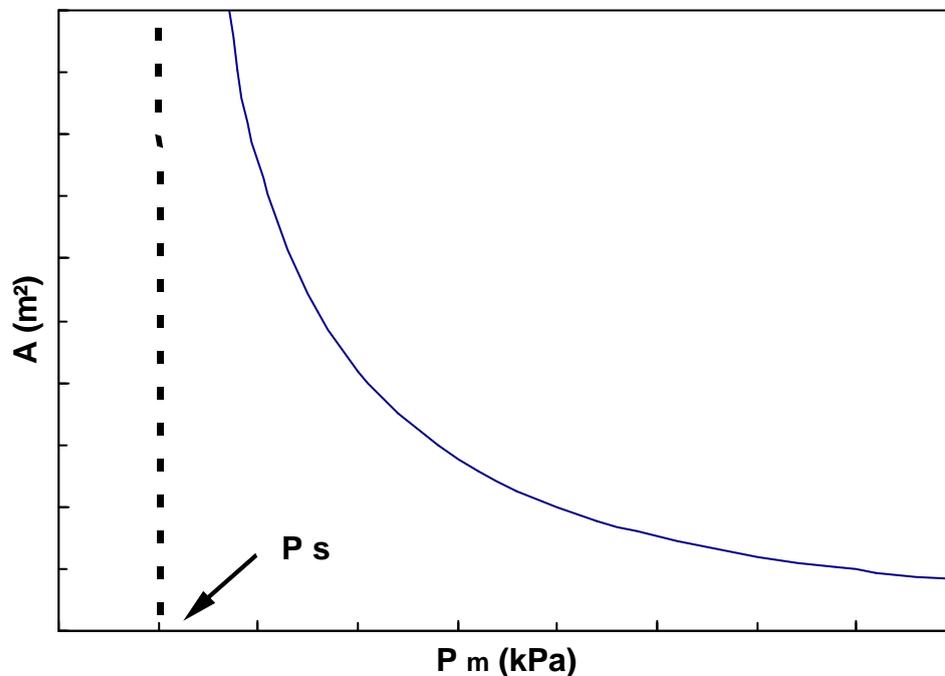


Fig. F.5– Andamento dell’area di sfiato A in funzione della pressione massima raggiunta all’interno del reattore durante lo sfiato.

A titolo esemplificativo si può affermare che aumentando Δp dal valore zero ($P_m = P_s$) fino a $0,5 P_s$ (cioè $P_m = 1,5 P_s$), la sezione di efflusso A si riduce di almeno un ordine di grandezza (cioè di 10 volte). Dal punto di vista matematico ciò si spiega perché nella formula per il calcolo di A la temperatura T_m influenza le grandezze poste a denominatore; in particolare, al crescere di T_m cresce il valore del flusso di materia G e corrispondentemente diminuisce quello della sezione di sfiato A .

Nel seguito occorre distinguere i due casi di $\Delta p = 0$ e di $\Delta p > 0$, poiché le formule da impiegare sono diverse.

F.3.1 Caso DP = 0

In questo caso l'equazione in forma esplicita da impiegare per il calcolo dell'area A, che deriva dal bilancio sopra descritto, è:

$$A = \frac{M^2 q}{G V T \frac{dP}{dT}}$$

Le grandezze nella formula hanno il seguente significato:

M è la massa iniziale del sistema reagente (kg);

q è il flusso termico generato (J/ s kg);

G è il flusso di materia attraverso il disco rotto (kg/ s m²);

Le espressioni analitiche per q e per G sono:

$$q = C_p \frac{dT}{dt}$$

$$G = f \cdot 0,9 \frac{dP}{dT} \left(\frac{T}{C_p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Il coefficiente di riduzione del flusso di materia f è un numero adimensionato positivo minore dell'unità impiegato per tenere in considerazione gli effetti della contropressione nella camera di scarico, il non raggiungimento del regime critico di efflusso, la riduzione della sezione di sfiato e altri fenomeni di non idealità. Le espressioni analitiche per il calcolo del coefficiente f sono estremamente complesse e qui non vengono riportate. Generalmente il valore di f può variare tra 0,5 e 0,9 a seconda delle situazioni.

Sostituendo si ottiene:

$$A = \frac{M^2 \frac{dT}{dt} \left(\frac{C_p}{T} \right)^{\frac{3}{2}}}{f \cdot 0,9 V \left(\frac{dP}{dT} \right)^2}$$

in cui dT/dt, dP/dT e C_p sono tutti da calcolare alla temperatura T_s.

ESEMPIO

Si consideri un reattore discontinuo con volume di 25m³ caricato con una massa di fenolo e formaldeide pari a 20.000 kg. Considerando $C_p = 2930 \text{ J/kg K}$ e $f = 0,5$, si calcoli qual è il minimo valore dell'area di sfiato che dovrebbe avere un disco di rottura tarato per scoppiare a $T_s = 115^\circ\text{C}$ in modo che la pressione all'interno del reattore non aumenti durante lo sfiato al di sopra di P_s .

Per il caso in esame, a $T_s = 115^\circ\text{C} = 388 \text{ K}$, è stato misurato sperimentalmente con un calorimetro ARC il valore $dT/dt = 0,08 \text{ K/s}$. Poiché

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{388\text{K}} = 5409 \text{ (Pa / K)}$$

si ottiene:

$$A = \frac{(20000)^2 \cdot 0,08 \left(\frac{2930}{388} \right)^{\frac{3}{2}}}{0,5 \cdot 0,9 \cdot 25 (5409)^2} \cong 2 \text{ m}^2$$

F.3.2 Caso DP > 0

In questo caso l'equazione in forma esplicita da impiegare per il calcolo dell'area A, che deriva dal bilancio termico, è la seguente:

$$A = \frac{M q}{G \left\{ \left[\frac{V}{M} T \frac{dP}{dT} \right]^{\frac{1}{2}} + \left[C_p (T_m - T_s) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2}$$

Le espressioni analitiche di q e di G da impiegare rappresentano le condizioni medie di emissione e quindi si possono calcolare come media aritmetica tra la condizione "s" e quella "m":

$$T = \frac{T|_m + T|_s}{2}$$

$$G = \frac{G|_m + G|_s}{2}$$

$$q = \frac{1}{2} C_p \left[\left. \frac{dT}{dt} \right|_m + \left. \frac{dT}{dt} \right|_s \right]$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left. \frac{dP}{dT} \right|_m + \left. \frac{dP}{dT} \right|_s}{2}$$

Per quanto riguarda il valore di C_p , questo si può assumere costante e uguale al valore della miscela liquida reagente alla temperatura T_s , poiché per ΔP modesti la sua variazione tra T_s e T_m è trascurabile.

ESEMPIO

Si consideri lo stesso reattore discontinuo descritto nell'esempio precedente, con volume di 25m^3 e caricato con una massa di fenolo e formaldeide pari a 20.000 kg . Si calcoli qual è l'area di sfiato minima che deve avere il disco di rottura tarato per scoppiare a $T_s = 115^\circ\text{C}$ in modo che la pressione all'interno del reattore possa aumentare durante lo sfiato fino al valore corrispondente a $T_m = 130^\circ\text{C}$. Anche in questo caso si assuma $C_p = 2930\text{ J/kg K}$ e $f = 0,5$.

Per il caso in esame, a $T_s = 115^\circ\text{C} = 388\text{ K}$ è stato misurato sperimentalmente con un calorimetro ARC il valore $dT/dt = 0,08\text{ K/s}$ e a $T_m = 130^\circ\text{C} = 403\text{ K}$ si è misurato $0,19\text{ K/s}$. Si ottiene:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{388\text{K}} = 5409\text{ (Pa / K)} \quad \text{e} \quad \left. \frac{dP}{dT} \right|_{403\text{K}} = 7938\text{ (Pa / K)}$$

Si calcola:

$$G \Big|_{388\text{K}} = 886\text{ (kg / s m}^2\text{)} \quad \text{e} \quad G \Big|_{403\text{K}} = 1325\text{ (kg / s m}^2\text{)}$$

$$A = \frac{(20000)^2 \frac{1}{2} \cdot 2930 (0,08 + 0,19)}{1105 \left\{ \left(\frac{25}{20000} \cdot 395,5 \cdot 6673,5 \right)^{\frac{1}{2}} + (2930 \cdot 15)^{\frac{1}{2}} \right\}} \cong 0,1\text{ m}^2$$

I due esempi numerici riportati sono perciò una conferma di quanto affermato in precedenza riguardo all'effetto positivo che la sovrappressione Δp ha sulla riduzione della dimensione dell'area di sfiato.

F.3.3 Risultati applicativi

Per la descrizione del metodo di calcolo rigoroso dell'area di sfiato, si rimanda alla letteratura specialistica; in questa sede i fondamenti teorici non sono stati discussi; a conclusione del paragrafo si presentano i risultati in una forma operativa per consentire un'applicazione rapida e una verifica della coerenza tra le condizioni di processo (pressione di esercizio, volume del reattore e massa reagente), le caratteristiche impiantistiche (pressione di bollo del reattore) e le misure di sicurezza passiva (dimensione del disco di rottura installato). A titolo esemplificativo è stata preparata una serie di grafici che mostrano l'andamento delle grandezze che compaiono nelle formule per il calcolo di A presentate in precedenza.

Il campo di temperatura visualizzato è limitato a 160°C , a cui corrisponde una pressione massima raggiungibile all'interno del reattore durante lo sfiato, P_m , pari a circa 6 bar.

In Figura F.6 si mostra il profilo di dP/dT per il vapore saturo in funzione della temperatura.

Il grafico di Figura F.7, che riporta la velocità di incremento della temperatura, è stato ricavato a partire dai dati forniti da una prova di calorimetria adiabatica ARC su un campione di fenolo e formaldeide in rapporto molare 1:1,2, correggendo il ΔT adiabatico misurato con il valore dell'inerzia termica del dispositivo sperimentale che, per la prova in esame, è 1,6.

In Figura F.8 è diagrammato il flusso termico generato; la curva inferiore è calcolata avendo scelto $T_s = 105^{\circ}\text{C}$ ($P_s = 1,2$ bar) e quella superiore per $T_s = 130^{\circ}\text{C}$ ($P_s = 2,7$ bar).

In Figura F.9 è diagrammato il flusso di materia G in funzione della temperatura; la curva inferiore è calcolata per $f = 0,5$ e quella superiore per $f = 0,9$.

In Figura F.10 si riporta infine l'andamento della curva che rappresenta l'area A in funzione della temperatura a cui corrisponde la pressione all'interno del reattore necessaria per sfiare il flusso massico G calcolato con $f = 0,5$. Le tre curve sono diagrammate avendo scelto tre diverse T_s : rispettivamente 105°C , 115°C e 130°C . In Figura F.11 sono riportate tre curve analoghe avendo scelto per il coefficiente f il valore 0,9.

Diagrammi come le Figure F.10 e F.11, ricavati applicando le relazioni analitiche presentate in questo paragrafo ai risultati sperimentali di una prova di calorimetria adiabatica ARC, possono essere usati efficacemente per verificare la congruenza tra la pericolosità intrinseca della reazione chimica, che influenza il valore di q (Figura F.8), la pressione a cui è tarato l'intervento del disco di rottura, che influenza la posizione dell'asintoto verticale (Figura 5) e la pressione massima che può essere raggiunta nel reattore compatibilmente con le sue caratteristiche costruttive di resistenza meccanica. Con riferimento alla Figura F.10, ad esempio se $T_s = 115^{\circ}\text{C}$ e $T_m = 130^{\circ}\text{C}$, si ricaverebbe $A = 0,10$ m², corrispondente a un disco DN 350.

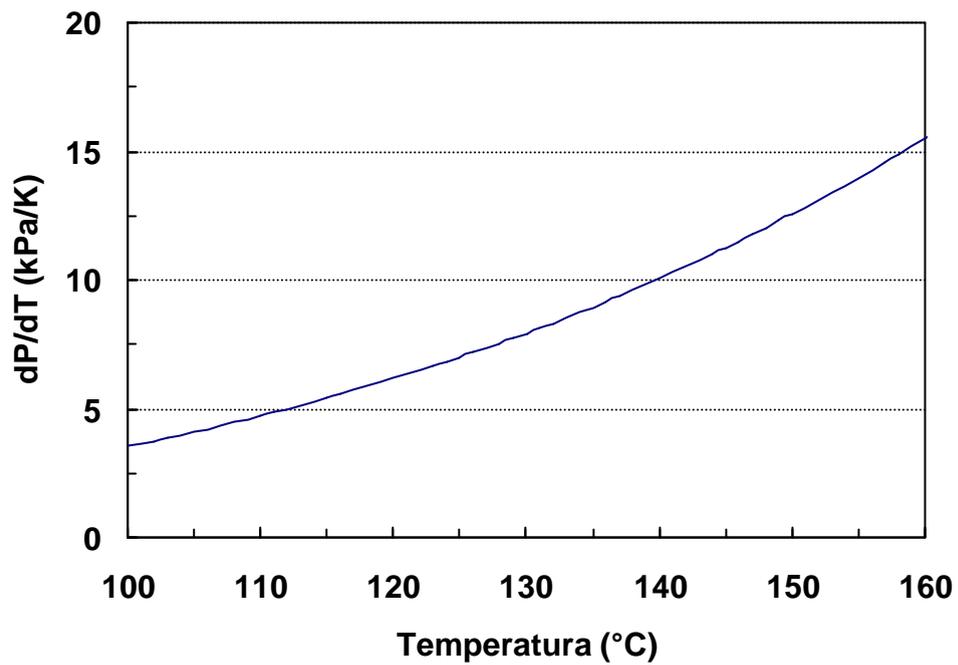


Fig. F.6– Andamento di dP/dT in funzione della temperatura massima raggiunta all'interno del reattore durante lo sfiato.

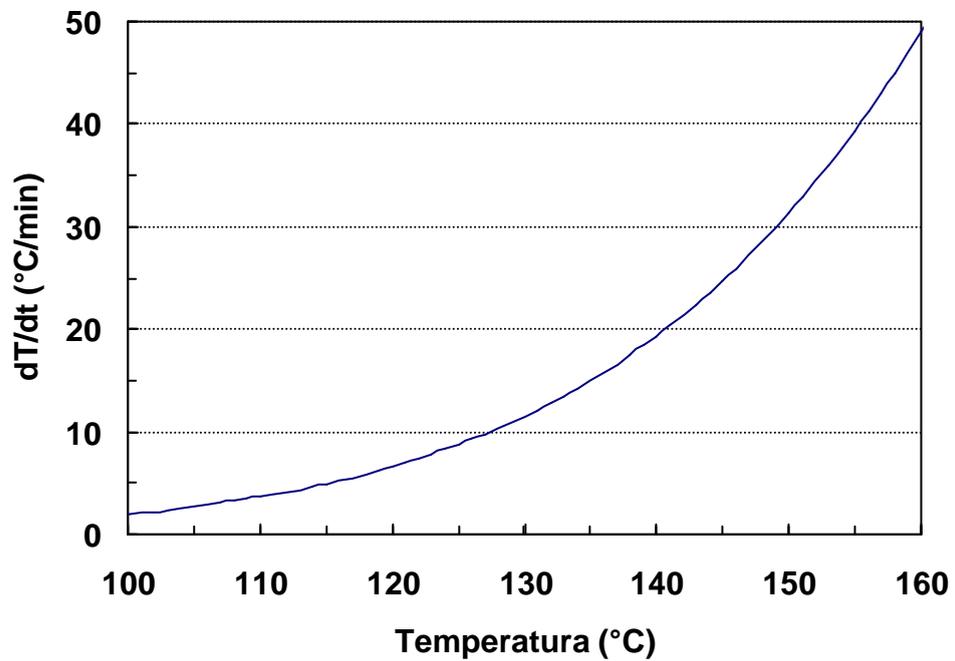


Fig. F.7 – Velocità di incremento della temperatura della massa di reazione.

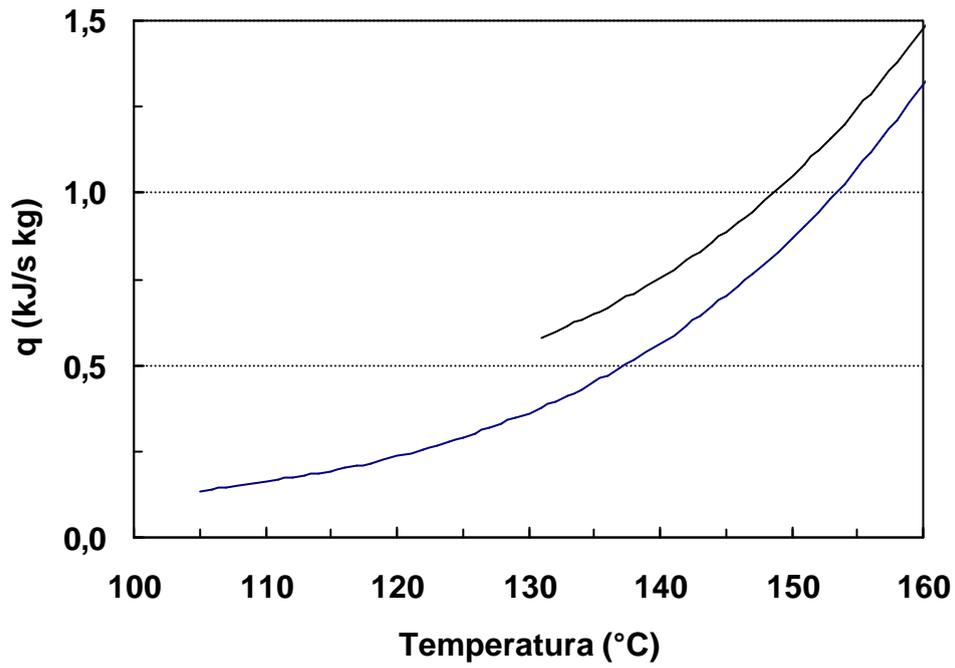


Fig. F.8 – Flusso termico generato in funzione della temperatura massima raggiunta all'interno del reattore durante lo sfiato.

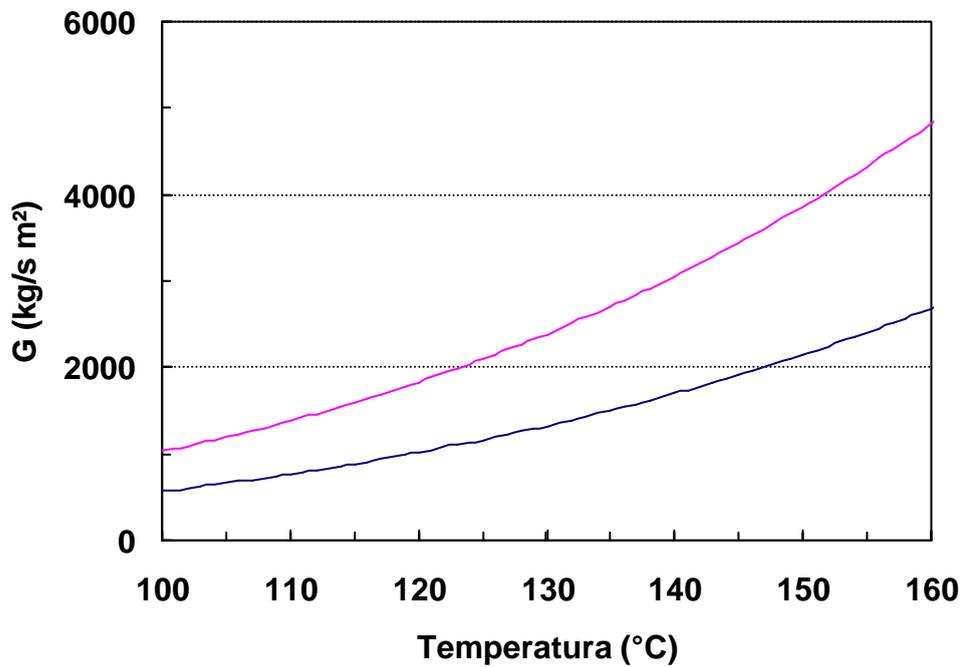


Fig. F.9 – Flusso di materia in funzione della temperatura massima raggiunta all'interno del reattore durante lo sfiato.

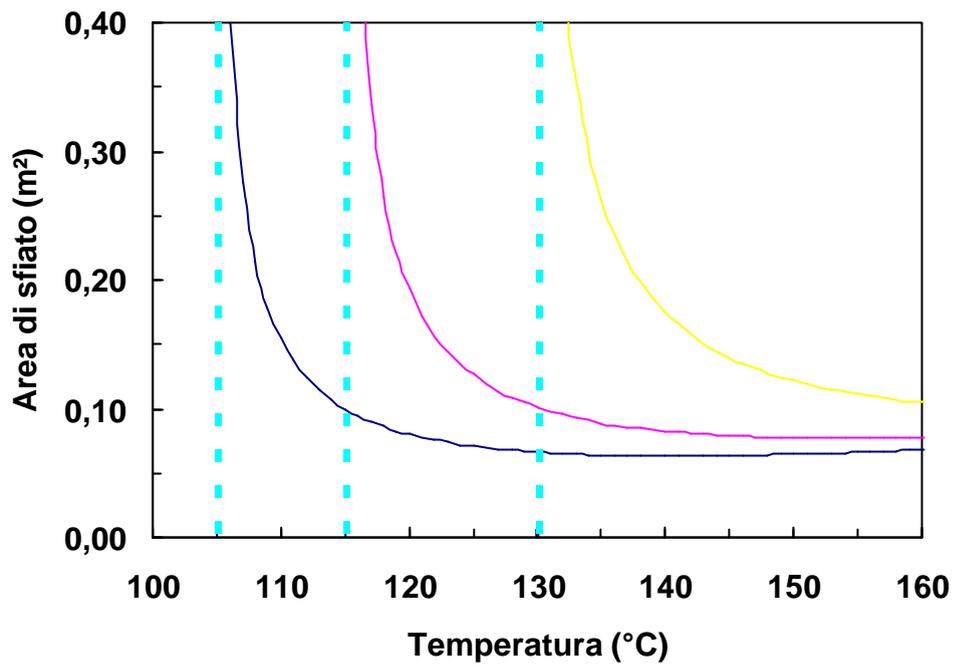


Fig. F.10 – Dimensione dell'area di sfiato in funzione della temperatura massima raggiunta all'interno del reattore durante lo sfiato.

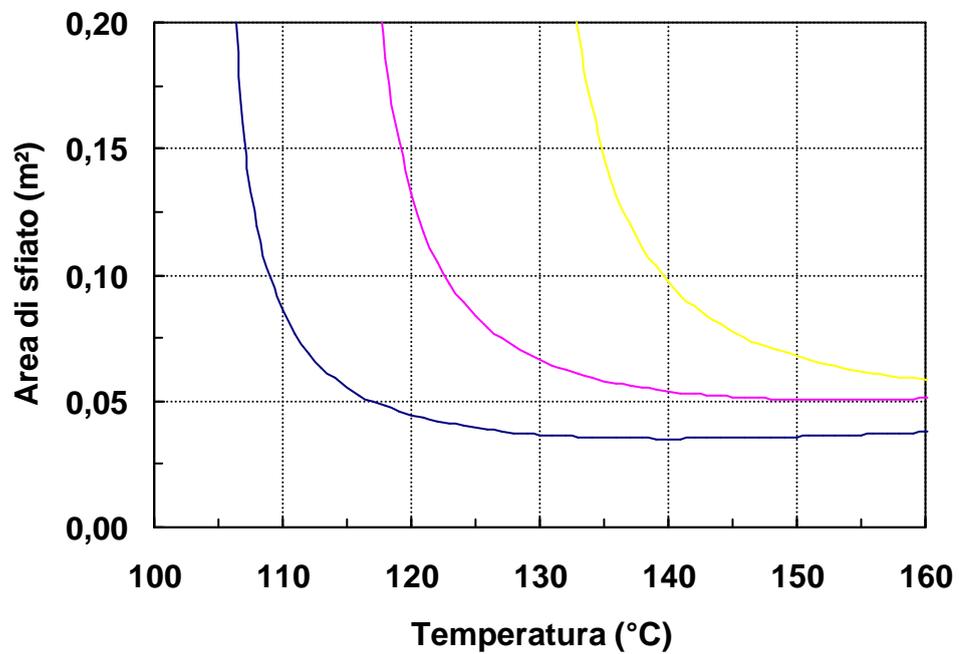


Fig. F.11 – Dimensione dell'area di sfiato in funzione della temperatura massima raggiunta all'interno del reattore durante lo sfiato.

F.4 Schema logico sintetico

In questo paragrafo conclusivo si riporta uno schema logico a blocchi (Figura F.12) che riassume i concetti esposti in precedenza. Lo schema a blocchi presentato contiene un criterio per l'utilizzo dei dati sperimentali ottenuti da una prova di calorimetria adiabatica ai fini della verifica delle dimensioni dei dischi di rottura in reattori batch in cui sono condotte reazioni chimiche esotermiche potenzialmente divergente, come ad esempio la produzione delle resine fenoliche.

Graficamente le informazioni contenute nel grafico sono organizzate in tre colonne; in quella più a destra si riportano all'interno di tre caselle ovali i dati di cui è necessario disporre per effettuare la verifica: i risultati della prova sperimentale, le caratteristiche chimico-fisiche della miscela di reazione e quelle costruttive del reattore.

La colonna centrale, costituita da tre aree rettangolari, contiene i modelli matematici utilizzati: quello per caratterizzare la reazione chimica, quello per descrivere il comportamento del reattore chimico e infine quello impiegato per simulare lo sfiato attraverso il disco di rottura scoppiato.

Infine, nella colonna più a sinistra sono elencati, all'interno di losanghe a forma di rombo, gli stadi intermedi del calcolo, di collegamento tra un modello e l'altro, che conduce al risultato finale, cioè alla stima della superficie di sfiato minima compatibile con la pericolosità intrinseca della reazione chimica.

La sequenza delle operazioni da svolgere è la seguente: noti la composizione del campione di prova (concentrazione delle specie reagenti), la temperatura iniziale e l'inerzia termica della cella di misura, da una prova di calorimetria adiabatica si ricava il ΔT adiabatico e il profilo dell'incremento di temperatura nel tempo dT/dt ; ipotizzando un modello cinetico per la reazione (ad esempio reazione di ordine n rispetto a un solo reagente), si ricavano graficamente i parametri cinetici con la procedura descritta nel paragrafo 2: l'ordine di reazione, l'energia di attivazione e la costante di velocità della reazione.

Caratterizzata la reazione chimica, si applica il modello del reattore (batch adiabatico) per ottenere il diagramma che riporta la velocità di variazione della temperatura prevista per il reattore reale a partire da quella registrata sperimentalmente sul campione di sostanza. Utilizzando la correlazione tra temperatura e tensione di vapore della miscela in reazione (nel caso della reazione tra fenolo e formaldeide, la pressione del sistema è descritta con buona approssimazione dalla curva di tensione di vapore del vapore d'acqua). I risultati dei calcoli descritti, in sinergia con la temperatura massima e quella di rottura del disco, permettono di applicare il modello di Leung per stimare l'area di sfiato minima e garantire lo sfiato in sicurezza del reattore.

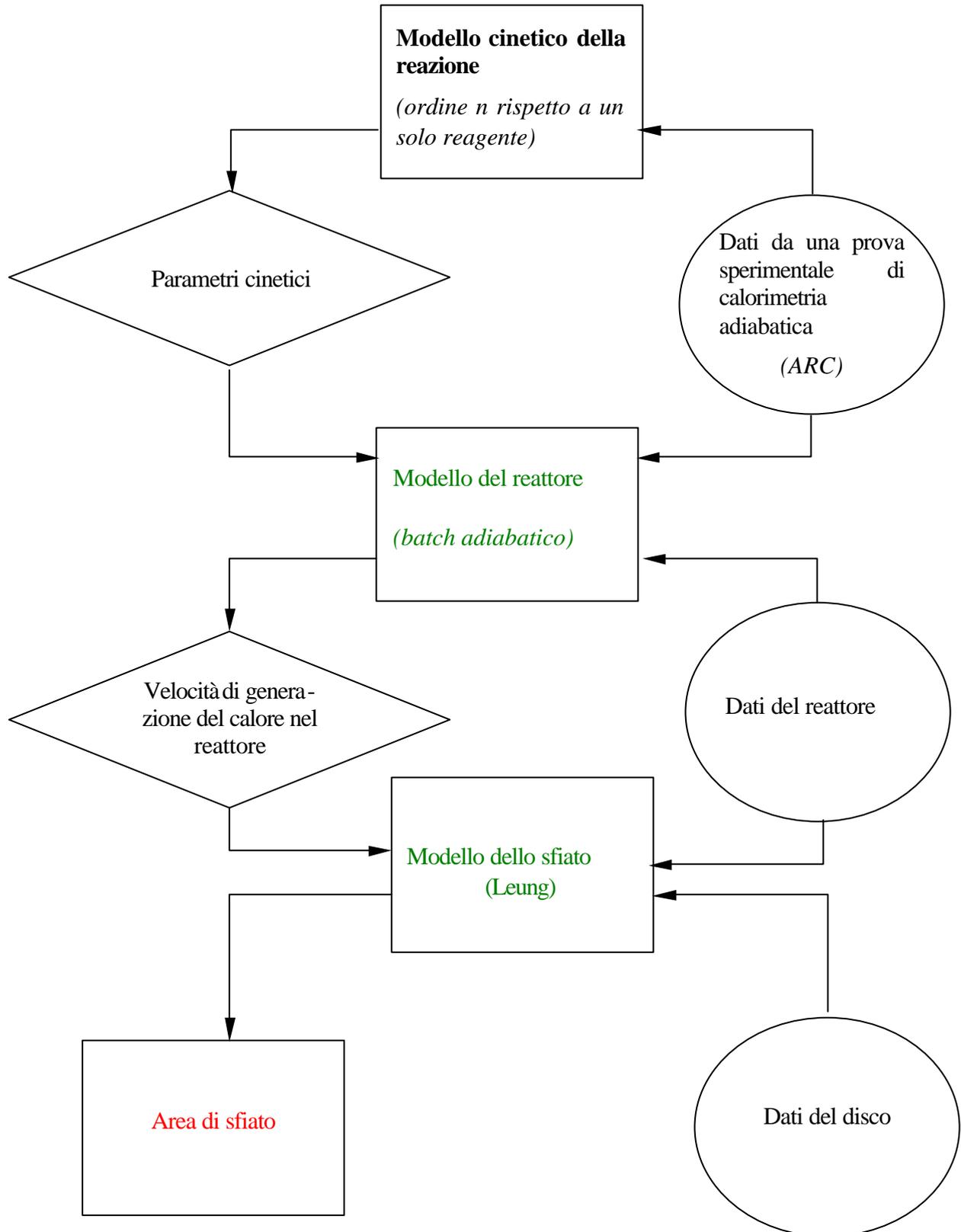


Fig. F.12 – Schema logico per la verifica del dimensionamento dei dischi di rottura.