

# METODI DI INDAGINE PER L'INDIVIDUAZIONE DI REAZIONI CHIMICHE POTENZIALMENTE PERICOLOSE E DELLE MISURE IMPIANTISTICHE DI SICUREZZA ASSOCIATE

P.F. ARIANO\*, A. ROBOTTO\*, C. ZONATO\*, C. DIBITONTO\*\*, A. RICCHIUTI\*\*\*, G. CAPPONI\*\*\*

\* Regione Piemonte, Assessorato Ambiente Via Principe Amedeo, 17 – 10123 Torino

\*\* ARPA Piemonte, Via della Rocca, 49 – 10100 Torino

\*\*\* ANPA, Via Vitaliano Brancati, 48 – 00141 Roma

## SOMMARIO

Attualmente non sono ancora molto diffusi strumenti “operativi” direttamente utilizzabili per la valutazione della potenziale criticità derivante dalla divergenza delle reazioni chimiche esotermiche. La complessità e la vastità della materia non consente, infatti, 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. Le caratteristiche di pericolosità di una reazione chimica variano addirittura con la “ricetta” e con le procedure operative di conduzione del processo. Essendo inapplicabili nel caso specifico metodi di calcolo esclusivamente analitici, diventa importante poter eseguire determinazioni sperimentali di caratterizzazione del sistema per valutarne la potenziale pericolosità.

La necessità di una metodologia di analisi strutturata adeguatamente e facilmente fruibile discende dalla difficoltà nella scelta del tipo di indagine sperimentale, nell'interpretazione dei risultati e nell'organizzazione degli stessi in un insieme di dati “significativo”.

## 1 IL DIAGRAMMA DI FLUSSO

Come proposta di strumento operativo per l'analisi del “rischio termico” e per l'indicazione dei consigli di prudenza di un reattore batch, si presenta, sotto forma di diagramma di flusso, una metodologia di indagine per l'individuazione del grado di criticità di reazioni chimiche potenzialmente divergenti.

Il destinatario di questo strumento non è solo il valutatore pubblico che ha a disposizione un metodo per stimare la completezza dell'analisi attuata dal gestore e la bontà delle misure di sicurezza adottate, ma anche evidentemente il gestore dello stabilimento che può predisporre di una metodologia di analisi guidata del pericolo termico e del livello di rischio connessi con il processo.

Il metodo si propone di affiancare le valutazioni sulla termodinamica dei processi, disponibili in numerosi metodi presenti in letteratura [1-4], con considerazioni sulle scelte processistiche, progettuali e operative da attuare come diretta conseguenza delle suddette valutazioni; esso infatti mette 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 dall'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 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 determinanti per la conoscenza del processo e, quindi, per la sicurezza.

Per migliorare la “percorribilità” del diagramma di flusso si fornisce di seguito 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 [5-6] 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.

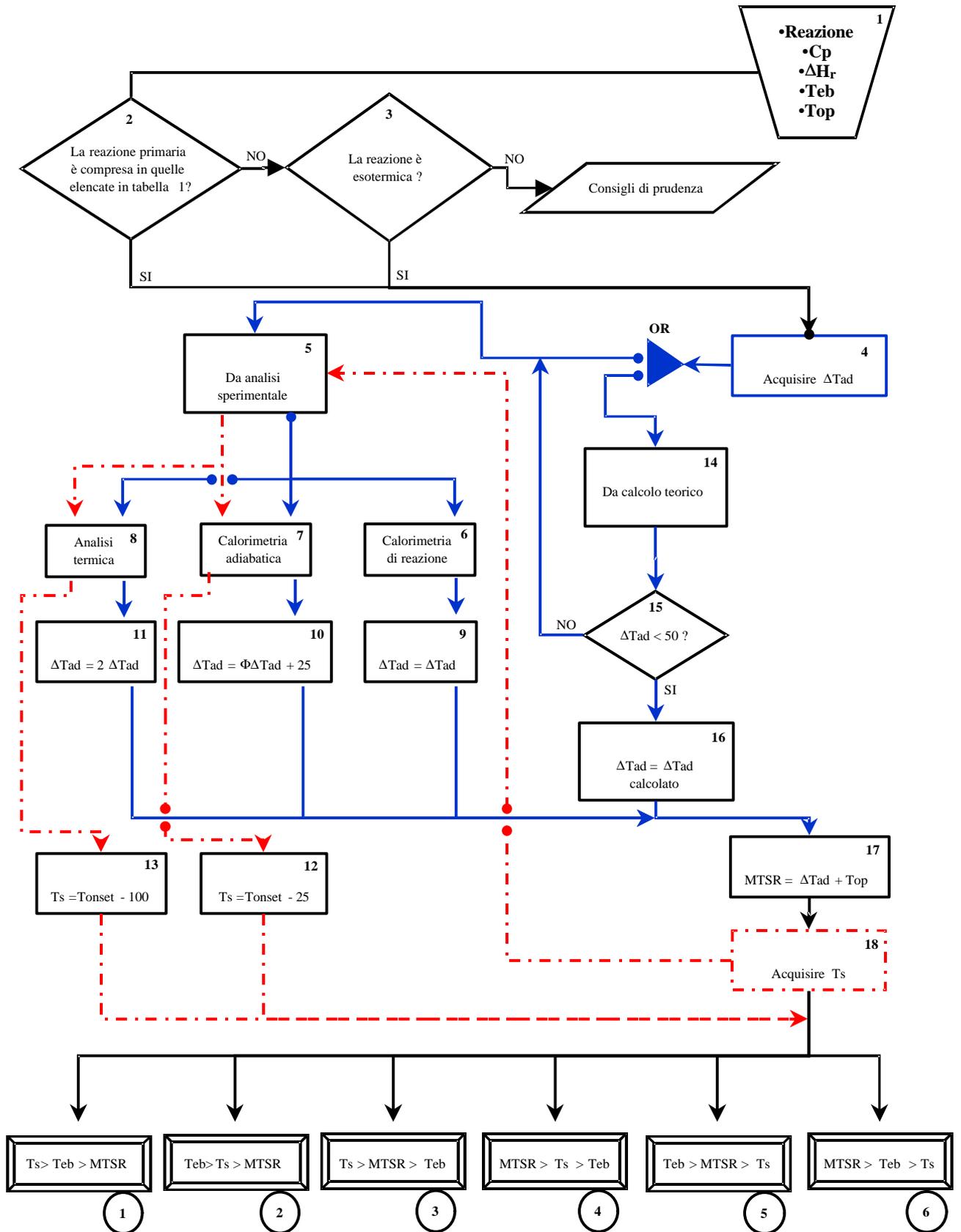


Figura 1 - Diagramma di flusso

## 1.1 La reazione primaria

Il primo passo per la definizione del grado di criticità della reazione primaria (quella desiderata) consiste nella conoscenza di alcune grandezze chimico-fisiche e termodinamiche necessarie per l'utilizzo del diagramma di flusso, vale a dire (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.

L'entalpia è definita come il calore svolto dal sistema di reazione in cui i reagenti sono convertiti in prodotti. Sarebbe interessante conoscere, piuttosto che l'entalpia di reazione vera e propria, il valore del calore sviluppato all'interno del sistema reagente definito attraverso un corretto bilancio energetico che tenga conto per esempio anche delle perdite di calore verso l'esterno, del calore legato al dosaggio di reattivi, di quello accumulato dalla massa di reazione e dagli inserti (termocoppie, agitatore, frangiflutti, ecc.) a causa del loro calore specifico. Tale grandezza è piuttosto difficile da calcolare, ma è valutabile sperimentalmente simulando le condizioni che si realizzano nel processo in esame. I valori sperimentali potrebbero però includere non solo il calore svolto dalla reazione desiderata, ma anche da tutte le altre indesiderate che eventualmente si sviluppano nelle condizioni operative selezionate; sarà pertanto cura dell'analista distinguere i contributi e quindi considerare un valore corretto di calore di reazione.

Per caratterizzare il processo, oltre all'entalpia globale di reazione, è necessario valutare la velocità di svolgimento del calore alle diverse temperature. E' desiderabile, inoltre, quando possibile, avere un quadro completo della cinetica di tutte le reazioni e conoscere il contributo di ognuna al calore globale di reazione.

L'accuratezza nella valutazione delle velocità globali di produzione di calore e di svolgimento di gas è un requisito essenziale perché le soluzioni processistiche e impiantistiche adottate consentano la conduzione in sicurezza del processo. In realtà queste grandezze 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, il trasporto di materia e sono molto influenzate dalla scala. Pertanto le prove sperimentali vanno condotte cercando di riprodurre in piccola scala il più possibile fedelmente le condizioni operative del processo industriale ed eventualmente tenendo conto di adeguati fattori correttivi da applicare ai risultati ottenuti.

Tabella 1 - *Entalpie di reazione*

Reazione	Valore indicativo entalpia [kcal/mol]
Ossidazione	
• idrocarburi→alcoli	- 40
• alcoli→aldeidi	- 45
• aldeidi→acidi	- 68
Idrogenazione	- 30
Nitrazione	- 20 ÷ - 35
Alchilazione	- 20
Solfonazione	- 15 ÷ - 30
Alogenazione	- 10 ÷ - 40

Procedendo nello schema di flusso (rombo 2), è richiesto se la reazione in esame appartenga a quelle elencate in tabella 1. La tabella 1 contiene un elenco non esaustivo di reazioni esotermiche che, come risulta anche dall'analisi storica, hanno un livello di pericolosità non trascurabile. Se la reazione non rientra nell'elenco di tabella 1 e se non è esotermica (rombo 3), il diagramma di flusso prevede un'uscita denominata "consigli di prudenza". Non è detto, infatti, che una reazione endotermica non sia pericolosa: la criticità è legata in questo caso alla potenziale instabilità dei prodotti di reazione: è necessario quindi un approfondimento con analisi specifica.

In caso contrario, a questo punto del diagramma di flusso (box 4) è richiesto di acquisire il valore del  $\Delta T_{ad}$ , 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  $\Delta T_{ad}$  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  $\Delta T_{ad}$  maggiore di 50K (rombo 15) è necessario eseguire 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  $\Delta T_{ad}$  ottenuto con una prova di analisi termica risulta maggiore di 50K.

Nel caso in cui il  $\Delta T_{ad}$  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  $\Delta T_{ad}$  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  $\Delta T_{ad}$  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 of Synthesis Reaction): esso è la somma tra temperatura operativa del processo e  $\Delta T_{ad}$  (box 17).

## 1.2 La reazione secondaria

Se la miscela reagente non sviluppa reazioni secondarie, lo studio si può considerare terminato e consente di 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 sua 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 utilizzando 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  $\Delta T_{ad}$ , 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 e di modalità di gestione e controllo del processo modulati sulla base della criticità specifica.

Evidentemente per i sistemi di cui non si osserva la  $T_s$  nel campo di temperatura nel quale ordinariamente sono condotte le analisi sperimentali, 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  $\Delta T_{ad}$ .

## **2 LIVELLI DI CRITICITÀ**

### **2.1 Livello di criticità A**

Il sistema non è da considerarsi particolarmente critico, poiché non si può avere un 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, di alcune reazioni di polimerizzazione, in cui un innalzamento indesiderato della temperatura di processo determina la formazione di prodotti a più alto peso molecolare, con il rischio di indurimento della massa reagente. Anche in tale situazione può essere necessario intervenire "spegnendo" la reazione, ad esempio con dosaggio di un inibitore di polimerizzazione.

### **2.2 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 durante le operazioni di carico e scarico permettendo l'uscita e l'ingresso di aria e in fase di reazione lo sfiato dei vapori che si producono nelle normali condizioni di esercizio.

Quando, per effetto di un aumento di temperatura indesiderato, si raggiunge l'ebollizione della miscela di reazione, occorre evacuare i vapori che tenderebbero a far crescere la pressione all'interno del reattore. Nel caso in cui i vapori prodotti presentino una certa 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 verso un idoneo sistema di abbattimento o di trattamento. 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 modalità con cui è fornito calore al sistema e quindi non solo dall'entalpia della reazione primaria espressa in termini di  $\Delta T_{ad}$ , ma anche dalla cinetica di reazione, vale a dire dalla velocità con cui il calore viene sviluppato.

Il  $\Delta T_{ad}$  rimane tuttavia un parametro di riferimento molto utile perché è un dato 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 il reattore dovrà essere dotato di un sistema di sfiato di emergenza [7] 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 a quella di ebollizione del componente più volatile ( $T_{eb}$ ) e che 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 che sia garantito il funzionamento del sistema di agitazione, determinante per l'efficacia dello scambio termico.

### **2.3 Livello di criticità 1**

Il sistema è riconducibile al livello di criticità A, quindi non è da considerarsi particolarmente critico poiché non 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.

### **2.4 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.

### **2.5 Livello di criticità 3**

Il sistema è riconducibile al livello di criticità B, già descritto in precedenza.

### **2.6 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'innesco di una reazione secondaria indesiderata. E' 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 innesco della reazione secondaria. In questa situazione il condensatore dei vapori può essere considerato come un dispositivo di sicurezza, che però ovviamente, non può sostituire i dispositivi per lo sfiato in emergenza dal momento che non rimane costante la temperatura di ebollizione al variare della pressione e della composizione della miscela.

L'attenzione del valutatore perciò, oltre che sui sistemi di sfiato, deve essere focalizzata anche sull'ampiezza delle superfici di scambio termico, sulla periodicità della manutenzione effettuata per controllare la crescita del fattore di sporramento, sugli aspetti gestionali: ad esempio il fluido più sporcante 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 divergenza della reazione.

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.

Il valutatore dovrà poi verificare se il sistema di raffreddamento asservito al reattore sia dimensionato in modo 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 forniti dall'azienda, in particolare dell'MTSR, il valutatore dovrà considerare l'eventuale contributo del calore della reazione secondaria al calore totale sviluppabile in caso di perdita di controllo misurato in termini di  $\Delta T_{ad}$ . Infatti può essere difficile, nel caso in cui la  $T_s$  sia inferiore alla somma della temperatura di inizio della reazione primaria e del  $\Delta T_{ad}$  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  $\Delta T_{ad}$  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  $\Delta T_{ad}$  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  $\Delta T_{ad}$  risulti maggiore di 75K; perciò in caso contrario, la sola indicazione fornita dal  $\Delta T_{ad}$  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'innesco della reazione secondaria oltre che di quello derivante dallo sviluppo di vapori derivante dall'ebollizione della miscela reagente. Oltre ad un corretto dimensionamento, effettuato tenendo conto della portata rilasciabile e lo stato fisico delle fasi coinvolte, il valutatore dovrà verificare se sono stati previsti sistemi adeguati per il convogliamento e il contenimento delle emissioni sulla base delle criticità emergenti in termini per esempio di loro potenziale tossicità o infiammabilità.

## **2.7 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.

Il valutatore dovrà quindi verificare, anche in questo caso, se i sistemi di scambio termico siano stati dimensionati e predisposti in maniera da poter contrastare anche lo sviluppo di calore derivante dalla reazione secondaria e da poter 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) o di evacuazione rapida che intervenga contestualmente ad un allarme di alta temperatura.

## **2.8 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.

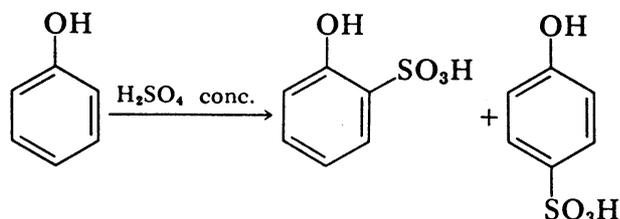
# **3 ESEMPIO DI APPLICAZIONE – REAZIONE DI SOLFONAZIONE DEL FENOLO**

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  $\text{SO}_3$ , diversa per ogni composto. In letteratura la concentrazione limite di  $\text{SO}_3$  è indicata con la lettera  $\pi$ .

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 borico, 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.

### 3.1 Applicazione

1. Il rombo 2 della figura 1 riguarda il tipo di reazione. Quella di solfonazione è compresa nell'elenco riportato in tabella 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  $\Delta T_{\text{ad}}$  (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 2 sono mostrati i valori delle entalpie di formazione a  $25^\circ\text{C}$  e di calore specifico a  $25^\circ\text{C}$  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 7.1 Dow Chemical Company).

Tabella 2 - Entalpie di formazione e calori specifici

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (fenolo)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (acido solforico)	$\text{H}_2\text{O}$ (acqua)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$ (acido monofenol-solfonico)
$\Delta H_f^0$ [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  $25^\circ\text{C}$  si ottiene dalla sommatoria dei valori delle entalpie di formazione di ogni sostanza, ciascuna moltiplicata per il relativo coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0_{\text{acidomonofenolsolfonico}} + \Delta H_f^0_{\text{acqua}} - \Delta H_f^0_{\text{fenolo}} - \Delta H_f^0_{\text{acidosolforico}} = -14.27 \text{ Kcal/mol}$$

Per il calcolo del  $\Delta T_{ad}$  è necessario ipotizzare una ricetta specifica: bisogna infatti riferire il  $\Delta H_r^0$  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  $\Delta T_{ad}$ , utilizzando, per il cp della miscela, quello dei reagenti:

$$cp_{\text{miscela}} = \sum (c_{pi}/P_{Mi}) * w_i = (24.77/98) * (1/1.37) + (19.23/98) * (0.37/1.37) = 0.2374 \text{ cal/g} * \text{K} = 0.9923 \text{ J/g} * \text{K} = 992.3 \text{ J/Kg} * \text{K}$$

$$\Delta H_r = -14.27 \text{ Kcal/mol fenolo} = -59.65 \text{ KJ/mol fenolo} = -165 \text{ J/g miscela}$$

$$\Delta T_{ad} = -165000/992.3 = 166 \text{ K}$$

3. Una volta calcolato il  $\Delta T_{ad}$ , 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  $\Delta T_{ad}$  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).

4. 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  $100^\circ\text{C}$ , il valore di MTSR, dato dalla somma del  $\Delta T_{ad}$  e della temperatura operativa, risulta di  $100+71,7 = 171,7^\circ\text{C}$  (box 17).

5. Considerando che sia nel caso di una prova DTA condotta fino a  $450^\circ\text{C}$ , sia in quello di una prova ARC condotta fino a  $250^\circ\text{C}$ , 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  $T_s > \text{MTSR} > T_{eb}$ . Tale livello di criticità è riconducibile al livello B poiché si ha  $T_s \gg \text{MTSR}$ .

## 4 COSTRUZIONE DEL REATTORE

A titolo esemplificativo, è possibile illustrare le ricadute dell'analisi effettuata con l'ausilio del diagramma di flusso, che consente l'attribuzione di un indice di criticità a processi discontinui che operano a pressione atmosferica senza catalizzatore eterogeneo, in termini di soluzioni impiantistiche che possono essere adottate per la mitigazione del rischio. In particolare è stato considerato il processo di sintesi delle resine fenoliche in ambiente basico, ottenute per reazione tra fenolo e formaldeide. Si tratta di un sistema reagente che presenta un valore molto elevato di  $\Delta T_{ad}$  e di cui la  $T_s$  non è determinata poiché ricade in un intervallo di temperature elevate. A tale sistema è perciò associabile un livello di criticità B.

L'obiettivo fondamentale da perseguire al termine di un processo istruttorio è quello di garantire che la componentistica di gestione e di sicurezza sia specificamente calcolata e dimensionata in relazione alle caratteristiche del processo ed alle fenomenologie incidentali ad esso connesse, in modo che, anche laddove si dovesse perdere il controllo della reazione, siano previsti sistemi di sicurezza passiva congruamente dimensionati. Inoltre, è auspicabile la ridondanza dei sistemi di sicurezza, poiché è inaccettabile che il malfunzionamento di un componente qualsiasi, o il semplice errore umano, conduca al verificarsi di situazioni pericolose, quali ad esempio l'innescarsi di reazioni divergenti.

### 4.1 Generalità

Qualora le caratteristiche qualitative e prestazionali delle resine lo consentano, è certamente consigliabile adottare sistemi semi-batch - ossia dosaggio in continuo di uno dei reagenti - che permettono di interrompere, anche automaticamente, la reazione in caso di innalzamento non controllabile della temperatura (e della pressione).

### 4.2 Dispositivi di sfiato in emergenza

I dispositivi di mitigazione delle conseguenze di eventuali situazioni di sovrappressione da considerare adatti a proteggere il reattore sono la valvola di sicurezza (PSV) e il disco di rottura a resistenza predeterminata, che possono essere efficacemente dimensionati secondo le metodologie proposte in letteratura, ad esempio dal DIERS [7].

Come ampiamente evidenziato in precedenza, si ribadisce la necessità di procedere al dimensionamento del disco di rottura partendo dai dati termocinetici ricavati sperimentalmente.

L'andamento dell'incremento di pressione nel tempo in tutto il sistema non deve essere superiore a quello previsto dalla curva di intervento del sistema di sicurezza calcolato in maniera tale che la sovrappressione massima raggiungibile durante il rilascio incidentale sia inferiore alla pressione di targa del reattore.

È altresì necessaria la presenza di un sistema di scarico rapido della massa in reazione in una vasca conformata in maniera tale da consentire lo sfogo in sicurezza della reazione. L'operazione deve essere effettuabile garantendo la sicurezza degli operatori.

### **4.3 Agitazione**

L'agitatore deve essere progettato in modo tale da assicurare una miscelazione uniforme all'interno del reattore. In questo modo, infatti, non si verificano concentrazioni localizzate di reagenti che potrebbero dar luogo a punti caldi e quindi difformità di temperatura all'interno della massa e è altresì garantito un adeguato funzionamento delle superfici di scambio termico.

Dal momento 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.

### **4.4 Superfici di scambio termico**

Dal punto di vista della sicurezza, il requisito principale del reattore in generale e di quello di produzione resine in particolare è che vi sia un'adeguata e tempestiva capacità di smaltimento del calore in modo tale che la miscela in reazione possa essere ricondotta ai livelli termici di processo. È pertanto necessario che tutte le superfici di scambio termico siano mantenute pulite e prive di incrostazioni di resine fenoliche che agirebbero da isolante e ridurrebbero dunque la capacità di scambio.

Dal momento che l'acqua è sempre presente in grande quantità nelle reazioni fenoliche (infatti, la formaldeide ed il fenolo sono in soluzione acquosa ed altresì altra acqua si sviluppa come prodotto dalla reazione di condensazione) e che solitamente il processo è condotto a pressione atmosferica alla temperatura di ebollizione, un condensatore dei vapori dotato di adeguata superficie di scambio costituisce strumento importante per il controllo della temperatura durante il riflusso in ricircolo. Il dimensionamento del condensatore deve, pertanto, rispondere ai principi di buona tecnica dell'ingegneria chimica.

L'area della superficie di scambio è necessario sia opportunamente maggiorata al fine di tenere conto anche della riduzione di scambio termico dovute ai normali depositi di resine all'interno dei tubi di condensazione durante il funzionamento.

Al fine di garantire l'efficacia dello scambio termico, è necessario che il fluido sporcante (vapore d'acqua con resina trascinata) passi all'interno dei tubi, mentre l'acqua di raffreddamento passerà lato mantello per mantenere una costante pulizia; è necessario altresì che il condensatore sia posizionato in maniera da formare un certo angolo rispetto all'orizzontale, in modo da permettere, anche per gravità, il drenaggio delle particelle condensate e delle goccioline trascinate ed orientato in modo da consentire l'accessibilità alle parti interne per le operazioni di manutenzione periodica. I tubi dell'acqua del condensatore devono essere adeguatamente dimensionati in modo tale da regolarne la portata.

Risultando inoltre presente un fenomeno di produzione di schiuma in una certa fase della reazione, è necessario che tali schiume non pervengano all'interno del condensatore con conseguente variazione del progressivo rateo di condensazione, sporcamento dell'impianto stesso ed ulteriore aggravio delle condizioni di formazione di schiuma all'interno del reattore stesso.

L'andamento anche visivo della reazione deve poter essere controllato anche attraverso idoneo schermo trasparente ed idonea illuminazione.

### **4.5 Servizio di riscaldamento**

Il rischio connesso alla fase riscaldamento è quello relativo ad un innalzamento termico della massa reagente secondo una curva temperatura-tempo non congrua con quella di processo, sia dal punto di vista dell'aumento di temperatura stesso, sia di un'eccessiva durata della fase di riscaldamento.

Il reattore deve essere pertanto dotato di sistemi atti a controllare l'andamento della temperatura nel tempo; nel caso di andamento termovelocimetrico superiore a quello del set point di processo- predeterminata in base a prove sperimentali di laboratorio effettuate in base alla specifica ricetta usata - il sistema di controllo deve essere in grado di riportare in sicurezza il reattore, anche in caso di malfunzionamento degli strumenti alimentati pneumaticamente o elettricamente.

#### **4.6 Servizio di raffreddamento ad acqua**

Lo smaltimento del calore di reazione avviene sia nel condensatore sia nel reattore mediante scambio con acqua fredda in una camicia esterna o in un serpentino interno. Qualora tale drenaggio risulti insufficiente nel transitorio di massima esotermicità della reazione si manifesta il rischio di una reazione divergente con conseguente fuori controllo dei parametri temperatura e pressione. Al fine di contrastare tale evenienza devono esserci, quali accorgimenti minimi ed essenziali, i seguenti:

- sistema di alimentazione dell'acqua di raffreddamento alla temperatura e pressione congrue. Vanno utilizzate almeno due riserve di acqua separate ed intercambiabili fra loro, con sistemi di flussaggio ad alta affidabilità, sia dal punto di vista dell'alimentazione di potenza, sia da quello idrodinamico;
- i dispositivi di regolazione della portata dell'acqua ad azionamento pneumatico devono essere del tipo mancanza aria - apre (fail safe);
- la corretta e congrua circolazione dell'acqua risulta elemento fondamentale di sicurezza. In qualsiasi situazione di emergenza - ad esempio necessità di funzionamento di tutti i raffreddamenti a valvole di regolazione aperte - la riserva d'acqua dovrà risultare congruamente dimensionata per far fronte alle esigenze degli impianti che ad essa attingono; è pertanto importante che l'impianto consenta, con alta affidabilità e tempestività, dei punti di raffreddamento secondo le necessità che man mano si manifestassero in particolare sui componenti più critici;
- la riserva idrica dovrà essere dotata di regolatori di livello che non ne consentano la riduzione oltre un livello minimo di sicurezza.

Può essere auspicabile, conseguentemente a quanto sopra enunciato, che i sistemi di riscaldamento e di raffreddamento siano indipendenti tra di loro.

#### **4.7 Servizio energia elettrica**

Evento iniziatore di situazione incidentale in impianti del tipo di cui trattasi risulta spesso un disservizio dell'alimentazione elettrica alle apparecchiature di processo o di controllo elettricamente alimentate.

L'incidente può essere mitigato con annullamento degli effetti dannosi mediante la predisposizione di adatto gruppo elettrogeno che entri in funzione automaticamente all'atto del disservizio elettrico del sistema primario di alimentazione.

Il sistema di emergenza suddetto, opportunamente dimensionato e dotato di gruppo di continuità, dovrà essere in grado di assorbire il carico elettrico dovuto a corrente di spunto di apparecchiature dinamiche che si fossero arrestate o avessero rallentato notevolmente la loro velocità di funzionamento.

Al fine di aumentare l'affidabilità funzionale del sistema elettrico di emergenza e diminuirne il tempo di risposta, è opportuno che al sistema stesso siano asservite solo le funzioni essenziali che garantiscono la permanenza o il ritorno in sicurezza dell'impianto (p.es. agitatore, microprocessore, sistema di spinta fluido di raffreddamento, funzionamento indicatori e registrazione dei parametri di reazione, illuminazione impianto, etc)

#### **4.8 Servizio aria compressa**

Analogamente ad un disservizio elettrico, anche quello relativo all'impianto aria compressa potrebbe creare situazioni di rischio analoghi a quelli già enunciati. Un polmone di aria di capacità valutata in relazione a situazioni incidentali di durata ammissibile consentirebbe di gestire la regolazione del processo sino al conseguimento di una situazione di non pericolo per il sistema.

Allarmi di bassa pressione, opportunamente tarati, risultano indispensabili per un rapido segnale di guasto con possibilità di attivazione tempestiva delle procedure di emergenza.

Un asservimento di dispositivi automatici di intervento ai pressostati di linea consentirebbe di minimizzare sia i tempi di percezione e decisionali, sia quelli propri dell'impianto relativi all'attivazione delle procedure automatiche di emergenza.

La posizione di tutte le valvole ad aria, consequenziali ad un guasto nel sistema stesso, deve attuare la configurazione, opportunamente scelta, atta a minimizzare le conseguenze dell'incidente.

## CONCLUSIONI

Nel lavoro è stato proposto uno strumento operativo di agevole utilizzo per la stima di massima del grado di pericolosità e di rischio associati ad un processo chimico in termini di potenziale sviluppo di reazioni fuggitive.

La proposta è stata presentata sotto forma di flow ranking method strutturato in modo da coprire le problematiche termiche dei reattori batch e semibatch non solo rispetto all'esotermicità della reazione primaria ma anche rispetto allo sviluppo potenziale di una reazione secondaria indesiderata.

La novità del metodo risiede nel fatto che vengono messi in relazione gli aspetti connessi alla pericolosità intrinseca della reazione chimica con i requisiti di tipo impiantistico delle apparecchiature in cui la stessa è condotta modulando gli stessi sulla base dei livelli di criticità emergenti in fase di applicazione del diagramma di flusso.

Il destinatario di questo strumento non è solo l'operatore pubblico che ha a disposizione un metodo per valutare la sistematicità e la completezza dell'analisi attuata dal gestore e la bontà delle misure di sicurezza adottate, ma anche evidentemente lo stesso gestore che può predisporre di una metodologia di analisi guidata del pericolo termico e del livello di rischio connessi con il processo.

## SIMBOLOGIA

$C_p$	calore specifico
$\Delta T_{ad}$	massimo incremento di temperatura che si può realizzare in condizioni adiabatiche per effetto dell'esotermicità della reazione
$\Delta H_r$	entalpia di reazione
$\phi$	inerzia termica del dispositivo sperimentale
MTSR	Maximum Temperature of Synthesis Reaction
$T_{eb}$	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

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. BARTON, R. ROGERS *Chemical Reaction Hazards*. Institution of Chemical Engineers, 1997
- [2] T. GREWER *Thermal Hazard of Chemical Reactions*. Elsevier, 1994.
- [3] AA.VV. *Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design*, American Institute of Chemical Engineers, 1995
- [4] F.P LEES *Loss Prevention in the Process Industries* Butterworth Heinemann, 1996.
- [5] R. PERRY, D. GREEN, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill International Editions
- [6] R.C. REID J.M. PRAUSNITZ, B.E. POLING *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw Hill International Editions
- [7] 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.