

IL CONTROLLO DELLE REAZIONI PERICOLOSE: STUDIO DI UN CASO NELL'INDUSTRIA CHIMICO-FARMACEUTICA

Lauri, R.¹, Luccone, L.G.², Mari, G.¹, Romani, V.³

¹ISPESL, DIPIA, Via Urbana 167, Roma, 00184

²Dip. Ingegneria chimica, Università di Roma "La Sapienza", via Eudossiana 18, Roma, 00184

³Biosint, Via del Murillo, 16, Sermoneta (LT)

SOMMARIO

Nel lavoro verrà presentato il caso-studio di un reattore chimico in cui viene condotta una reazione esotermica (potenzialmente runaway). Verranno evidenziati nel dettaglio tutti gli accorgimenti di sicurezza che sfruttano diversi componenti dell'impianto e il sistema di controllo di processo che permettono una conduzione sicura della reazione anche in presenza di anomalie e blocchi dei servizi.

La reazione principale è una reazione di acilazione che trasforma l'intermedio L-Carnitina cloro-idrata in Acetil-Carnitina cloro-idrata mediante l'aggiunta di un gruppo acetile (CH₃-CO). Tale reazione è esotermica e viene condotta in ambiente acido (dovuto alla presenza di acido acetico e acido cloridrico libero) a 60°C.

1.0 CONTESTO NORMATIVO DI RIFERIMENTO

L'art. 5 del D.Lgs. 334/'99 [1], il recepimento italiano della direttiva Seveso II, recentemente arrivata alla terza edizione con il D.Lgs. 238/'05, afferma che "il gestore è tenuto a prendere tutte le misure idonee a prevenire gli incidenti rilevanti e a limitarne le conseguenze per l'uomo e per l'ambiente" mentre per incidente rilevante nell'art. 3 si intende: "Un evento quale un'emissione, un incendio o un'esplosione di grande entità, dovuto a sviluppi incontrollati che si verificano durante l'attività di uno stabilimento di cui all'articolo 2, comma 1, e che dia luogo ad un pericolo grave, immediato o differito, per la salute umana o per l'ambiente, all'interno o all'esterno dello stabilimento, e in cui intervengano una o più sostanze pericolose". Questa premessa offre la base normativa su cui si fonda questo lavoro che è incentrato sulla delicata tematica del controllo delle reazioni chimiche che potrebbero dare luogo a sviluppi incontrollati pericolosi.

2.0 ANALISI STORICA

Una delle più dettagliate analisi storiche sulle reazioni non controllate fu condotta da Barton e Nolan [2] che hanno esaminato 253 incidenti il cui evento iniziatore è stato appunto una reazione chimica. I risultati della loro analisi sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 1. Analisi storica incidenti originati da una reazione chimica incontrollata

Cause	Numero incidenti	Percentuale
Errori nel caricamento del reattore	38	15,0
Mancanza di conoscenze sulla chimica e termochimica del processo	34	13,4
Presenza di impurezze	33	13,0
Problemi connessi con le valvole	31	12,3
Guasto o blocco dell'agitatore	24	9,5
Impossibilità di determinare la causa	24	9,5
Inadeguato controllo della temperatura	22	8,7
Inadeguato raffreddamento	21	8,3
Guasti alle apparecchiature di servizio	10	4,0
Innesco ritardato della reazione	9	3,6
Eccessivo accumulo dei reagenti	7	2,8

I risultati di uno studio di Haga del 1982 sembrano confermare quanto risulta dalla tabella 1; secondo il suo studio il 41% degli incidenti derivavano da una incapacità nel gestire impiantisticamente il calore di reazione e il 14 % degli incidenti dipendevano da un eccessivo riscaldamento della massa reagente. E' interessante notare come sia gli urti che le incompatibilità non conosciute tra le sostanze si attestino rispettivamente al 13% e al 12%. Il Chemical Safety and Hazard Investigation Board ha mostrato che nel ventennio (1980-2001) ci sono stati negli Usa 167 incidenti dovuti a reazioni incontrollate, e di questi incidenti 48 hanno provocato 108 vittime, 12 incidenti hanno causato danni per oltre 10 milioni di dollari, 3 più di 100 milioni di dollari. Il 70% degli incidenti, inoltre, è avvenuto nell'industria chimica e chimico-farmaceutica. Marrs e Lees nel 1989 hanno studiato e classificato le conseguenze di 66 incidenti dovuti a sovrappressione in reattori chimici. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

Tabella 2. Conseguenze degli incidenti originati da reazioni chimiche incontrollate

Conseguenze	Numero incidenti	Percentuale
Rottura del reattore e rilascio di sostanze pericolose	19	28,8
Recipiente aperto: rilascio di sostanze pericolose	18	27,3
Rottura di apparecchiature di servizio in vetro, rilascio di sostanze pericolose	16	24,2
Rilascio di sostanze pericolose per cause diverse dalle precedenti	5	7,6
Esplosione	5	7,6
Rottura del reattore senza rilascio di sostanze pericolose	1	1,5
Rottura del recipiente di raccolta al termine della linea di sfiato(vent)	1	1,5
Incendio al serbatoio di raccolta al termine della linea di sfiato	1	1,5

I dati mostrati nel precedente paragrafo evidenziano come l'innesco di reazioni incontrollate sia dovuto a quattro ordini di fattori [3]: mancanza di conoscenze della chimica e termochimica del processo, inadeguato smaltimento del calore di reazione, errori operativi ed errori nella progettazione; la tabella 2 invece rende evidente come il verificarsi di una reazione incontrollata possa portare facilmente a effetti domino, specie in quelle situazioni impiantistiche in cui le apparecchiature sono congestionate e le sostanze trattate sono particolarmente infiammabili. Dal punto di vista squisitamente dell'analisi del rischio è auspicabile che l'analisi dettagliata condotta, sia a livello di modelli che di prove sperimentali, per la caratterizzazione delle reazioni venga spinta a un grado di approfondimento maggiore di quello diffuso attualmente.

3.0 ANALISI DEL PROCESSO E DELL'IMPIANTO

3.1 Descrizione generale

Si prendono in esame il reattore e le apparecchiature ad esso correlate e utilizzate nella fase di lavorazione studiata, cioè la reazione di acilazione. Infatti, come tutte le apparecchiature operanti in batch dell'industria chimico-farmaceutica, anche questo reattore è chiamato a svolgere molteplici funzioni nel corso delle varie campagne di prodotti e, all'interno di ogni singola campagna, si differenziano fasi diverse nelle quali vengono interessate, di volta in volta, differenti parti dell'impianto tra quelle che sono installate a supporto del reattore stesso.

Nella situazione specifica si vuole descrivere il sistema di termostatazione del reattore e il sistema di alimentazione del reagente "anidride acetica". Verrà pertanto trascurato tutto il sistema legato alla distillazione discontinua del solvente, alla sua successiva condensazione e il sistema di alimentazione dello slurry alla centrifuga sottostante che permette la separazione del solido che costituirà il prodotto finale.

3.2 Reattore

Il reattore è in acciaio al carbonio smaltato e incamiciato. La camicia di termostatazione copre tutto il fondo e la parte cilindrica, ed è dotata di 2 ingressi e di 2 uscite. Il volume del corpo principale è di circa 9000 litri, il fondo e la testa hanno forme ellittiche. Il diametro interno è di 2 m e l'altezza totale interna è di 3 m. Il volume della camicia è di circa 760 litri. Sulla testa del reattore è installato un agitatore, anch'esso in acciaio smaltato, azionato da un motore elettrico da 11 kW, dotato della possibilità di regolare il numero di giri mediante variazione della frequenza di alimentazione. Sulla testa sono presenti numerosi bocchelli, mentre

sul fondo del corpo principale vi è solo il bocchello di scarico dotato di apposita valvola di fondo. Per la descrizione del sistema ci si servirà di uno schema semplificato che meglio si adatta ai commenti oggetto della presente relazione.

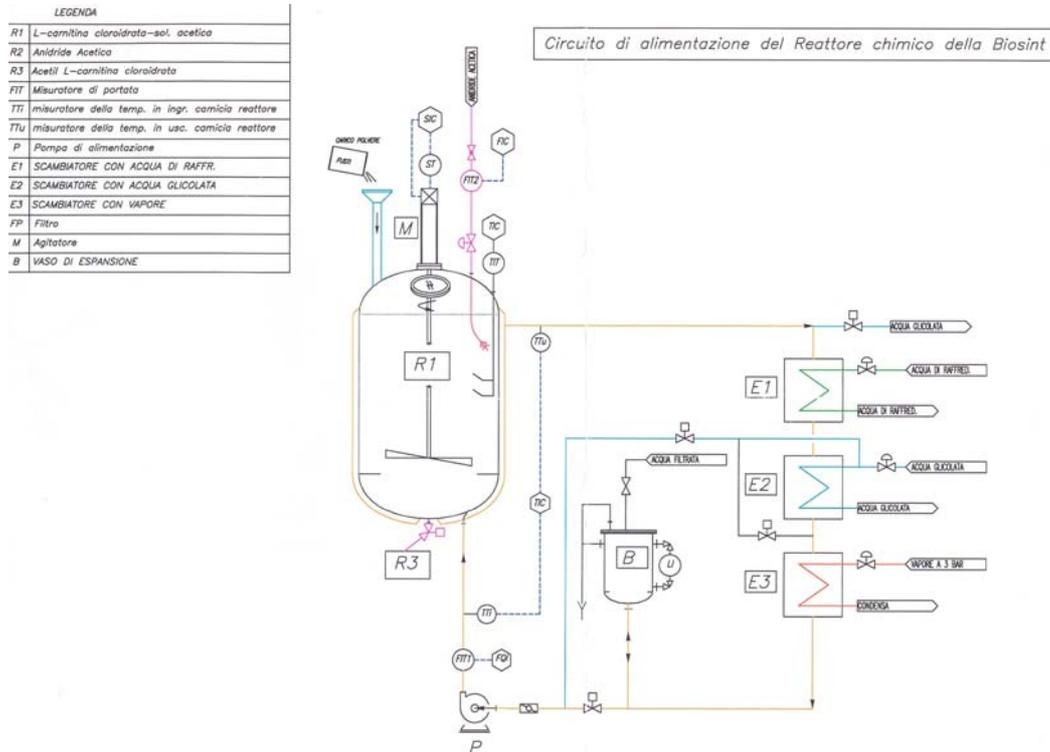


Figura 1. Schema del reattore e degli elementi impiantistici collegati in esame

Dallo schema dettagliato e da una visita in campo, tuttavia, si deduce che, a causa dei composti chimici molto corrosivi utilizzati, la maggior parte del piping relativo al reattore è di acciaio al carbonio rivestito internamente di teflon, mentre altri componenti sono realizzati in Hastelloy, vetro, o materiali plastici (PVC, PVDF, ecc...). Al contrario, i componenti del circuito di termostatazione, non essendo interessati dalle sostanze corrosive, sono realizzati in acciaio al carbonio.



Figura 2. Immagini del reattore in esame

3.3 Sistema di termostatazione

Il sistema di termostatazione utilizza un fluido (acqua con aggiunta di glicole etilenico, con funzioni antigelo) chiuso all'interno di un circuito che comprende: la camicia del reattore; 3 diversi scambiatori di calore a piastre; la pompa di ricircolazione; un vaso di espansione. La pompa di ricircolazione dell'acqua e glicole è dotata di una alimentazione elettrica garantita anche in caso di mancanza di corrente.

Tale tipo di circuito "chiuso", scelto dal progettista in questo caso, offre vari vantaggi: si evita di miscelare tra loro i vari fluidi di riscaldamento (vapore, acqua di raffreddamento e acqua glicolata); si evitano bolle d'aria, e conseguenti colpi d'ariete, dovuti al continuo riempimento e svuotamento della camicia con fluidi diversi. In sostanza, si consente una gestione completamente automatizzata di tutto il circuito.

Di contro il sistema "chiuso", è un po' più lento nella risposta nel caso in cui occorra passare repentinamente dall'azione di riscaldamento a quella di raffreddamento o viceversa. Su questa maggiore lentezza pesano significativamente le varie inerzie termiche del circuito e, soprattutto, la necessità di effettuare un doppio salto termico tra i vari fluidi di servizio distribuiti nell'impianto (vapore, acqua a 20°C e acqua a 5 °C) ed il fluido contenuto all'interno del reattore (passando, appunto, attraverso il fluido intermedio del circuito).

Tuttavia il tipo di processo qui considerato non ci obbliga ad avere un impianto estremamente rapido nelle variazioni di flusso di calore in ingresso ed uscita dal reattore.

In ogni caso, comunque, il progettista non ha voluto rinunciare alla possibilità, in caso di emergenza, di mandare direttamente l'acqua glicolata (+5°C) nella camicia del reattore by-passando, per mezzo di valvole automatiche, tutti gli scambiatori di servizio e sfruttando, in ogni caso, la pompa di ricircolazione. Tale opzione entra in gioco solo qualora la temperatura all'interno del reattore invece di essere di 60 °C, si innalzasse in modo anomalo fino a raggiungere i 90 °C.

La pompa di distribuzione generale dell'acqua glicolata gode di una alimentazione elettrica garantita anche in caso di mancanza di corrente. In caso di assenza di alimentazione elettrica mancherebbe la possibilità di produrre nuova acqua gelida ma è tuttavia garantito uno stoccaggio di 30 m³.

Un commento generale sul circuito di termostatazione riguarda il suo grado di strumentazione, decisamente superiore alla media di impianti simili. Ad esempio, è installato un misuratore e trasmettitore della portata del fluido che ricircola nel circuito stesso. Tutte le temperature di ingresso e uscita dalle apparecchiature (scambiatori e camicia del reattore) sono visualizzate in campo e sono bene identificate. Alcune temperature ritenute importanti sono trasmesse al computer di processo in sala quadri. Le numerose valvole automatiche on/off e le varie valvole regolatrici pneumatiche sono dotate di meccanismi che le portano in posizione sicura "fail safe" anche in caso di mancanza di energia esterna (in questo caso "aria compressa valvole" a circa 7 bar). Nel circuito in esame la configurazione considerata sicura (fail safe) è quella di massimo raffreddamento del reattore.

Tabella 3. Tabella riassuntiva dati circuito

Apparecchiatura	Sigla		
Pompa di ricircolo	P	Portata	15 m ³ /h
Scambiatore raffreddamento	E1	Acqua raffreddamento	20 °C
Scambiatore raffreddamento	E2	Acqua refrigerata	5 °C
Scambiatore riscaldamento	E3	Vapore 4 bar	150 °C

3.4 Sistema di controllo e interblocchi di sicurezza

L'impianto è inoltre dotato di un sistema di controllo automatico DCS. Preme qui sottolineare come ogni parte dell'impianto (strumento o valvola) che sia collegata al computer di controllo di processo, sia chiamata a dare il suo contributo in termini di sicurezza realizzando una serie di controlli incrociati e di interblocchi che rendano immediatamente riconoscibile ogni deviazione del processo dal "sentiero" tracciato dal gestore dell'impianto. Inoltre, anche in presenza di qualche anomalia, sono state studiate ed attuate delle opportune misure per mettere l'impianto in sicurezza. Una delle più interessanti, tra le varie misure di sicurezza, sfrutta la possibilità di effettuare, con l'aiuto del computer, in ogni momento, un bilancio termico tra il calore rimosso dal reattore mediante la camicia e il calore aggiunto dalla reazione esotermica di acilazione.

La reazione viene condotta ad una temperatura costante di 60 °C, per cui il sistema di controllo vigila che vi sia un sostanziale equilibrio nel rapporto tra calore immesso nel reattore e calore sottratto. Viene effettuato

un controllo per verificare che il rapporto (*calore fornito*)/(*calore asportato*) rimanga circa unitario. Per potere fare ciò, è stato necessario dotare il sistema di termostatazione di tutta una serie di strumenti descritti nel paragrafo precedente e di cui vanno menzionati il misuratore e trasmettitore di portata dell'acqua del circuito chiuso di termostatazione stesso e i due trasmettitori di temperatura dell'acqua in ingresso e in uscita dalla camicia del reattore. In questo modo è possibile calcolare il calore asportato dal reattore. Oltre al raffreddamento dovuto alla camicia, un ulteriore contributo al calore asportato (seppure di "peso" secondario) è stato calcolato considerando il riscaldamento dell'anidride acetica, alimentata nel reattore a temperatura ambiente, la quale si ritrova rapidamente alla temperatura di reazione di 60 °C, presenti all'interno. Sul versante invece del calore aggiunto al reattore esso deriva, in misura più significativa, dalla reazione vera e propria che si ottiene aggiungendo al reattore una portata controllata di anidride acetica liquida che reagisce con la L-Carnitina, a cui va sommato un contributo fisso dovuto all'agitazione. Disponendo di dati chimico-fisici sulla reazione e grazie alla lunga esperienza sul processo, è stato possibile legare la quantità di anidride acetica aggiunta all'apporto di calore di reazione sviluppato. Operando con una portata di circa 150 kg/h di anidride acetica si può calcolare il calore di reazione q_R . Eventuali scompensi rilevati dal computer di processo, vanno a modificare l'aggiunta di reagente (il "colaggio") che è controllata da una valvola di regolazione automatica del tipo "fail closed" (cioè che chiude in caso di mancanza di aria valvole). In caso di eventuali anomalie quali aumento di temperatura o inefficacia nell'asportazione del calore, si procede, quindi, ad una progressiva riduzione dell'aggiunta di anidride acetica fino ad arrivare ad una completa chiusura della valvola di regolazione. Ulteriori dati numerici sul bilancio di energia del reattore si trovano nel paragrafo 4. In aggiunta a questo, solo per citare alcuni dei controlli "incrociati" cui si accennava all'inizio, l'aggiunta di anidride acetica (1 m³ in tutto) è costantemente controllata, oltre che dal misuratore di portata "massico", anche dall'aumento di peso del reattore (misurabile tramite celle gravimetriche) e dall'aumento di livello all'interno del reattore stesso, misurato per mezzo di uno strumento che sfrutta il principio del "radar". La suddetta portata di reagente, oltre che ad essere controllata tramite la valvola di regolazione, è poi anche limitata da un orifizio (un piccolo foro inserito nella linea di alimentazione) che impedisce, comunque, il superamento di una soglia massima considerata "di sicurezza". Un ulteriore controllo del buon andamento dell'impianto e del processo è stato ottenuto sfruttando la presenza di due trasmettitori della temperatura interna del reattore. Uno di questi si trova inserito nel frangiflutti smaltato e il secondo si trova inserito nella valvola di fondo del reattore stesso. In condizioni normali e di buona agitazione, queste due temperature devono coincidere. Qualora il computer segnalasse una differenza di oltre 4 °C tra le due suddette temperature, l'aggiunta di reagente verrebbe fermata e l'operatore verrebbe avvisato della presenza di questa anomalia. Nonostante l'agitatore rientri tra quelle apparecchiature che sono provviste di alimentazione elettrica preferenziale anche in caso di mancanza di energia elettrica dall'esterno, l'aspetto di un eventuale malfunzionamento dell'agitatore è stato preso in considerazione dotando l'impianto di un interblocco che impedisce l'aggiunta di anidride acetica in caso, appunto, di guasto all'agitatore. La mancanza di agitazione, poi, provocherebbe un immediato crollo del coefficiente di scambio termico tra la camicia e la massa all'interno del reattore. Onde rimediare parzialmente a tale problema, il reattore è dotato di un sistema di iniezione di azoto gassoso a temperatura di 15-20 °C da un pescante la cui estremità è orientata tangenzialmente al moto della massa di liquido e che, quindi, mantiene (seppur in misura minore) una certa agitazione del liquido interno ed un discreto effetto di raffreddamento. Infine, si ricorda che si è già descritto al paragrafo dedicato al sistema di termostatazione, come esistano vari sistemi per garantire sempre un effetto di raffreddamento del reattore.

3.5 Sfiato di emergenza

Infine, il reattore è dotato di un disco di scoppio (in grafite) del diametro di 100 mm, tarato ad una pressione di 0,45 bar. Lo scenario preso in considerazione è quello dell'incendio esterno ed il protocollo di calcolo usato è la raccolta E dell'ISPESL. Tale procedura di calcolo considera lo sfiato nella sola fase gassosa. Nel caso in esame, ciò appare adeguato in quanto il reattore lavora in condizioni di riempimento molto basso, inoltre il fluido non tende a formare schiuma e ciò previene la possibilità di uno scarico bifasico.

4.0 REAZIONE CHIMICA E BILANCIO TERMICO

Il caso in esame si riferisce all'impianto di un'azienda chimico-farmaceutica che produce integratori alimentari, basati sulla Levo-Carnitina, passando attraverso una serie di reazioni chimiche e altri step di processo. La reazione qui trattata è una acilazione che trasforma l'intermedio L-Carnitina Cloro Idrata in

un numero (riportato in tabelle ed espresso in kcal/mol) ad ogni parte della molecola a seconda degli atomi a cui la parte stessa è legata. Eseguendo tale somma per la configurazione “prima” della reazione e per la configurazione “dopo” la reazione si ottiene una differenza che corrisponde al calore di reazione. Nel caso in cui questa differenza abbia segno negativo ci si trova di fronte ad una reazione esotermica. Si riporta, qui di seguito, la tabella servita per la stima del calore di reazione della acilazione.

Tabella 4. Stima del calore di reazione della acilazione

Atomi	Massa Atomo	q.tà	Massa atomica	
C	12,011	4	48,04	
H	1,008	6	6,05	
O	15,999	3	48,00	
Peso Molecolare A. Acetica			102,09	kg/kmol
	Gruppi		kcal/mol	
Prima della reazione				
Carnitina				
	C-(O)(C) ₂ (H)		-7,2	
	O-(C)(H)		-37,9	
	C-(CO)(C)(H) ₂		-5,2	
	CO-(O)(C)		-35,1	
	O-(CO)(H)		-58,1	
Anidride Acetica				
	C-(CO)(H) ₃		-10,1	
	CO-(O)(C)		-35,1	
	O-(CO) ₂		-50,9	
	C-(CO)(H) ₃		-10,1	
	CO-(O)(C)		-35,1	
Totale			-284,8	
Dopo la reazione				
Acetil-Carnitina				
	C-(O)(C) ₂ (H)		-7,2	
	C-(CO)(C)(H) ₂		-5,2	
	CO-(O)(C)		-35,1	
	O-(CO)(H)		-58,1	
	O-(CO)(C)		-44,3	
	CO-(O)(C)		-35,1	
	C-(CO)(H) ₃		-10,1	
Acido Acetico				
	C-(CO)(H) ₃		-10,1	
	CO-(O)(C)		-35,1	
	O-(CO)(H)		-58,1	
Totale			-298,4	
Calore di reazione			-13,6	kcal/mol
ESOTERMICA			13.600	kcal/kmol

Come risulta dal calcolo, il calore di reazione è di 13600 kcal/kmol, non molto diverso dal valore trovato col metodo del calorimetro (11880 kcal/kmol). Per i calcoli successivi, si è deciso di usare un valore di 12740 kcal/kmol corrispondente alla media dei due valori. Tale numero permette di calcolare uno dei contributi più significativi del bilancio termico cui si accennava in precedenza. Infatti, considerando una portata di alimentazione dell’anidride acetica di 150 kg/h si ottiene un calore di reazione q_R pari a 18735 kcal/h.

Si riporta, qui di seguito, il grafico ottenuto dal computer di processo mostrante la portata di anidride acetica come trasmessa dal misuratore massico in hastelloy di cui è dotato l'impianto.

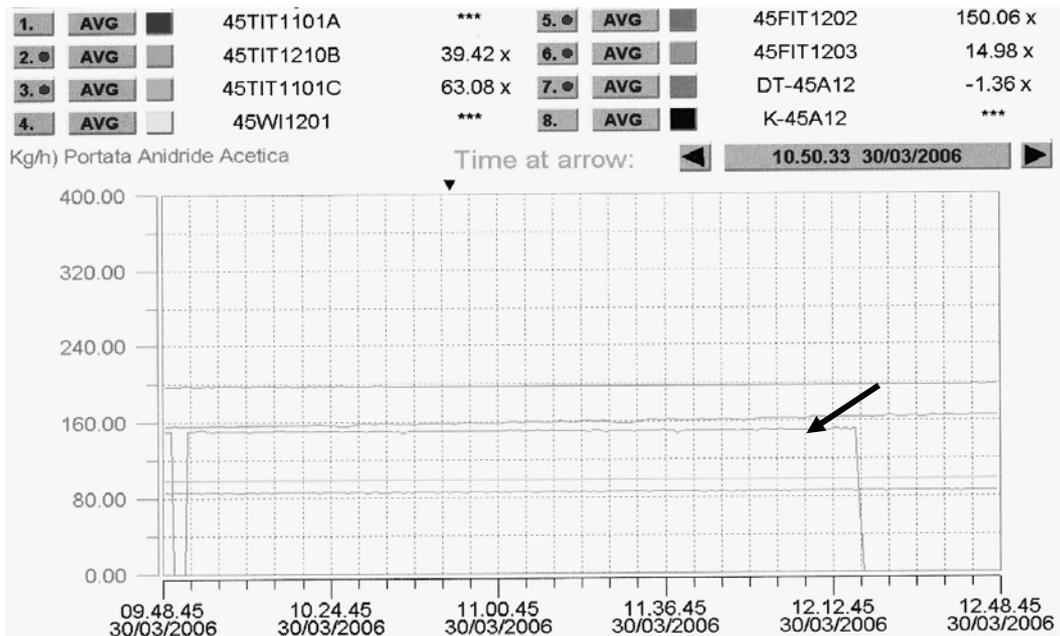


Figura 5. Grafico alimentazione anidride acetica, linea evidenziata, lettura =150,06 kg/h

Come già descritto, la principale misura di asportazione del calore è costituita da un sistema di termostatazione con camicia e relativo impianto di ricircolazione fluido.

Si riporta, qui di seguito, il grafico ottenuto dal computer di processo mostrante la portata di acqua (addizionata del 30% di glicole etilenico) circolante in camicia, come trasmessa dal misuratore di cui è dotato l'impianto.

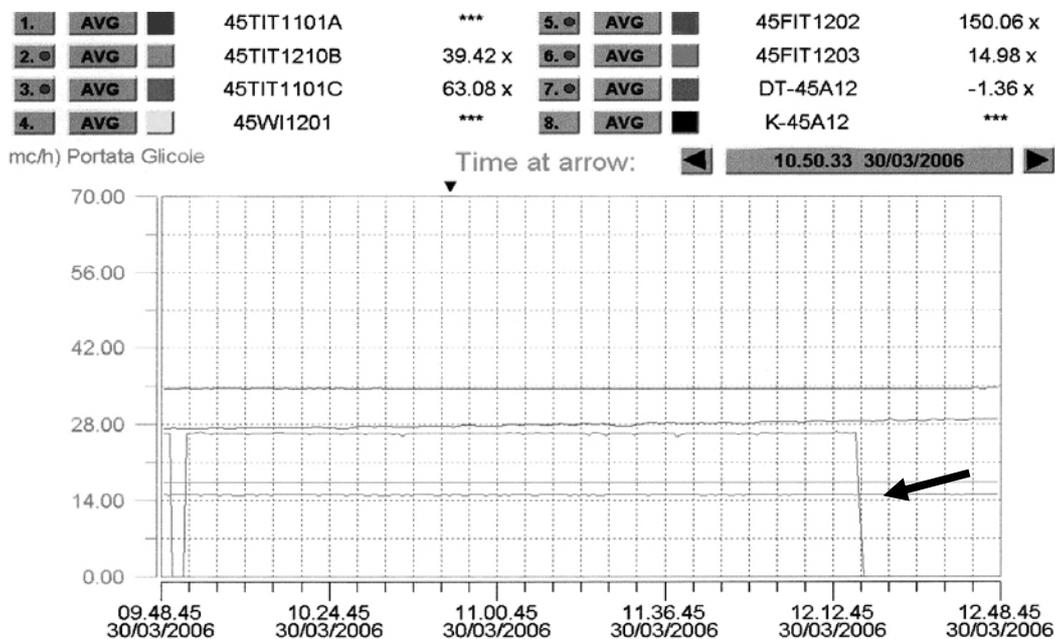


Figura 6. Grafico portata in camicia, linea evidenziata, lettura=14,98 m³/h

Altrettanto importante, ai fini del bilancio termico, è la differenza tra la temperatura dell'acqua in uscita dalla camicia e la temperatura dell'acqua in ingresso (il cosiddetto ΔT). Il leggero riscaldamento del fluido risulta poco leggibile dal grafico a causa della scala imposta dalla stampa. Si è così ricorsi ad una serie di letture (nr. 5) del ΔT , ottenendo valori compresi tra 1.36 e 1.43 °C. La loro media è risultata 1.4 °C.

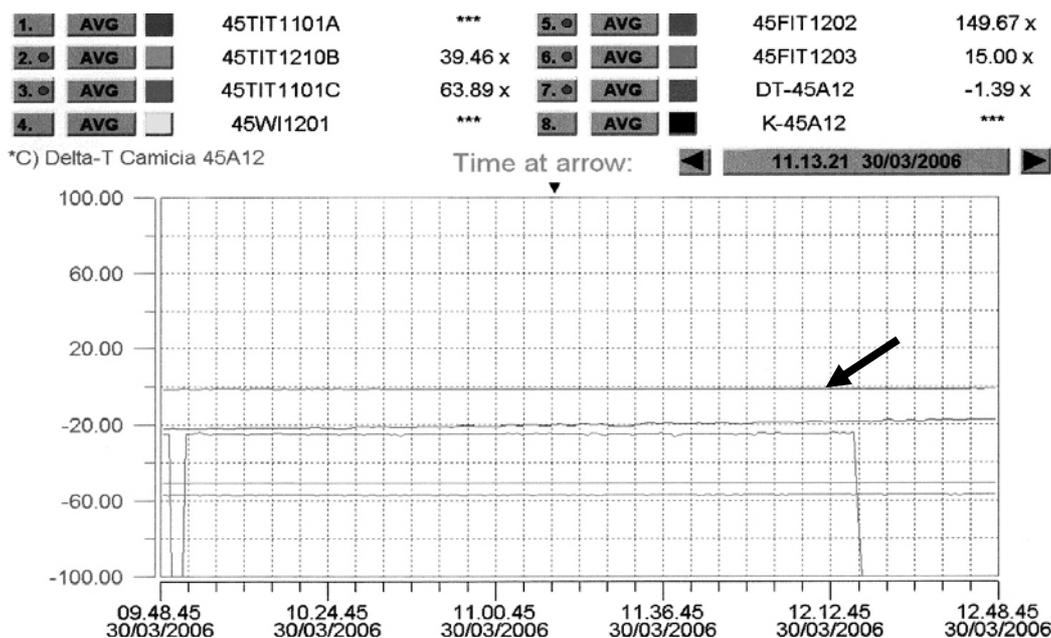


Figura 7. Grafico ΔT , linea evidenziata, lettura= - 1,39 °C

Ulteriori dati sul fluido circolante in camicia, necessari per il calcolo, sono stati reperiti in letteratura e risultano essere, rispettivamente, la densità (1035 kg/m^3) e il calore specifico ($0.9 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$). In tal modo il calore asportato dalla camicia (q_C) calcolato risulta pari a 19562 kcal/h .

Prima di procedere col bilancio termico vero e proprio occorrerà, tuttavia, tenere conto anche di due ulteriori effetti meno rilevanti (in termini quantitativi) che chiameremo rispettivamente: **“riscaldamento del reagente”** e **“agitazione”**.

Il primo “aggiustamento” si calcola considerando il riscaldamento dell’anidride acetica, alimentata nel reattore a temperatura ambiente, la quale si ritrova rapidamente alla temperatura di reazione di $60 \text{ }^\circ\text{C}$, presenti all’interno. Si considera, quindi, un riscaldamento di circa $40 \text{ }^\circ\text{C}$ per la portata di alimentazione già indicata in 150 kg/h . Il valore del calore specifico dell’anidride acetica è stato trovato in letteratura e corrisponde circa a $0,5 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$. Tale effetto vale come sottrazione di calore dal reattore e risulta essere: $q_{AA} = 3000 \text{ kcal/h}$. Il secondo “aggiustamento” riguarda il calore dissipato dall’agitatore all’interno della massa liquida contenuta nel reattore. Tale effetto è stato stimato eseguendo prove in impianto confrontando l’assorbimento di corrente elettrica (leggibile nel variatore di frequenza del motore dell’agitatore) tra la situazione di reattore vuoto e la situazione di reattore pieno.

Tale input di calore è stato stimato in 5 kW (circa la metà della potenza elettrica totale installata). Trasformato in unità di misura termiche il valore che si ottiene è $q_{AG} = 4306 \text{ kcal/h}$.

4.1 Calcolo riassuntivo del bilancio termico

Si hanno ora tutti gli elementi per procedere al bilancio termico del reattore. I fattori che danno un apporto “positivo” di calore sono la reazione esotermica stessa ed il calore dissipato dall’agitatore; $q_R + q_{AG} = 18735 + 4306 = 23041 \text{ kcal/h}$. Gli elementi che, invece, comportano una “sottrazione” di calore sono il raffreddamento dovuto alla camicia e l’immissione di anidride acetica relativamente “fredda”; $q_C + q_{AA} = 19562 + 3000 = 22562 \text{ kcal/h}$.

In conclusione, si nota uno scarto di soli pochi punti percentuali tra i due valori e ciò autorizza a considerare questo metodo del “bilancio termico” come molto promettente allo scopo di meglio gestire e controllare la reazione.

Tabella 5. Bilancio termico

Riscaldamento dell'anidride acetica	C_p	0,50 kcal/kg °C
portata A. Acetica massica		150 kg/h
portata A. Acetica molare		1,47 kmol/h
Delta T ANIDR. Acetica		40 °C
Calore speso nel riscaldam. dell'a.acetica	q_{AA}	3 000 kcal/h
Portata circolante in camicia		15 m ³ /h
densità acq+glicole		1.035 kg/m ³
C_p acq+glicole		0,9 kcal/kg °C
Delta T acqua + glicole in camicia		1,40 °C
Calore asportato dalla camicia	q_C	19 562 kcal/h
Calore di Reazione: acilazione		
q reaz A. Acetica		12 740 kcal/kmol (A. Acetica)
	q_R	18 735 kcal/h
Calore dovuto all'agitatore		5 kW dissipati nel liquido
	q_{AG}	4 306 kcal/h dissipati nel liquido
BILANCIO		
	$q_R + q_{AG}$	23 041 kcal/h
	$q_C + q_{AA}$	22 562 kcal/h
DELTA %		102,1

4.2 Applicazione del software CARA e ulteriori commenti

È stata effettuata una verifica della pericolosità della reazione con il software CARA, sviluppato dal Laboratorio Termochimica e Sicurezza della Stazione sperimentale per i Combustibili. Questo pacchetto permette di valutare la potenziale pericolosità di una reazione esotermica condotta in batch (o semi-batch considerando il caso peggiore), dall'esame dello scenario tipico di una reazione fuggitiva. Sono state valutate diverse condizioni operative. Tra le più restrittive:

- T di reazione = 60 °C;
- T di ebollizione (acido acetico, il solvente) = 118 °C;
- T di decomposizione (suggerita dal gestore dell'impianto, e non influente sul risultato finale) = 400 °C
- C_p (calore specifico, è stato considerato il valore dell'acido acetico) = 2048 J/kg K
- Entalpia di reazione = 522082 J/kg (anidride acetica);
- Massa totale (inclusi solventi, carnitina, anidride acetica) = 2862 kg;
- Massa di reattivo (anidride acetica) = 822 kg.

Si è ottenuto come risultato che la reazione è di classe 3, cioè "la reazione è ancora intrinsecamente sicura perché nel caso di perdita di controllo termico della reazione desiderata, non è possibile raggiungere la temperatura di decomposizione. Tuttavia è possibile raggiungere la temperatura di ebollizione con possibile pressurizzazione del sistema". Inoltre la MTSR (temperatura di processo più aumento adiabatico) è risultata pari a 133,2 °C (nella CLASSE 3 è di poco superiore a quella di ebollizione).

Ai medesimi risultati si giunge anche ipotizzando una temperatura di decomposizione di 150 °C.

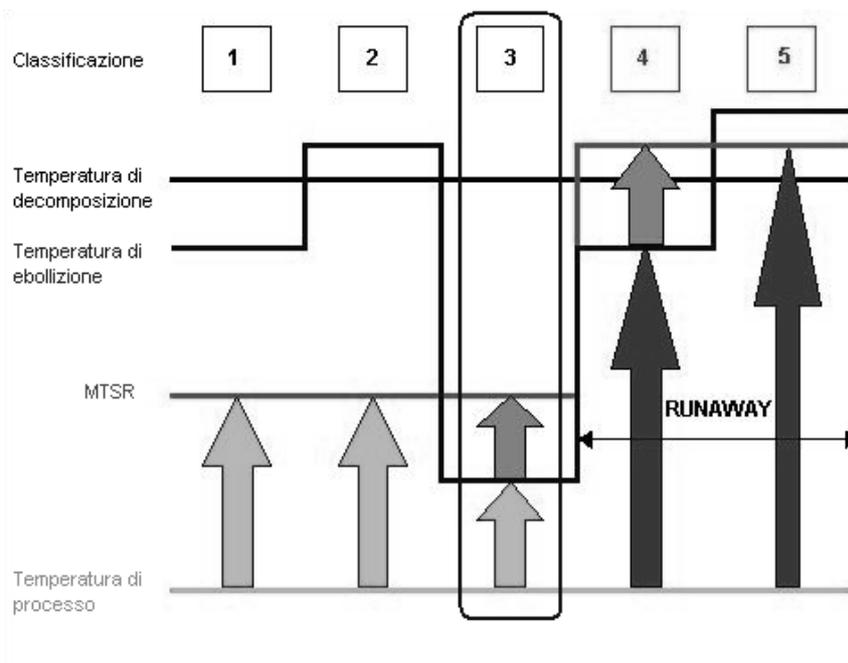


Figura 8. Risultato dell'applicazione del software CARA

Questa verifica è di fondamentale importanza perché permette all'operatore e al progettista di processi chimici innovativi, specie nella fase pilota, di caratterizzare le reazioni che potrebbero essere potenzialmente pericolose. Gli eventi da scongiurare, è bene ribadirlo, sono la perdita di controllo della temperatura del processo e la possibilità di "esplosioni termiche" che potrebbero portare il sistema ad una temperatura alla quale si possano innescare reazioni secondarie di decomposizione. Bisogna però ricordare che le verifiche analitiche vanno sempre accompagnate con verifiche sperimentali perché questo tipo di fenomeni sono caratterizzati quasi sempre, prima di scatenarsi, da un periodo di induzione, cioè un autoriscaldamento del sistema che poi porta pressoché improvvisamente a uno sviluppo abnorme di energia.

5.0 CONCLUSIONI

Come evidenziato al paragrafo precedente, la reazione sarebbe potenzialmente in grado di fare "bollire" il solvente e, quindi, potrebbe essere pericolosa. Tuttavia i numerosi accorgimenti, sia di impianto che di conduzione del processo, fanno sì che il rischio sia fortemente mitigato. Volendo riassumere solo alcune delle misure illustrate nell'articolo, si può ricordare che il secondo reagente (anidride acetica) viene introdotto gradualmente nel reattore e non si trova, quindi, presente nella quantità totale prevista dalla "ricetta". Infatti il reagente viene continuamente "consumato" dalla reazione stessa scongiurando effetti "runaway".

Inoltre la ridondanza della misura dei parametri principali garantisce che il computer di processo sia sempre informato della situazione del reattore e permetta, di conseguenza, una sicura gestione automatica del processo. Tra gli accorgimenti più brillanti è stato descritto un bilancio energetico "in diretta" che permette di valutare anche i minimi scostamenti dall'andamento "ideale" e programmato della reazione chimica esotermica.

Ogni deviazione, di temperatura, di livello, di portata, di peso del reattore, di numero di giri dell'agitatore, o di qualunque altra grandezza fisica che dovesse trovarsi fuori dai limiti tracciati dal gestore dell'impianto provocherebbe un'immediata contromisura da parte del sistema di controllo che tenderebbe a riportare la situazione a quella stabilita come standard.

Ciò si traduce in un effettivo miglioramento dei livelli di sicurezza dell'impianto, in quanto viene di fatto impedito che più di un singolo parametro si trovi contemporaneamente fuori dai limiti prestabiliti evitando quella pericolosa catena di eventi che può portare ad eventi incidentali significativi.

Un ulteriore aspetto che potrebbe apparire secondario ai fini della sicurezza, ma che è invece molto importante, è quello del contemporaneo miglioramento qualitativo del prodotto a fronte di un controllo così

“stretto” della reazione descritta. Infatti la graduale alimentazione del reagente fa in modo che avvenga solo la reazione chimica desiderata “anidride acetica-carnitina”, evitando la formazione di prodotti secondari (by-products) che, alla fine, dovrebbero essere considerate delle “impurezze” e che consumerebbero inutilmente sia il prodotto che il reagente. Anche la costanza degli altri parametri (primo fra tutti la temperatura) aiuta a migliorare gli standard qualitativi.

Il caso analizzato, quindi, fornisce un utile esempio ove i problemi legati alla qualità siano stati risolti in maniera integrata con la sicurezza concependo un impianto che è in grado di soddisfare entrambe le esigenze senza penalizzare nessuna delle due.

Volendo prendere in considerazione alcuni aspetti che potrebbero essere migliorati nel futuro, si può notare che, come tutti gli impianti costruiti e modificati in tempi successivi, anche questo reattore è stato soggetto a varie migliorie in corso d’opera. Queste modifiche sono state condotte spesso solo per soddisfare le esigenze di una o più produzioni. È mancato un approccio unitario fin dall’inizio del progetto e una concezione razionale delle inevitabili successive modifiche e ampliamenti. Tale aspetto, rimediabile solo con ingenti investimenti, comunque, porta solamente a conseguenze minori dal punto di vista sostanziale come, ad esempio, qualche stonatura di tipo “estetico” nel percorso dei tubi o qualche differenza di troppo nei materiali costituenti i singoli componenti. L’approccio caratterizzato da modifiche successive potrebbe portare, in casi più gravi, all’eccessiva specializzazione dell’apparecchiatura, tradendo lo spirito multi-purpose tipico dell’industria farmaceutica.

In generale, concludendo, si può affermare che l’unità in esame, grazie a tutti gli accorgimenti impiantistici e gestionali attuati, risulta operare in modo molto razionale. Il presente studio ha poi evidenziato, e questo è forse il dato più interessante, che i miglioramenti in termini di sicurezza dell’impianto si possono riflettere in apprezzabili miglioramenti della qualità del prodotto. Proprio a questo fine è auspicabile che le divisioni qualità e sicurezza di una realtà produttiva lavorino sempre di più a stretto contatto, specie nelle fasi di progettazione e revamping, al fine di ottenere risultati sinergici e condivisi a parità di investimenti.

RIFERIMENTI

1. Decreto legislativo del governo del 17 agosto 1999, n. 334, Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incendi rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose (pubblicato sul Supplemento Ordinario n. 177 alla Gazzetta Ufficiale n. 228 del 28 settembre 1999).
2. Nolan, P.F., Barton, J.A., *J. Haz. Material*, 14, 233, 1987.
3. Cardillo, P., *Incidenti in Ambiente Chimico – Studio e valutazione delle reazioni fuggitive*, 1998, SSC, Milano.
4. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood T.K., “*The properties of gases and liquids*, third edition”, 1977, McGraw-Hill Book Company, New York.
5. IChemE, “*Chemical Reaction Hazards – a guide to safety*”, Ed J Barton and R Rogers, 2a edizione 1998.
6. “*Bretherick’s Handbook of Reactive Chemical Hazards*”, 5a edizione, Ed. Urban, Butterworth Heinemann, 1995.
7. National Fire Protection Association “*Manual of Hazardous Chemical Reactions*”, 4a edizione, 1971.
8. Gyax, G., “*Chemical Reaction Engineering for Safety*”, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (8), 1988, 2147.