STUDIO MEDIANTE TECNICHE INNOVATIVE DELL'EFFETTO DELLE SUPERFICI METALLICHE SULL'AUTOACCENSIONE DEI COMPOSTI ORGANICI

S. Marengo, C. Di Bari*, P. Comotti, G. Galli

Stazione Sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese

*Istituto Superiore per la Prevenzione E la Sicurezza sul Lavoro, Via Urbana 167, 00184 Roma

SOMMARIO

Questo studio ha lo scopo di contribuire alla prevenzione dei rischi attraverso l'acquisizione di una migliore conoscenza delle reazioni che possono portare all'autoaccensione dei composti organici in presenza di superfici metalliche. A tal fine è stata impiegata la tecnica della termografia infrarossa, che consente di determinare in tempo reale la mappa termica delle superfici metalliche durante le prove di reattività chimica.

Una serie di composti organici appartenenti a classi diverse: paraffine, olefine, alcoli, è stata fatta reagire in un reattore appositamente progettato per garantire inerzia chimica e trasmittanza spettrale nella regione dell'infrarosso, in cui opera la termografia. L'impianto sperimentale comprendeva sistemi di controllo automatico dei reagenti e analizzatori in linea dei prodotti di reazione.

Sono state individuate due classi di reattività molto diverse nell'ambito degli idrocarburi e dei derivati ossigenati.

La prima classe comprende sostanze che non reagiscono significativamente con l'ossigeno in presenza di materiali metallici a temperature inferiori a quella di autoaccensione: *metanolo, metano, etano, olefine e idrocarburi aromatici*.

La seconda classe comprende gli *idrocarburi paraffinici superiori all'etano e le aldeidi*; queste sostanze si ossidano attraverso un meccanismo radicalico iniziato a bassa temperatura dalla formazione di radicali perossido e accelerato dalla specie dimiche contenute nell'acciaio. Il loro impiego presenta pertanto un grado di rischio più elevato, in quanto il contatto con superfici metalliche può portare all'autoaccensione a temperature variabili a seconda della natura del metallo e comunque notevolmente inferiori a quelle previste per materiali inerti.

1. INTRODUZIONE

Le strategie proposte per migliorare la sicurezza intrinseca dei processi chimici comportano l'adozione di una serie numerosa di misure di prevenzione, sia in fase di progettazione che di gestione degli impianti [1-3]. Una delle fonti di pericolo più elusive e di difficile individuazione è costituita dalle reazioni indesiderate catalizzate dai materiali di costruzione dell'impianto.

L'importanza dei materiali ai fini della sicurezza del processo è ben nota sotto molteplici aspetti: nelle fasi di sviluppo dei processi chimici, particolare attenzione viene di regola rivolta a proprietà quali la resistenza alla corrosione e agli shock di tipo meccanico o termico [4,5].

In generale, esiste un grande numero di standard tecnologici, quali ad esempio le norme ASME, ai quali si ricorre per la scelta dei materiali da utilizzare per costruire strutture (recipienti, tubazioni, condutture) che operano in condizioni di pressione e temperatura più severe di quelle ambientali. D'altro canto l'elevato numero di casi riportati in letteratura, in cui sostanze infiammabili- specialmente idrocarburi- sono coinvolti in incidenti, induce a considerare con attenzione il possibile ruolo dei materiali.

Da un rapporto sugli incidenti occorsi nell'industria chimica giapponese negli ultimi 50 anni, risulta che in circa la metà dei casi la causa è attribuibile ad accensione o autoaccensione di gas e liquidi [6]. Un altro studio statistico sull'industria chimica mondiale esteso ad un arco di quasi un secolo, rivela un ruolo importante negli incidenti delle reazioni chimiche accidentali e delle esplosioni conseguenti alla combustione; in questi casi l'ossidazione degli idrocarburi (in particolare di propano e butano) è chiamata in causa con particolare frequenza [7]. Nello stesso studio si evidenzia come il contatto di sostanze infiammabili con superfici surriscaldate risulti essere una delle cause più importanti di incendi di grandi dimensioni. L'importanza di questi fenomeni nella formazione di incendi è stata documentata anche da altri autori [8].

In molti casi l'accensione che provoca l'incendio o l'esplosione è spiegabile con il trasferimento di calore da una superficie calda ai vapori infiammabili, che vengono così portati alla temperatura di autoaccensione. Tuttavia è anche possibile un effetto catalitico dei materiali metallici nell'ossidazione dei composti organici, con accelerazione delle reazioni che portano all'innesco e conseguente abbassamento della temperatura di autoaccensione rispetto a quella prevista.

Al riguardo, è importante notare che, mentre alcuni metalli, quali il platino e il palladio sono catalizzatori molto efficienti nell'ossidazione dei composti organici, l'acciaio inox è generalmente considerato un materiale inerte in relazione alle reazioni chimiche. Nel caso specifico dell'infiammabilità dei composti organici, il concetto di materiale inerte è alquanto indefinito: i dati di letteratura riguardanti le temperature di autoaccensione rivelano infatti notevoli differenze tra i valori determinati in reattori in vetro e quelli misurati in presenza di acciaio o altri materiali metallici; queste differenze nel caso degli idrocarburi paraffinici sono di alcune decine di gradi e arrivano a quasi 90 °C per il butano [9]. Questi dati suggeriscono che metalli considerati inerti possono avere un effetto catalitico sulle reazioni di decomposizione dei composti organici. A tutt'oggi, però, non sono disponibili informazioni approfondite sulla natura delle reazioni che provocano questi effetti, che hanno notevole rilevanza ai fini della sicurezza e della prevenzione dei rischi.

Questo studio ha lo scopo di contribuire alla prevenzione dei rischi associati all'impiego di sostanze organiche volatili attraverso una migliore conoscenza delle reazioni che possono aver luogo quando determinate classi di composti organici sono posti a contatto con una superficie metallica. A tal fine sono state condotte prove sperimentali in un impianto appositamente progettato per studiare la reattività chimica attraverso il controllo accurato di tutti i parametri significativi, quali temperatura del gas e della superficie metallica, portata e composizione dei reagenti, effetti termici e natura dei prodotti di reazione. Uno dei componenti principali dell'impianto sperimentale è costituito da un sistema di termografia infrarossa, che consente di determinare in tempo reale la mappa termica delle superfici metalliche durante le prove di reattività chimica.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali

Sono stati studiati i seguenti composti organici: etano, etilene, propano, n-butano e metanolo. Tutti i composti impiegati erano reagenti "research grade" con purezza superiore al 99.9 %, tranne il metanolo che aveva purezza del 99%.

Come modello di superficie metallica è stata utilizzata una rete in acciaio di tipo AISI 316, avente la seguente composizione nominale: Fe/Cr18/Ni10/Mo3. La rete, prodotta dalla Goodfellow (Cambridge), ha un'apertura nominale di 0.38 mm e diametro del filo di 0.25 mm; l'area aperta è pari al 37 % della superficie.

Il reattore tubolare in cui sono state effettuate le prove è stato ricavato da un cristallo di zaffiro sintetico e ha un diametro interno di 8 mm, altezza 180 mm. La scelta di questo materiale speciale è dovuta alla necessità di disporre di un reattore che presentasse, oltre all'inerzia chimica, anche ottime proprietà meccaniche e particolari caratteristiche ottiche, in modo da fungere da finestra per le misure di termografia infrarossa, che richiede elevata trasmittanza nella regione spettrale del vicino infrarosso.

Il reattore era montato verticalmente, con la metà in alto vuota e quella inferiore riempita con granuli di quarzo del diametro di 0.1 mm, per una lunghezza di 60 mm. Sul letto cilindrico di granuli di quarzo era posto uno strato di lana di quarzo alto 5 mm. Su questa lana veniva collocata la rete metallica, in forma di disco con diametro uguale a quello interno del reattore.

2.2 Strumentazione

Le prove di reattività di miscele costituite da sostanza organica-ossigeno-diluente sono state effettuate in un'apparecchiatura sperimentale (Fig. 1) comprendente il reattore tubolare sopra descritto, inserito in un forno operante mediante riciclo forzato di aria riscaldata per effetto Joule da una resistenza elettrica. La temperatura del forno, misurata da una termocoppia tipo J, è regolata mediante un sistema di controllo PID. Il forno, di forma cilindrica, è munito di una finestra anch'essa in zaffiro che consente la "visualizzazione" dell'interno del reattore. Il flusso di ogni reagente gassoso è regolato a monte da un mass flow controller, con un'accuratezza di 0.1 ml/min. L'alimentazione dei reagenti liquidi viene effettuata con una pompa a siringa ad alta precisione Phoenix 20 (Carlo Erba Strumentazione). A monte del reattore sono posti un manometro e un trasduttore per la misura della pressione in linea.

Una porzione dei gas in uscita dal reattore può essere inviata, attraverso un'apposita interfaccia, ad uno spettrometro di massa a quadrupolo (Carlo Erba Instruments), che consente l'analisi in continuo e l'identificazione dei prodotti. L'analisi quantitativa dei prodotti di reazione viene effettuata mediante un gascromatografo Hewlett Packard 5890 serie II equipaggiato con due colonne capillari (AT-1 e Poraplot) e dotato di rivelatori a ionizzazione di fiamma e a termoconducibilità Parallelamente i gas in uscita dal reattore vengono analizzati in continuo con un analizzatore Rosemount NGA 2000, equipaggiato con due rivelatori all'infrarosso non dispersivi (NDIR) per CO e CO_2 e un rivelatore paramagnetico per l'ossigeno.

Le immagini nel visibile dell'interno del reattore sono registrate mediante una telecamera a colori ad alta sensibilità, dotata di sistema CCD e interfacciata ad un computer.

La temperatura del gas all'interno del reattore viene misurata con una termocoppia di tipo J collocata coassialmente al reattore e inserita in una guaina in quarzo con diametro 3 mm; la temperatura della superficie metallica viene determinata con la termografia infrarossa, che fornisce una mappa termica molto accurata della rete.

Il modulo più importante ed innovativo dell'impianto sperimentale è costituito dal sistema di termografia AGEMA Thermovision 900, che consiste in una telecamera a raggi infrarossi collegata ad un'unità hardware-software per l'elaborazione dei dati ed in un monitor per la visualizzazione dell'immagine e delle relative elaborazioni in tempo reale. La telecamera (Fig. 2) è posizionata di fronte al reattore e converte la radiazione emessa dalla superficie del letto catalitico in segnali digitali; questi ultimi, elaborati in tempo reale, permettono di ricostruire l'immagine termografica dell'oggetto stesso con una risoluzione spaziale di circa 0.1 mm ed una sensibilità di 0.1 °C a 25 °C. Il sistema, che può operare in un campo di temperatura compreso fra -20 °C e 2000 °C, permette inoltre di impostare o calcolare i valori di alcuni parametri fisici indispensabili per una corretta valutazione della temperatura dell'oggetto, quali l'emissività della superficie, la distanza telecamera-oggetto, la trasmittanza, la temperatura e l'umidità relativa dell'atmosfera.



Figura 1. Schema dell'impianto utilizzato nella ric	erca
---	------

Il *software* ERIKA, in dotazione allo strumento, permette tra l'altro di ricavare da una immagine che rappresenta una mappa termica, ovvero da una sequenza di immagini, l'andamento della temperatura in funzione del tempo, vari tipi di profili superficiali (assiale, azimutale etc.), la temperatura massima e/o minima di un'area selezionata e la distribuzione delle temperature dell'area stessa.



Figura 2. Cammini ottici delle radiazioni ricevute dallo scanner dell'apparecchiatura di termografia infrarossa.

2.3 Procedura

I vari composti chimici oggetto dello studio venivano premiscelati con ossigeno e azoto, prima di essere inviati con flusso continuo al reattore, con direzione dall'alto verso il basso. La composizione delle miscele era al di fuori della regione di infiammabilità

Le prove sono state condotte riscaldando il forno ad una velocità costante di 2 gradi al minuto da 25° a 500 °C. Periodici campionamenti dei prodotti in uscita dal reattore hanno consentito di determinare la reattività in funzione della temperatura.

Le concentrazioni utilizzate per i vari reagenti sono riportate nella Tabella 1.

Tubena I. Condizioni Sperimentan per le insure ai reattivita.							
Composto	Concentrazione (% in moli)	% Moli O ₂	% Moli N ₂	Portata totale (ml _{STP} /min)	Temperatura (°C)		
metanolo	4.5	20	75.5	350	25-500		
etilene	2 e 9	17 e 9	81 e 82	100	25-500		
etano	34÷ 82	11	55÷0	100	25-500		
propano	30÷75	15÷25	55÷0	100÷1100	25-500		
n-butano	1.5 e 9	20.5 e 9	78.5 e 82	100÷500	25-500		

Tabella 1. Condizioni sperimentali per le misure di reattività.

Le prove sono state condotte con due diversi assetti sperimentali:

- a) Senza rete (solo riempimento di quarzo per un terzo del reattore)
- b) Con rete in acciaio AISI 316 (Fig. 3).



Figura 3. Rete di acciaio AISI 316 all'interno del reattore.

L'assetto b) simula l'effetto del materiale costruttivo di un impianto chimico. In questo caso la termocoppia utilizzata per la determinazione della temperatura del gas era posta immediatamente a valle della rete, ad una distanza di pochi millimetri.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Prove nelle condizioni a): reattivita' su materiale inerte (quarzo e zaffiro)

CH_4

Non è reattivo nelle condizioni sperimentali adottate, in accordo con i dati riportati in letteratura, che indicano che il metano non reagisce con l'ossigeno, in assenza di specifici catalizzatori, al di sotto di 700 °C, anche con elevata concentrazione dei reagenti.

C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH

Con *etilene, etano* e *metanolo* non si è osservata alcuna reazione significativa fino a temperature prossime a quella di autoaccensione.

C_3H_8 , $n-C_3H_{10}$

Gli idrocarburi C₃ e C₄ hanno mostrato una maggiore reattività rispetto agli omologhi inferiori. Il *propano* reagisce lentamente con l'ossigeno a partire da 450° formando principalmente prodotti di ossidazione parziale; il *n-butano* inizia a reagire intorno a 380 °C, formando olefine, aldeidi e CO.

3.2 Prove nelle condizioni b): reattività in presenza di acciaio inox

C_2H_6

Le misure sperimentali hanno rivelato una reattività molto limitata dell'etano in presenza della rete in acciaio: a 450 °C si hanno tracce di prodotti di ossidazione, come nel caso del reattore vuoto, mentre a 500 °C la conversione è 0.15 %, con formazione di quantità in tracce di metano, etilene e acetaldeide.

C_2H_4

Su rete di acciaio a 500 °C la conversione è dello 0.1 %, con formazione di tracce di idrocarburi e aldeidi.

CH_3OH

Il metanolo risulta inerte in aria in presenza della rete in acciaio fino a 500° C. L'unico prodotto di reazione è il dimetil etere, che comincia a formarsi a 460 °C.

A 500 °C la conversione del metanolo è inferiore a 0.1 %.

$C_3H_8, n-C_3H_{10}$

Le prove effettuate in presenza di acciaio AISI 316 hanno fornito risultati molto interessanti ai fini della sicurezza. Infatti questi idrocarburi reagiscono con l'ossigeno in presenza del metallo, formando prodotti di ossidazione parziale (principalmente CO, olefine e aldeidi). Questa reattività si manifesta in determinate condizioni sperimentali, che variano con la composizione della miscela.

Per meglio evidenziare il ruolo svolto dalla superficie metallica, i dati sperimentali sono di seguito confrontati con quelli ottenuti con il reattore contenente solo materiale inerte.

Per il *propano*, la reattività è stata osservata con elevata concentrazione dell'idrocarburo e con ossigeno in difetto rispetto alla composizione stechiometrica.

La Fig. 4 mostra i risultati ottenuti con una miscela propano/ossigeno=3/1 alimentata con una portata di 1.1 l/min, corrispondente ad un tempo di contatto con la rete di 0.7 msec a 400 °C. La soglia di reattività in presenza della rete in acciaio (linea continua) è al di sotto di 400 °C. In assenza di metallo la reazione di ossidazione inizia solo a 450 °C ed è molto più lenta.



Figura 4. Reattività del propano in presenza di rete in acciaio (linea continua) e di inerte (linea tratteggiata).

La Tab. 2 riporta gli effetti termici e i prodotti ottenuti nella reazione propano-ossigeno nelle due prove comparative illustrate in Fig. 4.

Contenuto del reattore	T forno	T interna reattore	T della rete ^a	Prodotti uscita reattore	
	(°C)	(°C)	(°C)		
quarzo	400	330			
quarzo + rete	400	387	400	CO, CO ₂ , etilene, propilene, aldeidi	
quarzo	435	363			
quarzo + rete	435	516	521	CO, CO ₂ , etilene, propilene, aldeidi	

Tabella 2. Reattività del propano su quarzo e su rete di acciaio AISI 316. Miscela propano/ossigeno = 3/1; portata =1100ml_{STP}/min.

^a Determinata con la termografia infrarossa

In presenza del solo materiale inerte, la temperatura all'interno del reattore è sensibilmente più bassa della temperatura del forno a causa del trasporto di calore da parte del flusso gassoso.

Con la rete metallica, a 400 °C si ha un parziale bilanciamento della temperatura tra interno ed esterno; a 435 °C la temperature interna del reattore raggiunge i 516 °C e sulla rete si raggiungono i 521 °C : questi dati rivelano che la rete metallica promuove un fenomeno esotermico riconducibile, in base all'analisi chimica della corrente gassosa in uscita, all'ossidazione del propano. La tab. 2 mostra che i prodotti di questa reazione sono olefine e aldeidi, in aggiunta a CO e CO₂.

Il *n-butano* ha mostrato reattività in presenza della rete in un ampio intervallo di concentrazioni: da 1.5 % in aria fino a 50 %.



Figura 5. Reattività del butano in presenza di rete in acciaio AISI 316 (linea continua) e di inerte (linea tratteggiata).

La Fig. 5 mostra la reattività di una miscela contenente il 9% di butano in aria, in presenza di rete metallica (linea continua) e con solo riempimento inerte (linea tratteggiata). Il flusso totale in questo caso è di 100 ml/min, corrispondente ad un tempo di contatto con la rete di 8 msec a 400 °C.

In presenza della rete metallica la velocità di conversione del butano aumenta di un fattore 100 passando da 340 °C a 370 °C, con conseguente notevole sviluppo di calore. Con il reattore contenente solo materiale inerte, le reazioni di ossidazione cominciano a manifestarsi solo ad una temperatura di circa 30 °C superiore rispetto al caso della rete e la velocità di conversione si mantiene molto più bassa.

La partecipazione attiva della superficie metallica nella reazione di ossidazione è dimostrata dall'aumento di temperatura del gas in prossimità della rete e dalla mappa termica della rete stessa che rivela un rapido aumento di temperatura della superficie in concomitanza con l'aumento della conversione del butano (Tab. 3). In questo caso gli effetti termici sono meno marcati che con il propano, a causa della portata del gas molto inferiore. Aumentando ulteriormente la temperatura del forno oltre i 370 °C, la velocità di reazione diminuisce. Questo comportamento è risultato reversibile: abbassando la temperatura da 450 °C a 400-350 °C, si ha nuovamente un aumento della reattività.

T forno (°C)	T interna reattore (°C)	T della rete ^a (°C)	Velocitàdi reazione ^b	Prodotti uscita reattore			
				olefine	aldeidi	СО	CO ₂
350	370	374	1.2	+++	+	-	-
370	396	400	109	+++	++	+	+
420	429	439	6.8	+++	+	-	+

Tabella 3. Reattività del n-butano su rete di acciaio AISI 316. Butano 9%, ossigeno 9%, azoto resto; portata =100ml_{STP}/min

^a Determinato con la termografia infrarossa; ^b micromoli/min

Questi risultati relativi al propano e al butano presentano un notevole interesse in relazione ai fenomeni di innesco delle miscele gassose. Infatti la temperatura di autoaccensione riportata in letteratura per i due composti è di 493°C e 405 °C, rispettivamente. Si potrebbe quindi supporre che il semplice contatto di questi gas con superfici aventi temperatura inferiore ai suddetti valori non possa provocare l'innesco, anche con miscele all'interno dei limiti di infiammabilità I dati sperimentali qui riportati mostrano invece che, in determinate condizioni, il metallo ha la funzione di abbassare la temperatura di soglia dell'ossidazione e di aumentare la velocità di reazione, creando così delle zone ad alta temperatura (hot spot) che possono costituire il focolaio dell'innesco indesiderato.

3.3 Meccanismo di reazione

I fenomeni di reattività degli idrocarburi su superfici metalliche diverse dai catalizzatori sono relativamente poco noti; pertanto la descrizione dettagliata del meccanismo delle reazioni sopra osservate richiede ulteriori studi. Sulla base di quanto è noto riguardo alle reazioni di ossidazione sulle superfici ed in sistemi omogenei (miscele gassose), si possono però fare alcune ipotesi.

Nelle reazioni tra idrocarburi e ossigeno, sono noti due effetti delle superfici non catalitiche [10]. Il primo è quello di adsorbire e decomporre i radicali perossido secondo lo schema:

ROO[•] (superficie) — decomposizione

Il secondo possibile effetto delle superfici metalliche è quello di attivare la molecola dell'idrocarburo formando composti ossigenati e perossidi. A seconda che prevalga l'uno o l'altro di questi meccanismi, si avrà un effetto inibitore o promotore da parte della superficie.

Un diverso tipo di meccanismo, riportato in letteratura per l'ossidazione del *n*-butano e di altri alcani leggeri, è quello radicalico in fase gassosa. Secondo questo modello, a temperature relativamente basse si ha inizialmente sottrazione di idrogeno dalla molecola della paraffina ad opera delle specie OH e HO₂, con formazione di radicali alchilici ai quali si addiziona O_2 per dare radicali perossidici ROO.

Nel caso del *n*-butano, le principali reazioni che hanno luogo negli stadi iniziali sono pertanto le seguenti: $C_4H_{10} + OH \cdot C_4H_9 + H_2O$

e

 $C_{4}H_{10} + HO_{2} \cdot C_{4}H_{9} \cdot + H_{2}O_{2}$

I radicali butilici addizionano poi ossigeno, formando radicali butil perossido:

 $C_4H_9' + O_2 - C_4H_9O_2'$

I radicali butil perossido si trasformano successivamente, attraverso un riarrangiamento interno, in radicali idroperossido:

 $C_4H_9O_2$ · · · QOOH (butilidroperossido)

I radicali idroperossido a loro volta danno diversi tipi di reazione, che portano alla formazione di olefine e prodotti ossigenati intermedi (aldeidi, composti eterociclici).

Quando, come nel caso in esame, all'interno del reattore o in generale in uno spazio sufficientemente ampio, si formano per attivazione termica intermedi di reazione secondo il meccanismo omogeneo sopra descritto, questi possono poi reagire facilmente su superfici metalliche come l'acciaio inox, che contengono componenti chimici potenzialmente attivi (Fe, Cr, Ni). In tal modo la funzione della rete è quella di accelerare la reazione di ossidazione e decomposizione degli intermedi formatisi nella zona del reattore a monte di essa; queste reazioni esotermiche creano sulla rete e nello spazio circostante un aumento di temperatura, come è stato osservato con le misure di termografia infrarossa. In aggiunta a questo, è verosimile un parziale contributo della superficie metallica nella fase di iniziazione della reazione di ossidazione di perossidi dall'idrocarburo.

Il calore sviluppato sulla superficie e nello spazio circostante dal processo di ossidazione accelera le reazioni radicaliche a catena in fase gas; si possono quindi creare localmente effetti termici tali da portare il sistema alle condizioni di innesco, anche con temperature del forno inferiori a quelle di autoaccensione e in assenza di una sorgente di innesco.

Questo tipo di meccanismo diventa operante quando si verificano determinate condizioni:

- a) sufficiente tempo di permanenza dei reagenti in fase gas a temperature favorevoli alla formazione dei perossidi (tempo di induzione);
- b) limitato tempo di contatto sulla superficie del metallo, tale da consentire l'ossidazione di una frazione limitata dei prodotti intermedi senza ridurre eccessivamente la concentrazione dei perossidi nella fase gassosa.

A temperature superiori a 400-450 °C si osserva una diminuzione della velocità di reazione, sia con inerte che in presenza di metallo; questo è spiegabile con il fatto che il meccanismo di ramificazione della catena attraverso la formazione di perossidi viene inibito a temperature elevate, in quanto queste specie diventano instabili oltre una certa soglia di temperatura.

Il meccanismo sopra descritto spiega anche la diversa reattività dei vari composti studiati in questa ricerca. Infatti i perossidi dei radicali alchilici (ROO') si formano facilmente dagli idrocarburi saturi contenenti almeno un atomo di carbonio secondario [11]; la paraffina più leggera che dà luogo a questo meccanismo è quindi il propano. Il n-butano reagisce più rapidamente del propano; per gli alcani la reattività aumenta con la lunghezza della catena.

E' noto dalla letteratura che anche l'acetaldeide e le aldeidi superiori presentano lo stesso tipo di meccanismo di reazione; pertanto i risultati sperimentali ottenuti in queste prove sono estensibili alle aldeidi.

Per gli altri composti esaminati in questo studio, tale meccanismo non è applicabile: infatti è noto che i radicali perossidici non si formano (o si formano in misura molto limitata) dal metanolo, dall'etano, dall'etilene e dall'isobutano. Lo stesso vale per il benzene e gli idrocarburi aromatici.

In base ai risultati sperimentali sopra illustrati, integrati con i dati di letteratura, è quindi possibile individuare due classi di reattività distinte nell'ambito degli idrocarburi e dei loro derivati ossigenati.

Il primo gruppo, CLASSE 1, include le <u>sostanze che non reagiscono significativamente con l'ossigeno in</u> <u>fase gas o su materiali non catalitici a temperature inferiori a quella di autoaccensione (AIT). A</u> questo gruppo appartengono il *metano*, il *metanolo*, l'*etano*, l'*etilene* e gli *idrocarburi aromatici*.

Il secondo gruppo, CLASSE 2, include le <u>sostanze che, in determinate condizioni sperimentali, possono</u> reagire con l'ossigeno, lentamente in fase gassosa e molto più rapidamente su superfici metalliche, a temperature notevolmente inferiori alla temperatura di autoaccensione. Ad esso appartengono il *propano*, il *butano* e, in generale, le *paraffine lineari superiori; l'acetaldeide* e le *aldeidi superiori*.

4. CONCLUSIONI

Sulla base della sperimentazione effettuata, si può affermare che il *propano*, il *butano* e gli *idrocarburi paraffinici superiori*, quando vengono a contatto con superfici metalliche, possono dar luogo a reazioni fortemente esotermiche a temperature inferiori a quelle di autoaccensione. Per l'AISI 316, un materiale considerato relativamente inerte dal punto di vista chimico, è stata osservata la tendenza a promuovere l'ossidazione degli idrocarburi paraffinici superiori all'etano.

Il contatto di composti intermedi altamente reattivi sulla superficie dell'acciaio per un tempo molto limitato crea le condizioni che possono portare all'innesco di una miscela idrocarburo-aria.

Il *propano* è risultato reattivo solo a concentrazioni elevate, mentre il *butano* reagisce con l'ossigeno anche in condizioni di forte diluizione. Ciò è in buon accordo con i dati riportati in letteratura sulla reattività degli alcani, che indicano che la temperatura di soglia per l'innesco di queste reazioni si abbassa rapidamente con l'aumentare del peso molecolare.

Questi risultati possono costituire un utile riferimento per chi è interessato alle problematiche di sicurezza connesse con le operazioni di manipolazione e di trasporto di sostanze chimiche. In effetti una delle cause più frequenti di numerosi incidenti, quali incendi od esplosioni, avvenuti in ambienti industriali, sembra essere il contatto dei reagenti con materiali e superfici surriscaldate.

La spiegazione che si tende a fornire per questo tipo di eventi è che la sostanza infiammabile abbia raggiunto la temperatura di autoaccensione, provocando così l'incendio. Alla luce dei risultati sperimentali sopra riportati, questi concetti andrebbero rivisti ed approfonditi. Infatti il materiale o la superficie in oggetto, pur trovandosi inizialmente ad una temperatura molto inferiore a quella di autoaccensione, in determinate condizioni può risultare chimicamente non inerte ed innescare un meccanismo di reazione catalitica gassolido con generazione localizzata di calore che porta il solido e quindi i vapori a suo diretto contatto, nella regione di accensione spontanea.

Un secondo possibile processo, che può avvenire in uno stadio parallelo o successivo, è la formazione di prodotti di ossidazione parziale più reattivi del composto di partenza; questi possono accelerare le reazioni esotermiche, produrre un aumento di temperatura localizzato e quindi provocare l'accensione del gas.

Questo studio ha infatti mostrato che il propano e il butano formano, per ossidazione parziale, quantità considerevoli di CO, olefine e aldeidi.

I meccanismi di innesco evidenziati in questo lavoro dovrebbero essere contemplati nelle metodologie di indagine sulle cause degli incidenti e - a maggior ragione – nei criteri di progettazione delle misure di prevenzione.

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro è parte della ricerca eseguita nell'ambito della convenzione ISPESL n. 69/97 sul tema "Attività industriali a rischio di incidenti rilevanti: studio di metodi innovativi per la determinazione delle variabili di processo direttamente influenti sulla sicurezza intrinseca degli impianti".

BIBLIOGRAFIA

- [1] "Inherently safer chemical processes", Center for chemical processes safety, New York, 1966.
- [2] S. M. Englund, "Design and operate plants for inherent safety. Part 1", Chemical Engineering Progress, March 1991, p. 85.
- [3] T. A. Kletz, "The constraints on inherently safer design and other innovations", proc. Safety Prog., 1 (1999) p. 64.
- [4] S. M. Englund, "Design and operate plants for inherent safety. Part 2", Chemical Engineering Progress, May 1991, p. 79.
- [5] D. J. Tillac and J.E. Guthrie, "Select the right alloys for refineries and petrochemical plants", Chemical Engineering Progress, Feb. 1999, 59.
- [6] M. Wakakura and Y. Iiduka, "Trends in chemical hazards in Japan", J. Loss Prevention Proc. Industries, 12 (1999) p. 79.
- [7] Faisal I. Khan, S.A. Abbasi, "Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences", J. Loss Prevention Proc. Industries, 12 (1999), p. 361.
- [8] D. A. Crowl, "Chemical process safety: fundamentals with applications", Prentice-Hall, New Jersey, 1990, p. 170.
- [9] C. J. Hilado and S. W. Clark, "Autoignition temperature of organic chemicals", Chemical Engineering, 1972, p. C-56.
- [10] R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, C. Fittschen, and L.R. Sochet, "Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure", Combustion and Flame, 96, 1994, p. 201.
- [11] B. Lewis, G. von Elbe, "Combustion, flames and explosions of gases", Third edition, Academic Press, Orlando, 1987.