

# UN SISTEMA DI EMERGENZA PASSIVO PER L'ASPORTAZIONE DEL CALORE IN CASO DI *RUNAWAY* REACTIONS

G. CARUSO<sup>1</sup>, A. NAVIGLIO<sup>1</sup>, R. ANDREOZZI<sup>2</sup>, R. SANCHIRICO<sup>3</sup>,  
E. BONZANO<sup>4</sup>, G. LOCATELLI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Università di Roma "La Sapienza" - DINCE

Corso Vittorio Emanuele II, 244 - 00186 ROMA

Tel. +39-06-6868095; Fax. +39-06-6868489; e-mail: gianfranco.caruso@uniroma1.it

<sup>2</sup>Dip. di Ingegneria Chimica - Università di Napoli "Federico II"

<sup>3</sup>CNR - Istituto di Ricerche sulla Combustione - NAPOLI

<sup>4</sup>ANSALDO NUCLEARE Divisione di ANSALDO ENERGIA S.p.A. - GENOVA

## SOMMARIO

Il presente articolo descrive una ricerca, in corso di svolgimento presso il Dipartimento di Ingegneria Nucleare e Conversioni di Energia dell'Università di Roma "La Sapienza", su un sistema innovativo di refrigerazione di sicurezza da impiegare nell'industria di processo. Tale sistema è finalizzato ad asportare potenza termica da reattori chimici in cui si manifestino fenomeni di divergenza della potenza generata e delle condizioni termodinamiche, senza l'impiego di alcuna fornitura di energia esterna e senza il rilascio nell'ambiente o in altri recipienti del fluido di processo. La ricerca in esame si propone, oltre l'individuazione dei principali settori applicativi in cui quest'ultimo potrà essere impiegato, anche la definizione e la verifica del sistema di sicurezza richiesto, da effettuarsi tramite un impianto sperimentale prototipo in fase di realizzazione.

## INTRODUZIONE

Il notevole sviluppo registrato dall'industria chimica negli ultimi decenni, come testimoniato dalla comparsa sul mercato di numerosi nuovi prodotti, ha determinato un sensibile aumento della complessità e potenzialità degli impianti. Parallelamente, tuttavia, ciò ha comportato anche un marcato incremento nel numero di incidenti, con danni alle persone e all'ambiente talvolta di portata tale, da spingere organizzazioni governative e private ad avviare ricerche sistematiche volte alla comprensione delle principali cause del loro manifestarsi.

Da alcuni di questi lavori è risultato che più del 20 % degli incidenti si è verificato a causa di una inadeguata conoscenza degli aspetti termocinetici delle reazioni coinvolte, mentre ben il 75 % va attribuito all'adozione di sistemi di controllo o procedure operative non idonee.

In quest'ottica si inserisce la ricerca svolta dal Dipartimento di Ingegneria Nucleare e Conversioni di Energia (DINCE) dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", in collaborazione con l'ANSALDO NUCLEARE, ramo d'azienda di ANSALDO ENERGIA e il C.N.R.-Istituto di Ricerche sulla Combustione, la quale è finalizzata a definire e a sviluppare un sistema innovativo di refrigerazione di sicurezza da impiegare nell'industria di processo.

Tale sistema deve essere in grado di asportare potenza termica in modo passivo e intrinsecamente affidabile da reattori chimici, senza il rilascio nell'ambiente del fluido di processo o anche semplicemente il suo trasferimento fisico da un recipiente ad un altro.

Una volta dimostrata la piena applicabilità del progetto sotto il profilo funzionale, tecnico ed economico, esso potrebbe essere impiegato in tutti quei casi in cui vi sia la possibilità di una generazione o cessione incontrollata di calore all'interno di reattori contenenti fluidi altamente pericolosi dal punto di vista di tossicità, incendiabilità o esplosività.

Questa possibilità si identifica fundamentalmente con i fenomeni di *runaway*, ossia con reazioni indesiderate e fortemente esotermiche, le quali interessano diversi settori industriali e, qualora innescate, provocano una escursione divergente della potenza generata e delle condizioni termodinamiche nel recipiente di processo.

## DESCRIZIONE E MOTIVAZIONI DELLA RICERCA

Gli incidenti di *runaway* possono essere causati da errori degli operatori dell'impianto o da malfunzionamenti delle apparecchiature di controllo e costituiscono un serio problema per diverse categorie di processi industriali. Basti pensare che in Inghilterra la produzione delle resine fenolo-formaldeide negli

ultimi anni è stata interessata da un numero così elevato di fenomeni di *runaway*, da indurre l'associazione dei produttori delle resine a stilare e a diffondere un documento contenente un elenco delle possibili cause di incidente e delle eventuali modalità di intervento, [1].

Sulla base di queste considerazioni, il C.N.R.-IRC di Napoli ha selezionato alcuni processi industriali suscettibili di deviazioni di *runaway* in base alla pericolosità e alla frequenza di ricorrenza. Tale ricerca ha costituito il punto di partenza per il dimensionamento e la verifica del sistema di sicurezza, che è stato tuttavia condotto con particolare riferimento a due di tali reazioni: l'amminazione del cloronitrobenzene e la produzione dell'idroperossido di cumene.

Al momento si è conclusa la prima fase della ricerca, la quale ha condotto alla completa definizione del progetto di massima del sistema di sicurezza, in funzione dei settori applicativi cui esso è destinato. È inoltre in fase avanzata la realizzazione dell'apparecchiatura sperimentale che servirà da prototipo per il sistema proposto. Questa verrà realizzata in un edificio disponibile presso i laboratori dell'ENEA-CASACCIA, il quale necessita di limitate opere di adeguamento.

## I PROCESSI CHIMICI ESAMINATI

### Amminazione del cloronitrobenzene

L'amminazione di composti cloro-nitro-aromatici costituisce un'operazione fondamentale nella produzione di nitroaniline, ammine aromatiche la cui molecola contiene uno o più gruppi  $\text{NO}_2$ . Essa consiste essenzialmente in una reazione di sostituzione nucleofila, sull'anello benzenico, dell'atomo di cloro con un gruppo ammino.

In particolare, nel caso qui esaminato, la reazione che ha luogo è la seguente:



Il processo di amminazione del cloronitrobenzene è normalmente condotto ponendo in contatto, in autoclavi provviste di un efficiente sistema di agitazione, il cloronitrobenzene con una soluzione acquosa al 28% di ammoniaca. Il cloronitrobenzene, che costituisce la fase organica del sistema, diffonde nella soluzione acquosa, ove viene amminato dall'ammoniaca. Tale reazione produce cloruro di ammonio, che rimane in fase acquosa e nitroanilina, che diffonde invece in quella organica. La temperatura a cui avviene l'operazione è solitamente intorno ai 160 °C, mentre la pressione, dovuta essenzialmente all'elevata tensione di vapore della soluzione ammoniacale, è di circa 40 bar. Essendo, inoltre, la reazione fortemente esotermica, (l'entalpia molare della reazione,  $\Delta H_r = 240 \text{ Kcal/mol}$ ), si rende necessaria la presenza di un adeguato sistema di smaltimento del calore generato.

I processi di amminazione sono stati interessati molte volte da gravi incidenti che hanno provocato notevoli danni alle persone addette alla produzione e alle strutture, come quello che ha avuto luogo, nell'agosto del 1969, all'interno dello stabilimento Monsanto di Sauget Village, allorché quattro operatori rimasero feriti ed uno di essi fu costretto ad un periodo di inattività di sei mesi, [2].

Secondo quanto emerso dalle indagini condotte dai ricercatori di diverse compagnie, quali Monsanto e Dow Chemical, esiste la possibilità, durante tali processi, che a seguito di alcune deviazioni dalle ordinarie procedure di esercizio si possa sviluppare un fenomeno di *runaway* dovuto alla combinazione della reazione primaria con una reazione secondaria di decomposizione della nitroanilina. In tali circostanze si innesca, pertanto, un'escursione della potenza termica generata che può portare al raggiungimento entro il reattore di temperature superiori anche ai 300 °C, con velocità massima di autoriscaldamento persino di 50 °C/min, [3].

Tipicamente il processo di amminazione del cloronitrobenzene viene condotto in batch all'interno di un'autoclave del volume di circa 3,2 m<sup>3</sup> in cui si caricano: 610 Kg di cloronitrobenzene, 616 Kg di ammoniaca e 1584 Kg di acqua.

La potenza sviluppata dal fluido di processo durante un fenomeno di *runaway* risulta pari a:

$$P = A \times e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \times C_{\text{NH}_3} \times C'_{\text{ONCB}} \times (-\Delta H_r) \times V_{\text{aq}} \quad (\text{W}) \quad (1)$$

ove:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 A = \text{costante preesponenziale} = 2,5\bar{3} \times 10^3 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}, \\
 E = \text{energia di attivazione della reazione incidentale} = 2,25 \times 10^4 \text{ cal/mol}, \\
 R = \text{costante dei gas} = 1,9859 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}, \\
 T = \text{temperatura del sistema (K)}, \\
 C_{\text{NH}_3} = \text{concentrazione dell'ammoniaca, mol/m}^3, \\
 C'_{\text{ONCB}} = \text{solubilità dell'o - cloronitrobenzene nella soluzione acquosa} = 107,6 \text{ mol/m}^3, \\
 \Delta H_r = \text{entalpia molare della reazione} = -1,6744 \times 10^5 \text{ J/mol}, \\
 V_{\text{aq}} = \text{Volume della fase acquosa dei reagenti, tipicamente } 2,45 \text{ m}^3.
 \end{array} \right.$$



*Fig. 1: Stabilimento Monsanto di Sauguet Village dopo l'incidente del 1969*

Qualora l'evento incidentale abbia luogo in condizioni adiabatiche, ossia in assenza di asportazione del calore erogato, P risulta pari anche a:

$$P = m_s \times \bar{c}_{p_s} \times \frac{dT}{dt} \text{ (W)}, \quad (2)$$

con

$$\left\{ \begin{array}{l}
 m_s = \text{massa del sistema} = 2200 \text{ Kg}, \\
 \bar{c}_{p_s} = \text{valore medio del calore specifico a pressione costante del sistema} = 4761,15 \text{ J/Kg} \cdot \text{K}, \\
 t = \text{tempo, [s]}.
 \end{array} \right.$$

In altre parole, non essendoci scambio termico tra il sistema e l'ambiente esterno, la quantità di calore erogata dal fluido di processo si converte interamente in energia entalpica di questo, ossia in un incremento della sua temperatura.

Imponendo l'uguaglianza tra le due espressioni della potenza sviluppata si ricava l'andamento funzionale della velocità di autoriscaldamento del sistema,  $\frac{dT}{dt}$ :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A \times e^{-\frac{E}{RT}} \times C_{\text{NH}_3} \times C'_{\text{ONCB}} \times (-\Delta H_r) \times V_{\text{aq}}}{m_s \times \bar{c}_{p_s}} \text{ (K/min)} \quad (3)$$

e, integrando tale quantità, si ottiene l'andamento della temperatura del sistema, [4].

Nelle figure 2 e 3 si riportano i grafici degli sviluppi temporali della temperatura del sistema e della potenza erogata dal fluido di processo, P. Dall'analisi dei grafici risulta evidente che il transitorio di runaway in esame, sebbene caratterizzato da un'evoluzione temporale inizialmente piuttosto lenta, conduce inesorabilmente a condizioni proibitive di temperatura e dunque di pressione. D'altra parte la citata lentezza non si conserva per l'intera durata del processo, dal momento che, superata una certa soglia nell'evoluzione dell'evento incidentale, la divergenza dello sviluppo termico e delle grandezze termodinamiche subisce una rapida accelerazione. A maggiore conferma della gravità dell'evento incidentale basta sottolineare che la

potenza sviluppata nel processo di runaway parte da circa 7,3 KW per arrivare a valori dell'ordine della decina di MW.

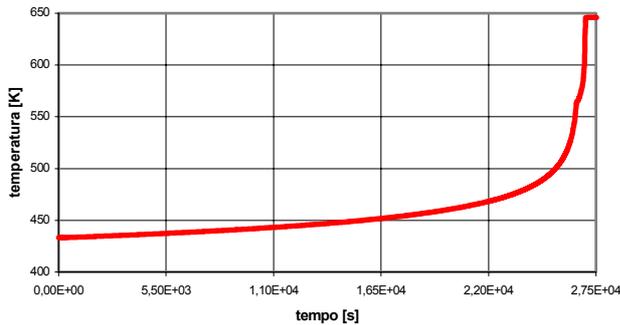


Figura 2: Andamento temporale della temperatura del sistema durante un runaway adiabatico

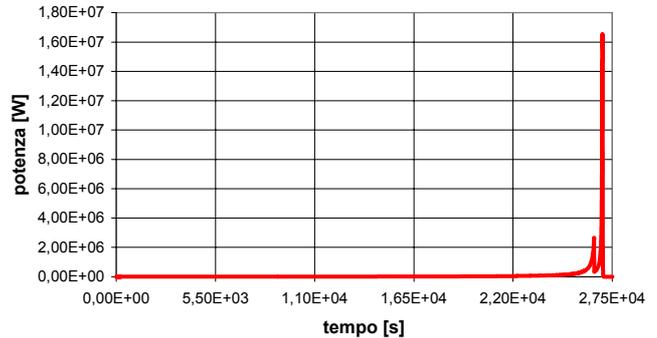


Figura 3: Andamento temporale della potenza sviluppata in un runaway adiabatico

### Produzione dell'idroperossido di cumene

L'idroperossido di cumene, o CHP, è largamente utilizzato, in diversi paesi, quale iniziatore della polimerizzazione in processi come l'ottenimento del copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene, (ABS). È anche impiegato nella produzione di fenolo e acetone.

Esso è normalmente ottenuto da una reazione di ossidazione controllata del cumene, che si articola in tre fasi consequenziali, fatte avvenire in altrettanti recipienti di processo:

- messa in contatto delle alimentazioni di cumene e di ossidante;
- ossidazione del cumene in CHP, a circa il 30% in peso;
- concentrazione dell'idroperossido di cumene ottenuto, fino a circa l'80% in peso.

La fase più critica dell'intero processo di ottenimento del CHP è certamente la seconda. Questa viene normalmente condotta in batch, in un reattore del volume di pressappoco 6000 l e in condizioni nominali pari a circa 90 °C e 1 bar. Generalmente si utilizza, quale ossidante, l'ossigeno dell'aria, la quale viene pompata all'interno della fase liquida. Dal momento che la reazione è fortemente esotermica, si rende necessaria la presenza di un adeguato sistema di smaltimento del calore generato.

La struttura dell'idroperossido di cumene è caratterizzata dalla presenza del gruppo funzionale  $[-O-O-]$ , il quale è intrinsecamente instabile, reattivo, sensibile al calore e incompatibile con molti materiali come acidi, basi, ioni e persino diversi metalli, [5].

Queste pessime caratteristiche costringono dunque a far avvenire l'operazione di ossidazione sotto stretto controllo: aumenti accidentali della temperatura del fluido di processo, al di sopra di 90-95 °C, o della concentrazione del CHP, oltre la soglia del 30% in peso, determinerebbero infatti, inevitabilmente, l'innescò di un transitorio di runaway, dovuto alla decomposizione del perossido e caratterizzato da una considerevole escursione delle condizioni termodinamiche nel reattore. Si spiega pertanto come, fino ad oggi, si siano verificati diverse volte gravi incidenti ed esplosioni negli impianti di produzione del CHP.

La potenza sviluppata durante un runaway adiabatico risulta pari a, [6]:

$$P = A \times e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \times C_0^{(n-1)} \times \left(\frac{T_F - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \times m_s \times \bar{c}_{p_s} \times \Delta T_{ad} \quad (W) \quad (4)$$

ove:

- $A$  = fattore preesponenziale =  $1,6 \times 10^{11} \text{ mol}^{(1-n)} / \text{l}^{(1-n)} \cdot \text{s}$ ,
- $E$  = energia di attivazione della reazione = 117208 J/mol,
- $R$  = costante dei gas = 8,3145 J/mol · K,
- $T$  = temperatura del sistema [K],
- $C_0$  = concentrazione iniziale del CHP = 2,1 mol/l,
- $n$  = ordine di reazione,
- $T_F$  = temperatura finale cui si porta il sistema [K],
- $m_s$  = massa del sistema = 4635 Kg,
- $\bar{c}_{p_s}$  = calore specifico a pressione costante del sistema = 2000,908 J/Kg · K,
- $\Delta T_{ad} = T_F - T_0 = 183,8 \text{ K}$ , con  $T_0$  = temperatura iniziale del sistema = 90 °C = 363,15 K.

Essendo, però, per l'ipotesi di adiabaticità della reazione, anche pari a:

$$P = m_s \times \bar{c}_{p_s} \times \frac{dT}{dt}, \quad (5)$$

si ricava che la velocità di autoriscaldamento del sistema è data da:

$$\frac{dT}{dt} = A \times e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \times C_0^{(n-1)} \times \left(\frac{T_F - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \times \Delta T_{ad}. \quad (6)$$

L'ordine di reazione,  $n$ , può variare, a seconda delle circostanze incidentali, tra 0,5 e 1.

Nelle figure 4 e 5 si riportano l'andamento temporale della temperatura del sistema e quello della potenza erogata in funzione della temperatura durante un processo di runaway adiabatico per i due ordini di reazione  $n = 0,5$  e  $n = 1$ .

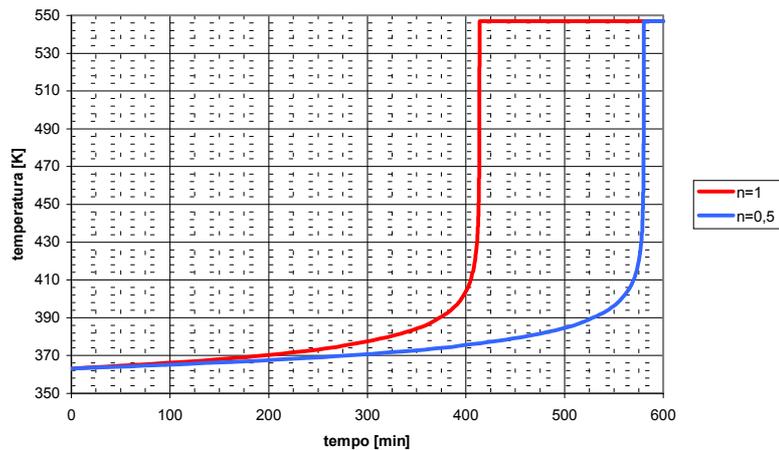


Figura 4: Andamento della temperatura del sistema durante un fenomeno di runaway adiabatico, per i due ordini di reazione  $n=1$  e  $n=0,5$

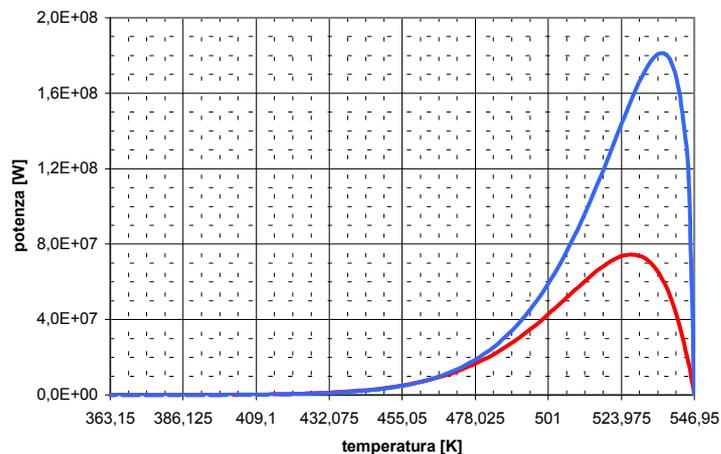


Figura 5: Andamento della potenza generata in funzione della temperatura del sistema durante un fenomeno di runaway adiabatico, per i due ordini di reazione  $n=1$  e  $n=0,5$

Dall'analisi di tali grafici si evince che anche in tal caso la potenza sviluppata dal fluido di processo, pur partendo da pochi KW in condizioni di normale esercizio dell'impianto, raggiunge all'apice dello sviluppo incidentale valori dell'ordine delle centinaia di MW.

## DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI SICUREZZA

Nella figura 6 è riportata una rappresentazione schematica del sistema di sicurezza proposto, [7].

Esso si compone di:

- un Circuito di Refrigerazione di Sicurezza Primario, che verrà indicato d'ora in poi con l'abbreviazione CRSP;
- un Circuito di Refrigerazione di Sicurezza Secondario, CRSS;
- una torre di raffreddamento a secco.

Durante il normale funzionamento dell'impianto in cui sia stato installato il sistema di sicurezza, la circolazione nel CRSP e, conseguentemente, anche nel CRSS e nella torre, è impedita dalla valvola primaria di intercettazione, VPI, che è posta nel primo circuito e che in tale circostanza si trova in posizione di chiusura.

Al contrario, in presenza di una escursione indesiderata della potenza termica generata nel recipiente di processo, la conseguente variazione di una prefissata grandezza fisica di controllo determina l'apertura passiva della VPI e l'instaurarsi nel CRSP di un moto di circolazione naturale.

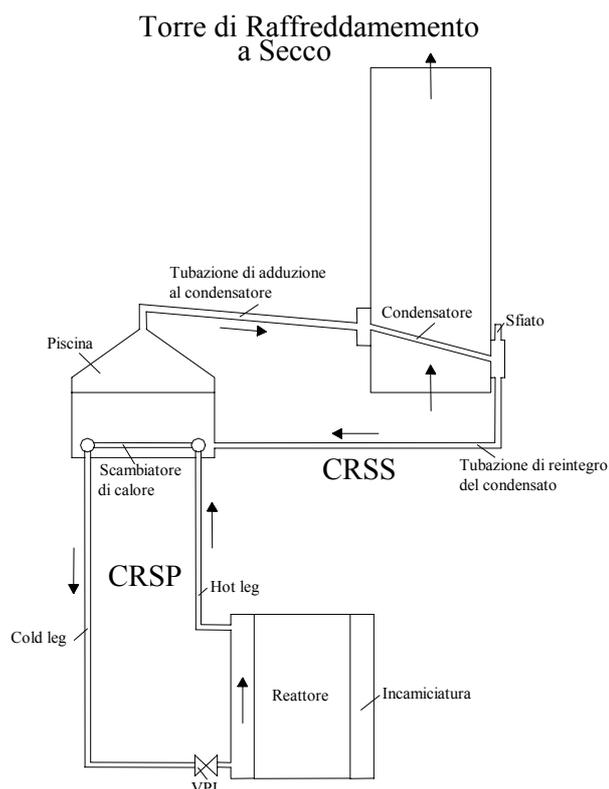


Figura 6: rappresentazione schematica del sistema di sicurezza

In tale circostanza il refrigerante primario asporta il calore generato nel reattore fluendo dal basso verso l'alto all'interno di una incamiciatura ad esso periferica; raggiunge, per mezzo di una tubazione di salita, uno scambiatore di calore posto all'interno di una piscina contenente un battente di acqua; cede a quest'ultima la potenza termica rimossa e dunque, raffreddatosi, torna al recipiente di processo per mezzo di una tubazione di caduta.

È importante che la valvola di intercettazione primaria sia posta alla base della regione anulare che circonda l'autoclave. In questo modo, infatti, impedendo un collegamento idraulico diretto tra camicia e ramo freddo del CRSP, essa consente di instaurare, durante il normale funzionamento dell'impianto, una netta differenza di temperatura tra il refrigerante primario contenuto nella regione anulare e nel ramo caldo, pressappoco in equilibrio termico con il

fluido di processo e quello contenuto nel ramo freddo, che rimane invece a temperatura ambiente.

Nel momento in cui si apre la VPI, pertanto, la pressione esercitata all'ingresso della camicia dalla colonna di fluido contenuto nel ramo caldo è inferiore a quella esercitata nello stesso punto dalla colonna di refrigerante presente nel ramo freddo, a temperatura inferiore rispetto al primo e dunque più denso di esso. Ciò provoca l'instaurarsi di un moto di circolazione naturale entro il circuito primario, caratterizzato ovviamente da un verso ascendente nel ramo caldo e discendente in quello freddo.

D'altra parte, il posizionamento stabilito per la VPI consente, appena innescato il deflusso nel CRSP, di portare nella camicia il fluido che fino ad allora era contenuto nel ramo freddo e che, proprio grazie a tale accorgimento impiantistico, si trova praticamente a temperatura ambiente. La netta differenza di temperatura, a questo punto presente tra il fluido di processo e il refrigerante primario, implica che la potenza asportata al reattore sia particolarmente elevata.

Qualora dunque il calore generato nel reattore in questa fase del transitorio sia sufficientemente minore di quello contemporaneamente prelevato ad esso dal CRSP, il sistema di refrigerazione di sicurezza proposto risulta in grado di invertire il fenomeno di runaway e riportare l'impianto in condizioni di normale esercizio; in caso contrario, la sua efficacia non è comunque nulla, ma risulta ovviamente limitata a mitigare soltanto gli effetti dell'evento incidentale, rallentandone l'evoluzione.

Una volta innescata la circolazione naturale, il refrigerante primario comincia a cedere il calore asportato dal recipiente di processo all'acqua contenuta nella piscina, originariamente a temperatura ambiente, provocandone il graduale riscaldamento. Un'opportuna canalizzazione convoglia il vapore prodotto dall'evaporazione superficiale e, in caso di raggiungimento della condizione di saturazione, anche

dall'ebollizione di massa dell'acqua, dal duomo della piscina ad un condensatore posto all'interno di una torre di raffreddamento a secco.

Qui il fluido secondario cede calore all'aria presente all'interno del camino e la riscalda rispetto a quella esterna ad esso: ciò determina l'instaurarsi di un tiraggio naturale nella torre in grado di garantire, ancora senza la presenza di organi energizzati, la portata massica necessaria a condensare il vapore che fluisce entro il fascio tubiero e che a questo punto viene ricondotto in piscina da una tubazione di ritorno.

All'uscita del condensatore è anche previsto uno sfiato che assicuri un collegamento fisico con l'ambiente esterno, finalizzato a permettere la graduale espulsione dell'aria inizialmente presente nel duomo della piscina e nelle rimanenti zone del CRSS non occupate da acqua.

L'aria, incondensabile, peggiora infatti la qualità dello scambio termico nel condensatore, abbattendo il coefficiente di scambio termico lato tubi, ma la sua progressiva espulsione dal sistema rende tale effetto solo temporaneo, [8].

La netta differenza iniziale di temperatura tra il fluido della piscina e quello contenuto nel circuito all'innescio della circolazione, fa sì che anche la potenza termica trasferita nello scambiatore, durante i primi istanti successivi all'apertura della VPI, sia particolarmente elevata.

Qualora, dunque, in questa fase del transitorio, si riesca a far smaltire al CRSP una quantità di calore dello stesso ordine di grandezza di quella da esso asportata o, meglio ancora, a questa superiore, si può consentire al refrigerante primario di raffreddarsi notevolmente durante il suo passaggio dal ramo caldo al ramo freddo del circuito e continuare così, una volta tornato in camicia, a prelevare una potenza termica maggiore di quella simultaneamente generata nel reattore.

In questo modo il sistema di refrigerazione di sicurezza proposto può riuscire ad invertire il fenomeno di *runaway* e riportare l'impianto in condizioni di normale esercizio.

Alla luce di tali considerazioni è evidente come la soluzione proposta soddisfi ampiamente le citate specifiche di progetto:

- la passività del sistema di sicurezza, ossia la mancanza in esso di organi energizzati, è infatti realizzata adottando la circolazione naturale, innescata da differenziali di densità tra colonne fluide verticali, quale principio di funzionamento nei vari circuiti di cui il sistema stesso si compone;
- la presenza nel sistema di tre circuiti, collegati in serie mediante degli scambiatori di calore, consente di trasferire la potenza asportata dal reattore all'atmosfera esterna, instaurando nel contempo una barriera fisica tra questa e il fluido di processo.

A questo punto si può comprendere chiaramente il motivo per cui sia stato ritenuto sufficiente dimensionare il sistema di sicurezza in corrispondenza degli eventi incidentali associati alle sole due reazioni citate in precedenza: l'aminazione del cloronitrobenzene e la produzione dell'idroperossido di cumene. Mentre infatti il *runaway* associato al primo processo interessa un campo di temperature relativamente elevate, il che favorisce l'instaurarsi nel sistema di moti di circolazione naturale, il secondo transitorio incidentale si svolge normalmente a temperature molto più basse e persino inferiori a quella di saturazione dell'acqua in piscina. D'altra parte, mentre lo sviluppo di potenza associato alla prima reazione, in assenza del sistema di sicurezza, risulta caratterizzato da una tempistica piuttosto lenta e da valori relativamente contenuti, (decine-centinaia di KW), quello relativo al processo di produzione dell'idroperossido di cumene è contraddistinto da un tasso di crescita nettamente più sensibile al riscaldamento dei reagenti e, pur partendo da valori confrontabili con quelli del *runaway* di aminazione del cloronitrobenzene, raggiunge infine un picco di diverse centinaia di MW. Alla luce di queste considerazioni è chiaro quindi come l'analisi dei due *runaway* presi a riferimento nel progetto del sistema di sicurezza consenta di esaminare la totalità delle possibili condizioni incidentali e delle problematiche ad esse connesse.

Quale refrigerante primario è stata scelta l'acqua, la quale, accanto a delle buone caratteristiche sotto il profilo termico e fluidodinamico, garantisce anche costi contenuti di reperibilità e di esercizio. È comunque prevista un'analisi del funzionamento del sistema di sicurezza anche in presenza, entro il CRSP, di fluidi termovettori differenti, la quale potrebbe eventualmente essere condotta anche sull'apparecchiatura sperimentale.

Per evitare che durante un evento incidentale si possa raggiungere la condizione di ebollizione in alcuni punti del CRSP, quest'ultimo è mantenuto ad una pressione tale da garantire che la corrispondente temperatura di saturazione risulti sufficientemente al di sopra della massima temperatura raggiunta nel circuito primario durante il transitorio di *runaway*.

In presenza, infatti, di una circolazione naturale, caratterizzata tipicamente da valori modesti di portata e velocità del fluido, l'instaurarsi di un deflusso bifase può comportare fenomeni persino devastanti, quali l'insorgenza di instabilità idrodinamiche o il raggiungimento della crisi termica ed è dunque di fondamentale importanza evitare l'abbandono della condizione monofasica, [9].

È chiaro che, per evitare aperture spurie della valvola, è necessario fare in modo che la grandezza di controllo del suo attuatore raggiunga, nel momento in cui si desidera far intervenire il sistema, un valore

sufficientemente differente da quello che la stessa assume in condizioni di normale esercizio dell'impianto. Ciò costringe, in altri termini, a mantenere adeguatamente elevato l'incremento di temperatura del reattore che precede l'apertura della VPI. Nello stesso tempo, però, esso non può risultare troppo grande, per evitare che la potenza generata nel recipiente di processo nel momento in cui si innesca la circolazione nel CRSP sia eccessivamente elevata e, come tale, difficilmente abbattibile dall'intervento del sistema di sicurezza.

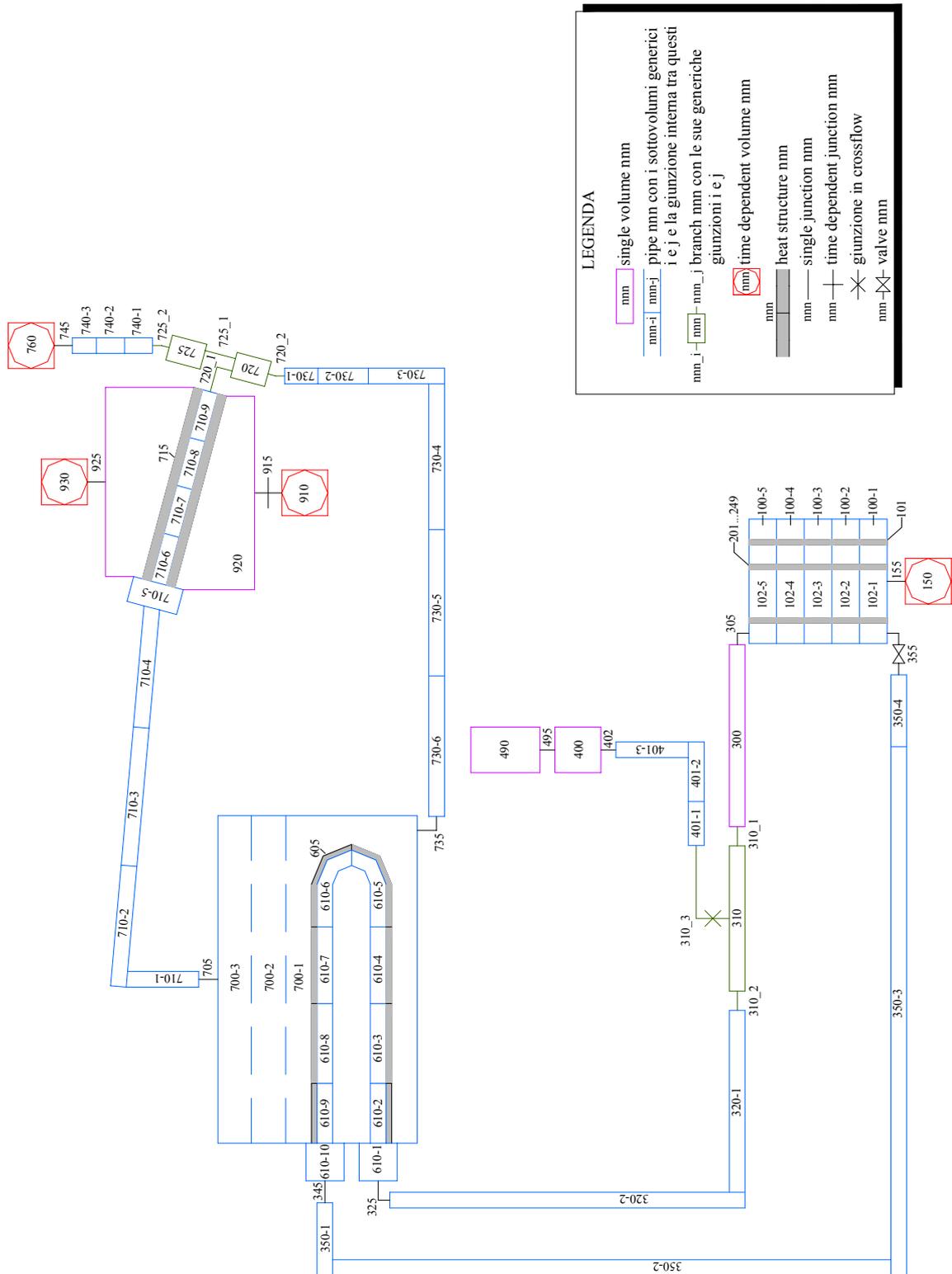


Figura 7: Schematizzazione degli insiemi reattore-sistema di sicurezza impiegata nell'input del codice di calcolo

Come studi preliminari hanno dimostrato, si raggiunge un ottimo compromesso tra queste due esigenze contrastanti, fissando lo scatto della VPI dopo un incremento di temperatura del fluido di processo, rispetto alle condizioni di normale esercizio, pari a 20 °C.

Il gap dell'incamiciatura circostante il reattore è stato fissato pari a 1 cm: valori più grandi, oltre a comportare velocità del fluido primario nell'anulo eccessivamente modeste, a detrimento del coefficiente di scambio, potrebbero anche favorire l'insorgenza di moti convettivi locali entro tale componente, con conseguente riduzione della portata nel CRSP; d'altra parte, valori del gap inferiori a 1 cm potrebbero complicare notevolmente la realizzazione fisica della camicia.

## RISULTATI DEGLI STUDI PRELIMINARI

La progettazione del sistema di sicurezza in relazione ai due processi di *runaway* di riferimento è stata condotta mediante l'ausilio del codice di calcolo Relap 5 Mod. 3.1. Esso è in grado di eseguire analisi termoidrauliche su sistemi in cui sia presente un fluido, che può essere una qualunque miscela di acqua, vapore acqueo, incondensabili e soluti non volatili.

Per analizzare con il Relap5 il comportamento termoidraulico di un impianto, è necessario schematizzarne l'architettura mediante una rete di volumi di controllo previsti dal codice di calcolo. Il codice include, tra le possibili tipologie di volumi di controllo, numerosi modelli di componenti, in grado di rappresentare fedelmente i più svariati dispositivi impiantistici: tubi, valvole, raccordi, pompe, eiettori, reattori, separatori di vapore, turbine, accumulatori, regioni anulari, pressurizzatori. Le porzioni solide del sistema interessate da un trasferimento di calore sono invece schematizzate mediante le *heat structure*.

La schematizzazione dei reattori esaminati e del sistema di sicurezza, impiegata nell'input del codice di calcolo, è riportata graficamente in figura 7.

Come studi preliminari hanno dimostrato, il sistema proposto riesce ad arrestare e ad invertire gli eventi incidentali esaminati, consentendo di riportare l'impianto in condizioni di sicurezza. A titolo esemplificativo si riporta in figura 8 l'andamento della temperatura nel reattore di un impianto di amminazione del cloronitrobenzene durante un transitorio di *runaway*, sia in assenza, che in presenza del sistema di sicurezza. Durante un fenomeno di *runaway*, la potenza generata dalla reazione che coinvolge il fluido di processo contenuto nel reattore cresce all'aumentare della temperatura dei reagenti. In assenza di un sistema di asportazione del calore rilasciato, pertanto, il riscaldamento del fluido di processo innesca un'escursione divergente della potenza erogata e delle condizioni termodinamiche nel reattore. Ciò appare evidente dall'analisi del grafico in figura 8 relativo al caso in cui il sistema di sicurezza non sia presente e, per maggiore precisione, il transitorio incidentale si svolga in condizioni perfettamente adiabatiche. In tale circostanza la temperatura del fluido di processo cresce a partire dal valore di normale esercizio del reattore, (160 °C), fino a raggiungere una soglia di circa 650 K.

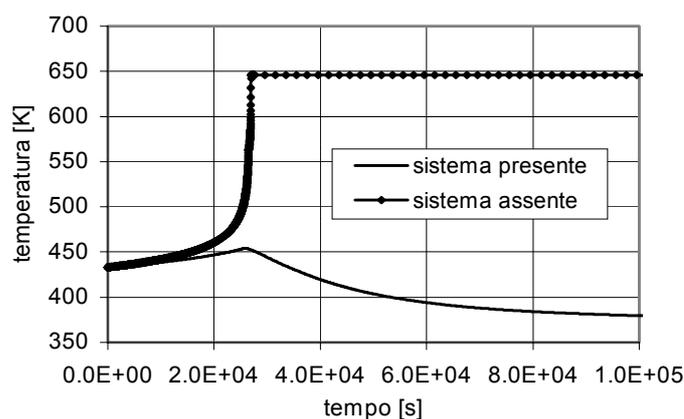


Figura 8: Temperatura nel reattore di un impianto di amminazione del cloronitrobenzene durante un incidente di *runaway*, in presenza e in assenza del sistema di sicurezza

A questo punto, infatti, la reazione si spegne per esaurimento dei reagenti, essendo il processo alimentato in batch. È chiaro come un tale aumento di temperatura, cui se ne accompagna peraltro uno analogo di pressione, non possa essere compatibile con il mantenimento della integrità strutturale da parte dell'autoclave. D'altra

parte va notato che, come spesso si verifica nei transitori di *runaway*, anche nel caso esaminato la crescita della temperatura dei reagenti nel tempo è caratterizzata da un rateo dapprima piuttosto basso e, a partire da un certa soglia, crescente con estrema rapidità. Ciò rende il fenomeno incidentale quasi invisibile, o quantomeno difficilmente rilevabile, fino al momento in cui le condizioni termodinamiche nel reattore cominciano a crescere con una velocità decisamente apprezzabile. A questo punto, tuttavia, il valore che solitamente raggiunge la potenza erogata dal fluido di processo rende la maggior parte dei fenomeni di *runaway* difficilmente arrestabile mediante l'intervento di un normale sistema di asportazione del calore. Il sistema di sicurezza proposto, invece, non necessitando di essere attivato mediante un'azione o energia esterna, potrebbe garantire all'impianto in cui venga installato una sicurezza intrinseca contro escursioni di potenza e di temperatura. Ciò è evidente

dall'analisi del grafico in figura 8 relativo al caso in cui l'impianto di amminazione del cloronitrobenzene sia dotato del sistema di sicurezza passivo. Il grafico mostra come la temperatura del fluido di processo aumenti, analogamente a quanto accadrebbe nel caso adiabatico, ma solo fino al momento in cui essa raggiunge la soglia prefissata per l'apertura della valvola passiva, (180 °C).

Da questo punto in poi, dal momento che il CRSP riesce a prelevare dal reattore una potenza termica superiore a quella simultaneamente generata all'interno di esso, la temperatura dei reagenti diminuisce fino a scendere addirittura sotto il valore di normale esercizio. Ovviamente, come è stato già anticipato in precedenza, è importante che la soglia di apertura della VPI sia fissata in maniera tale da garantire che la potenza erogata dal fluido di processo in quel momento risulti comunque abbattibile dall'intervento del sistema di sicurezza.

A titolo esemplificativo si riporta in figura 9 anche l'andamento della temperatura nel reattore di un impianto di produzione di idroperossido di cumene durante un incidente di runaway con ordine di reazione  $n=1$ , in presenza e in assenza del sistema di sicurezza.

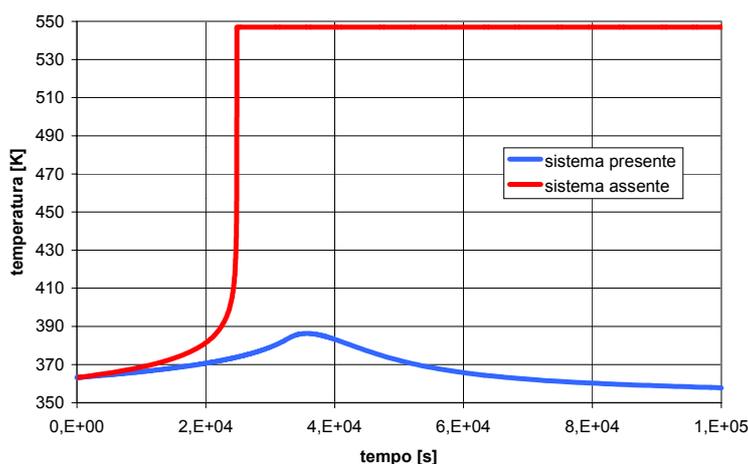


Figura 9: andamento della temperatura nel reattore di un impianto di produzione di idroperossido di cumene durante un incidente di runaway con ordine di reazione  $n=1$ , in presenza e in assenza del sistema di sicurezza.

Durante la prima fase della ricerca è stata anche condotta una caratterizzazione del sistema di sicurezza proposto, mirata ad indagare i parametri che maggiormente determinano la sua capacità di asportazione del calore,

nonché a quantificare l'entità di tale influenza. Da tali studi, condotti sempre mediante il codice di calcolo Relap5, è emerso che la potenza termica abbattibile dal sistema cresce in particolar modo con la superficie di scambio del fascio tubiero posto in piscina e, in misura minore, con lo sviluppo verticale del CRSP e con la massa di acqua in piscina.

Il parametro che maggiormente determina la capacità di asportazione di calore del sistema proposto è tuttavia la superficie laterale del reattore, attorno alla quale si sviluppa la camicia del CRSP e che costituisce la superficie di scambio termico tra il fluido di processo e il refrigerante primario. Essa non rappresenta ovviamente una variabile di progetto, qualora il sistema di sicurezza venga realizzato in un impianto preesistente; in caso contrario, tuttavia, si potrebbe dimensionare l'autoclave in modo tale da massimizzare l'entità della sua superficie laterale, compatibilmente con altri vincoli progettuali. D'altra parte, in entrambi i casi, un'ulteriore soluzione finalizzata ad incrementare la superficie di scambio termico tra il fluido di processo e il refrigerante primario potrebbe consistere nella realizzazione attorno al reattore di un'incamiciatura alettata.

Sempre in sede di studi preliminari è stata condotta un'analisi volta ad evidenziare l'influenza della coibentazione dei vari componenti del sistema di sicurezza sulle prestazioni di quest'ultimo.

Sicuramente si può affermare che il CRSP deve essere interamente coibentato con la sola esclusione del ramo freddo. La camicia e il ramo caldo vanno infatti coibentate sicuramente per due motivi:

- per mantenere il fluido contenuto al loro interno a temperatura elevata in condizioni di normale esercizio dell'impianto e dunque per generare in tale circostanza una differenza di densità tra questo e il refrigerante primario presente nel ramo freddo, a temperatura ambiente;
- per mantenere la superficie esterna di tali componenti ad una temperatura non pericolosa per il personale, in condizioni di normale esercizio dell'impianto. Questi componenti sono infatti gli unici a contenere al loro interno un fluido caldo in tale circostanza, allorché, quindi, si deve assicurare per legge l'incolumità e la sicurezza del personale lavorativo.

La coibentazione del ramo freddo va esclusa coibentata per favorire, durante l'esercizio del sistema di sicurezza, una refrigerazione del fluido primario ulteriore a quella che esso subisce nel fascio tubiero dello scambiatore di calore.

Non è invece altrettanto immediato valutare se la presenza e l'eventuale entità della coibentazione per la piscina sia vantaggiosa o meno ai fini dell'efficienza del sistema di sicurezza.

Per questo motivo è stato analizzato il comportamento di quest'ultimo durante gli eventi incidentali di riferimento sia in presenza, che in assenza di coibente sulla piscina.

In entrambi i casi è stato ipotizzato che la temperatura esterna sia uguale a 25 °C e che il coefficiente di scambio termico tra l'esterno e la superficie esterna di ogni componente sia costante e pari a 5 W/m<sup>2</sup>.K. È stato inoltre supposto che il coibente sia lana di roccia, che i tubi coibentati siano rivestiti con coppelle di spessore 3 cm, mentre tutti gli altri componenti siano isolati con materassini di spessore pari a 6 cm.

I risultati ottenuti dimostrano che le prestazioni del sistema di sicurezza migliorano in assenza di coibentazione sulla piscina. Con tale accorgimento, infatti, l'acqua contenuta in piscina e, conseguentemente, il refrigerante primario e il fluido di processo, si refrigerano più rapidamente, con sensibile riduzione del tempo necessario a riportare l'impianto in condizioni di normale esercizio. D'altra parte, in presenza di coibente sulla piscina, a seguito dell'elevata massa e dunque capacità termica dell'acqua contenuta all'interno di tale componente, si rischia che il CRSP si refrigeri molto più rapidamente del CRSS fino al punto in cui, trovandosi l'acqua in piscina a temperatura superiore a quella che esce dall'incamiciatura, il circuito primario, anziché cedere calore a quello secondario, inizi addirittura a riceverne da esso.

## DESCRIZIONE DEL PROTOTIPO

L'apparecchiatura sperimentale che verrà impiegata per simulare il comportamento del sistema di sicurezza in presenza dei transitori incidentali di riferimento si compone essenzialmente di:

- un generatore di calore;
- un circuito primario;
- un circuito secondario;
- un camino;
- un circuito di alimentazione e svuotamento acqua;
- un circuito di caricamento e drenaggio olio;
- un circuito di alimentazione azoto liquido;
- un circuito di emergenza.

Il generatore di calore, caricato con olio diatermico, simula i recipienti di processo degli impianti esaminati ed è deputato ad essere sede dei corrispondenti sviluppi incidentali di potenza.

Il calore, prodotto tramite dei riscaldatori elettrici immersi nell'olio, viene asportato dal circuito primario, che simula il CRSP e da questo ceduto in piscina a mezzo di uno scambiatore di calore; il vapore che qui si produce viene convogliato attraverso il circuito secondario, che simula il CRSS, ad un condensatore posto entro il camino e quindi condensato dal tiraggio naturale dell'aria.

L'apparecchiatura sperimentale comprende anche quattro circuiti ausiliari: quello di alimentazione e svuotamento acqua, quello di caricamento e drenaggio olio, quello di alimentazione dell'azoto e quello di emergenza

### Lo *scaling* del sistema reattore-incamiciatura

La quantità di olio presente nel generatore di calore è stata stabilita, per ciascuno dei due eventi incidentali simulati, in maniera tale da riprodurre esattamente la capacità termica dell'insieme reattore-fluido di processo alla temperatura nominale della reazione. Per ridurre tuttavia il quantitativo di olio necessario e con esso le dimensioni del generatore di calore, entrambi i sistemi reattore-camicia sono stati scalati.

Per fare ciò, è stata impiegata la procedura di *scaling* "*time preserving volumetric*", particolarmente indicata per circuiti termoidraulici in circolazione naturale, in quanto riesce a riprodurre le tempistiche di un transitorio conservando nel contempo gli sviluppi temporali delle grandezze termodinamiche e le altezze delle colonne fluide, [10].

Secondo quanto prescrive tale procedura sono state scalate la capacità termica dell'insieme reattore-fluido di processo, l'area di passaggio della camicia, il prodotto del coefficiente globale di scambio termico per la superficie di scambio termico tra fluido di processo e refrigerante primario in camicia. È stato invece conservato il diametro idraulico dell'anulo, pari al doppio del gap della camicia, ossia, per entrambi i processi esaminati, 2 cm.

In questo modo affinché il comportamento dell'apparato sperimentale ricalchi quello del sistema reale, è sufficiente scalare anche la potenza termica generata entro il reattore alla generica temperatura del fluido di processo.

Stabilito un dimensionamento plausibile per i reattori reali dei due processi considerati, sono stati ricavati i valori di diametro e altezza che comportassero un volume e una superficie laterale del reattore ridotti secondo un medesimo coefficiente di *scaling*, scelto opportunamente. In questo modo sono stati ottenuti dei modelli scalati dei reattori reali. A questo punto è stata calcolata l'area di passaggio della camicia congruente con il reattore ottenuto e pari a quella reale moltiplicata per il coefficiente di *scaling* adottato.

La camicia è stata quindi simulata mediante un insieme di tubi immersi nell'olio diatermico alla periferia del generatore: in questo modo è stato possibile evitare le complicazioni costruttive legate alla realizzazione di un recipiente posto in compressione dall'esterno. Il tipo di tubi da porre nel generatore è stato imposto dalla necessità di rispettare il diametro idraulico delle camicie reali di 2 cm: sono stati scelti pertanto tubi da 22 mm di diametro esterno e da 1 mm di spessore, ossia tubi con diametro interno = diametro idraulico = 20 mm.

È stato dunque valutato il numero di tubi da porre nel generatore di calore per rispettare l'area di passaggio della camicia ottenuta in precedenza.

Nell'ipotesi di rispettare il coefficiente globale di scambio termico reale, è stata valutata la lunghezza dei tubi in grado di garantire una superficie globale di scambio termico pari a quella del reattore scalato, ottenuta in precedenza.

Va considerato, tuttavia, che mentre il coefficiente di scambio termico lato acqua si conserva, dal momento che con lo scaling adottato si conservano i parametri adimensionali di Re e Pr da cui esso dipende, non si conservano certamente né quello lato olio, per la differente natura di tale fluido da quello di processo reale, né la resistenza termica di parete, sia per la differente natura del materiale dei tubi, (acciaio) e di quello dei reattori, (Inconel 600), sia per il differente spessore dei tubi (1 mm) e dei mantelli dei reattori.

Dal momento che il coefficiente di scambio lato acqua rimane inalterato, ciò che conta, tuttavia, è conservare la somma delle resistenze termiche del fluido di processo e di parete. Poiché la prima risulta maggiore di quella reale, mentre la seconda minore, già senza interventi dall'esterno la loro somma risulta vicina al valore da rispettare; un'ulteriore miglioramento della situazione può tuttavia essere perseguito aumentando il coefficiente di scambio dell'olio a mezzo di una circolazione forzata del medesimo, garantita da un agitatore immerso previsto nel generatore.

L'ultima grandezza da scalare, a questo punto, è la capacità termica globale del reattore, somma di quella del fluido di processo e di quella delle pareti solide dell'autoclave. Tale condizione è stata ottenuta mediante la scelta di un opportuno livello di olio all'interno del generatore. In tale calcolo è stato tenuto conto anche dell'apporto di capacità termica dovuto ai componenti interni previsti nel generatore di calore.

Il procedimento ora descritto, ovviamente, è stato condotto in maniera iterativa, al fine di trovare un compromesso soddisfacente tra due esigenze contrastanti: cercare di ridurre l'ingombro volumetrico del generatore prototipo e nel contempo non riprodurre l'insieme reattore-camicia secondo un fattore di scalatura eccessivamente ridotto. Si deve infatti considerare che la procedura di scaling descritta comporta una riduzione della portata massica nel circuito primario uguale a quella delle altre grandezze scalate. Per evitare, dunque, di ridurre eccessivamente il già modesto flusso di acqua all'interno dei tubi immersi nel generatore, si è cercato di contenere il più possibile i coefficienti di scaling adottati.

I valori di questi ultimi che si sono dimostrati ottimali per i due processi esaminati, di amminazione del cloronitrobenzene e di produzione di idroperossido di cumene, sono pari rispettivamente a 0,85 e 0,86.

Nelle figure 10 e 11 sono mostrate le viste e le sezioni frontali e dall'alto del generatore di calore che verrà utilizzato nelle verifiche sperimentali del sistema di sicurezza.

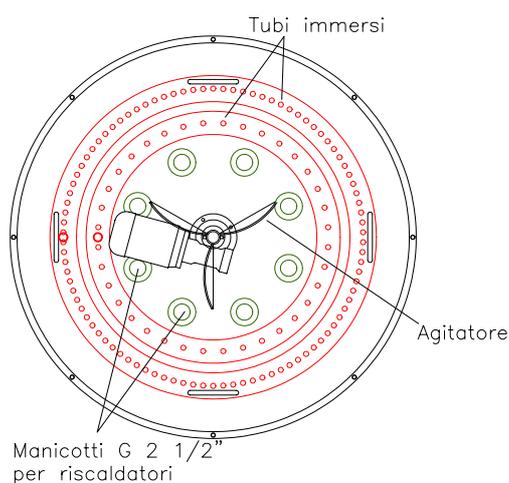


Figura 10: Vista e sezione dall'alto del generatore di calore

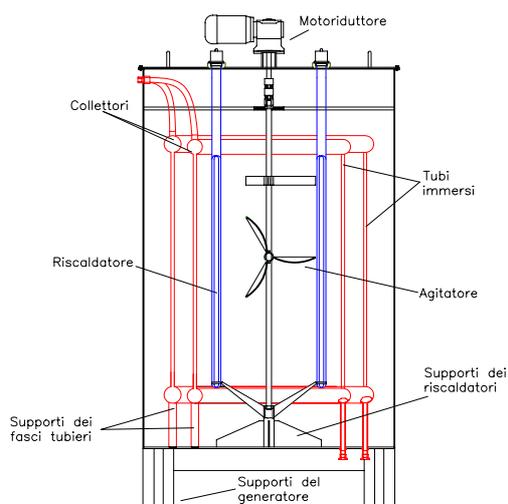


Figura 11: Vista e sezione frontale del generatore di calore

## Strumentazione e controllo

In figura 12 sono riportati, in linea essenziale, lo schema di processo dell'apparecchiatura sperimentale e la strumentazione prevista per essa. Quest'ultima comprende:

- 30 misuratori di temperatura del tipo Pt 100;
- 5 misuratori di pressione;
- 3 misuratori di livello capacitivi;
- 1 misuratore di portata massica "Coriolis";
- 1 misuratore di portata integrale.

L'apparato sperimentale comprende inoltre 3 pompe, un ventilatore, un motore elettrico adibito alla rotazione dell'agitatore e un generatore elettrico in corrente continua della potenza nominale di 50 KW per l'alimentazione dei riscaldatori immersi nell'olio diatermico.

I risultati ottenuti dalle simulazioni saranno registrati da un software sviluppato ad hoc mediante il linguaggio di programmazione LabView della National Instruments. Lo stesso software sarà adibito alla regolazione della potenza termica erogata dai riscaldatori immersi nel generatore di calore in funzione della temperatura media dell'olio diatermico, nonché al controllo delle grandezze significative ai fini della sicurezza dell'impianto.

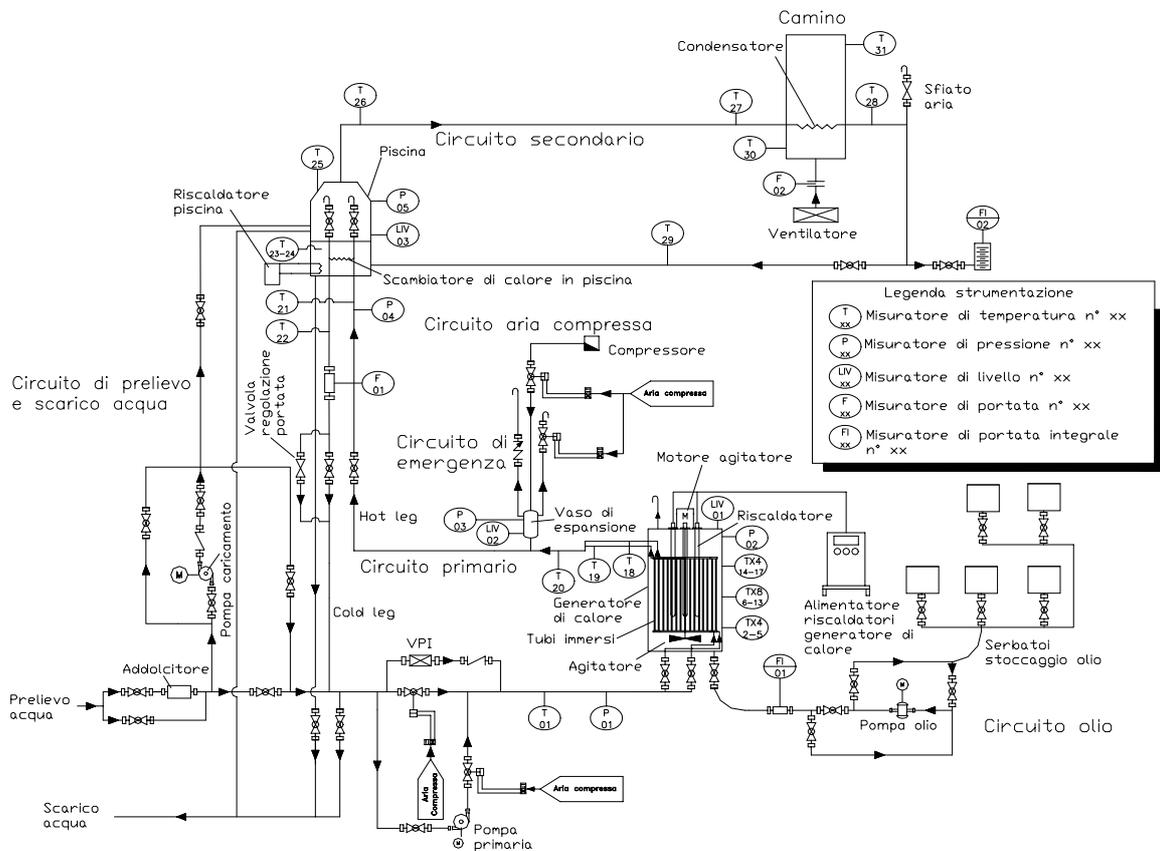


Figura 12: Schema di processo dell'apparecchiatura sperimentale e strumentazione prevista

In derivazione al ramo freddo del circuito primario è anche posta una valvola di regolazione fine, munita di un attuatore pneumatico e di un posizionatore elettrico. Questa verrà utilizzata per caratterizzare il comportamento e la stabilità del sistema di sicurezza all'aumentare delle perdite di carico nel circuito primario. È anche previsto un impiego di tale componente in concomitanza con quello di una pompa centrifuga, posta alla base del generatore di calore in derivazione alla VPI, al fine di raffrontare i risultati ottenuti in circolazione naturale con quelli che si avrebbero in circolazione assistita. Per scopi analoghi è stata prevista la presenza di un ventilatore alla base del camino.

Oltre ai riscaldatori elettrici posti all'interno del generatore di calore, in numero di 8, ve ne sono altri 6, identici ai precedenti, immersi nella piscina. Essi serviranno a regolare il valore della temperatura dell'acqua secondaria in corrispondenza dell'innesco dei runaway e a quantificare in questo modo l'influenza di tale parametro sul comportamento del sistema.

Il dimensionamento del vaso di espansione, posto sul ramo caldo del circuito primario, è stato condotto in maniera tale da garantire il mantenimento di quest'ultimo in condizione monofasica per l'intera evoluzione

dei transitori incidentali esaminati. Per soddisfare tale requisito è stato determinato un volume per il vaso di espansione pari a 100 litri.

La verifica del mantenimento del refrigerante primario in condizioni di liquido sottoraffreddato sarà effettuata mediante l'acquisizione delle pressioni in ingresso e in uscita dal ramo caldo del circuito primario, (i due punti più critici sotto tale punto di vista) e il confronto di queste con le pressioni di saturazione alle temperature rilevate dalla strumentazione nei medesimi punti.

La caratterizzazione del sistema di sicurezza comprenderà comunque anche un'analisi mirata ad indagare eventuali vantaggi o svantaggi derivanti dall'eventuale ebollizione del ramo caldo del circuito primario.

## CONCLUSIONI

Allo stato attuale della ricerca, il sistema proposto si è dimostrato, in base alle analisi effettuate, ampiamente in grado di soddisfare le specifiche di progetto.

Studi preliminari dimostrano che la presenza nei due impianti di riferimento del sistema di sicurezza non solo consente di arrestare prontamente eventuali fenomeni di runaway, ma anche di riportare i reattori in condizioni di normale esercizio senza comprometterne in alcun modo l'integrità strutturale.

La completa mancanza di organi energizzati contribuisce ad aumentare il livello di sicurezza derivante dall'impiego del sistema e nel contempo rende quest'ultimo particolarmente innovativo nel suo campo, differenziandolo significativamente dai sistemi di refrigerazione normalmente impiegati al giorno d'oggi nell'industria di processo.

La semplicità del suo principio di funzionamento e la minima invasività della sua architettura nei riguardi di quella dell'impianto potrebbero inoltre consentire non solo l'impiego del sistema di sicurezza in impianti di nuova costruzione, ma anche una sua agevole installazione in impianti preesistenti. Ovviamente tali prospettive sono subordinate alla verifica sperimentale dei risultati sinora ottenuti da simulazioni preliminari. Ciò costituirà lo scopo della fase immediatamente prossima della ricerca.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] The British Plastics Federation Thermosetting Material Group, Guidelines for the safe production of phenolic resins, British Plastics Federation, Londra, 1989;
- [2] G. C. Vincent, Rupture of a nitroaniline reactor, Plant Safety & Loss Prevention;
- [3] M. W. Duch, K. Marcali, M. D. Gordon, C. J. Hensler, G. J. O'Brien, Aiche 15th Loss Prevention Symposium, August 1981;
- [4] M.D. Gordon, G.J. O'Brien, C.J. Hensler, Mathematical modeling in thermal hazards evaluations: applications to an o-nitrochlorobenzene amination process, Research and Development Division, Publication n. 583, Jackson Laboratory. Chemicals & Pigments Department. E.I. Du Pont De Nemours and Company. Wilmington, Delaware, 1989;
- [5] Y.-S. Duh, C.-S. Kao, C. Lee and S. W. Yu, Runaway hazard assessment of cumene hydroperoxide from the cumene oxidation process, Process Safety and Environmental Protection, Vol 75, No B2, May 1997;
- [6] T. A. Kletz, Fires and explosions of hydrocarbon oxidation plants, Plant/Operations Progress, 7; 226-230, 1998;
- [7] G. Minervini, Progetto di un sistema di sicurezza passivo per l'asportazione di calore in situazioni di runaway reactions, tesi di laurea in Ingegneria Nucleare, Università degli studi di Roma "La Sapienza", Ottobre 2001;
- [8] G. Caruso e A. Naviglio, Aspetti Fondamentali dello Scambio Termico per Condensazione, DINCE Rep., 1992;
- [9] M. Cumo, Impianti Nucleari, UTET, 1979;
- [10] M. Ishii e I. Kataoka, Scaling laws for thermal-hydraulic systems under single phase and two-phase natural circulation, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 81, pp. 411-425, 1984.