

APPLICAZIONI DELLA COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS NELLE STRATEGIE DI QUENCHING A REATTORI BATCH

A. ROBOTTO*, G.N. RUGGIERO*, M. VANNI**

(*) ARPA Piemonte, Unità Operativa Autonoma di Coordinamento Rischio Tecnologico,
via Principessa Clotilde 1, 10144 Torino, ucr@arpa.piemonte.it

(**) Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica,
c.so Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino

SOMMARIO

Si illustrano i benefici derivanti dall'applicazione della Computational Fluid Dynamics (CFD) per prevedere l'efficacia del quenching, considerando un reattore batch, in cui la polimerizzazione tra fenolo e formaldeide ha iniziato ad evolvere con dinamica runaway in seguito alla fermata dell'agitatore e alla conseguente incapacità del sistema a dissipare il calore generato. La fluidodinamica, durante il quenching attivo nel reattore oppure l'annegamento della miscela di reazione in una vasca di quenching passivo, è stata studiata al variare delle proprietà fisiche dei componenti e delle condizioni operative, al fine di individuare quelle ottimali per conseguire l'effettivo spegnimento delle reazioni. Sarà evidenziato come la mancanza dell'agitazione meccanica conduca a risultati molto diversi da quelli prevedibili con modelli più semplificati che non tengono conto dei gradienti di temperatura e composizione e come il successo di questa misura di emergenza dipenda fortemente dalla cinetica di reazione e dalla scelta dei tempi per intervenire.

1. PREMESSA

Nelle analisi dei rischi, l'immissione di un liquido inerte e a temperatura inferiore a quella di reazione (quenching attivo) è proposta come azione mitigativa delle conseguenze di una reazione sfuggita al controllo termico, poiché consente di ottenere il rallentamento complessivo della velocità di reazione, per via del raffreddamento della massa e della diluizione di reagenti e catalizzatore.

L'intervento può risultare efficace solo se attuato rapidamente e all'inizio dell'evoluzione runaway: occorre perciò conoscere con esattezza questo limite temporale a partire da un'accurata indagine sperimentale, ad esempio di calorimetria adiabatica, condotta sulla formulazione specifica. Quando non è stato valutato a priori e inserito tra le procedure operative, tenuto conto anche degli stati emotivi tipici delle situazioni di emergenza, è molto probabile che l'intervento non abbia successo [1].

Considerazioni analoghe valgono se si opta per lo scarico attraverso la valvola di fondo del reattore; per lo spegnimento della reazione, si può raccogliere il materiale, che sta ancora reagendo, in un serbatoio pieno di acqua a temperatura ambiente (quenching passivo). Normalmente si tratta di recipienti privi di agitazione, per cui il rimescolamento della fase liquida avviene prevalentemente per moti diffusivi e parzialmente per moti convettivi indotti da gradienti di temperatura e densità.

1.1 Descrizione del processo di produzione delle resine fenoliche

Come esempio applicativo, si è considerata la produzione di resine fenoliche: trattandosi di un processo di polimerizzazione in massa, vi è associata la possibilità di un rapido e rilevante svolgimento di calore incontrollato. Negli ultimi vent'anni, si sono verificati diversi incidenti, di cui almeno due in Regione Piemonte (Tabella 1). Nella maggior parte dei casi, le conseguenze sono state danni generalizzati agli impianti attigui ai reattori esplosi e relativo spandimento di sostanze chimiche pericolose; più raramente si sono registrati anche morti e feriti.

Si è preferito concentrare lo studio su un caso solo, ritenendo in questo modo di riuscire a dare maggiore unitarietà agli approfondimenti svolti, da cui si possono dedurre tuttavia indicazioni di carattere generale applicabili a una vasta tipologia di processi simili. Pur variando per i casi specifici le formulazioni, i parametri cinetici, oppure le proprietà fisiche delle specie, la metodologia da seguire infatti è la stessa.

Dalla polimerizzazione tra il fenolo e la formaldeide, si producono due tipi di resine: le novolacche, con catalizzatore acido (acido solforico oppure ossalico e formico), e i resoli, con catalizzatore basico (idrossido di sodio). Il primo tipo di prodotti, per i quali il rapporto iniziale tra fenolo e formaldeide è maggiore di 1, è termoplastico, mentre il secondo, nel quale tale rapporto è minore di 1, è termoindurente. Si tratta tipicamente

di processi batch condotti a pressione atmosferica e i rapporti ponderali tra i reagenti, così come le condizioni di produzione, dipendono dalle applicazioni a cui il prodotto è destinato [2].

In Figura 1 si riporta uno schema semplificato dell'impianto produttivo: trattandosi prevalentemente di reattori in esercizio da molti anni, il controllo della temperatura è ancora di tipo manuale nella maggior parte dei casi, così come quello del dosaggio dei reagenti.

In genere, avviato l'agitatore per verificarne il corretto funzionamento, si procede caricando nel reattore prima il fenolo e la formaldeide, poi il catalizzatore e gli eventuali additivi (melamina, metanolo, glicole etilenico, formurea, ecc...), dopo di che si riscalda la miscela fino a circa 60°C, per innescare la reazione. L'acqua si comporta come un volano termico, assorbendo una parte del calore di reazione; da questo punto di vista, è da preferirsi l'impiego di soluzioni acquose di formaldeide più diluite (ad esempio 30% wt anziché 50% wt), anche se ciò è a scapito della produttività del reattore. Sospeso il riscaldamento e lasciato che la temperatura cresca fino a circa 75°C in regime autotermico, si attiva la circolazione dell'acqua di raffreddamento, per moderare la rapidità dell'incremento di temperatura fino al punto di ebollizione della miscela reagente (circa 100°C). Durante questo stadio, il calore di reazione è dissipato sfruttando l'evaporazione della soluzione acquosa dei reagenti e la condensazione dei vapori in uno scambiatore con riflusso a gravità: la temperatura rimane così costante fino al loro esaurimento.

Tabella 1. Alcuni incidenti occorsi in seguito al runaway di reazioni fenolo-formaldeide.

Data e luogo	Effetti e cause
29/11/1997 Piemonte, Italia	Esplosione di un reattore da 25 m ³ con scoperchiamento ed espulsione del contenuto; il capannone è stato completamente distrutto; nessun ferito. A causa di un guasto, è rimasta parzialmente aperta la valvola sulla tubazione di immissione del vapore, che perciò ha continuato a fluire in modo subdolo anche dopo che la miscela reagente era stata portata alla temperatura di innesco. L'eccessivo apporto di calore ha accelerato la cinetica di reazione, che è rapidamente sfuggita al controllo termico.
10/09/1997 Ohio, USA	Esplosione di un reattore da 4 m ³ , con scoperchiamento e fuoriuscita del contenuto. L'onda d'urto ha causato 1 morto e 4 feriti. I residenti nelle abitazioni vicine sono stati evacuati per ore. La ricetta prevedeva di aggiungere una seconda quota di formaldeide nel corso della reazione, avendo perciò già asportato la maggior parte del calore svolto dalla prima. Il giorno dell'incidente si sono caricati a freddo nel reattore entrambi i quantitativi e poi si è iniziato a riscaldare con il vapore per innescare la reazione: il calore prodotto è stato superiore alla capacità di rimozione del sistema di raffreddamento, i dispositivi di sfiato sono risultati inadeguati e il reattore è scoppiato.
18/08/1994 Ohio, USA	Scoppio del disco di rottura e rilascio incontrollato del contenuto del reattore. Evacuazione degli abitanti residenti nei dintorni. Essendo rimasta chiusa la valvola sulla linea di ritorno al reattore del condensatore a riflusso dei vapori di testa, esso si è riempito di liquido, senza perciò riuscire a condensare il flusso di vapori, che hanno fatto aumentare la pressione nel reattore, fino allo scoppio.
29/02/1992 USA	Esplosione di un reattore da 6 m ³ durante il dosaggio del catalizzatore. 4 feriti ed evacuazione di 200 persone.
Anni '90 Gran Bretagna	Esplosione di un reattore da 6 m ³ . 1 ferito e 3 intossicati dai fumi dell'incendio che si è sviluppato in seguito al tranciamento di una tubazione di metanolo da parte del coperchio scagliato lontano. Il processo prevedeva l'aggiunta del catalizzatore in 3 riprese. L'incidente è avvenuto perché la terza aliquota è stata aggiunta quando la temperatura della miscela di reazione era troppo alta. Il condotto di sfiato era stato ostruito con una flangia cieca, poiché il disco di rottura installato precedentemente si era rotto nel corso di una distillazione sotto vuoto.
24/10/1985 Piemonte, Italia	Sfiato incontrollato dal disco di rottura di un reattore da 12 m ³ . 3 operai sono rimasti feriti e sui terreni circostanti è ricaduta una pioggia di resina semiliquida.

Al termine, lo stesso reattore di produzione è utilizzato come distillatore, facendo il vuoto per allontanare l'acqua di reazione e quella introdotta inizialmente insieme con il catalizzatore e con la formaldeide. A ciò si accompagna il brusco raffreddamento della miscela, a causa dell'incremento dell'evaporazione indotto dall'improvvisa depressione, che segna l'arresto delle reazioni ancora in corso e l'incremento di viscosità della massa. Le operazioni di finitura del prodotto prevedono il raffreddamento graduale e l'aggiunta di un solvente, come ad esempio metanolo, che mantiene in soluzione la resina e ne migliora la fluidità.

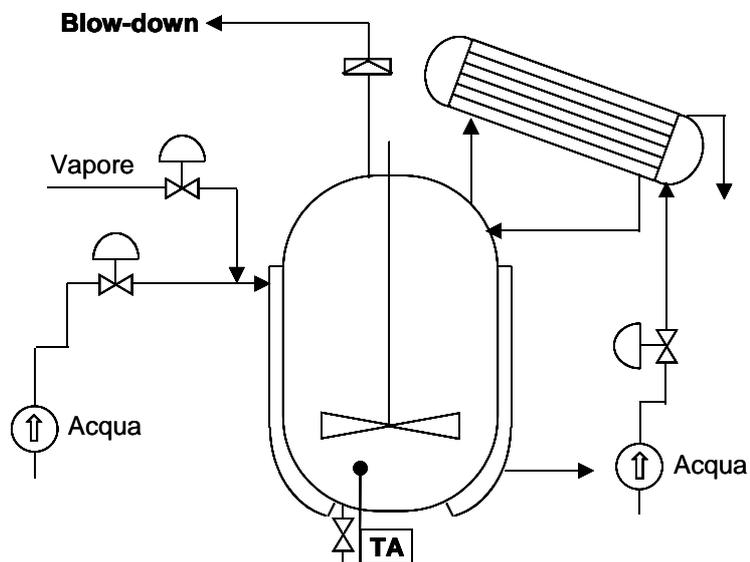


Figura 1. Schema semplificato di un tipico reattore di produzione di resine fenoliche.

1.2 Meccanismo di reazione e modello cinetico

La formazione delle resine fenoliche in ambiente basico procede in due stadi concettualmente distinti, che in pratica si sovrappongono durante un processo batch: la metilolazione e la condensazione [3].

Si ha dapprima l'aggiunta della formaldeide al fenolo (metilolazione), con la formazione di diversi tipi di fenato: in caso di eccesso di formaldeide, possono infatti reagire teoricamente da una a tre molecole con ciascuna di fenolo, nelle due posizioni orto e in quella para rispetto all'ossidrilico. La tonalità termica della metilolazione e la relativa energia di attivazione sono rispettivamente pari a $4,0 \div 4,8$ Kcal/mol di formaldeide e $15,0 \div 22,0$ Kcal/mol di formaldeide.

La reazione di condensazione permette la formazione del polimero, liberando una molecola d'acqua per ogni legame tra due di fenato: tipicamente un resolo è costituito da una catena piuttosto corta di anelli aromatici interconnessi, in numero compreso tra 3 e 5. È favorita rispetto alla metilolazione al crescere della temperatura ed è anche nettamente più energetica: la tonalità termica e la relativa energia di attivazione sono rispettivamente pari a $17,0 \div 18,0$ Kcal/mol di formaldeide e $18,0 \div 20,0$ Kcal/mol di formaldeide.

I valori dei parametri termocinetici adottati per le simulazioni CFD sono stati derivati a partire da prove sperimentali di calorimetria adiabatica ARC [4]. Si è analizzata la reazione di polimerizzazione tra fenolo e formaldeide con rapporto molare 1:1,2 (concentrazione di idrossido di sodio 1,1% wt), assimilando il fenomeno globale di condensazione alla formazione di una specie sola di resolo, a partire da 4 molecole di fenato e con la generazione di 3 di acqua. Essendo il rapporto molare tra formaldeide e fenolo di poco superiore all'unità, si assume che, durante la metilolazione, a 1 molecola di fenolo possono legarsi 1 oppure al massimo 2 di formaldeide, con formazione di fenati mono- e bi-sostituiti: è stato perciò considerato che il resolo si ottenga per condensazione tra 2 del primo tipo e 2 del secondo (Figura 2).

Nell'intervallo di temperatura considerato, si assume che questa sia l'unica reazione. Infatti lo studio si riferisce al comportamento termico del reattore durante il transitorio successivo alle reazioni di metilolazione (temperature superiori a 70°C) e prima che si inneschino quelle di policondensazione tra i resoli (temperature non superiori a $110 \div 115^\circ\text{C}$). È in questo preciso intervallo che occorre agire con il quenching di emergenza, per prevenirne lo scoppio del reattore.

Per regressione lineare dei dati sperimentali misurati dal calorimetro ARC, con un metodo già descritto in letteratura [5], si sono ottenuti i seguenti valori del fattore preesponentiale e dell'energia di attivazione: $K_0 = 2,35\text{E}+7$ [1/s] e $E = 7,35\text{E}+7$ [J/kmol di fenato], nell'ipotesi di un'equazione cinetica del prim'ordine rispetto alla concentrazione del fenato.

Da questi ultimi, attraverso una correzione che dipende dal fattore di inerzia termica delle condizioni sperimentali [6], può essere ricavata la previsione dell'incremento di temperatura che si avrebbe nel reattore in assenza di ebollizione della fase acquosa e in condizioni di pseudoadiabaticità (Figura 3): si osserva che il profilo ha un andamento esponenziale pronunciato, tipico delle reazioni fortemente esotermiche sfuggite al controllo termico.

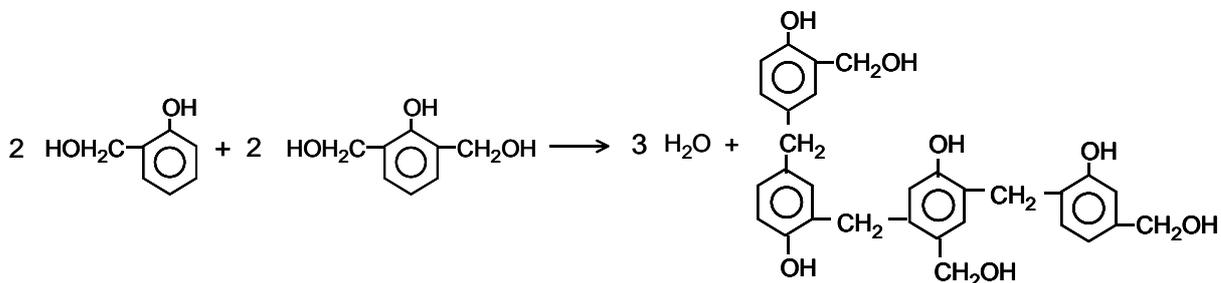


Figura 2. Schema della reazione studiata per la formazione delle molecole di resolo.

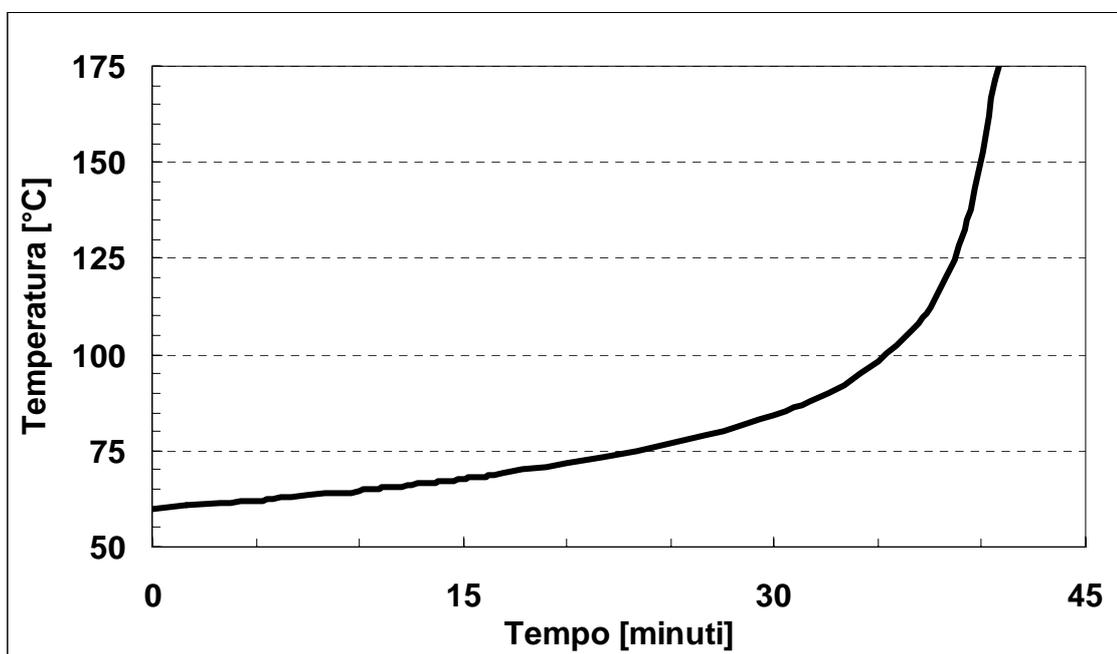


Figura 3. Previsione dell'incremento adiabatico di temperatura nel reattore.

2 SCENARIO: BLOCCO DELL'AGITATORE

Lo studio ha l'obiettivo di valutare l'efficacia delle strategie che possono essere attuate per prevenire il runaway della reazione in caso di blocco dell'agitatore, il cui funzionamento regolare è essenziale per trasferire all'acqua di raffreddamento il calore sviluppato, in particolare in reattori di grande volume.

Si ipotizza che la fermata dell'agitatore penalizzi solo lo scambio termico, senza rallentare la cinetica di reazione: il sistema infatti è monofasico e i reagenti sono già stati miscelati efficacemente durante le precedenti operazioni di carico e riscaldamento.

Volendo evitare l'immediato svuotamento del reattore, ci sono due possibilità di raffreddamento di emergenza:

- *quenching attivo*;
- *ricircolo* della miscela di reazione attraverso uno scambiatore di calore esterno.

Se nessuna delle due alternative ha successo, oppure non è attuabile tecnicamente, allora non resta che il:

- *quenching passivo*, cioè lo svuotamento rapido del reattore e l'annegamento della massa in una vasca esterna piena di acqua fredda.

L'avvelenamento del catalizzatore (*inibizione* della reazione) è una strategia da sconsigliare, per almeno due motivi. Il primo è generale: poiché l'agitatore è fermo, non si avrebbe la possibilità di miscelare l'acido uniformemente. Il secondo è specifico per questo processo. Infatti, come si è anticipato nel paragrafo 1.1, la polimerizzazione tra il fenolo e la formaldeide è catalizzata sia da acidi, sia da basi. Poiché il pH cambia progressivamente con il procedere della reazione, la neutralizzazione è molto difficile da realizzare in sicurezza.

In ultima analisi, se non si fa nulla, bisogna attendersi l'evacuazione controllata attraverso i dispositivi di sfiato verso un sistema di blow-down e abbattimento dei vapori, nell'ipotesi che siano stati dimensionati correttamente, anche considerando uno sfiato bifasico [5, 7, 8].

2.1 Quenching attivo

Assumendo come evento iniziatore la fermata dell'agitatore quando è stata raggiunta la temperatura di 80°C, terminato lo stadio di riscaldamento adiabatico, è ragionevole ipotizzare che la metilolazione sia conclusa e che, in base alla formulazione studiata, il sistema sia composto dal 26% wt di acqua e dal 74% wt di fenato.

Le simulazioni sono state condotte in 2D e risolutore matematico in doppia precisione con il codice di calcolo Fluent 6.0.12 per verificare se, nelle condizioni operative raggiunte, il quenching attivo sia efficace per il blocco delle reazioni in atto.

In generale, il volume di liquido più freddo da introdurre per assorbire con la propria capacità termica il calore generato e diluire la concentrazione dei reagenti ha le seguenti limitazioni principali:

- non può essere superiore al 15÷20% di quello dei reagenti già presenti nel reattore, nell'ipotesi che non si utilizzi più dell'80% della capacità geometrica disponibile;
- deve essere aggiunto nel più breve tempo possibile, quando la cinetica di incremento della temperatura non ha ancora raggiunto valori proibitivi per essere contrastata;
- deve avere caratteristiche fisiche, come densità e viscosità, che non ne ostacolino la diluizione nella massa, pur in mancanza di agitazione meccanica;
- deve avere la più bassa temperatura possibile, compatibilmente con la sua viscosità, non essere volatile alle temperature d'impiego e, in tali condizioni, non sviluppare vapori infiammabili. Oltre al rischio di esplosione e incendio, occorre infatti evitare che il liquido di quench evapori a contatto con la massa reagente più calda, causando un brusco aumento di pressione.

Considerate queste caratteristiche, che possono essere raggruppate in due categorie, riconducibili rispettivamente alle condizioni operative e alle loro proprietà fisiche intrinseche, i liquidi che possono essere utilizzati per tentare lo spegnimento della reazione sono sia l'acqua, sia lo stesso prodotto finito, cioè il resolo, sia una miscela di entrambi. L'acqua ha i seguenti vantaggi:

- è normalmente disponibile in quantitativi abbondanti e a bassa temperatura (intorno ai 15°C, se ricavata direttamente da pozzi che attingono a falde idriche sotterranee o anche inferiore, se proveniente ad esempio da gruppi refrigeranti);
- rispetto ai liquidi organici, la sua capacità termica è più elevata e quindi ha una maggiore capacità di assorbire calore;
- ha una densità inferiore rispetto alla miscela di reazione, per cui si può sfruttarne la spinta di galleggiamento, iniettandola dal basso per favorirne il rimescolamento anche in mancanza dell'agitazione meccanica.

Nel caso di utilizzo del prodotto finito invece, operazione che è indicata tecnicamente come *flemmatizzazione*, occorre considerare che:

- è molto più viscoso dell'acqua (15.000 ÷ 25.000 cP a temperatura ambiente) ed è perciò più difficile da distribuire omogeneamente nella massa; questa proprietà è limitante inoltre per la portata massima che può essere alimentata (nelle simulazioni si considererà una velocità massima allo sbocco per il resolo pari a 2,5 m/s, contro i 7,5 m/s dell'acqua);
- si trova almeno a temperatura ambiente, provenendo all'occorrenza dai serbatoi di stoccaggio;
- ha una densità maggiore di quella della miscela di reazione (circa 1340 kg/m³ contro 1040 kg/m³), per cui ha la tendenza ad accumularsi sul fondo del recipiente;
- è molto meno volatile rispetto all'acqua.

Per le simulazioni, è stato considerato un reattore con un volume utile di 26 m³, rappresentativo della classe di recipienti di dimensioni maggiori utilizzati per processi discontinui, incamiciato e refrigerato con circolazione forzata di acqua. Costruttivamente, la parte cilindrica verticale è alta 3 m e il fondo è di tipo ellittico, con semiasse minore lungo circa 1 m e semiasse maggiore uguale a 1,5 m. Lo spessore delle pareti metalliche è pari a 10 mm, mentre la camicia esterna utilizzata per il controllo termico ha un'intercapedine di 80 mm. Per l'immissione del fluido di quench, il reattore dispone di due ingressi, entrambi DN50: il primo è

ricavato utilizzando l'albero cavo dell'agitatore e sbocca a 2 m di profondità al di sotto del pelo libero della miscela di reazione; il secondo è collocato centralmente, in asse con il primo, sul fondo.

Sono state svolte prove utilizzando una sola specie per volta, acqua o resolo, alimentandole sia da un solo ingresso, sia da entrambi. In quest'ultima configurazione, si riesce a dimezzare il tempo occorrente per l'introduzione dello stesso quantitativo, a parità di portata; inoltre, l'introduzione contemporanea delle due correnti lungo lo stesso asse permette di ottenere un moto di rimescolamento, anche in direzione radiale, generato dall'incontro dei flussi.

Il sistema presenta simmetria assiale, pertanto il problema è stato risolto in due dimensioni in coordinate cilindriche. Il dominio di calcolo è stato suddiviso con una griglia formata da circa 12000 celle costituite da elementi di forma quadrilatera. Il passo di integrazione temporale adottato nelle prove è stato di 0,1 s, comportando mediamente 30 iterazioni per ogni time step per ottenere la convergenza. Per le superfici di immissione del fluido di quench, si è scelto "velocity inlet" come condizione al contorno per considerare l'ingresso di materia. Per definire il pelo libero invece si è utilizzato la condizione di "pressure outlet" per modellare il fenomeno della naturale risalita del liquido nel reattore a seguito dell'immissione del liquido. Il sistema è stato modellato come laminare, in quanto si è osservato che la velocità delle correnti iniettate si smorza a breve distanza dal punto di immissione; il caso studiato inoltre prevede che l'agitatore meccanico sia fermo e che quindi la massa sia stagnante. Il dettaglio degli altri modelli applicati è riportato in Tabella 2.

Il programma di Computational Fluid Dynamics Fluent permette di calcolare come variano nel reattore, in funzione del tempo: il campo di moto, il profilo di temperatura, i profili di concentrazione delle singole specie, le proprietà fisiche della miscela. Il risultato più interessante per la situazione in esame è indubbiamente la distribuzione delle zone a temperatura diversa nella miscela reagente, indotta dall'immissione del liquido di quench, valutando dove si riesce ad ottenere un raffreddamento omogeneo e a diminuire la temperatura al di sotto di quella di "spegnimento" delle reazioni (circa 60°C). I dati utilizzati relativi alle proprietà fisiche delle singole specie sono riportati in Tabella 3; per densità e viscosità si è ipotizzata una variazione lineare con la temperatura nel campo d'interesse.

Tabella 2. Modelli impiegati da Fluent per la risoluzione delle equazioni del moto e dei bilanci di materia ed energia per il calcolo delle proprietà di miscela.

Risolutore	segregato, implicito
Interpolazione della pressione	body force weighted
Accoppiamento pressione-velocità	algoritmo PISO
Discretizzazione: quantità di moto energia massa delle specie	primo ordine upwind primo ordine upwind primo ordine upwind
Valutazione proprietà di miscela densità calore specifico viscosità conducibilità termica	volume-weighted mixing law mixing law mass-weighted mixing law costante (0,23 J/s m K)

Tabella 3. Valori delle proprietà fisiche delle specie considerate adottati per le simulazioni.

proprietà	fenato	resolo	acqua
densità [kg/m ³]	1040 (T=333 K)	1340 (T=293 K)	997 (T=288 K)
	1005 (T=373 K)	1220 (T=368 K)	974 (T=368 K)
viscosità [kg/m s]	0,003 (T=333 K)	1 (T=293 K)	0,0017 (T=288 K)
	0,001 (T=373 K)	0,1 (T=368 K)	0,0003 (T=368 K)
calore specifico [J/kg K]	3000	3000	4182
peso molecolare [kg/ kmol]	139	502	18
entalpia nello stato standard [J/ kmol]	-2,9544E+8	-6,2545E+8	-2,8590E+8

Le prime due prove sono state condotte simulando l'introduzione in 3 minuti di circa 700 litri di solo resolo, alla temperatura di 20°C. Sia nel caso di ingresso dall'alto, sia dal fondo del reattore, è particolarmente evidente il fenomeno della stratificazione verso il basso, causato dalla densità superiore a quella della miscela di reazione. Si può concludere che la diminuzione di temperatura che si riesce ad ottenere con questo tipo di quench è perciò limitata ad una piccola zona del reattore (Figura 4).

Le prove sono state ripetute sostituendo il resolo con acqua. A causa della densità inferiore rispetto alla miscela di reazione, nel caso di immissione dal basso con una velocità di ingresso di 2 m/s e una temperatura di 20°C, si crea un flusso preferenziale che risale lungo l'asse di simmetria del reattore senza miscelarsi con il resto della massa. Introducendo invece l'acqua dall'alto, alla temperatura di 15°C e con una velocità di 7,5 m/s, questa dapprima raggiunge il fondo del reattore, dopo di che risale lungo la parete. Anche in questo caso, si evidenzia l'inadeguatezza del quench, se realizzato semplicemente con acqua introdotta dal basso o dall'alto e in posizione centrale rispetto al reattore quando manca l'agitazione meccanica.

Per aumentare la portata di quench sono state svolte simulazioni introducendo contemporaneamente due flussi. Avendo raddoppiato la portata con l'introduzione simultanea, sia dal basso sia dall'alto, di due flussi uguali di resolo a 20°C e con velocità 2 m/s, la zona in cui si è riusciti a riportare la temperatura dei reagenti al di sotto di quella di innesco delle reazioni (60°C) è maggiore rispetto ai casi precedenti, ma ancora piuttosto limitata e perciò la misura di emergenza non può avere effetti significativi sull'evoluzione *runaway* del sistema.

Per migliorare il risultato, si è studiata l'immissione contemporanea di resolo dal basso (velocità 2,5 m/s) e di acqua dall'alto (velocità 7,5 m/s), in modo da ottenere una migliore distribuzione del fluido di quench nella massa di reazione, combinando l'effetto dei moti convettivi di ricircolazione, indotti dall'incontro tra i due flussi, con densità e viscosità complessivamente meno marcate della miscela risultante, grazie alla diluizione del resolo con l'acqua. In particolare, in 180 secondi si introducono nel reattore 880 litri di resolo a 25°C e 2650 litri di acqua a 15°C. L'effetto è illustrato in Figura 5: dopo i primi 3 minuti, la temperatura è diminuita apprezzabilmente in una buona metà del reattore, raggiungendo valori ai quali la cinetica di reazione comincia ad essere più controllabile e prossima al punto di arresto. La parte superiore del reattore tuttavia ancora non ne risulta influenzata. In basso si nota la formazione di una zona circoscritta, lievemente più calda rispetto al resto, che rimane inglobata dalla corrente più fredda che tende a ricadere verso il fondo. Dal punto di vista tridimensionale, essa avrebbe una forma toroidale.

2.2 Ricircolo attraverso uno scambiatore di calore esterno

Alcune simulazioni sono state condotte nell'ipotesi che, raggiunta la temperatura di 80°C, si decida di ricircolare la miscela di reazione attraverso uno scambiatore di calore esterno e che questo abbia la capacità di raffreddare fino a 30°C il liquido che poi è immesso nuovamente all'interno del reattore, attraverso gli stessi ingressi che sono stati impiegati in precedenza per il quenching attivo.

Le simulazioni hanno evidenziato che l'intervento non ha effetti apprezzabili sul rallentamento della dinamica della reazione, poiché la portata che può essere movimentata è condizionata dalla viscosità notevole della miscela, che tende inoltre ad aumentare nel corso del tempo, per via della reazione e perché la temperatura all'uscita dello scambiatore diminuisce.

Si è assunta una velocità limite allo sbocco di 7,5 m/s da entrambi gli ingressi, a cui corrisponde una portata di circa 30 litri/secondo. La prova è stata continuata fino a 600 secondi, benché una parte del liquido tenda a fuoriuscire dal dominio di calcolo, a causa dei moti di ricircolazione che lo sospingono verso l'alto, provocati dall'incontro delle due correnti. Si evidenzia come l'effetto di abbassamento della temperatura sia molto scarso (Figura 6). Per raggiungere la temperatura di "spegnimento" occorrerebbero quindi tempi maggiori, con portate realisticamente inferiori, e con l'ulteriore crescita di temperatura conseguente al procedere della reazione chimica. Inoltre, data la notevole viscosità dei prodotti, per il processo produttivo in esame probabilmente sarebbe una misura non attuabile, presentando il rischio di intasamento delle luci di passaggio dello scambiatore.

Si ritiene tuttavia che il ricircolo attraverso uno scambiatore esterno possa essere una soluzione tecnica interessante se applicata a qualche altro tipo di reazione. Inoltre potrebbe essere utilmente associato anche al quenching attivo, ad esempio immettendo il liquido freddo in uscita dallo scambiatore di calore, anziché direttamente nel reattore; la sua efficacia resterebbe comunque condizionata dalla capacità di movimentare l'intero quantitativo di miscela reagente in tempi brevi e perciò potrebbe avere successo solo se il volume del reattore fosse al massimo di pochi metri cubi e la cinetica di reazione più moderata di quella considerata in questo studio.

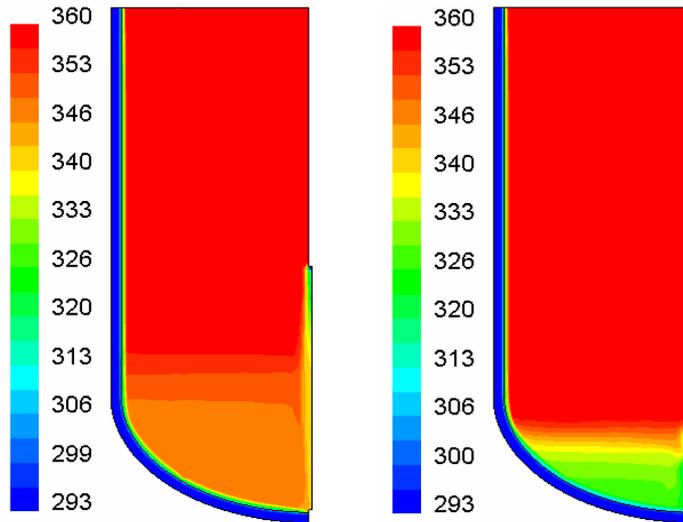


Figura 4. Immissione di solo resolo, dall'alto o dal basso: situazione dopo 180 s.

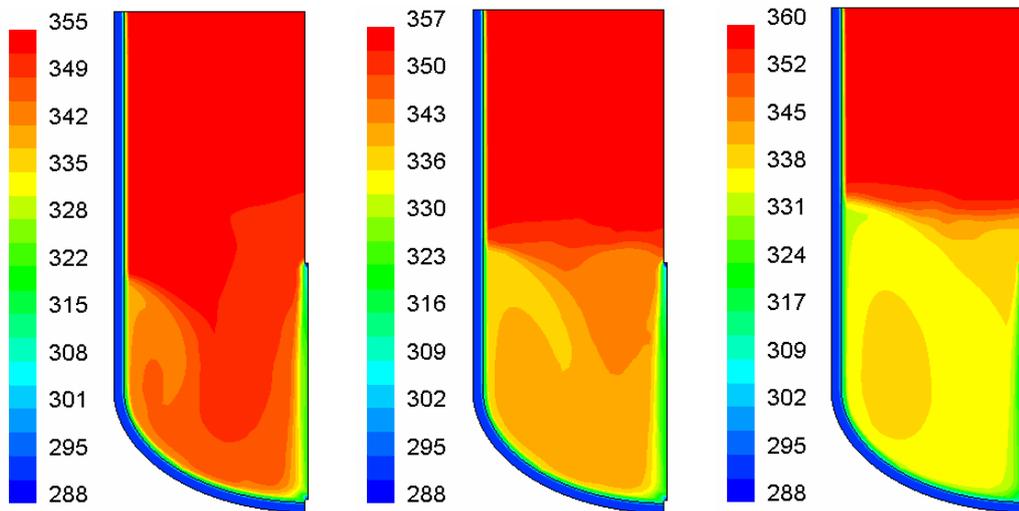


Figura 5. Immissione di acqua e resolo: situazione dopo 60, 120 e 180 s.

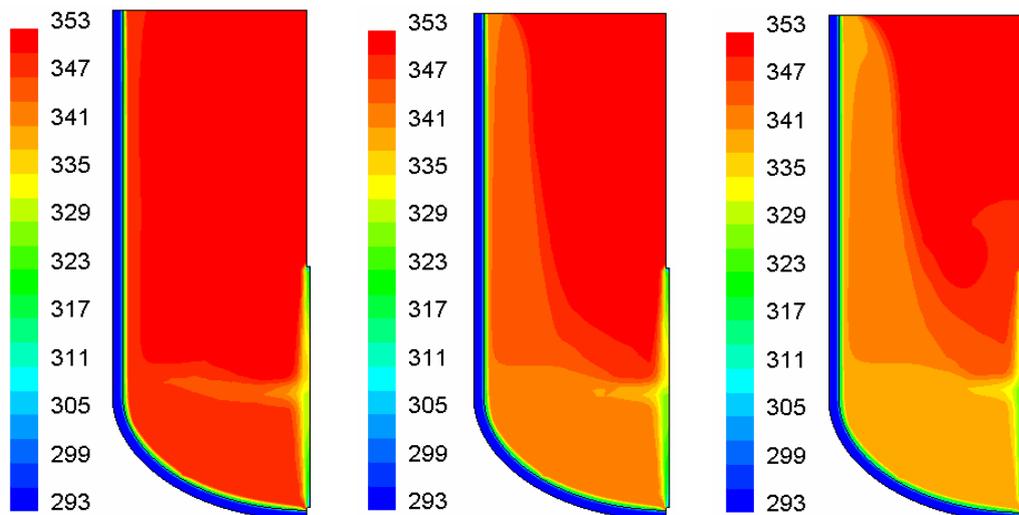


Figura 6. Ricircolo della miscela di reazione raffreddata fino a 30°C: situazione dopo 60, 360 e 600 s.

2.3 Svuotamento e annegamento (quenching passivo)

Dalle simulazioni illustrate in precedenza, emerge come l'aggiunta di acqua, oppure di prodotto a temperatura ambiente, all'interno del reattore quando l'agitatore si è fermato, si riveli una misura sostanzialmente inefficace per il processo in esame, a causa della difficoltà di conseguire un rimescolamento apprezzabile, della cinetica molto veloce e dell'esotermia elevata valutate sperimentalmente.

Pare pertanto più conveniente ipotizzare cautelativamente un trasferimento totale del liquido contenuto nel reattore ed uno spegnimento delle reazioni in atto in una vasca esterna piena d'acqua e a pressione atmosferica.

Si premette che, per reattori di dimensioni molto grandi (indicativamente superiori a $10\div 15\text{ m}^3$), lo svuotamento completo non sarebbe una misura perseguibile per la reazione in esame, in quanto richiederebbe tempi troppo elevati in rapporto alla rapidità dell'evoluzione termica, se non iniziando l'operazione già a temperature prossime a 80°C . Anche in questo caso perciò occorre agire con la massima tempestività, senza tentare altre misure correttive, che non farebbero che accelerare l'approssimarsi del "punto di non ritorno", superato il quale non ci sarebbe più il tempo materiale per intervenire.

Lo scarico rapido dal basso può essere conseguito con una pompa centrifuga capace di movimentare grandi portate. Si precisa che non sarebbe necessario installare una pompa dedicata, da azionare solo in caso di emergenza; infatti potrebbe essere impiegata quella normalmente usata per inviare il prodotto finito verso i serbatoi di stoccaggio, purché abbia caratteristiche tecniche compatibili con l'obiettivo (ad esempio, con una pompa da $150\text{ m}^3/\text{ora}$, occorrerebbero circa 10 minuti per trasferire 26 m^3 di liquido). In questo modo, sarebbero superate anche le incertezze relative all'affidabilità di un'attrezzatura normalmente esclusa dal ciclo lavorativo.

Facendo riferimento al profilo di crescita della temperatura in condizioni adiabatiche (Figura 3) tuttavia 10 minuti sono un tempo incompatibile con l'inizio dello svuotamento quando la temperatura ha ormai superato $85\div 90^\circ\text{C}$. Si può concludere come la scelta della tempistica dipenda, in rapporto al volume del reattore, dalla curva del profilo di incremento della temperatura dedotta a partire dalla prova sperimentale di calorimetria adiabatica.

Per le simulazioni è stato considerato un serbatoio cilindrico verticale a fondo piatto, contenente un volume di acqua a 25°C di 55 m^3 , privo di agitazione, studiando quale possa essere la condizione più favorevole al rimescolamento del fluido scaricato dal reattore, per favorirne il raffreddamento e la diluizione. Per consentirne l'immissione, riducendo le perdite per attrito a causa della notevole viscosità, il serbatoio dispone di due ingressi di diametro DN200: il primo sbocca a $1,5\text{ m}$ di profondità al di sotto del pelo libero dell'acqua; il secondo è collocato centralmente, in asse con il primo, a 10 cm dal fondo.

Il dominio di calcolo è stato suddiviso con una griglia formata da circa 15000 celle, costituite da elementi di forma quadrilatera. I modelli adottati per la risoluzione delle equazioni del moto, dei bilanci di materia ed energia e per il calcolo delle proprietà di miscela sono gli stessi già menzionati al paragrafo 3.2 e le proprietà fisiche delle specie sono le stesse già utilizzate in precedenza. Sono state condotte prove iniettando la miscela di reazione da entrambi i condotti, oppure attraverso uno solo, con velocità comprese tra 2 e 3 m/s.

Il primo ciclo di prove ha riguardato lo scarico durante il transitorio temporale compreso tra 88°C e il raggiungimento della temperatura di ebollizione: in questo caso perciò si è considerato lo svuotamento di circa 11 m^3 di miscela reagente, in modo da essere compatibile con la cinetica di reazione.

Nella prima prova si è simulata l'immissione con una velocità di 3 m/s da entrambi i condotti. I risultati ottenuti sono messi a confronto in Figura 7 con quelli di una prova in cui l'immissione avviene soltanto dal basso con la stessa velocità e in un tempo doppio. In questo caso si osserva un fenomeno piuttosto curioso: poiché nel reattore la reazione prosegue, la corrente in ingresso nel serbatoio di quenching passivo ha densità e viscosità via via maggiori, per cui si ha un progressivo abbassamento della quota massima raggiunta dal flusso e una maggiore stratificazione sul fondo.

Contrariamente al quenching attivo, suddividere la portata complessiva in due correnti da fare "scontrare" è quindi controproducente. Infatti, a differenza del quenching attivo, in cui la densità dell'acqua immessa era inferiore rispetto a quella della massa già presente nel reattore, ora si osserva un abbassamento progressivo della quota massima raggiunta dal liquido caldo, poiché, con il procedere della reazione chimica, la fase estratta dal reattore tende ad essere, oltre che più calda, sempre più ricca di resolo e quindi anche più pesante. Il fenomeno è accentuato dal flusso scaricato attraverso il condotto superiore, che schiaccia verso il fondo la corrente proveniente dal basso. Ne consegue che la condizione di rimescolamento più favorevole si ottiene iniettando la corrente solo dal basso, facendo sì che raggiunga una quota elevata prima di ricadere sul fondo.

Terminato lo scarico, si è studiata l'evoluzione del sistema nei minuti successivi, per verificare l'effettivo spegnimento della reazione: tali condizioni si raggiungono però solo combinando attentamente la quantità di liquido scaricato con il suo livello termico, altrimenti le reazioni continuano a procedere sul fondo del serbatoio, anche terminata l'immissione, avendo ormai una cinetica talmente veloce che l'effetto di diluizione e raffreddamento è inefficace.

Ad esempio in Figura 8 si nota che il fluido, rimescolandosi con l'acqua fredda, continua a diminuire la propria temperatura fino a un minimo di circa 353K, raggiunto dopo 300 secondi; poiché si tratta di una temperatura ancora superiore a quella di innesco della reazione, quest'ultima procede in alcune zone del sistema, come si osserva nel profilo relativo al tempo 1000 secondi. A questo punto la simulazione è stata interrotta, perché la massa inizierebbe localmente a bollire e la temperatura non aumenterebbe più, trovandosi il serbatoio a pressione atmosferica.

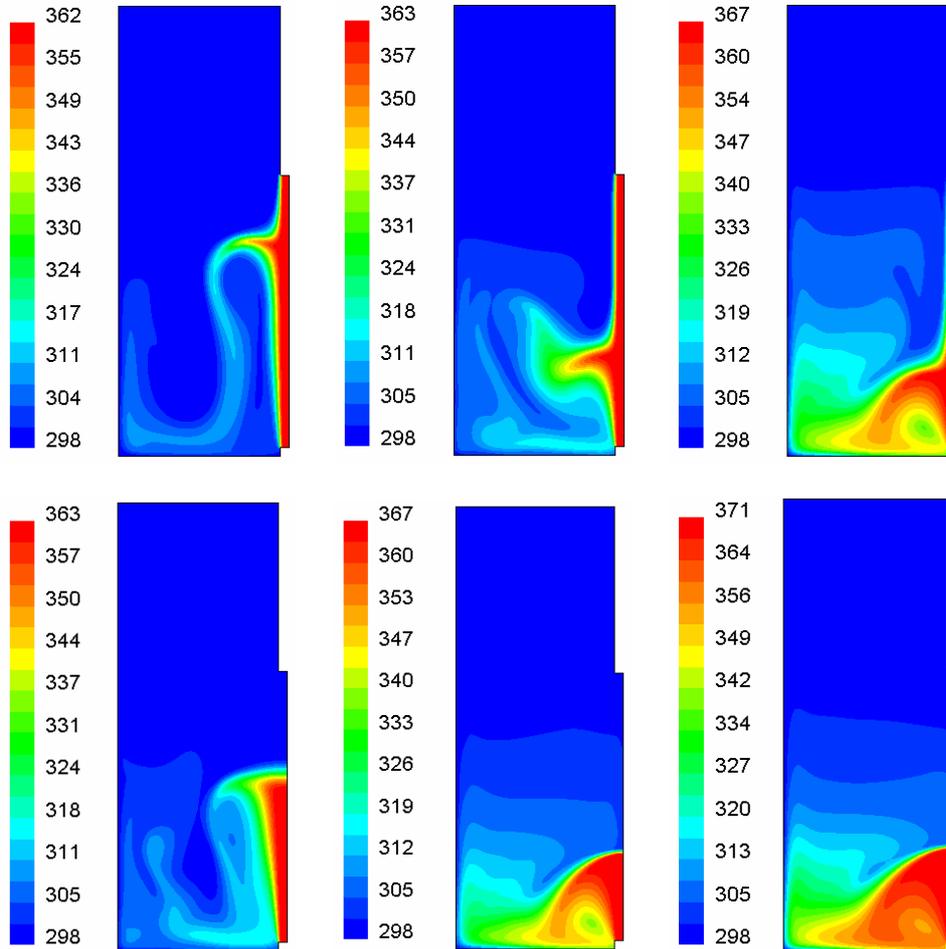


Figura 7. Quenching passivo: effetto di schiacciamento sul fondo del liquido immerso.

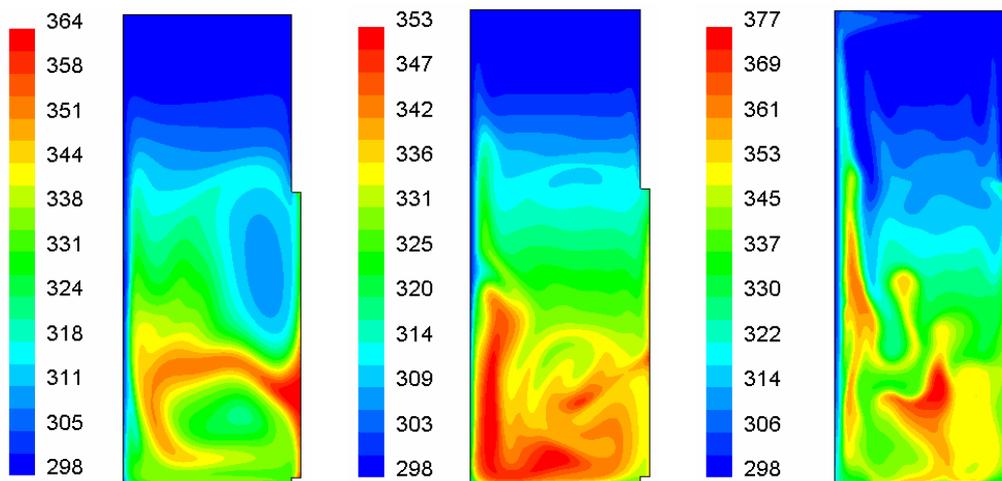


Figura 8. Evoluzione della temperatura dopo 100, 300 e 1000 s dalla conclusione dello scarico.

3 CONCLUSIONI

Per riuscire a prevenire gli incidenti conseguenti all'innesco di reazioni chimiche con dinamica runaway, è necessaria l'azione integrata e sinergica di soluzioni molteplici, sia sul piano strettamente impiantistico, sia su quello gestionale e procedurale.

Si è illustrata la validità di certe azioni e l'inefficacia di altre, a partire dai risultati di prove sperimentali di calorimetria adiabatica e tramite l'utilizzo di un software di Computational Fluid Dynamics. Infatti solo alcuni criteri di prevenzione hanno una validità assoluta. La maggior parte richiede invece di essere adattata alla reazione esaminata, facendo riferimento alla massima quantità di calore potenzialmente disponibile e alla massima velocità con cui esso può essere liberato, per definire le condizioni operative più sicure, sapendo cogliere l'attimo per intervenire.

Si sottolinea come lo studio sperimentale degli aspetti termodinamici e cinetici legati alle reazioni chimiche si riveli di importanza fondamentale in un'ottica di prevenzione e di progetto delle apparecchiature e dei sistemi tecnici di protezione e come le valutazioni per definire le strategie più idonee, per prevenire le reazioni runaway, non possano prescindere da un'indagine mirata alla formulazione produttiva specifica.

4 BIBLIOGRAFIA

- [1] Kao C.S., Hu K.H., Acrylic reactor runaway and explosion accident analysis, *J. Loss Prev. Process Ind.*, Vol. 15, pp. 213-222, 2002
- [2] Kopf P.W., *Phenolic resins*, in Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 11, pp. 45-95, John Wiley&Sons, New York, 1988
- [3] British Plastic Federation, *Guidelines for the safe production of phenolic resins*, London, 1979
- [4] Piccinini N., Robotto A., Ruggiero G.N., Analysis of the kinetics of a runaway reaction in a phenol-formaldehyde reactor, in *Proceedings of ESREL 1999*, Balkema, Rotterdam, 1999
- [5] Ritorto F., Dimensionamento dei sistemi di scarico di emergenza per i reattori fenolici, *Quaderni di informazione ISPESL*, pp. 47-100, dicembre 2000
- [6] Townsend D.I., Tou J.C., Thermal hazard evaluation using an Accelerating Rate Calorimeter, *Thermochemica Acta*, Vol. 37, pp. 1-30, 1980
- [7] Gustin J.L., Fillion J., Tréand G., El Biyaali K., The phenol + formaldehyde runaway reaction. Vent sizing for reactor protection, *J. Loss. Prev. Process Ind.*, Vol. 6, No. 2, pp. 103-113, 1993
- [8] Booth A.D., Karmarkar M., Knight K., Potter R.C.L., Design of emergency venting system for phenolic resins reactors, *Trans. IChemE*, Vol. 58, pp. 75-90, 1980