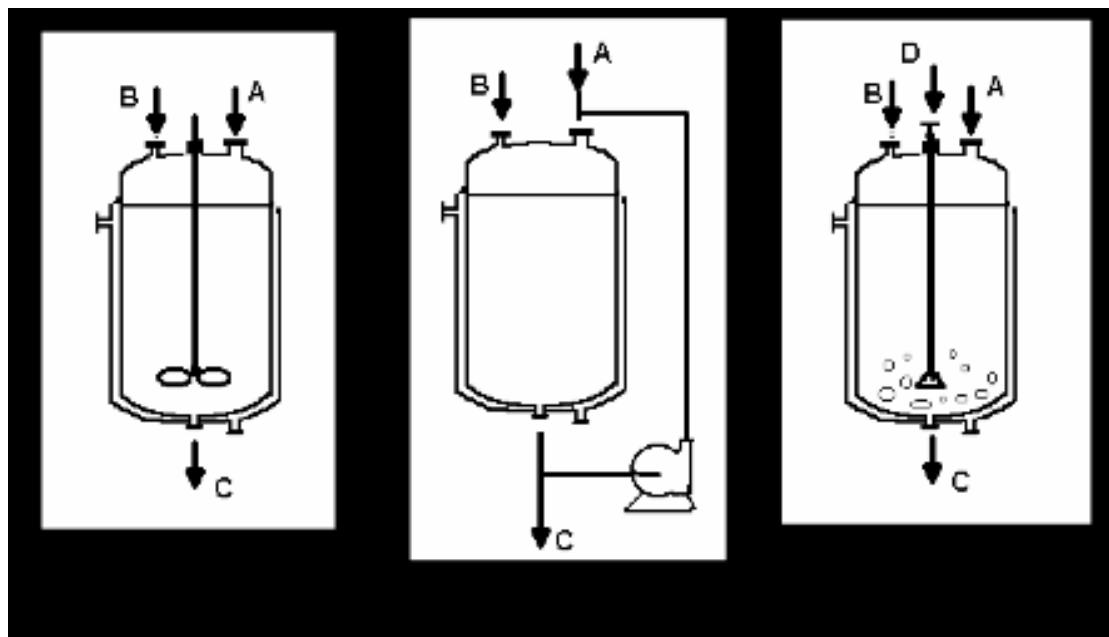


La stabilità termica nella sicurezza dei processi chimici industriali

Aggiornamento della linea guida “la Sicurezza dei reattori chimici”
(ANPA, 2000)



Il presente rapporto, basato sulle risultanze di una specifica convenzione stipulata tra APAT e ARPA Piemonte, viene proposto come revisione ed aggiornamento della guida tecnica ANPA “Sicurezza dei reattori chimici” pubblicata nel 2000.

Nel lavoro vengono evidenziati gli stretti rapporti di interdipendenza tra i metodi di indagine teorici, i modelli matematici e le tecniche sperimentali volte ad acquisire i parametri chimico-fisici e termodinamici necessari per la scelta delle condizioni operative e dei dispositivi di controllo e per la verifica della congruenza tra il pericolo potenziale e le misure di sicurezza impiantistiche installate.

In particolare gli argomenti trattati sono presentati in maniera da consentire la creazione di percorsi di approfondimento formativo sulla materia con l’obiettivo di favorire la crescita professionale di specialisti in materia di reattori chimici.

Gli autori:

Alberto Ricchiuti (Responsabile del Servizio Rischio Industriale dell’APAT)

Gianfranco Capponi (Responsabile del Settore Analisi Integrata dei Rischi Industriali dell’APAT)

Angelo Robotto (Responsabile dell’Area delle attività regionali per l’indirizzo e i coordinamento delle attività per il rischio industriale e lo sviluppo economico compatibile – ARPA Piemonte)

Cristina Zonato (Funzionario Tecnico dell’ Area delle attività regionali per l’indirizzo e i coordinamento delle attività per il rischio industriale e lo sviluppo economico compatibile – ARPA Piemonte)

Marta Scrivanti (Funzionario Tecnico dell’ Area delle attività regionali per l’indirizzo e i coordinamento delle attività per il rischio industriale e lo sviluppo economico compatibile – ARPA Piemonte)

Si ringraziano:

L’ing. Roberto Mezzanotte, Direttore del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico ed Industriale dell’APAT per il supporto dato all’iniziativa.

La Sig.ra Manuela Caparresi (Servizio Rischio Industriale dell’APAT) per il supporto tecnico fornito nella gestione della documentazione relativa alla convenzione e nella redazione del presente rapporto.

I rappresentanti delle Agenzie regionali per la protezione dell’ambiente componenti del Gruppo di Lavoro APAT/ARPA/APPA Rischio Industriale per i commenti e suggerimenti forniti nel corso dei lavori.

La stabilità termica nella sicurezza dei processi chimici industriali

Aggiornamento della linea guida “la Sicurezza dei reattori chimici” (ANPA, 2000)

Capitolo 1 – Introduzione	1
1.1 Finalità	1
1.2 Sintesi dei contenuti	3
1.3 Struttura della linea guida	5
PARTE PRIMA – CARATTERIZZAZIONE DEL PROCESSO	7
Capitolo 2 – La pericolosità intrinseca delle sostanze	9
2.1 Infiammabilità	10
2.2 Esplosività	12
2.2.1 Condizioni particolari di esplosività	
2.2.2 Esplosioni di polveri	
2.3 Tossicità ed ecotossicità	20
2.3.1 Tossicità	
2.3.2 Ecotossicità	
2.4 Instabilità e reattività	24
2.4.1 Struttura molecolare e gruppi caratteristici	
2.5 Cenni sulla classificazione	27
Capitolo 3 – La stabilità termica dei processi	31
3.1 La reazione chimica – generalità	32
3.1.1 Reazioni di equilibrio termodinamico	
3.2 Elementi di termodinamica chimica	36
3.2.1 Energia interna ed entalpia	
3.2.2 Entropia ed energia libera	
3.3 Elementi di cinetica chimica	40
3.4 Importanza dell’abbinamento dei dati cinetici con quelli termodinamici	43
3.5 Relazioni tra la termodinamica del processo e il suo controllo	44
3.5.1 L’esplosione termica	
3.5.2 La reazione divergente	
3.6 Influenza dei parametri termodinamici e cinetici sulla pericolosità della reazione	49
3.6.1 Aumento adiabatico di temperatura	
3.6.2 Temperatura massima raggiungibile (MTSR)	
3.6.3 Tempo di induzione adiabatico (TMR)	
3.6.4 Velocità di produzione del calore	
3.6.5 Volume specifico dei gas che si sviluppano	
3.6.6 Valore della massima pressione che si raggiunge	
3.6.7 Velocità di salita della pressione	
3.6.8 Energie apparenti di attivazione	

3.6.9	Temperatura di decomposizione esotermica	
3.7	Reazioni secondarie	54
3.8	La sicurezza del processo: possibili cause di divergenza o eventi iniziatori	55
3.8.1	Insufficiente rimozione del calore	
3.8.2	Accumulo di reagenti, intermedi o catalizzatori	
3.8.3	Temperatura troppo alta	
3.8.4	Uso di sostanze termicamente instabili	
3.8.5	Compresenza di sostanze incompatibili per le esigenze di processo	
3.8.6	Miscelazione accidentali di fluidi incompatibili e impurezze	
3.8.7	Tempi di reazione prolungati	
3.8.8	Pericoli connessi con le operazioni unitarie di separazione	
3.8.9	Presenza di zone calde (hot spots)	
3.9	Simbologia	62
Capitolo 4	– Metodi predittivi teorici	63
4.1	CCPS – Preliminary screening method	64
4.2	Tavole di compatibilità (compatibilità charts)	66
4.3	NOAA – Chemical Reactivity Worksheet	68
4.4	NFPA – Numeri di pericolo	69
4.5	Dow – Fattore sostanza	72
4.6	Bilancio di ossigeno	73
4.7	Indice di Stull	74
4.8	ASTM – CHETAH	75
4.9	IoMosaic Corporation – Indice di Melhem	77
Capitolo 5	– Tecniche sperimentali	79
5.1	Problematiche delle tecniche sperimentali	81
5.2	La conduzione di prove sperimentali	83
5.3	Il fattore di inerzia termica Φ	85
5.4	Tecniche di analisi termica	87
5.4.1	Termogravimetria (TGA)	
5.4.2	Analisi termica differenziale (DTA)	
5.4.3	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	
5.4.4	Criteri di valutazione del dato analitico	
5.4.5	Altri strumenti di screening termico	
5.4.5.1	RADEX	
5.4.5.2	ARSST	
5.4.5.3	TSU	
5.5	Calorimetria adiabatica	97
5.5.1	ARC	
5.5.2	VSP	
5.5.3	Phi-Tec II	
5.5.4	APTAC	
5.5.5	Vasi dewar	
5.5.6	Criteri di valutazione dei dati analitici	
5.6	Calorimetria di reazione	107
5.6.1	Principi di misura	
5.7	Confronto tra i metodi sperimentali di indagine	109

Capitolo 6 – Attività sperimentale svolta in Arpa Piemonte	111
6.1 Descrizione dell'apparecchio TSU	113
6.2 Tipi di prove	116
6.3 Descrizione dei parametri operativi	117
6.4 Metodologia per la valutazione della temperatura di onset	120
6.5 Metodologia di calcolo del ΔT adiabatico	123
Capitolo 7 – Definizione del livello di criticità del sistema	129
7.1 Livelli di criticità 1 e 2	131
7.2 Livelli di criticità 3	133
7.3 Livello di criticità 4	135
7.4 Livelli di criticità 5 e 6	138
7.5 Cenni sulle ricadute impiantistiche e gestionali	139
PARTE SECONDA – CENNI DI IMPIANTISTICA E COMPONENTISTICA	143
Capitolo 8 – Elementi di impiantistica industriale	145
8.1 Cenni di reattoristica chimica	145
8.1.1 Tipologie di reattori	
8.1.2 Materiali di costruzione	
8.2 Sistemi di agitazione	157
8.2.1 Tipologie di agitatori	
8.3 Sistemi di scambio termico	161
8.4 Pompe per la movimentazione dei fluidi	166
8.5 Sistemi di misura e regolazione dei parametri fisici	169
8.6 Sistemi di allarme e blocco	170
8.7 Sistemi di controllo del processo	171
Capitolo 9 – Caratteristiche comuni dei reattori batch	175
9.1 Stabilità termica di un reattore batch	177
9.1.1 Criterio di Semenov	
9.1.2 Criterio di Frank-Kamenetskii	
9.2 L'analisi del processo	183
9.2.1 Scelta delle condizioni operative	
9.2.2 Identificazione delle criticità	
Capitolo 10 – Misure di prevenzione e di protezione attiva	193
10.1 Misure di prevenzione	193
10.1.1 Condizioni operative	
10.1.2 Sostituzione del solvente con uno più volatile	
10.1.3 Conduzione in semibatch	
10.2 Misure di protezione attiva	196
10.2.1 Inibizione della reazione	
10.2.2 Quenching attivo	
10.2.3 Scarico rapido e quenching passivo	

Capitolo 11 – Misure di protezione passiva	201
11.1 Valvole di sicurezza	202
11.2 Dischi di rottura	207
11.2.1 Limiti nella scelta dell'area di sfiato e della pressione d'intervento	
11.3 Considerazioni sulla scelta dei dispositivi ERS	210
11.4 Considerazioni sul dimensionamento degli ERS	212
11.5 Sfiato e trattamento delle emissioni	216
11.5.1 Sistemi di contenimento e abbattimento emissioni	
11.5.1.1 Separatori di liquido	
11.5.1.2 Vasche di quenching passivo	
11.5.1.3 Scrubber e torce	
 PARTE TERZA – Strumenti di verifica della sicurezza del sistema	 221
Capitolo 12 – Metodologia per la stima della stabilità termica di sostanze e processi	223
12.1 Stabilità termica della sostanza	224
12.1.1 Diagramma di flusso per la singola sostanza	
12.1.2 Situazioni di criticità per la singola sostanza	
12.2 Stabilità termica del processo	230
12.2.1 Diagramma di flusso per il processo	
12.2.1.1 La reazione primaria	
12.2.1.2 La reazione secondaria	
12.2.2 I livelli di criticità per il processo	
 Capitolo 13 – Criticità del processo e sua conduzione in sicurezza	 237
13.1 Percorso guidato di verifica	
Fase A – Stima del livello di criticità del sistema	
Fase B - Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di rimozione dell'energia	
Fase C – Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di protezione	
Fase D - Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di convogliamento e abbattimento	
13.2 L'influenza del fattore tempo sulla sicurezza del sistema	242
Percorso guidato di verifica	244
 Capitolo 14– Lista di controllo per il reattore discontinuo	 267
14.1 Criteri di applicazione della lista di controllo	268
14.2 Esempi di applicazione della lista di controllo	269
14.2.1 Applicazione in ambito di istruttoria tecnica	
14.2.2 Applicazione in ambito di verifica sul SGS	
Lista di controllo per il reattore discontinuo	275
 APPENDICI	
 Appendice A – Metodi indiretti per la determinazione di entalpia e calore specifico	 299
A1 – Metodo di Jobak	300

A2 – Metodo di Yoneda	303
A3 – Metodo di Benson	313
Appendice B – Procedure d'indagine sulla stabilità termica	327
B1 – Kohlbrand	328
B2 – Cronin, Nolan, Barton	329
B3 – ABPI	332
B4 – Coates e Riddel	334
B5 – Gibson, Rogers e Wright	335
B6 – O'Brien	336
B7 – Gustin	337
B8 – Van Gils	338
B9 – Grewer	339
B10 – Stoessel - Metodo Cyba	341
B11 – HarsBook e HarsMeth	344
Appendice C – Incidenti da reazioni runaway	345
C1 – Importanza dell'indagine storica	346
C2 – Risultanze di studi precedenti	348
C.2.1 Principali ambiti in cui si riscontrano incidenti	
C.2.2 Principali cause di incidente	
C.2.3 Principali conseguenze di incidente	
C3 – Rassegna storica di incidenti occorsi	355
C.3.1 Mancanza di agitazione	
C.3.1.1 Dinitrazione del benzene	
C.3.1.2 Nitrazione del 5-terz-butil-m-xilene	
C.3.1.3 Sintesi del polisilicato di etile	
C.3.2 Accumulo o errato dosaggio reagenti	
C.3.2.1 Preparazione dell'acetato di benzile	
C.3.2.2 Produzione di cloruro di cromo	
C.3.2.3 Amminazione dell'o-nitroclorobenzene	
C.3.3 Contatto tra sostanze incompatibili	
C.3.3.1 Contaminazione di un serbatoio di metiliscianato (Bhopal)	
C.3.3.2 Produzione di TDI biuretizzato	
C.3.4 Contaminazione da impurezze	
C.3.4.1 Esplosione di una bombola di ossido di etilene	
C.3.4.2 Decomposizione dell'anidride maleica	
C.3.5 Modifiche all'impianto e al processo	
C.3.5.1 Produzione di caprolattame per nylon	
C.3.5.2 Produzione di un colorante	
C.3.6 Aumento anomalo di temperatura	
C.3.6.1 Decomposizione del 2,4,5-triclorofenolo (Seveso)	
C.3.6.2 Solfonazione del 4-cloronitrobenzene	
C.3.6.3 Solfonazione del nitrobenzene	
C.3.6.4 Polimerizzazione di un monomero	
C.3.6.5 Recupero di solventi esausti	
C.3.6.6 Polimerizzazione del vinilacetato	
C.3.6.7 Reazione tra anilina ed epicloridrina	

Appendice D – Indagini sperimentali di analisi termica	373
D.1 – Analisi sul TMP	374
D.1.1 Prove sperimentali condotte	
D.1.2 Conclusioni	
D2 – Analisi sul MDI	386
D.2.1 Prove sperimentali condotte	
D.2.2 Conclusioni	
D.3 – Analisi sulla reazione tra TMP e MDI	396
D.3.1 Prove sperimentali condotte	
D.3.2 Conclusioni	
Appendice E – Verifica dell'efficacia del quenching	403
E.1 – Il processo di produzione delle resine fenoliche	403
E.2 – Meccanismo di reazione e modello cinetico	407
E.3 – Scenario di studio: blocco dell'agitatore	409
E.3.1 Quenching attivo	
E.3.2 Svuotamento e annegamento (quenching passivo)	
E.4 – Conclusioni	419
Appendice F – Raccolta di dati sperimentali	421
Acido acrilico	
Acido metacrilico	
Acrilonitrile	
Acqua ossigenata	
Anidride maleica	
Dicumilperossido	
Di-Terz-Butil-Perossido	
Idroperossido di rumene	
2-Idrossietilacrilato	
Idrossiurea	
Metil-etil-chetone-perossido	
Orto-cloro-nitrobenzene	
Ossido di etilene in acqua	
Stirene	
Bibliografia	
Parte prima	
Parte seconda	
Appendici	

Capitolo 1

Introduzione

La presente linea guida ha l'obiettivo di fornire l'aggiornamento e un approfondimento delle tematiche contenute nella guida tecnica "Sicurezza dei reattori chimici" (ANPA, 2000) mirata a "fornire agli addetti ai lavori adeguati strumenti cognitivi ed operativi, in relazione alle problematiche fondamentali che attengono alla sicurezza dei reattori chimici, sia a livello teorico che impiantistico", attraverso la raccolta integrata delle principali nozioni ed esperienze in materia di studio ed analisi dei processi chimici esotermici, in particolare discontinui.

Si tratta di argomenti molto vasti e per i quali lo stato dell'arte è in continua evoluzione, grazie a nuovi studi a livello internazionale e ad un sempre maggiore numero di persone che ne studiano ed approfondiscono i fondamenti ed i principi teorici.

1.1 Finalità

L'indagine storica insegna che una delle cause più ricorrenti che sono alla base di molti incidenti industriali collegati alla conduzione dei processi chimici è la mancata o incompleta conoscenza dei fenomeni coinvolti nel corso delle reazioni e delle grandezze ad essi correlati.

Il lavoro si pone la finalità di evidenziarne gli stretti rapporti di interdipendenza nell'applicazione di metodi di indagine teorici, di modelli matematici e di tecniche sperimentali allo scopo di acquisire i parametri chimico-fisici e termodinamici caratterizzanti il processo che deve essere condotto in un reattore chimico. Solo se identificati, infatti, i pericoli possono

essere tenuti sotto controllo attraverso l'adozione delle necessarie misure preventive e protettive sia di carattere impiantistico che gestionale.

L'obiettivo non è certamente quello di presentare un testo didattico, bensì di realizzare uno strumento di lavoro che possa risultare utile a tutti gli operatori della sicurezza, in particolare del settore pubblico, che nel loro percorso professionale non hanno, o non hanno avuto, la possibilità di occuparsi in modo specifico della materia.

Una materia così complessa, difatti, richiede una dedizione ed una prolungata esperienza diretta, circostanza che raramente può essere riscontrata in un ambito pubblico, tra figure tecniche che svolgono a diverso titolo attività di controllo, vigilanza, prevenzione in settori spesso variabili e che richiedono, al contrario, grande versatilità.

D'altra parte, un lavoro come quello proposto può rivelarsi utile anche per gli operatori del settore specifico industriale che, si auspica, dovrebbero già possedere il bagaglio conoscitivo necessario a realizzare un'efficace e sicura progettazione e gestione dei processi. In ogni caso, si può ritenere che anche addetti e preposti del comparto privato industriale possano trarre beneficio dalla lettura di questa raccolta, quantomeno come spunto per possibili approfondimenti delle complesse problematiche coinvolte, non solo a livello impiantistico, ma anche gestionale, in particolare nell'ambito del miglioramento continuo del Sistema di Gestione della Sicurezza (SGS) in caso di stabilimenti soggetti alla normativa sui pericoli di incidente rilevante. Peraltro, anche stabilimenti non ricadenti in tale ambito normativo, ma nei quali vengono comunque condotti processi chimici, possono utilmente cogliere i vantaggi di una simile impostazione gestionale ed adottare, in maniera volontaria, nel proprio sistema gestionale aziendale procedure o metodologie tipiche di un SGS.

Giova precisare che ogni strumento, anche il più raffinato, può rivelarsi utile se impiegato da soggetti in possesso delle cognizioni minime indispensabili a caricare del giusto significato le osservazioni ed a cogliere in modo propositivo gli spunti offerti dallo strumento medesimo per approfondire in autonomia le diverse questioni. La precisazione può sembrare pleonastica, ma occorre tenere presente che la complessità della materia, unitamente alla vastità e varietà delle situazioni reali che si possono incontrare nella pratica industriale, non permettono in alcun modo di realizzare linee guida completamente esaurienti su queste problematiche.

1.2 Sintesi dei contenuti

La presente linea guida, prendendo avvio dal concetto di reazione chimica, sviluppa la trattazione del processo per quanto concerne la sua progettazione e gestione in sicurezza sia dal punto di vista dei parametri e della grandezze che ne caratterizzano e influenzano il decorso, sia delle apparecchiature che sono impiegate per la sua conduzione.

La reazione chimica è intesa come la trasformazione di sostanze, i reagenti, in altri composti, i prodotti, attraverso la rottura e la formazione di legami chimici. La formazione o la trasformazione delle strutture molecolari determina nella generalità dei casi uno scambio di calore con l'ambiente esterno.

Tale processo, che in natura avviene spontaneamente, è largamente utilizzato nella pratica industriale per trasformare materie prime ampiamente disponibili in prodotti a maggior valore aggiunto d'interesse commerciale.

A differenza delle trasformazioni che avvengono spontaneamente nell'ambiente naturale, il processo industriale può essere indotto, allo scopo di ottenere le sostanze desiderate in maniera orientata, programmata e controllata.

La possibilità di governare tecnologicamente il processo è resa possibile per un verso dalla conoscenza approfondita dei fenomeni di trasformazione chimica che avvengono nel corso della reazione e per l'altro dall'insieme delle apparecchiature e dei sistemi impiantistici, in particolare il reattore chimico, nei quali l'attività industriale viene condotta.

La progettazione di un processo chimico industriale ha inizio con la valutazione del primo dei due aspetti, quello chimico, il quale incide in modo fondamentale sulla scelta del processo e sulla sua industrializzazione, in quanto si fonda sui parametri che influenzano la conversione, la selettività, la cinetica della trasformazione e che rappresentano, pertanto, l'elemento essenziale affinché l'attività possa essere ritenuta industrialmente fattibile e remunerativa.

Una volta stabilito di voler realizzare industrialmente un processo chimico, occorre passare ad affrontare il secondo degli aspetti sopra evidenziati, ossia la progettazione tecnica degli impianti, nella quale interviene con maggiore influenza l'aspetto termodinamico.

La fase progettuale rappresenta il delicato passaggio con il quale si devono garantire le condizioni ottimali per l'aspetto produttivo, sia qualitativo sia economico, e nel contempo realizzare le condizioni per una sicura gestione del processo.

A tal proposito, è chiaro che le problematiche legate alla sicurezza nella conduzione di processi che avvengono con trasformazioni chimiche sono direttamente correlate alle caratteristiche delle materie prime di partenza e dei prodotti previsti sia dal punto di vista delle rispettive proprietà chimiche, fisiche e termodinamiche sia sotto il profilo tossicologico. A loro volta, le caratteristiche delle sostanze reagenti e prodotte, ma anche di quelle che possono essere generate in caso di alterazione anomala dei parametri di processo o di quelle che non prendono direttamente parte alla reazione desiderata, influenzano in modo determinante il dimensionamento del reattore e dei sistemi di controllo e di sicurezza ad esso connessi.

Occorre tuttavia tenere presente che, sebbene la natura delle singole sostanze possa già di per sé offrire molti suggerimenti in ordine alla progettazione ed alla conduzione del processo, solo l'abbinamento delle caratteristiche del sistema costituito dall'insieme delle caratteristiche delle sostanze con quelle dell'impianto in cui viene esercitata l'attività industriale permette la rigorosa verifica della sussistenza dei presupposti e dei requisiti di sicurezza.

Per eseguire un'analisi sistematica e completa del rischio associato ad un processo chimico, analisi da effettuarsi come si è detto già in fase di progettazione e in ogni caso in occasione delle successive modifiche, è quindi utile scindere i parametri intrinseci di pericolosità della reazione dagli aspetti più strettamente impiantistici. Secondo tale presupposto, deve essere verificato preventivamente se un processo è intrinsecamente pericoloso e se un idoneo controllo e monitoraggio delle variabili di sistema, nonché l'adozione di opportuni dispositivi d'intervento in caso di emergenza, ne permettono comunque la conduzione con livelli di sicurezza accettabili.

Com'è facile intuire, pertanto, risulta importante stabilire la giusta relazione tra le caratteristiche intrinseche di pericolosità del processo e le apparecchiature in cui esso è condotto, a partire dal reattore con i relativi dispositivi di regolazione e controllo sino ai sistemi di sicurezza e di protezione, cercando di identificare la tipologia dei pericoli possibili e le condizioni che possono portare alla perdita di controllo del sistema reagente, in modo da poter adottare le conseguenti azioni preventive e/o protettive.

L'apparecchiatura principale di un processo chimico è costituita dal reattore: le sue caratteristiche costruttive, la sua dimensione, la sua forma, i materiali impiegati hanno infatti un'influenza diretta sull'andamento del processo e, per quanto concerne gli scopi della presente linea guida, sulla sua sicurezza. Sicuramente anche i sistemi ad esso connessi hanno una notevole rilevanza, ma in un corretto rapporto di priorità la sequenza nella progettazione di un processo inizia dal reattore e, in cascata, prosegue fino alla componentistica.

Posto che il reattore influenza le caratteristiche dei sistemi di sicurezza e di processo collegati, così come le modalità operative ed il livello di pericolo, nel corso della trattazione verrà fornita una breve rassegna dei principali modelli di reattore chimico soffermandosi in particolare sulla reattoristica discontinua, a maggiore potenziale rischio di divergenza.

Il reattore batch, come viene generalmente denominato il reattore discontinuo, è infatti caratterizzato dalla compresenza di tutta la massa reagente, circostanza che, in caso di reazioni esotermiche, rappresenta la massima possibile quantità di energia chimica rilasciabile dal sistema.

1.3 Struttura della linea guida

Il documento è strutturato in capitoli e appendici, queste ultime contenenti approfondimenti anche molto specifici.

La **prima parte** della linea guida è dedicata alla “*Caratterizzazione del processo*”, partendo dalle sostanze (*Capitolo 2 “Pericolosità intrinseca delle sostanze”*) che partecipano alle reazioni chimiche ed affrontando successivamente gli aspetti relativi al processo dal punto di vista della determinazione delle energie in gioco e della loro incidenza sulla sicurezza e stabilità del sistema (*Capitolo 3 “Stabilità termica dei processi”*).

Viene quindi fornita una panoramica dei principali metodi, sia teorico-previsionali (*Capitolo 4 “Metodi predittivi teorici”*) sia sperimentali (*Capitolo 5 “Tecniche sperimentali”*, *Capitolo 6 “Attività sperimentale svolta in Arpa Piemonte”*), per la determinazione dei parametri termodinamici e cinetici essenziali ai fini della caratterizzazione del comportamento di un sistema reagente, evidenziando di ognuno le peculiarità, i limiti di impiego ed il grado di affidabilità dell’informazione prodotta.

Dopo la raccolta delle informazioni attraverso metodi sia teorici che sperimentali, si arriva alla definizione del livello di criticità del sistema (*Capitolo 7 “Definizione del livello di criticità del sistema”*) a cui corrispondono diversi gradi di approfondimento di studi ed analisi, mirati alla individuazione dei requisiti di tipo impiantistico, di modalità di gestione e controllo del processo che devono essere adottati per la sua conduzione in sicurezza.

La **seconda parte** della linea guida “*Cenni di impiantistica e componentistica*” è espressamente dedicata alle ricadute impiantistiche dello studio di sicurezza svolto ed è finalizzata ad illustrare gli accorgimenti che possono essere applicati per ridurre il rischio associato alla dinamica runaway,

in funzione delle condizioni di processo e delle caratteristiche delle apparecchiature nelle quali è condotto.

Vengono presentati i principali tipi di reattori industriali e le apparecchiature connesse che ne consentono l'esercizio (*Capitolo 8 "Elementi di impiantistica industriale"*) e vengono in particolare approfonditi gli aspetti di sicurezza propri del reattore batch (*Capitolo 9 "Caratteristiche comuni dei reattori batch"*).

Sono infine descritte le misure tecnico-gestionali che possono essere adottate per la prevenzione dell'innescò di dinamiche runaway (*Capitolo 10 "Misure di prevenzione e protezione attiva"*) e/o per la protezione del reattore in caso di sovrappressione (*Capitolo 11 "Misure di protezione passiva"*).

La **terza parte** della presente linea guida "*Verifiche dei sistemi tecnici e gestionali*" contiene strumenti e metodologie che possono consentire la verifica della corretta applicazione dei criteri per l'individuazione del livello di criticità del sistema reagente (presentati nella prima parte) e l'adozione di idonee misure di prevenzione e protezione (descritti nella seconda parte) a livello sia impiantistico sia gestionale.

Le metodologie proposte sono in particolare mirate all'individuazione del grado di criticità sia di sostanze termicamente instabili che di reazioni chimiche potenzialmente divergenti (*Capitolo 12 "Metodologie per la stima della stabilità termica di sostanze e processi"*), alla valutazione dell'attendibilità degli studi di sicurezza (*Capitolo 13 "Criticità del processo e sua conduzione in sicurezza"*) ed alle loro ricadute sia impiantistiche che gestionali (*Capitolo 14 "Analisi sistematica del processo"*).

Gli strumenti proposti possono essere di supporto per il valutatore incaricato di verificare la corretta applicazione dei criteri di prevenzione e protezione a livello impiantistico e gestionale, nell'ambito ad esempio degli approfondimenti discendenti dall'istruttoria tecnica del Rapporto di Sicurezza e delle verifiche ispettive sul Sistema di Gestione della Sicurezza.

Infine le **Appendici** costituiscono approfondimenti per la maggior parte degli argomenti trattati e riguardano ad esempio i metodi predittivi teorici (A e B), la discussione di alcuni incidenti, raggruppati per evento iniziatore della dinamica runaway (C), la raccolta critica di dati sperimentali (F), alcuni dei quali acquisiti in proprio tramite sperimentazioni mirate (D), risultati di simulazioni applicati a esempi (E).

PARTE PRIMA

Caratterizzazione del processo

La completa caratterizzazione del processo che deve essere condotto in un'apparecchiatura industriale è la base di conoscenza necessaria per l'adozione delle più idonee misure impiantistiche e gestionali per la sua conduzione in sicurezza.

Per l'identificazione dei pericoli associati al processo è di fondamentale importanza raccogliere innanzitutto informazioni complete ed approfondite sulle caratteristiche delle sostanze coinvolte nel processo, siano esse reagenti, intermedi, prodotti o sottoprodotti. Nel *Capitolo 2 "Pericolosità intrinseca delle sostanze"* si richiamano le principali caratteristiche che potenzialmente, se non adeguatamente indagate e correttamente gestite, possono far insorgere problematiche nella conduzione di processi industriali.

Una volta analizzate le problematiche connesse alle sostanze coinvolte, è necessario procedere alla raccolta delle informazioni relative al processo; nel *Capitolo 3 "Stabilità termica dei processi"* sono illustrati i principali parametri che caratterizzano la termodinamica e la cinetica di una reazione chimica e la loro influenza sulla potenziale pericolosità dell'impianto.

Nel *Capitolo 4 "Metodi predittivi teorici"* sono presentati alcuni criteri per il calcolo di dati necessari alla caratterizzazione del processo che, in prima battuta, possono fornire indicazioni di massima, comunque utili, per l'individuazione preliminare della potenziale pericolosità degli elementi ed aspetti più critici su cui concentrare i successivi approfondimenti da condursi con metodologie più rigorose, soprattutto di tipo sperimentale.

Il *Capitolo 5 "Tecniche sperimentali"* illustra le tecniche più utilizzate nel campo di indagine sulla stabilità termica di sostanze e reazioni mentre il

Capitolo 6 “Attività sperimentale svolta in Arpa Piemonte” si sofferma in particolare sugli approfondimenti di tipo sperimentale condotti presso i laboratori di Arpa Piemonte.

Nel *Capitolo 7 “Definizione del livello di criticità del sistema”* viene illustrato come, dalla stima della pericolosità intrinseca del processo, è possibile valutare il livello di criticità del sistema rispetto al quale individuare le dotazioni impiantistiche minime per la sua conduzione in sicurezza, anche attraverso gli studi di approfondimento che, nei casi più critici, si rendono necessari.

Capitolo 2

Pericolosità intrinseca delle sostanze

Uno dei principali pericoli nell'industria chimica deriva dalla considerevole energia latente nelle sostanze e nei processi condotti che, in talune circostanze, può essere rilasciata in quantità e con velocità troppo elevate per essere assorbita dall'ambiente circostante.

L'energia in gioco in una reazione chimica viene solitamente liberata come calore. Nell'ambito di un sistema chimico, le situazioni di pericolo possono essere rappresentate da una reazione voluta che sfugge al controllo termico (runaway) oppure dall'innesco di una decomposizione indesiderata. Entrambe le situazioni sono in qualche modo connesse alle caratteristiche intrinseche della/e sostanza/e coinvolta/e, ovvero alla loro tendenza a reagire.

Per la realizzazione di una corretta metodologia di identificazione del pericolo chimico – derivante dall'insieme delle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche e di instabilità/reattività dei composti chimici – è di fondamentale importanza raccogliere informazioni complete ed approfondite sulle caratteristiche delle sostanze coinvolte nel processo, siano esse reagenti, intermedi, prodotti o sottoprodotti. Non è inoltre di secondaria importanza valutare l'instabilità di una sostanza tal quale, per gli aspetti di sicurezza connessi allo stoccaggio e alla movimentazione.

In Tabella 2.1 sono raccolte le principali proprietà che caratterizzano una sostanza. Nel seguito del capitolo vengono presentate le principali caratteristiche di pericolo associate alle proprietà delle sostanze chimiche (infiammabilità, esplosività, tossicità ed ecotossicità) con particolare riferimento ai concetti di instabilità e reattività, oggetto di trattazione più approfondita nel Capitolo 4, che presenta una raccolta dei principali metodi teorici predittivi della potenziale pericolosità di sostanze/processi.

2.1 Infiammabilità

La conoscenza delle caratteristiche di infiammabilità di gas, vapori e polveri è di importanza fondamentale per la valutazione dei rischi connessi al pericolo di incendio e di esplosione.

Dal punto di vista dell'infiammabilità le sostanze sono caratterizzate da parametri chimici e fisici determinabili sperimentalmente; i principali sono:

- *temperatura di accensione o di autoaccensione*: è la minima temperatura alla quale la miscela combustibile-comburente inizia a bruciare spontaneamente in modo continuo senza ulteriore apporto di calore o di energia dall'esterno;
- *punto di infiammabilità*: è la minima temperatura alla quale i liquidi combustibili emettono vapori in quantità tali da raggiungere la concentrazione sufficiente per incendiarsi in caso di innesco;
- *limiti di infiammabilità (inferiore e superiore)*: sono rispettivamente la più bassa e la più alta concentrazione in volume di vapore infiammabile miscelato con aria al di sotto/sopra della quale non si ha accensione in presenza di innesco;
- *campo di infiammabilità*: è l'intervallo (individuato dal limite inferiore e dal limite superiore), espresso in percentuale di gas presente nell'atmosfera, entro il quale, in presenza di un innesco, il gas stesso si infiamma;
- *limiti di esplosività (inferiore e superiore)*: sono rispettivamente la più bassa e la più alta concentrazione in volume di vapore della miscela al di sotto/sopra della quale non si ha esplosione in presenza di innesco;
- *campo di esplosività*: è l'intervallo (individuato dal limite inferiore e dal limite superiore), espresso in percentuale di gas presente nell'atmosfera, entro il quale, in presenza di un innesco, il gas stesso esplose.

Il pericolo di infiammabilità deve essere tenuto in considerazione non solo in relazione ai reagenti e ai prodotti nelle normali condizioni operative di processo, ma anche rispetto ai possibili prodotti di decomposizione che, a seguito della perdita di controllo termico del sistema, potrebbero ad esempio fuoriuscire dagli organi di sfogo di emergenza del reattore.

In queste situazioni, particolare attenzione deve essere posta all'individuazione delle misure di protezione più idonee, tenendo conto anche dei pericoli connessi al convogliamento ed al contenimento. Ad esempio, in caso di sfogo convogliato di vapori infiammabili, dovrà essere tenuto conto dei possibili scenari incidentali legati all'innesco delle sostanze scaricate e prevedere, per esempio, l'inertizzazione dell'apparecchiatura.

Tabella 2.1 Principali grandezze chimico-fisiche per la caratterizzazione della sostanza

Proprietà generali	Formula bruta Struttura molecolare Stato fisico Temperatura di fusione Calore latente di fusione Temperatura di ebollizione Tensione di vapore Calore latente di vaporizzazione Densità Viscosità Solubilità Conducibilità termica Conducibilità elettrica Costante dielettrica
Infiammabilità	Punto di infiammabilità Temperatura di accensione o autoaccensione Limiti di infiammabilità Campo di infiammabilità Limiti di esplosività Campo di esplosività Minima energia di accensione
Tossicità per l'uomo	LC50 LD50 IDLH TLV (STEL, TWA, C) ERPG (1-2-3)
Tossicità per l'ambiente (ecotossicità)	Coefficiente di assorbimento sul suolo, K_d Coefficiente di ripartizione sul carbonio organico, K_{oc} Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua K_{ow} Tempo di semivita nel suolo, t_{50} Costante di Henry
Stabilità-reattività	Calore di formazione Calore di combustione Stabilità termica Calore di decomposizione Prodotti di decomposizione Sensibilità agli urti Tendenza a polimerizzare Incompatibilità Corrosività Reattività con l'acqua

2.2 Esplosività

Le sostanze termodinamicamente instabili e caratterizzate da alto contenuto energetico possono trasformarsi in sostanze più stabili, ovvero a contenuto energetico inferiore, attraverso il fenomeno dell'esplosione.

L'esplosione non è altro che una trasformazione chimica o chimico-fisica che avviene in un tempo rapidissimo, accompagnata da sviluppo di energia e, in genere, di gas. Qualsiasi sistema che per somministrazione di piccolissime quantità di energia termica o meccanica è capace di trasformarsi chimicamente, in un tempo brevissimo, con sviluppo di energia, di gas e di vapori, costituisce un *sistema esplosivo*. Può essere *omogeneo* se costituito da una sola specie chimica o *eterogeneo* quando è composto da più sostanze chimiche.

A seconda della velocità e del sistema di propagazione del fenomeno esplosivo si distingue tra detonazione e deflagrazione. In ogni caso durante un'esplosione la velocità esplosiva corrisponde ad un tempo brevissimo, inferiore a quello necessario affinché il calore di reazione possa trasmettersi al mezzo circostante per conduttività e irraggiamento: esso quindi si accumula nei gas prodotti sotto forma di energia cinetica.

I principali effetti dannosi derivanti da un'esplosione sono proprio associati ai gas prodotti dalla reazione che, anche a causa delle altissime temperature raggiunte, tendono ad occupare volumi di gran lunga superiori a quelli corrispondenti alle sostanze di partenza. Quindi, se una certa quantità di sostanza esplosiva è racchiusa in un ambiente confinato (quale un reattore, una tubazione, un serbatoio), i gas provocano sulle pareti una pressione istantanea ed elevatissima che facilmente ne provocherà la rottura, superando la resistenza delle pareti. Se poi i gas prodotti dalla reazione esplosiva, soprattutto in condizioni di ossidazione parziale, presentano di per sé stessi caratteristiche di pericolosità (per esempio infiammabilità e/o tossicità) gli effetti dell'esplosione non sono limitati al solo fenomeno fisico (*onda di pressione* o *onda d'urto*) ma possono essere accompagnati da incendio e/o da rilascio tossico.

Gli esplosivi più comuni sono ad esempio i nitro-derivati, ossia i composti in cui è presente il gruppo ossidante NO₂, come la nitroglicerina e il trinitrotoluene (TNT). Essi, come peraltro tutti gli esplosivi di natura organica, ossidandosi completamente in condizioni di esplosività producono anidride carbonica e acqua, liberando una grande quantità di energia, come nel caso del TNT:

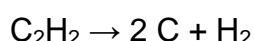


L'ossidazione esplosiva è maggiormente favorita se all'interno della molecola è presente anche l'ossigeno in quantità sufficiente per alimentare la

reazione; sulla base di ciò, si può classificare il potere esplosivo associato ad una molecola attraverso il calcolo del bilancio di ossigeno (Capitolo 4).

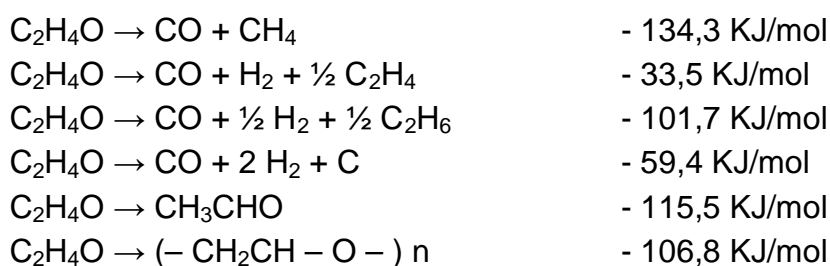
2.2.1 Condizioni particolari di esplosività

Nel valutare il potenziale pericolo di esplosività, occorre tener presente che esistono anche sostanze non classificate esplosive che possono esplodere in determinate condizioni. Si ricorda ad esempio l'acetilene che si decompone sviluppando una grande quantità di calore secondo la reazione:



In questo caso, la reazione avviene senza aumento di volume, ossia si parte da una mole gassosa di acetilene e si ottiene una mole gassosa di idrogeno; quello che si verifica è un notevole aumento di temperatura dovuto all'energia liberata. Ma se l'acetilene si trova in un recipiente chiuso, l'aumento di temperatura interna al recipiente stesso provoca comunque un aumento di pressione, generando un effetto "meccanico" esplosivo analogo a quello provocato dal TNT.

In altri casi, quando il fenomeno esplosivo dipende, oltre che dalla velocità di reazione anche dalla capacità del sistema di smaltire il calore di reazione, si parla di *esplosione termica*. Per esempio, è il caso delle esplosioni causate dalle reazioni di decomposizione dell'ossido di etilene:



ognuna delle quali sviluppa una certa quantità di calore (riportato a fianco di ciascuna reazione). Se questo calore non viene smaltito in tempi sufficientemente brevi, ma viene assorbito adiabaticamente dal sistema, la decomposizione assume carattere esplosivo con perdita di controllo (cfr. paragrafo 3.5.1).

Infine, si fa cenno ai pericoli associati ad alcune miscele liquide, che risultano esplosive in determinate composizioni. In questo caso, i diagrammi di stato sono fondamentali per operare in sicurezza in quanto evidenziano il campo di esplosività in relazione alle concentrazioni dei diversi componenti della miscela. È il caso, per esempio, del sistema ternario acqua/acqua

ossigenata/etanolo, la cui zona di esplosività ricade all'interno della regione delimitata dalla linea continua, come mostrato in Figura 2.1.

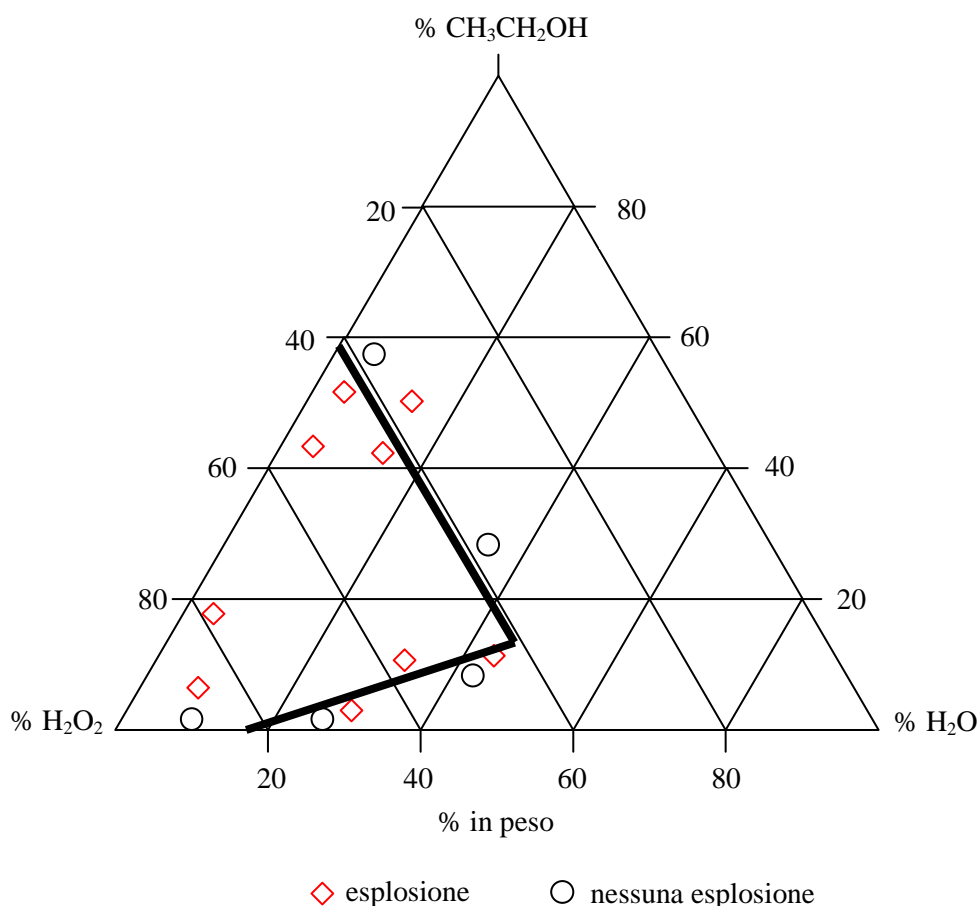


Figura 2.1 Zona di esplosività per il sistema ternario acqua/acqua ossigenata/etanolo

2.2.2 Esplosioni da polveri

Nonostante la presente linea guida sia focalizzata sugli aspetti di sicurezza che coinvolgono i processi chimici e, in particolare, i processi esotermici, si ritiene utile soffermarsi seppur brevemente sui problemi connessi alla presenza nel processo di polveri organiche ed al pericolo che si creino condizioni che possono portare alla loro esplosione.

Tale questione, che attiene certamente più alla corretta gestione e manipolazione dei materiali che non alla natura e alla conduzione dei processi, ogni anno registra in tutto il mondo industriale un numero elevato di incidenti i cui effetti, a dire il vero, non determinano in genere gravi conseguenze

all'esterno dello stabilimento, ma spesso provocano il ferimento o l'infortunio grave degli operatori d'impianto, oltre a danni impiantistici anche ingenti.

Perché si verifichi un'esplosione da polvere devono essere soddisfatte le condizioni indicate in Tabella 2.2.

Si può avere un'esplosione da polvere quando un solido combustibile finemente suddiviso viene disperso in un'atmosfera contenente sufficiente ossigeno per sostenere la combustione in presenza di una sorgente di innesco di appropriata energia. Pertanto, ogni materiale solido che può bruciare in aria può dar luogo ad una esplosione da polvere con una violenza e con una velocità di reazione che aumentano con il grado di suddivisione del materiale stesso. Se la combustione esplosiva avviene in un volume confinato si genera un aumento di pressione solitamente distruttivo.

Tabella 2.2 Condizioni necessarie per la propagazione di un'esplosione da polvere

La polvere deve essere combustibile.
La polvere deve poter formare una nube in aria (sospensione);
La polvere deve avere una distribuzione granulometrica capace di propagare la fiamma.
La concentrazione della sospensione di polvere deve cadere entro l'intervallo di infiammabilità.
Deve essere presente una sorgente di energia (innesco) sufficiente per iniziare la propagazione della fiamma entro la sospensione.
L'atmosfera entro cui è sospesa la nube deve contenere sufficiente ossigeno per sostenere la combustione.

Quando materiali solidi sotto forma di polveri vengono dispersi in aria o quando sono fatti scivolare per caduta in tramogge, tubi o durante il trasporto pneumatico, le singole particelle possono caricarsi elettrostaticamente cosicché le parti d'impianto che vengono in contatto con il materiale sono anch'esse cariche elettrostaticamente.

Le cariche elettrostatiche accumulate in una delle circostanze sopra citate possono costituire certamente una *fonte di innesco*; l'energia necessaria per l'accensione della nube che provoca la conseguente esplosione dipende dalla dimensione delle particelle, dalle caratteristiche intrinseche della sostanza e dalla eventuale compresenza di sostanze infiammabili.

La *granulometria* della polvere incide sull'energia minima di ignizione, sui limiti di esplosività e sulla velocità di propagazione della fiamma; si tenga presente che anche quando si manipola un solido sotto forma granulare, in fiocchi, in cristalli, o in polvere grossolana, una quota parte di polvere fine (< 5 µm) è pur sempre presente e, quando un'esplosione è innescata, il processo coinvolge inevitabilmente la restante parte.

La *presenza di altri vapori infiammabili* (miscele ibride), inoltre, amplia il campo di esplosività sia della sola polvere sia del solo vapore e contemporaneamente riduce l'energia di ignizione, creando una situazione particolarmente insidiosa.

Il fenomeno dell'esplosione da polveri è del tutto simile al meccanismo dell'esplosione da vapori, consistendo a tutti gli effetti in una combustione estremamente rapida di materiale combustibile. E' quindi evidente come sia necessaria la dispersione in aria della polvere per permetterne o per causarne l'innesco, dal momento che ai fini della combustione deve essere presente ossigeno in quantità che può essere garantita solo con una grande superficie di contatto disponibile del solido.

Tra i materiali che possono dar luogo ad un'esplosione troviamo: sostanze organiche naturali (farina, zucchero, ecc.), sostanze organiche sintetiche (plastiche, pigmenti, pesticidi, ecc.), carbone, metalli (alluminio, magnesio, zinco, ferro, ecc.). La caratterizzazione dell'esplosività di una sospensione di polvere può essere fatta considerando le seguenti grandezze:

- minima concentrazione esplosiva
- minima temperatura di ignizione
- minima energia di ignizione
- massima pressione di esplosione
- massima pressione di esplosione
- massima velocità di aumento della pressione
- velocità media di aumento della pressione

In Tabella 2.3 sono riportate le grandezze caratterizzanti l'esplosività di alcune sostanze in polvere.

Per confrontare il comportamento nell'esplosibilità delle diverse polveri sono stati adottati diversi sistemi di classificazione. Ad esempio, la classificazione di Bartknecht suddivide le polveri combustibili in quattro classi di pericolo in relazione alla violenza dell'esplosione espressa dal valore della costante K_{st} dove K_{st} è data dalla relazione:

$$K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$$

La correlazione tra i valori di K_{st} e la classe di appartenenza di una polvere è riportata in Tabella 2.4.

Se una polvere infiammabile deve essere manipolata tal quale e quindi non è possibile eliminare il rischio di formazione di una nube adottando un processo intrinsecamente sicuro, si può agire cercando di controllare la formazione di sospensioni e di accumuli di polvere per esempio riducendo al

minimo i percorsi orizzontali di tubazioni e di strutture di sostegno ed assicurando la massima pulizia dell'ambiente di lavoro.

Tabella 2.3 Grandezze caratterizzanti l'esplosività di alcune polveri

POLVERE	Minima concentrazione esplosiva (g/l)	Minima temperatura di ignizione (°C)	Minima energia di ignizione (mJ)	Massima pressione di esplosione (lb _f /in ²)	Velocità max di aumento della pressione (lb _f /in ² · s)	Velocità media di aumento della pressione (lb _f /in ² · s)
Alluminio	0.045	650	50	84	>20000	3500
Carbone attivo	0.100	660	-	92	1700	-
Acetato di cellulosa	0.035	340	20	114	6500	2800
Magnesio	0.030	560	40	116	15000	6500
Nylon	0.030	500	20	95	4000	-
Anidride ftalica	0.015	605	15	72	4200	1300
Polietilene	0.020	390	10	80	7500	-
Polistirene	0.020	500	15	100	7000	2400
Zucchero	0.045	370	30	109	5000	1600
Zolfo	0.035	190	15	78	4700	1700
Trinitrotoluene	0.070	-	75	63	2100	-
Resina urea-formaldeide	0.020	430	34	110	1600	-

Tabella 2.4 Classi di esplosione di una polvere secondo Bartknecht

Classe di esplosione	K _{st} (bar · m/s) in presenza di un innesco da 10kJ	K _{st} (bar · m/s) in presenza di un innesco di 10J	Tipo di esplosione
St0	0	0	Nessuna
St1	>0-200	>0-100	Debole
St2	>200-300	>100-200	Forte
St3	>300	>200	Molto forte

E' importante poi eliminare tutte le possibili sorgenti di accensione tra cui:

- fiamme,
- superfici calde,
- scintille provenienti da operazioni di saldatura e taglio,
- scintille da frizione e impatto,
- scintille elettriche,
- accumulo di cariche elettrostatiche,
- riscaldamento spontaneo.

Un'ulteriore misura preventiva consiste nell'inertizzazione, vale a dire la sostituzione dell'ossigeno atmosferico a contatto con polveri pericolose con gas

inerti o nell'aggiunta alla polvere potenzialmente esplosiva di una polvere diluente inerte.

Per proteggersi e limitare i danni causati dalle esplosioni da polveri si possono utilizzare diversi sistemi di protezione; i principali sono di seguito indicati.

- **Contenimento dell'esplosione:** l'impiego di apparecchiature opportunamente dimensionate per resistere alla massima pressione d'esplosione non è un criterio adottato frequentemente per ovvie ragioni di carattere economico.
- **Separazione degli impianti:** oltre all'opportunità di ridurre i volumi di polvere in gioco per contenere gli effetti dell'esplosione, si può considerare la possibilità di separare le varie unità di impianto o suddividere un impianto di grande capacità in unità minori.
- **Soppressione dell'esplosione:** la soppressione consiste nell'azione di un agente di soffocamento che blocchi l'avanzamento del fronte di fiamma in modo da limitare la pressione al di sotto di quella accettabile per la resistenza dell'apparecchiatura.
- **Sfogo dell'esplosione:** la misura di protezione più comune rimane l'impiego degli sfoghi di pressione (venting) il cui intervento permette di limitare la pressione di picco raggiunta durante l'esplosione ad un valore inferiore alla resistenza dell'apparecchiatura.

Tenute presenti tali precisazioni, può chiaramente essere identificata come critica la pratica assai diffusa, soprattutto nella chimica fine, di alimentare i reattori con reagenti o intermedi solidi da tramogge o direttamente da boccaporto.

Solitamente, tali materiali sono manipolati e trasportati in fusti metallici, in plastica o cartone e, a volte, ulteriormente contenuti in sacchi interni di materiale plastico. L'operazione di caricamento può essere manuale e prevedere lo svuotamento del fusto o del sacco di plastica attraverso il passo d'uomo direttamente o mediante scivolamento del prodotto su di una tramoggia metallica oppure in modo semimanuale con l'ausilio di nastri trasportatori, tramogge e valvole di dosaggio a stella; anche in tale ultimo caso, tuttavia, il caricamento iniziale della prima tramoggia avviene sempre con modalità manuale.

La principale cautela, in simili situazioni, consiste nella messa a terra di tutte le parti metalliche o conduttrici (fusto, tramoggia, imbuto, etc...); si noti che tale misura, così come l'uso di sacchi di plastica e di fusti speciali conduttivi, può essere ritenuta sufficiente solo se l'operazione avviene in assenza di vapori di sostanze infiammabili.

Se si manipolano polveri in presenza di vapori infiammabili, diversamente, è generalmente indispensabile operare in ambiente inerte e con materiali conduttivi collegati al sistema di messa a terra.

Nel caso particolare di più elevato interesse, ossia il caricamento di reagenti o intermedi in forma solida polverulenta direttamente nel reattore in cui sia già presente un solvente infiammabile, al fine di stabilire le corrette misure cautelative occorre tenere presenti le seguenti caratteristiche e condizioni operative:

- la temperatura di infiammabilità della sostanza già presente nel reattore al momento del carico della polvere o presente come umidità nella polvere stessa;
- la temperatura alla quale si opera o la temperatura che può essere raggiunta durante l'operazione di carico, in relazione alla suddetta temperatura di infiammabilità;
- le caratteristiche combustibili e la minima energia di ignizione della polvere che deve essere caricata.

Nel caso in cui la polvere non fosse combustibile, l'energia di ignizione fosse molto alta (indicativamente >50 mJ) o si lavorasse almeno 5 °C al di sotto della temperatura di infiammabilità, ci si potrebbe limitare alle generali prescrizioni che richiedono il collegamento a terra di tutte le parti conduttive.

Negli altri casi, occorrono garanzie ulteriori e più stringenti quali l'uso esclusivo di materiali conduttivi, compreso l'impiego di scarpe e pavimenti conduttivi e sacchi interni in plastica speciale, purché solo se con conduttività attestata e verificata. Al proposito, dato che l'esperienza insegna che lo scuotimento del sacco di plastica alla fine dello svuotamento e all'atto della sua estrazione determina la formazione di scariche, sacchi interni in plastica non perfettamente aderenti al contenitore conduttivo o di elevato spessore (> 2 mm) non possono essere accettati.

Devono essere inoltre osservate precauzioni al momento del carico di polveri nel reattore quali l'esclusione di sorgenti di scintille (uso di oggetti e strumenti in legno o materiale antiscintilla), l'introduzione in quantità discrete e cadenzate (max 50 kg per volta con intervallo di almeno 1 min) fino ad evitare l'operazione in presenza di particolari sostanze infiammabili come idrogeno, acetilene, disolfuro di carbonio.

Dal momento, tra l'altro, che è coinvolta direttamente l'incolumità dell'operatore, particolare rilievo risiede nella consapevolezza di questi nella gestione corretta delle operazioni e nel rispetto delle sequenze. Su questo punto occorre far presente che, dovendo caricare materiali infiammabili e polveri, conviene introdurre sempre prima la polvere.

È evidente che soluzioni pressoché decisive possono essere trovate solamente nel caricamento tramite sistema di dosaggio a tramoggia e valvola a stella inertizzato con azoto.

2.3 Tossicità ed ecotossicità

Esistono sostanze che hanno caratteristiche di pericolosità tali da arrecare danni all'uomo, agli organismi viventi ed in generale all'ambiente qualora ne vengano a contatto. Questa pericolosità, che è propria anche di alcuni agenti fisici, è nota come tossicità ed ecotossicità e deve essere tenuta in considerazione nella valutazione del potenziale impatto sulla popolazione e nei confronti dell'ambiente derivante da una fuoriuscita accidentale di sostanza, miscela di reazione o eventuali prodotti di decomposizione sia dagli organi di sfiato del reattore (valvole, dischi di rottura) sia dal reattore medesimo a seguito di un suo cedimento conseguente alla perdita di controllo della reazione.

2.3.1 Tossicità

Quando una sostanza chimica è assorbita da un organismo, essa può essere soggetta a metabolizzazione, accumulo e/o eliminazione, senza necessariamente implicare effetti tossici.

I fattori che determinano la tossicità di una sostanza per un organismo sono tra l'altro legati alle sue caratteristiche strutturali ed alla dose assorbita, oltre che alla suscettibilità del singolo individuo a rispondere all'esposizione.

La stima della tossicità di una sostanza viene condotta attraverso l'analisi degli effetti, a vari livelli di esposizione, per mezzo di esperimenti su animali da laboratorio e, quando è possibile, attraverso indagini epidemiologiche capaci di valutare anche il contributo dovuto alla suscettibilità individuale della specie umana.

Per stimare la tossicità acuta di una sostanza chimica si ricorre al test di letalità, ovvero alla determinazione del parametro LD50 definito come la dose (es. concentrazione per unità di peso) letale per il 50% degli animali dopo una breve esposizione. Il parametro LD50 permette di mettere a confronto diverse sostanze attraverso la definizione di un unico *endpoint* (morte degli animali), tuttavia esso risulta limitato a descrivere gli effetti di una singola esposizione acuta, senza dare informazioni rispetto agli effetti cronici derivanti da ripetute o continue esposizioni in un lungo periodo di tempo.

Entrambe le tipologie di effetti – acuto e cronico – sono state oggetto di ricerche e studi internazionali per l'individuazione delle relative soglie di concentrazione da non superare in un'ottica di prevenzione.

Per misurare il rischio da esposizione associato a gas o vapori tossici ci si basa sulle misure di concentrazione in aria, prendendo a riferimento i seguenti valori soglia:

- LC50 (30 minuti, uomo): concentrazione di sostanza tossica letale per inalazione nel 50% dei soggetti umani esposti per 30 minuti;
- IDLH (“Immediately Dangerous to Life and Health”): concentrazione di sostanza tossica fino alla quale l'individuo sano, in seguito ad esposizione di 30 minuti, non subisce per inalazione danni irreversibili alla salute e sintomi tali da impedire l'esecuzione delle appropriate azioni protettive.

Ad essi si aggiunge generalmente un terzo parametro, scelto tra quelli che derivano dalla disciplina volta al controllo dell'esposizione dei lavoratori in industrie insalubri e quindi alla tutela della salute negli ambienti di lavoro:

- TLV-STEL (Threshold Limit Value - Short Term Exposure Limit): concentrazione massima alla quale i lavoratori possono essere esposti continuativamente fino ad un periodo di 15 minuti senza che insorgano irritazioni, alterazione cronica o irreversibile del tessuto, narcosi di grado sufficiente ad accrescere la probabilità di infortuni, di menomare le capacità di mettersi in salvo o di ridurre l'efficienza lavorativa, purché le escursioni non siano più di 4 in un giorno, con un intervallo di almeno 60 minuti, e il TLV-TWA non venga superato;
- TLV-TWA (Threshold Limit Value - Time Weighted Average): concentrazione media nel tempo, per una giornata lavorativa di 8 ore o per una settimana lavorativa di 40 ore, alla quale il personale addetto può essere ripetutamente esposto, senza effetti negativi;
- TLV-C (Threshold Limit Value - Ceiling): è la concentrazione che non deve essere superata neppure istantaneamente nel luogo di lavoro.

Accanto ai valori limite di esposizione sopra citati – individuati rispettivamente l'IDLH dal NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) e i TLV dall'ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) – si ricordano inoltre i parametri ERPG (*Emergency Response Planning Guidelines*) così definiti dal comitato ERP (*Emergency Response Planning Committee*) costituito dall'AIHA (*American Industrial Hygiene Association*):

- ERPG-1: è la massima concentrazione in aria che ogni individuo potrebbe sopportare fino ad un massimo di un'ora ricevendo solo moderati disturbi passeggeri;
- ERPG-2: è la massima concentrazione in aria che ogni individuo potrebbe sopportare fino ad un massimo di un'ora senza subire danni irreversibili o sintomi tali da impedirgli la fuga;
- ERPG-3: è la massima concentrazione in aria che ogni individuo potrebbe sopportare fino ad un massimo di un'ora senza riceverne effetti dannosi per la salute.

I pericoli di tossicità per l'uomo associati alla perdita di controllo di una reazione divergente sono tristemente noti; basti ricordare le nubi tossiche fuoriuscite negli incidenti di Severo e Bhopal (Appendice C).

A differenza delle situazioni incidentali che coinvolgono sostanze note (per esempio lo sversamento di una cisterna durante il trasporto), il rilascio tossico conseguente alla perdita di controllo di un reattore è di per sé stesso di estrema criticità per la natura potenzialmente sconosciuta dei contaminanti che compongono la nube. In queste circostanze diventa fondamentale avere valutato a priori la possibilità che si formino tali sostanze pericolose analizzando i casi di possibile deviazione del processo e di conseguenza avere adottato la scelta delle idonee misure di protezione che devono comunque privilegiare il contenimento e l'abbattimento degli sfiati (cfr. paragrafo 11.5).

2.3.2 Ecotossicità

Nel caso dell'ecotossicità l'organismo bersaglio è un qualsiasi organismo vivente vegetale o animale escluso l'uomo. Essa viene valutata non solo sulla base della concentrazione della sostanza, ma anche in relazione agli effetti biologici che provoca, differenziati in base al mezzo in cui si disperde: si può distinguere infatti un'ecotossicità acquatica ed un'ecotossicità terrestre. L'EPA ha definito degli standard (*Water Quality Criteria*) per la protezione dell'ambiente acquatico nei confronti delle sostanze ecotossiche (<http://epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html>).

Nel caso della tossicità acuta si utilizza il Criterio della Massima Concentrazione (CMC), che rappresenta la massima concentrazione di sostanza alla quale l'ambiente acquatico può essere esposto per un breve periodo senza riportare effetti dannosi. Per la tossicità cronica si fa invece riferimento al Criterio della Concentrazione Continua (CCC), che rappresenta la massima concentrazione di sostanza alla quale l'ambiente acquatico può essere esposto a lungo termine senza riportare effetti dannosi.

Per quanto riguarda invece la tossicità di un composto chimico per il suolo ed il suo eventuale trasferimento in falda, i fattori da tenere presente dipendono sia dal terreno (caratteristiche che favoriscono la mobilità della sostanza ecotossica) sia dalla sostanza (tossicità, mobilità e persistenza). In particolare la mobilità e la persistenza della molecola sono legate alle sue proprietà di carattere chimico, fisico e biologico, quali ad esempio:

- solubilità in acqua, S
- coefficiente di assorbimento sul suolo, K_d
- coefficiente di ripartizione sul carbonio organico, K_{oc}
- coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua, K_{ow}
- costante di Henry, K_h
- tempo di semivita nel suolo, t_{50}
- tensione di vapore, V_p

Numerosi tentativi sono stati fatti per aggregare tali proprietà in indici sintetici; a titolo esemplificativo si cita l'indice di Leaching che descrive la mobilità verticale di una sostanza nel suolo: $L = S t_{50} (K_{oc})^{-1}$

In generale, la mobilità dei composti chimici organici è uno dei fattori più importanti nella previsione e valutazione del loro rischio, cioè dei possibili effetti negativi che possono esplicare nei confronti delle componenti ambientali. Per questo motivo, diventa fondamentale conoscere i possibili processi di trasporto cui sono sottoposti i composti chimici quando entrano nelle varie matrici ambientali. Tuttavia le misure sperimentali dei parametri significativi a descrivere tali meccanismi sono piuttosto difficili e costose; per esempio, i dati sperimentali misurati di K_{oc} sono scarsamente disponibili (essendo noti solo per circa 500 composti su circa 2.500 composti chimici prodotti in grande volume e più di 100.000 composti di interesse industriale riportati nell'inventario chimico della Comunità Europea (EINECS)).

Per questi motivi sono stati sviluppati metodi quantitativi predittivi per la stima della mobilità nel suolo dei composti chimici al fine di pervenire a stime più affidabili del rischio ambientale. In questo contesto si pone l'approccio QSAR (*Quantitative Structure Activity Relationship*), comprendente tutti quei modelli quantitativi che mettono in relazione l'attività biologica con la diversa struttura chimica e le proprietà chimico-fisiche di un composto o di una serie di composti analoghi (aventi la stessa struttura di base e sostituenti diversi). Essi si basano sulla teoria di Hansch (1963) secondo cui quando una molecola arriva in contatto con il livello molecolare di un organismo vivente, la probabilità che essa colpisca un sito recettore dipende dalle sue proprietà molecolari (ovvero dalla sua struttura).

2.4 Instabilità e reattività

Tra le diverse proprietà caratteristiche di una sostanza, quelle relative alla sua instabilità/reattività sono le più difficilmente identificabili e quantificabili e la mancanza di consapevolezza preventiva in merito ha contribuito ad aggravare le conseguenze di alcuni incidenti industriali. Studi di settore (Appendice C) riportano infatti che il 70% degli incidenti nell'industria chimica avvengono fuori del reattore e il 30% si verificano in industrie non chimiche, ovvero laddove non è previsto che avvengano reazioni chimiche. Tali incidenti sono in gran parte riconducibili ad una non corretta conoscenza o valutazione dei fenomeni di instabilità/reattività che possono portare all'insorgenza di reazioni chimiche incontrollate (runaway) o indesiderate (decomposizioni) che provocano aumenti di temperatura e pressione con formazione di gas infiammabili e/o tossici ed esplosione.

I concetti di instabilità e reattività di una sostanza chimica sono strettamente interconnessi tra loro tanto che normalmente nella letteratura si fa indifferentemente riferimento all'uno o all'altro.

Una recente decisione del comitato E27 (Committee on the Hazard Potential of Chemicals¹) dell'ASTM ha proposto di distinguere instabilità da reattività nell'analisi di rischio. Pertanto, si può intendere per materiali reattivi quelli che entrano facilmente in reazione con altre sostanze, mentre per materiali instabili quelli che tal quali o nelle condizioni in cui vengono prodotti o stoccati si decompongono o subiscono violente variazioni.

Nella letteratura specializzata sono individuate in forma più o meno approfondita diverse famiglie di composti chimici i cui componenti sono caratterizzati da analoghe proprietà reattive, che possono orientare i successivi approfondimenti (Tabella 2.5).

Una corretta conoscenza della instabilità/reattività di una sostanza chimica consente non solo di valutarne il comportamento nei diversi stadi di un processo o durante il suo utilizzo, ma anche di prevedere per quanto tempo essa può essere immagazzinata, trasportata e rimanere senza subire alterazioni alle diverse temperature, nonché la sua sensibilità a shock termici, meccanici ed attrito o ancora gli effetti di un'accidentale miscelazione con altri prodotti ed infine quelli di una contaminazione.

¹ Il comitato E27 (ASTM Committee E27 on Hazard Potential of Chemicals) è stato fondato nel 1967 e ha tra i principali scopi lo sviluppo e la standardizzazione di metodi fisici e chimici, nonché la promozione di studi e ricerche sui pericoli potenziali delle sostanze chimiche. In particolare l'area di interesse del comitato E27 è lo sviluppo di test, incluse procedure e metodi, per la determinazione del grado di suscettibilità dei materiali alla ignizione o ai rilasci incontrollati di energia in diverse condizioni di processo.

Tabella 2.5 Famiglie di composti chimici che presentano proprietà di reattività/instabilità

<i>Sostanze instabili</i> che esplodono più o meno facilmente generando un rapido rilascio di energia per shock termico o meccanico, attrito, effetto della luce (es. composti nitroaromatici, nitroalcani, perossidi, idroperossidi, peracidi, acetiluri, azo e diazocomposti, azidi, idrazione organiche, alchil e acil nitrati, alchil e acil nitriti, ecc.).
<i>Sostanze che reagiscono violentemente con se stesse</i> polimerizzando (es. monomeri vinilici, epossidi, aloalcheni, aziridine) o condensando (es. aldeidi) e sviluppando elevate quantità di calore.
<i>Sostanze che reagiscono violentemente con l'acqua</i> sviluppando elevato calore e producendo gas infiammabili e/o tossici (es. metalli alcalini, idruri, anidridi, epossidi, alogenuri acilici, cianuri, nitruri).
<i>Sostanze ossidanti</i> che accettano facilmente elettroni da altre sostanze generando reazioni esotermiche violente (es. fluoro, cloro, acido nitrico, acido perclorico, perossidi organici ed inorganici, nitriti, nitrati, cloriti, ipocloriti, clorati, perclorati, cromati).
<i>Sostanze riducenti</i> che cedono facilmente elettroni da altre sostanze generando reazioni esotermiche violente (es. metalli alcalini, idruri, composti organometallici, nitruri).
<i>Sostanze acide organiche ed inorganiche</i> che neutralizzandosi con basi producono elevato calore in un tempo limitato e possono agire da catalizzatori in molte reazioni (es. polimerizzazione, decomposizione); reagiscono con cianuri, isocianati, nitruri, nitrili, ecc. sviluppando gas infiammabili e/o tossici.
<i>Sostanze basiche</i> che neutralizzandosi con acidi producono elevato calore in un tempo limitato e possono agire da catalizzatori in molte reazioni (es. ammine, basi inorganiche); le basi inorganiche reagiscono con metalli (es. Al e Zn) sviluppando idrogeno, reagiscono con nitruri, alogenuri organici, perossidi organici, ecc. sviluppando gas infiammabili e tossici.
<i>Sostanze piroforiche</i> che reagiscono violentemente con l'ossigeno atmosferico a temperatura ambiente, incendiandosi (es. metalli finemente suddivisi, idruri, fosforo bianco, alchilfosfine, alchilsilani).
<i>Sostanze che formano facilmente perossidi</i> a contatto con l'ossigeno atmosferico a temperatura ambiente.
<i>Sostanze incompatibili</i> ovvero caratterizzate da una reattività generica di tipo acido-base o redox verso altre classi, con pericolo di elevato sviluppo di calore e formazione di prodotti instabili, esplosivi, infiammabili e/o tossici a seguito di accidentale o non corretta miscelazione.

In generale, i pericoli di instabilità/reattività non sono infatti limitati alle reazioni runaway dovute ad incrementi accidentali di temperatura ed all'insorgere di reazioni consecutive esotermiche all'interno di un reattore, ma si possono manifestare nelle diverse fasi del ciclo di vita di una sostanza fino al suo smaltimento.

2.4.1 Struttura molecolare e gruppi caratteristici

Determinati gruppi funzionali possono conferire alla molecola particolari caratteristiche di instabilità/reattività in quanto tendono a trasformarsi in altri più stabili in un tempo molto breve, rilasciando elevate quantità di energia e con bassa energia di attivazione. Pertanto, la presenza di uno di tali gruppi caratteristici all'interno della struttura di una molecola può essere indicativa della possibile presenza di un pericolo associato ad elevate energie in gioco.

I principali gruppi funzionali "instabili" sono elencati in Tabella 2.6. È bene ricordare che non tutte le molecole che li contengono sono pericolose o instabili; per esempio, all'interno di una stessa famiglia, sono in generale meno pericolose le molecole che hanno un numero di atomi di carbonio più elevato o che sono più ramificate.

Nel valutare il pericolo reale associato ad una sostanza e/o un processo, occorre poi tenere presente che il margine tra pericolo potenziale e pericolo reale dipende dall'energia di attivazione: più bassa è l'energia di attivazione, più facilmente possono crearsi le condizioni perché una reazione avvenga.

Molte delle reazioni che provocano un incidente non avvengono spontaneamente, ma spesso sono innescate da una variazione inaspettata delle condizioni di processo o dalla presenza imprevista di impurezze (metalli, sali, acidi e basi) che agiscono da catalizzatore abbassando l'energia di attivazione (cfr. Figura 3.2).

Tabella 2.6 Gruppi funzionali che possono causare una potenziale instabilità

Composti con legame N-N e N-O			
Azocomposti	-N=N-	Alchil/acil nitriti	-C-O-NO
Sali di diazonio	-N≡N ⁺	Alchil/acil nitrati	-C-O-NO ₂
Nitrocomposti	-NO ₂	Fulminati metallici	-C=N ⁺ -O ⁻
N-nitrocomposti	-N-NO ₂	Azidi	-N≡N≡N
Nitrosocomposti	-N=O	Triazeni	-N-N=N-
N-nitrosocomposti	-N-NO	Tetrazoli	-N=N-N=N-
Composti con legame O-X			
Ipoalogenuri	-O-X	Peralogenati	-O-X-O ₃
Ossidi di alogeno	-O-X-O	Clorati	-O-Cl-O ₂
Altri composti			
Perossidi	-O-O-	Alogeno-ammine	-NX, -NX ₂ , -NX ₃
Peracidi	-COOOH	Alchini	-C≡C-
Ozonidi	-O-O-O-	Organometallici	-C-M

2.5 Cenni sulla classificazione

Secondo la normativa comunitaria e nazionale, le sostanze e i preparati pericolosi sono composti chimici o miscele di esse che possono provocare effetti dannosi sull'organismo umano o sull'ambiente. Essi sono classificati nelle diverse categorie di pericolo in base alle loro proprietà fisico-chimiche, tossicologiche ed ecotossicologiche. Le caratteristiche di pericolosità sono quindi richiamate dai simboli di pericolo e descritte da una o più frasi di rischio, indicate con la lettera R seguita da uno o più numeri, ad ognuno dei quali corrisponde uno specifico pericolo e la via attraverso la quale la sostanza può entrare in contatto con l'organismo determinando effetti dannosi.

La vigente normativa in materia di classificazione, etichettatura ed imballaggio di sostanze pericolose individua le categorie di pericolo indicate in Tabella 2.7, rispetto agli effetti dannosi, siano essi acuti o cronici, che si manifestano sull'uomo o sull'ambiente a seguito di esposizione. Per ciascuna categoria la normativa stabilisce i criteri e i metodi per la classificazione delle sostanze e la conseguente attribuzione delle frasi di rischio.

La fonte di sicuro riferimento a cui attingere le informazioni sulla classificazione delle sostanze e dei preparati pericolosi è rappresentata dalla Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana che pubblica il recepimento italiano della Direttiva Europea in materia, nel suo vigente adeguamento al progresso tecnico. Sul sito web dell'Istituto Superiore di Sanità (www.iss.it) è disponibile il database informatizzato aggiornato alla normativa vigente, che consente di effettuare in modo rapido attività di consultazione e ricerche sulla classificazione delle sostanze e dei preparati.

Altre fonti dalle quali ricavare informazioni in materia sono rappresentate dalle schede di sicurezza, utili soprattutto nel caso di sostanze e preparati la cui classificazione non è ancora stata recepita e ufficializzata dalla normativa internazionale. In questo caso, è sempre preferibile confrontare più fonti (ad esempio, schede di sicurezza di diversi produttori) al fine di verificare l'attendibilità delle informazioni sia per quanto riguarda la classificazione sia per quanto riguarda, più in generale, i pericoli associati alla sostanza in esame.

Tabella 2.7 *Categorie di pericolo di sostanze e preparati*

Esplosivi solidi, liquidi, pastosi o gelatinosi che, anche senza l'azione dell'ossigeno atmosferico, possono provocare una reazione esotermica con rapida formazione di gas e che, in determinate condizioni di prova, detonano, deflagrano rapidamente o esplodono in seguito a riscaldamento in condizioni di parziale contenimento	E
Comburenti a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, provocano una forte reazione esotermica	O
Estremamente infiammabili liquidi con punto di infiammabilità estremamente basso e punto di ebollizione basso e sostanze e preparati gassosi che a temperatura e pressione ambiente sono infiammabili a contatto con l'aria	F+
Facilmente infiammabili - a contatto con l'aria, a temperatura ambiente e senza apporto di energia possono subire innalzamenti termici e da ultimo infiammarsi - solidi che possono facilmente infiammarsi dopo un breve contatto con una sorgente di accensione e che continuano a bruciare o a consumarsi anche dopo il distacco della sorgente di accensione - liquidi il cui punto di infiammabilità è molto basso - a contatto con l'acqua o con l'aria umida sprigionano gas facilmente infiammabili in quantità pericolose	F
Inflammabili liquidi con un basso punto di infiammabilità	
Molto tossici in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, in piccolissime quantità possono essere letali oppure provocare lesioni acute o croniche	T+
Tossici in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, in piccole quantità possono essere letali oppure provocare lesioni acute o croniche	T
Nocivi in caso di inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo possono essere letali oppure provocare lesioni acute o croniche	Xn
Corrosivi a contatto con i tessuti vivi possono esercitare su di essi un'azione distruttiva	C
Irritanti non corrosivi il cui contatto diretto, prolungato o ripetuto con la pelle e le mucose, può provocare una reazione infiammatoria	Xi
Sensibilizzanti per inalazione o assorbimento cutaneo possono dar luogo ad una reazione di ipersensibilizzazione per cui una successiva esposizione alla sostanza o al preparato produce nel soggetto reazioni avverse caratteristiche	Xi

<p>Cancerogeni cat. 1 e 2 per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo possono provocare il cancro o aumentarne la frequenza</p>	T
<p>Cancerogeni cat. 3 per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo possono provocare il cancro o aumentarne la frequenza</p>	Xn
<p>Mutageni cat. 1 e 2 per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentarne la frequenza</p>	T
<p>Mutageni cat. 3 per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono produrre difetti genetici ereditari o aumentarne la frequenza</p>	Xn
<p>Tossici per il ciclo riproduttivo cat. 1 e 2 per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare o rendere più frequenti effetti nocivi nella prole o danni a carico della funzione o delle capacità riproduttive maschili o femminili</p>	T
<p>Tossici per il ciclo riproduttivo cat. 3 per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare o rendere più frequenti effetti nocivi nella prole o danni a carico della funzione o delle capacità riproduttive maschili o femminili</p>	Xn
<p>Pericolosi per l'ambiente qualora si diffondano nell'ambiente, presentano o possono presentare rischi immediati o differiti per una o più delle componenti ambientali</p>	N

Capitolo 3

Stabilità termica dei processi

Per la valutazione del pericolo che può derivare dalla conduzione di un processo chimico in un reattore industriale ed, in particolare, di una reazione chimica esotermica, è necessario essere in grado di valutare sia la massima quantità di calore che può essere sviluppata, sia la massima velocità di generazione del calore, strettamente legata alla velocità di reazione.

Lo studio teorico del primo aspetto può essere condotto con gli strumenti di calcolo messi a disposizione dalla termodinamica; quello del secondo aspetto richiede la conoscenza dei fenomeni propri della cinetica chimica.

Nel presente capitolo si fornisce una breve descrizione dei presupposti che sottendono agli aspetti termodinamici e cinetici, evidenziando i limiti intrinseci dell'approccio esclusivamente teorico nello studio della reazione chimica rispetto alle problematiche di sicurezza nella conduzione dei processi.

Quando gli strumenti teorici disponibili non forniscono risultati attendibili, a causa dell'incertezza dei modelli matematici ideali applicati al sistema reagente reale, per stimare entrambe le grandezze (massima quantità di calore e massima velocità di reazione) con un grado di attendibilità accettabile, occorre uno studio sperimentale approfondito (Capitolo 5).

E' importante infatti riuscire a stabilire la giusta relazione tra le caratteristiche intrinseche di pericolosità dei processi e le necessarie dotazioni impiantistiche che devono essere installate sulle apparecchiature in cui gli stessi sono condotti.

E' interessante condurre uno studio del sistema nelle condizioni più critiche, vale a dire in condizioni adiabatiche, cioè senza scambi di calore con l'esterno, per cui tutta l'energia sviluppata dalla reazione esotermica è

impiegata per riscaldare il sistema reagente; se il processo risulta sicuro in tali condizioni, lo sarà a maggior ragione in condizioni operative “normali”, quando cioè si ha scambio di calore con l'esterno.

La definizione delle caratteristiche della reazione o delle reazioni coinvolte in un processo, ossia la costruzione della curva del calore generato in funzione del tempo, rappresenta la premessa fondamentale nel percorso che conduce alla progettazione di sistemi sicuri.

Scopo degli studi di analisi termica è identificare i principali parametri chimico-fisici e termodinamici che caratterizzano la pericolosità di una reazione. Saranno illustrati sinteticamente nel corso del capitolo quali sono i parametri chimico-fisici e termodinamici che caratterizzano una reazione chimica, evidenziando gli aspetti che ne possono determinare il pericolo associato; sarà posto l'accento sui fattori di criticità intrinseci di un processo chimico esotermico, mentre saranno illustrati nei capitoli successivi i metodi di indagine volti ad acquisire i parametri e le informazioni necessari per valutare la corretta progettazione dei sistemi impiantistici.

3.1 La reazione chimica - generalità

Prima di entrare nel merito delle problematiche connesse agli aspetti termici di una reazione che possono condurre a situazioni altamente pericolose, si fa cenno nel seguito ad alcune definizioni e ad una breve descrizione dei presupposti che sottendono agli aspetti termodinamici e cinetici di una reazione chimica.

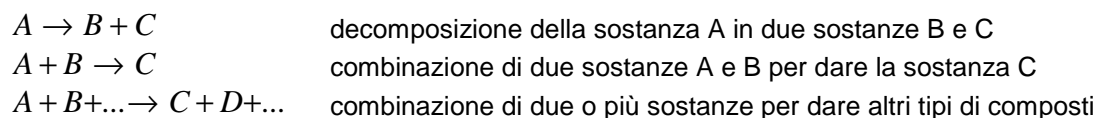
La reazione chimica consiste principalmente nella trasformazione di sostanze denominate reagenti in altre, dette prodotti, per rottura e/o formazione di legami chimici. Poiché ad ogni legame chimico tra due atomi è associata una determinata quantità di energia, durante la trasformazione di reagenti in prodotti il bilancio energetico netto del sistema in reazione, considerando non solo l'energia termica in gioco, ma anche il lavoro meccanico, può essere positivo oppure negativo. Nel primo caso una parte dell'energia dei reagenti si trasforma in calore che viene ceduto all'ambiente esterno (ad esempio una reazione di combustione); nel secondo caso la trasformazione richiede una somministrazione di energia dall'esterno (ad esempio una reazione di cracking termico).

Una generica reazione chimica è rappresentata dall'equazione:



dove a, b, c e d rappresentano i coefficienti stechiometrici della reazione, A e B i reagenti e C e D i prodotti della reazione.

Classificare le reazioni chimiche è piuttosto difficile, a causa della moltitudine di sostanze esistenti in natura e delle possibili combinazioni tra le sostanze stesse. Molto sinteticamente, si può cercare di schematizzare alcune ipotesi di reazione:



Una reazione chimica può avvenire in fasi diverse:

- gas o vapore
- liquida
- liquida - liquida
- liquida - gas
- liquida - solida
- gas - solida
- liquida - gas - solida

Si definiscono *reazioni a completamento* quelle in cui si continua a formare il prodotto di reazione fino a quando la quantità dei reagenti presenti lo consente. La reazione inversa è praticamente impossibile.

Sono invece *reazioni di equilibrio termodinamico* quelle in cui si forma il prodotto fino al raggiungimento di una condizione di equilibrio: tra i prodotti si riscontrano pertanto quantità di reagente non reagito. La reazione inversa è possibile.

La reazione può inoltre essere *singola* quando una reazione porta ad un unico prodotto e *complessa* quando da una reazione si possono originare altre reazioni. Per esempio:



Il meccanismo di reazione ha luogo nel momento in cui le molecole dei reagenti vengono a contatto urtandosi con una determinata energia; l'ammontare dell'energia richiesta per la trasformazione dipende sia dall'affinità delle specie chimiche, vale a dire dalla loro suscettibilità a dare origine a prodotti più stabili, sia dalla temperatura del sistema, che influisce direttamente

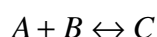
sul numero di urti nell'unità di tempo e sull'energia liberata nelle collisioni tra le molecole.

Pertanto, la riuscita più o meno soddisfacente di una reazione chimica ed in particolare la velocità con cui i reagenti si trasformano dipendono da molteplici fattori, legati sia alle caratteristiche proprie delle sostanze coinvolte, sia alle condizioni operative adottate. Di particolare importanza sono ad esempio:

- temperatura,
- pressione,
- stato fisico dei reagenti,
- concentrazione e grado di miscelazione dei reagenti,
- tempo di residenza nel reattore,
- spazio/velocità (tempo di residenza in un reattore a letto solido),
- concentrazione del catalizzatore.

3.1.1. Reazioni di equilibrio termodinamico

Per reazioni di equilibrio termodinamico, del tipo:



è possibile definire una costante di equilibrio K_{eq} che è funzione della temperatura e il cui valore dipende dalla concentrazione dei reagenti:

$$K_{eq}(T) = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$

Nel calcolo della K_{eq} sono coinvolte, oltre alla temperatura, alcune variabili che dipendono dai reagenti utilizzati. Più la reazione è spostata verso destra (grande quantità di prodotto C ottenuto), maggiore è il valore di K_{eq} ; più la reazione è spostata verso sinistra (piccola quantità di prodotto C ottenuto), minore è il valore di K_{eq} . In questo caso per migliorare la resa della reazione, cioè per aumentare la quantità del prodotto C, si dovrà asportare il prodotto stesso man mano che si forma, in modo tale da rimanere sempre sotto il valore di K_{eq} fissato dalla temperatura operativa del processo.

La dipendenza di K_{eq} dalla temperatura varia però in funzione del tipo di reazione. Infatti un altro parametro di cui tener conto nella scelta delle condizioni operative ottimali al fine di ottenere una buona conversione è la tonalità termica della reazione. Si osserva che una reazione esotermica è

favorita da basse temperature (K_{eq} elevata a basse temperature), una reazione endotermica è favorita da alte temperature (K_{eq} elevata alle alte temperature).

Un esempio di reazione esotermica di equilibrio termodinamico è la produzione di ammoniaca (NH_3) con l'utilizzo di un reattore a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi. In Figura 3.1 si riporta il grafico della conversione dei reagenti (azoto e idrogeno) in funzione della temperatura di reazione. La curva iperbolica definisce le condizioni di equilibrio termodinamico: per bassi valori di temperatura si può avere un grado di conversione elevato, viceversa per alti valori di temperatura la conversione è scarsa.

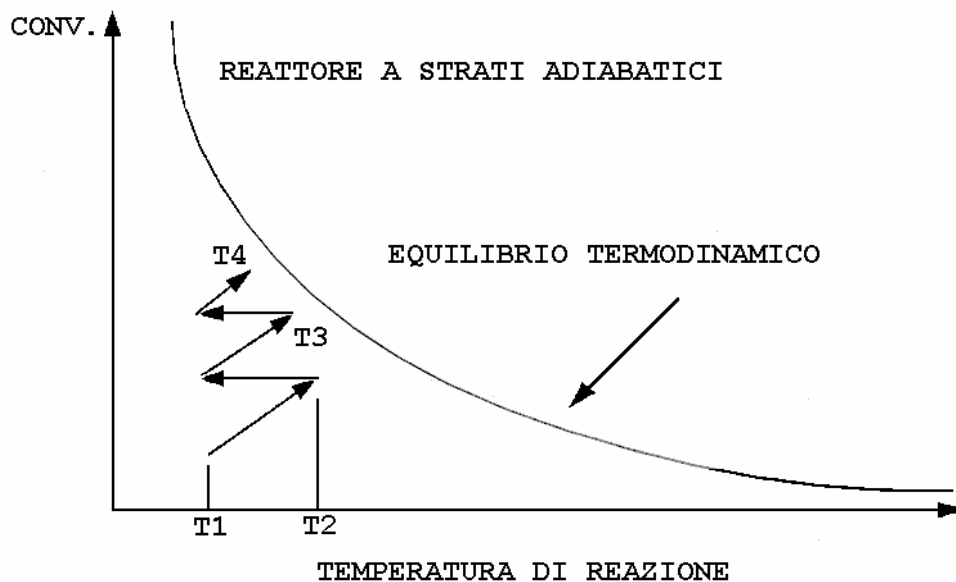


Figura 3.1 Strategia di conduzione di una reazione esotermica di equilibrio

Poiché la reazione è esotermica, dalla temperatura di attivazione del processo T_1 , sviluppando calore, si sale verso temperature più alte. Ma in queste condizioni la reazione diventa sfavorita, pertanto il processo è condotto effettuando raffreddamenti intermedi in modo da mantenere la temperatura, e quindi la conversione di ammoniaca, ad un livello accettabile.

3.2 Elementi di termodinamica chimica

3.2.1 Energia interna ed entalpia

Ogni trasformazione della materia avviene con una variazione del suo stato energetico dovuto allo scambio di energia termica e di energia meccanica o lavoro. In termodinamica, tale stato energetico è individuato dal primo principio attraverso la definizione di una grandezza denominata energia interna, la cui variazione ΔU è espressa dall'equazione seguente:

$$\Delta U = Q + W \quad (3.2)$$

dove:

Q è la quantità di calore scambiata dal sistema;

W è il lavoro scambiato dal sistema durante la trasformazione.

L'energia interna è una funzione di stato, che dipende essenzialmente dalla temperatura: il suo valore non dipende dalla modalità (o percorso) con cui la materia raggiunge un determinato stato e la sua variazione dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema.

Diversamente, le quantità di calore e di lavoro scambiate durante la trasformazione dipendono dal percorso seguito e, tuttavia, la loro somma algebrica dà luogo ad una grandezza che ne è indipendente.

Sperimentalmente è possibile determinare la variazione di energia interna di alcuni sistemi attraverso prove calorimetriche svolte a volume costante, in quanto in assenza di lavoro meccanico tale variazione coincide esattamente con la quantità di calore scambiato: $\Delta U = Q_v$.

Dato che non è possibile determinare il valore assoluto dell'energia interna di un sistema e che la determinazione a volume costante non trova riscontro nella pratica reale in quanto i processi avvengono generalmente a pressione costante, la termodinamica ha definito un'altra grandezza che tiene conto, oltre che dell'energia interna delle molecole, anche del contributo energetico derivante dalla pressione e dal volume del sistema stesso: l'*entalpia* (o contenuto termico totale) $H = U + pV$.

Se consideriamo una trasformazione isobara, il lavoro W è pari a $-p\Delta V$ e la quantità di calore Q assorbita o ceduta dal sistema reagente nel corso della trasformazione è detta variazione di entalpia ΔH ; da qui, l'equazione (3.2) si può anche scrivere:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{ovvero} \quad \Delta H = Q - p\Delta V + p\Delta V = Q_p \quad (3.3)$$

La variazione di entalpia o *entalpia di reazione* è quindi la misura dell'effetto termico, cioè del calore di reazione, a pressione costante; essendo anch'essa una funzione di stato, è indipendente dal percorso compiuto nella trasformazione.

L'effetto termico che accompagna una reazione non è sempre uguale in ogni condizione di lavoro, ma dipende da fattori come:

- stato fisico delle sostanze;
- temperatura;
- condizioni di pressione o volume costante.

L'entalpia e le sue proprietà sono quindi utili per stabilire tale valore in un determinato stato di riferimento (normalmente $T^0 = 25^\circ\text{C}$, $p^0 = 1 \text{ atm}$) a cui fare corrispondere l'effetto termico *standard* della reazione. L'entalpia calcolata in queste condizioni è chiamata "entalpia di reazione standard" ed è indicata con il simbolo ΔH_r^0 .

Se si vuole calcolare l'entalpia di una reazione ad una qualunque temperatura T^* ($\Delta H_r^{T^*}$), differente dalle condizioni standard, occorre tenere conto del calore necessario per portare le sostanze in gioco nel sistema dalla temperatura standard T_0 a quella T^* .

A tal fine si può applicare la seguente equazione semplificata:

$$\Delta H_r^{T^*} = \Delta H_r^0 + \sum_v c_p (T^* - T^0) \quad (3.4)$$

dove, per la generica reazione indicata, $\sum_v c_p = \sum c_{p\text{Prodotti}} - \sum c_{p\text{Reagenti}}$, intendendo per c_p il valore medio del calore specifico tra le due temperature.

Come per l'energia interna, non è possibile conoscere un valore assoluto dell'entalpia di un sistema, considerato che ai fini termodinamici ha interesse solamente la sua variazione. Tuttavia, convenzionalmente, si è stabilito di assegnare il valore di entalpia *uguale a zero* agli *elementi* che si trovano nello stato di aggregazione più stabile nelle condizioni standard sopra descritte.

Per stabilire l'entalpia standard di reazione è quindi possibile partire dall'*entalpia standard di formazione* di un composto, H_f , con la quale si intende la variazione di entalpia associata alla formazione di una mole del composto a partire dai suoi elementi costituenti nello stato standard. I composti che hanno $H_f < 0$ sono stabili rispetto agli elementi componenti, mentre $H_f > 0$ indica che la sostanza si può formare soltanto fornendo energia al sistema e quindi il composto tenderà ad essere instabile ed a dissociarsi liberando energia.

Il ΔH di una qualunque reazione è uguale alla somma delle entalpie di formazione dei prodotti meno la somma delle entalpie di formazione dei reagenti, secondo quanto espresso dalla legge di Hess:

$$\Delta H_r = \sum H_f \text{ prodotti} - \sum H_f \text{ reagenti} \quad (3.5)$$

Una reazione esotermica ($\Delta H_r < 0$) avviene con rilascio di energia e porta alla formazione di prodotti più stabili rispetto ai reagenti, mentre una reazione endotermica ($\Delta H_r > 0$) avviene con assorbimento di energia e porta alla formazione di prodotti ad un livello energetico più alto rispetto ai reagenti e quindi potenzialmente meno stabili.

Di solito, l'attenzione viene focalizzata sulle reazioni esotermiche poiché presentano una maggiore criticità dal punto di vista del controllo impiantistico. Questo non significa tuttavia che in generale la conduzione di una reazione endotermica sia priva di pericoli, poiché in questo caso i prodotti di reazione hanno un contenuto energetico più alto delle sostanze di partenza, che li rende termicamente instabili e facilmente soggetti alla decomposizione esotermica (cfr. paragrafo 2.4).

In letteratura esiste una vasta gamma di dati relativi agli effetti termici delle reazioni chimiche. Le prime misure sperimentali risalgono al secolo scorso e hanno riguardato le principali reazioni della chimica inorganica e quelle più semplici della chimica organica. Questi studi hanno permesso di conoscere le entalpie di formazione di molecole piuttosto semplici (acqua, anidride carbonica, ammoniaca e metanolo) misurando il calore di reazione che si sviluppa a partire dai loro elementi costituenti (idrogeno, ossigeno, carbonio, azoto).

Mediante la legge di Hess è possibile determinare il calore che si sviluppa da reazioni più complesse, che coinvolgono le specie chimiche elementari, quando la determinazione sperimentale risulta difficile. La continua ricerca sperimentale ha fornito una massa di dati sempre più estesa che ha permesso di stabilire il contributo energetico dei vari gruppi funzionali che costituiscono una molecola organica complessa al valore della sua entalpia di formazione.

A titolo esemplificativo si riporta in Appendice A una breve rassegna dei principali metodi di determinazione teorica dell'entalpia di reazione e dei calori specifici delle sostanze allo stato gassoso. In Tabella 3.1 sono riportati valori indicativi dell'entalpia di reazione per alcune famiglie di reazioni.

Tabella 3.1 *Entalpie di reazione (Fonte: Rigamonti, 1987)*

Reazione	Entalpia [kcal/mol] (valore indicativo)
Ossidazione	
• idrocarburi→alcoli	- 40
• alcoli→aldeidi	- 45
• aldeidi→acidi	- 68
Idrogenazione	- 30
Nitrazione	- 20 ÷ - 35
Alchilazione	- 20
Solfonazione	- 15 ÷ - 30
Alogenazione	- 10 ÷ - 40
Esterificazione	- 1

3.2.2 Entropia ed energia libera

Il calcolo dell'entalpia consente di prevedere se una reazione avviene con sviluppo di calore, ma non è sufficiente a dare informazioni sulla sua spontaneità e facilità a realizzarsi.

Dal secondo principio della termodinamica, si ottiene che il rapporto tra il calore Q_{rev} scambiato da un sistema durante una trasformazione reversibile e la temperatura T alla quale avviene lo scambio termico rappresenta la variazione di una funzione di stato, denominata *entropia* S , il cui valore è legato al grado di disordine molecolare del sistema.

Per una reazione che avviene in condizioni isoterme, isobare e reversibili, il calore Q_{rev} coincide con la variazione di entalpia e , quindi, si ottiene una relazione di fondamentale importanza, che collega l'entropia, l'entalpia e la temperatura:

$$\Delta S = \Delta H / T \quad (3.6)$$

dove ΔS è la variazione di entropia associata ad una trasformazione chimica.

L'importanza dell'equazione (3.6) risiede nel fatto che, a differenza delle altre funzioni di stato, dell'entropia può essere ricavato il valore assoluto. Infatti, si assegna valore zero all'entropia alla temperatura assoluta di 0 K in quanto il valore di tale grandezza è collegato direttamente allo stato di ordine molecolare e allo zero assoluto ogni elemento ha la forma di un cristallo perfetto, ovvero si è annullata l'agitazione termica delle molecole.

L'evoluzione di un sistema chimico è regolata dall'insieme di diverse tendenze:

- tendenza al raggiungimento di uno stato di minima energia;
- tendenza al raggiungimento di uno stato di massimo disordine.

La conoscenza dell'entropia consente di esprimere la spontaneità di una reazione chimica attraverso la variazione dell'*energia libera di Gibbs* G , data dall'equazione (3.7), che tiene conto dei due parametri definiti in precedenza:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.7)$$

Una reazione con una variazione positiva di ΔG risulta termodinamicamente sfavorita, mentre una reazione con ΔG negativo tende a svilupparsi spontaneamente.

In sintesi, le reazioni possono essere così classificate dal punto di vista termodinamico in base al segno dei corrispondenti ΔH e ΔS :

- $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ reazione esotermica molto favorita
- $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$ reazione esotermica interessata da un equilibrio

- $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$ reazione endotermica interessata da un equilibrio
- $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$ reazione endotermica non favorita

Applicando la (3.7) a reazioni che avvengono allo stato standard, assunto convenzionalmente come pressione 1 atm e temperatura 25°C, come per l'entalpia si possono ottenere i valori dell'*energia libera di formazione standard* G_f° dei singoli composti, partendo dai valori di entalpia standard e di entropia degli elementi.

3.3 Elementi di cinetica chimica

Stabilire le condizioni operative ottimali significa fissare i vincoli termodinamici, ma ciò non è sufficiente a garantire la buona riuscita di una reazione.

Infatti oltre all'obiettivo di avere buone conversioni (cioè grandi quantità di prodotto rispetto alla quantità di reagente alimentato), si dovrà prestare attenzione a quanto tempo e con quale velocità verranno raggiunte le condizioni termodinamiche fissate: ciò viene studiato dalla cinetica.

Con il termine *velocità di reazione* si intende la quantità di ciascuno dei reagenti, riferita all'unità di volume, che *si converte* nell'unità di tempo. Riferendosi, ad esempio, al reagente A della generica reazione chimica (3.1), la velocità di reazione r_A si esprime nel modo seguente:

$$r_A = - (1/V) dn_A / dt \quad (3.8)$$

dove:

n_A è il numero di moli del componente A in un certo istante,

t è il tempo,

V è il volume del sistema reagente.

Se, come accade nei processi che avvengono in fase condensata (per esempio liquida), il volume è costante, l'equazione (3.8) si trasforma nell'equazione (3.9):

$$r_A = - dC_A / dt \quad (3.9)$$

avendo indicato con C_A la concentrazione molare della specie chimica A in un certo istante, pari a n_A/V . Il segno meno nell'equazione evidenzia che, a parità di altre condizioni, la reazione procede con velocità decrescente man mano che il reagente si consuma.

La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti si può esprimere in generale come il prodotto di una costante per la concentrazione di A elevata ad un esponente n (detto *ordine di reazione*):

$$r_A = k \cdot C_A^n \quad (3.10)$$

La costante k , che tiene conto statisticamente degli urti efficaci tra le molecole reagenti per dare i prodotti, chiamata *costante di velocità di reazione* o *costante di Arrhenius*, è funzione principalmente della temperatura e dell'eventuale presenza di un catalizzatore e si può esprimere con l'equazione di Arrhenius (3.11):

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (3.11)$$

dove:

E è l'energia di attivazione;

k_0 è il fattore preesponenziale;

R è la costante universale dei gas, pari a 1,987 cal/(mol K).

Dall'equazione (3.11) si nota come al diminuire di (E), aumenta la costante cinetica e quindi la velocità di reazione. Il termine (E) rappresenta l'energia di attivazione, ovvero l'energia necessaria per innescare la reazione; essa racchiude in sé le caratteristiche intrinseche associate alla miscela di sostanze in reazione e può avere valori anche piuttosto elevati. In Figura 3.2 è rappresentato graficamente l'andamento energetico con il progredire della reazione. Dopo aver fornito la quantità di energia necessaria a superare la barriera rappresentata dall'energia di attivazione (E), si forma un complesso attivato fortemente energetico, che poi tenderà a portarsi verso la forma più stabile rappresentata dai prodotti.

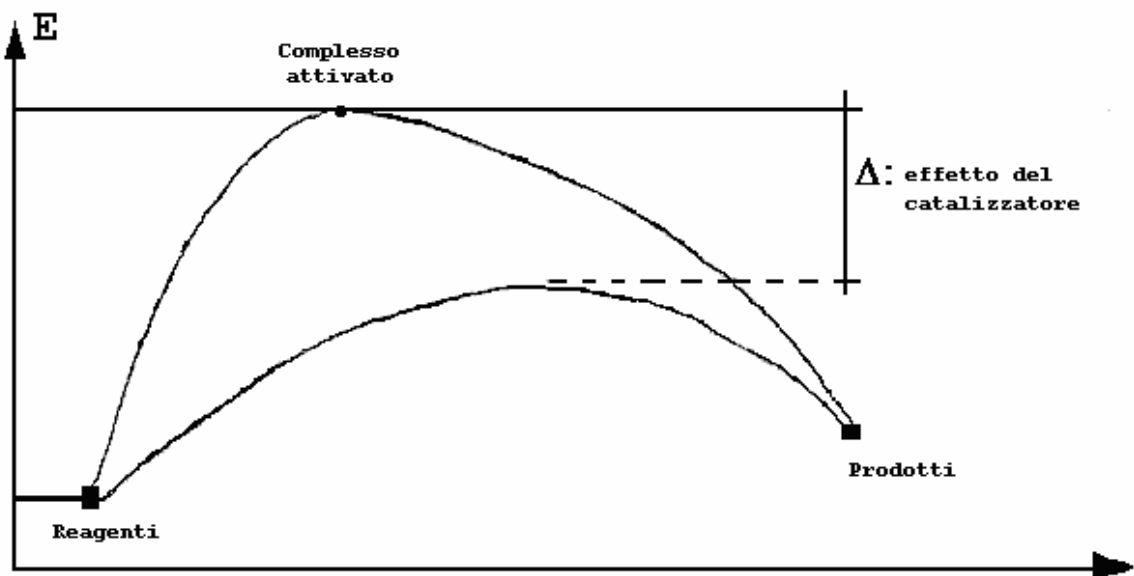


Figura 3.2 Influenza del catalizzatore sull'energia di attivazione della reazione

Un ruolo importante nella maggior parte delle reazioni chimiche è svolto dal catalizzatore (che può essere omogeneo, quando è presente nella medesima fase dei reagenti, oppure eterogeneo, quando è presente in una fase diversa) sostanza che non entra direttamente nella reazione (cioè non si ha la sua trasformazione), ma che la condiziona aumentandone la velocità oppure la favorisce rispetto a possibili reazioni secondarie. Rispetto al profilo energetico in Figura 3.2, l'effetto del catalizzatore è quello di diminuire l'energia di attivazione, orientando la reazione anche in modo selettivo.

Si supponga di avere due reagenti A e B, che devono dare un prodotto C. Con l'avanzare della reazione, e quindi con la comparsa del prodotto C, è possibile che il reagente A tenda a reagire maggiormente col composto C piuttosto che con B. Un catalizzatore selettivo viene inserito per far sì che il reagente B venga reso più "disponibile" a reagire invece del composto C.

Ai fini pratici dello studio della cinetica di reazione, conviene esprimere l'equazione (3.11) in forma logaritmica, in maniera tale da semplificare l'estrapolazione alle varie temperature di interesse, a partire dai dati sperimentali ottenuti ad una determinata temperatura e rappresentati graficamente:

$$\ln k = A - B/T \quad (3.12)$$

dove:

$$A = \ln k_0$$

$$B = E/R$$

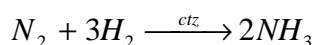
In particolare, per una reazione che segue la legge di Arrhenius, la curva $\ln k = f(1/T)$ è una retta di pendenza $-E/R$ e intercetta $\ln k_0$.

Esistono reazioni caratterizzate da meccanismi complessi che non seguono la legge di Arrhenius; un esempio è dato dalle reazioni *autocatalitiche* e da quelle di *polimerizzazione radicalica* a catena che sono suscettibili di accelerazione anche in condizioni isoterme. Questo è il caso, ad esempio, di polimerizzazioni di molecole contenenti doppi legami (PVC, PET, PTFE, etc.), che sono catalizzate tra l'altro da radiazioni UV.

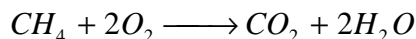
Di seguito vengono riportate alcune reazioni tipiche dell'industria chimica, rispettivamente condotte in fase gas, liquida ed eterogenea.

Fase gas

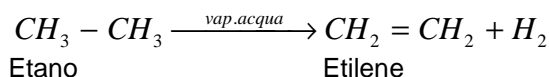
Sintesi ammoniacca (esotermica)



Combustione (esotermica)

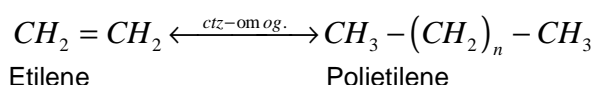


Steam Cracking (endotermica)



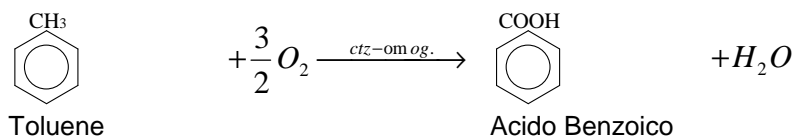
Fase liquida

Polimerizzazione (esotermica)

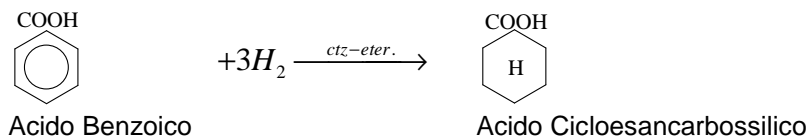


Fase eterogenea

Ossidazione (esotermica)



Idrogenazione (esotermica)



3.4 Importanza dell'abbinamento dei dati cinetici con quelli termodinamici

Le valutazioni termodinamiche sono di importanza fondamentale per la valutazione preliminare della tendenza di una reazione ad avvenire spontaneamente e della quantità di calore potenzialmente sviluppato.

Le sole valutazioni di carattere termodinamico si basano tuttavia sull'ipotesi, pur lecita e scientificamente accettabile, che i sistemi in esame siano ideali e che le trasformazioni avvengano secondo i percorsi individuati nelle assunzioni.

Accertato che le grandezze in gioco possono determinare problemi connessi alla gestione sicura del processo, ai calcoli teorici occorre far seguire

approfondimenti di tipo sperimentale accompagnati da considerazioni di carattere impiantistico.

Inoltre per definire in maniera completa il “comportamento energetico” di un sistema reagente è necessario legare le valutazioni sui parametri termodinamici, in particolare sul ΔH di reazione, con le considerazioni sui dati cinetici, ossia sulla velocità di reazione e sulla conseguente velocità di generazione del calore.

Per stabilire l' idoneità dei sistemi di controllo, sicurezza, protezione e delle misure di gestione del processo è indispensabile conoscere il *flusso di calore* q generato da una reazione chimica (quantità di calore prodotto nell'unità di tempo e di volume). Esso è il risultato dell'abbinamento del termine cinetico (velocità di reazione, r) e di quello termodinamico (entalpia di reazione, ΔH_r), secondo l'equazione:

$$q = r \cdot \Delta H_r \quad (3.13)$$

3.5 Relazioni tra la termochimica del processo ed il suo controllo

Per eseguire un'analisi sistematica e completa del rischio associato ad un processo chimico, è necessario riuscire ad identificare la pericolosità intrinseca di un processo, valutando se un buon controllo e monitoraggio delle variabili di sistema, nonché l'adozione di opportuni dispositivi d'intervento di emergenza, ne permettono tuttavia la conduzione con livelli di sicurezza accettabili.

3.5.1 L'esplosione termica

Il possibile innesco del processo che porta alla divergenza di una reazione può essere descritto facendo riferimento alla teoria dell'esplosione termica che riguarda la competizione tra il calore liberato da una generica reazione esotermica e quello rimosso, ad esempio, attraverso la circolazione di acqua di raffreddamento nella camicia del reattore.

Se la quantità di calore prodotto da una reazione esotermica è maggiore della quantità di calore ceduto all'esterno, si verifica un aumento di temperatura all'interno del sistema, che si autoriscalda. Come accennato ai paragrafi precedenti, la velocità di reazione aumenta esponenzialmente con l'aumentare della temperatura e si produce così un meccanismo a spirale, come illustrato in Figura 3.3.

L'aumento di temperatura può provocare la generazione di prodotti gassosi o la vaporizzazione del solvente provocando l'aumento della pressione interna, se il processo avviene all'interno di un sistema chiuso. Se questo fenomeno, definito **esplosione termica**, si sviluppa all'interno di un processo produttivo di cui si perde il controllo, si parla di "runaway reaction" o reazione divergente.

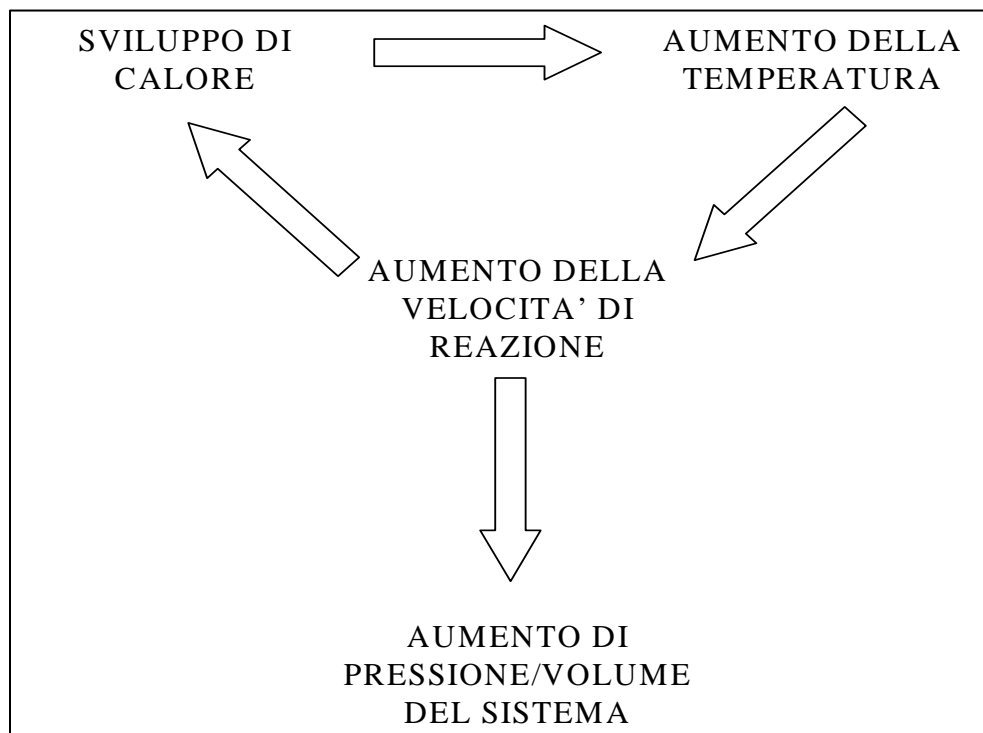


Figura 3.3 La spirale della reazione runaway

Si precisa che le reazioni ad andamento esplosivo non sono caratteristiche di un sistema chiuso, di reazione o di stoccaggio. Ad esempio, si verificano combustioni spontanee in grandi cumuli di stoccaggio di materiali quali polveri di minerali (es. Zn, piriti) e di carbone.

In Figura 3.4 si riporta l'andamento della temperatura in funzione del tempo per una generica reazione esotermica. In condizioni normali la reazione è condotta nell'intervallo di temperatura in cui essa è termicamente stabile (tratto A); in seguito ad un malfunzionamento di processo, gradualmente la reazione può iniziare a manifestare segni di instabilità e può sfuggire al controllo effettuato con i normali dispositivi di regolazione (tratto B) fino a che la temperatura raggiunge un valore oltre il quale si incrementa in modo talmente rapido da diventare divergente (tratto C).

Durante il transitorio d'instabilità (tratto B), si può tentare di bloccare il fenomeno, o perlomeno di rallentarlo fortemente, e riprendere il controllo della reazione mediante azioni correttive di emergenza: energico e rapido raffreddamento, quenching, oppure introduzione di inibitori che disattivano il catalizzatore (Capitolo 10). Da un certo punto in poi, invece, il cedimento catastrofico del reattore e la conseguente dispersione nell'atmosfera del suo contenuto possono essere evitati soltanto con l'intervento di valvole di sicurezza oppure di dischi di rottura (Capitolo 11), il cui scarico sia convogliato in un apposito dispositivo di contenimento ed abbattimento (cfr. paragrafo 11.5). In questo caso, l'incremento di pressione nel tempo nel reattore non deve essere superiore a quello previsto dalla curva di intervento del dispositivo di sicurezza, calcolato in maniera tale che la pressione massima raggiungibile durante il rilascio sia comunque inferiore a quella di collaudo del reattore.

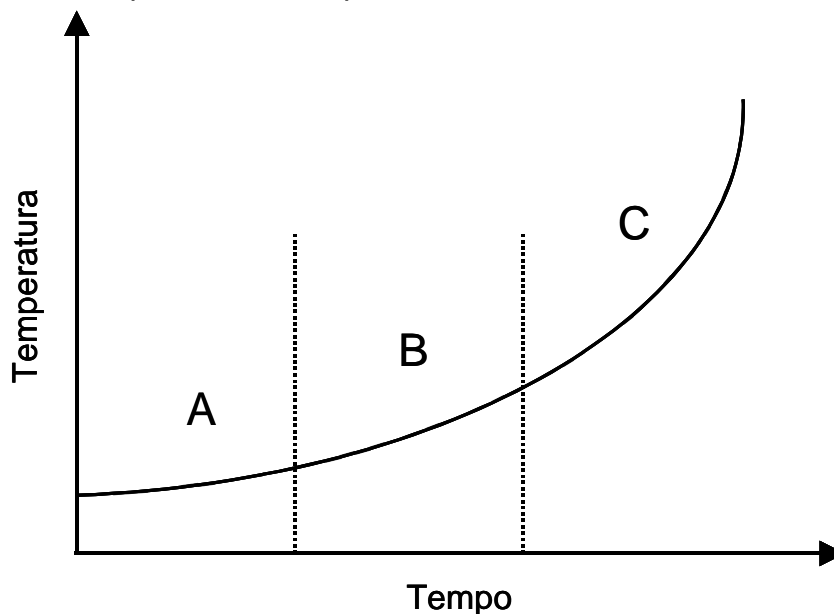


Figura 3.4 *Dinamica di incremento della temperatura durante una reazione runaway*

3.5.2 La reazione divergente

È già stato osservato in precedenza come la sicurezza del processo possa essere valutata dal confronto tra gli aspetti chimici intrinseci della reazione e le caratteristiche dell'apparato impiantistico in cui si svolge il processo, in modo da offrire un quadro generale degli aspetti che possono intervenire nel determinare un incidente rilevante dovuto alla perdita di controllo termico di un processo chimico.

Infatti, non necessariamente una reazione esotermica è una reazione pericolosa: anche una reazione blandamente esotermica può divergere se

condotta in condizioni adiabatiche mentre una reazione fortemente esotermica può essere condotta in sicurezza con le dovute dotazioni impiantistiche.

Le considerazioni termodinamiche e cinetiche, rispetto all'innescarsi del meccanismo a spirale di Figura 3.3, consentono di valutare l'esplosione termica come elemento di pericolo, ma non sono esaurienti rispetto alle reali possibili conseguenze causate dalla perdita di controllo del sistema reagente gestito all'interno di un processo industriale. E' infatti necessario individuare ed analizzare i fattori esterni allo stesso sistema che intervengono nel mitigare o accentuare la fenomenologia di deriva termica.

Una reazione può diventare divergente quando la velocità di produzione del calore supera la capacità di raffreddamento del sistema. La velocità di produzione del calore, proporzionale a quella di reazione, è funzione esponenziale della temperatura del sistema (legge di Arrhenius – equazioni 3.11 e 3.12), mentre la velocità di rimozione del calore, proporzionale alla differenza tra la temperatura del reattore e quella del fluido refrigerante, è una funzione lineare della temperatura (Figura 3.5).

I punti di intersezione tra tali curve sono punti di equilibrio del sistema, in cui la velocità di produzione e di sottrazione del calore sono uguali. Occorre però distinguere se si tratta di *equilibrio stabile* (1) o *instabile* (2), a seconda che un allontanamento da tale punto venga compensato dal sistema stesso (tende a riportarsi spontaneamente alla condizione di equilibrio), o porti ad un'ulteriore deriva con conseguente perdita di controllo della reazione.

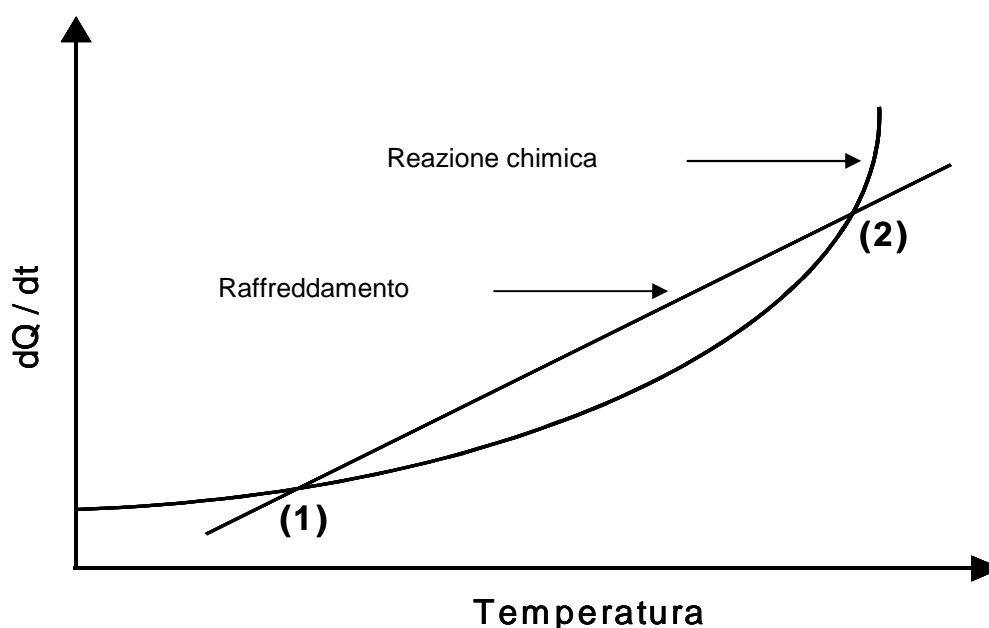


Figura 3.5 Velocità di generazione e di rimozione del calore in funzione della temperatura

Il processo va perciò progettato in modo da poter gestire la reazione ad un punto di equilibrio stabile (1) in cui il sistema sia in grado di autoregolarsi, ossia tenda ad autoriscaldarsi fino a raggiungere la condizione di stabilità se si trova a temperatura minore del *set point* e a raffreddarsi fino a raggiungere nuovamente l'equilibrio se la temperatura è invece maggiore di tale *set point*.

Lavorando a temperature crescenti, si può giungere al punto di equilibrio instabile (2), dove per un ulteriore aumento di temperatura la capacità di raffreddamento dell'impianto non è più in grado di sottrarre la quantità di calore prodotta ed il sistema reagente diviene *divergente*, cioè prosegue nella dinamica esponenziale di aumento della temperatura.

Non sempre nei processi reali la curva di generazione del calore è funzione regolare ed esponenziale della temperatura, in quanto non sempre i processi seguono la cinetica di Arrhenius. Spesso sono necessari studi sperimentali per la costruzione della curva del calore generato in funzione del tempo, ossia la definizione delle caratteristiche della reazione o delle reazioni coinvolte in un processo, che rappresenta la premessa fondamentale nel percorso che conduce alla progettazione di sistemi sicuri.

Scopo degli studi di analisi termica è identificare i principali parametri che caratterizzano la pericolosità della reazione. Pertanto, al fine di valutare il pericolo che può derivare da una reazione chimica esotermica gli studi devono portare alla conoscenza sia della massima quantità di calore che si può sviluppare, sia della massima velocità di generazione del calore, strettamente legata alla velocità di reazione.

Lo studio teorico della quantità di calore rilasciata può essere condotto con gli strumenti di calcolo messi a disposizione dalla termodinamica; quello della velocità di rilascio richiede la conoscenza dei fenomeni propri della cinetica chimica.

Quando gli strumenti teorici disponibili non forniscono risultati attendibili, a causa dell'incertezza dei modelli matematici ideali applicati al sistema reagente reale, per stimare entrambe le grandezze (massima quantità di calore e massima velocità di reazione) con un grado di fiducia accettabile occorre uno studio sperimentale approfondito per consentire la caratterizzazione del processo reale.

3.6 Influenza dei parametri termodinamici e cinetici sulla pericolosità della reazione

Scopo di questo paragrafo è identificare i principali parametri chimico-fisici e termodinamici che caratterizzano una reazione dal punto di vista della pericolosità che riguarda in primo luogo gli aspetti intrinseci del sistema. A volte tali parametri si possono ricavare da dati di letteratura o da calcoli teorici (Capitolo 4 e Appendice A). Spesso, per una caratterizzazione più affidabile, si deve far ricorso a tecniche sperimentali (Capitolo 5).

L'attenzione sarà focalizzata sulle reazioni *esotermiche* poiché presentano una maggiore criticità dal punto di vista del controllo impiantistico. Ciò non vuol dire, come già ricordato, che la conduzione di una reazione *endotermica* sia priva di pericoli, poiché in questo caso i prodotti di reazione hanno un contenuto energetico più elevato delle sostanze di partenza, che li rende termicamente instabili e più facilmente soggetti alla decomposizione esotermica.

I parametri cinetici e termodinamici che è necessario conoscere nello studio della pericolosità delle reazioni esotermiche sono:

- aumento adiabatico di temperatura;
- temperatura massima raggiungibile (MTSR)
- tempo di induzione adiabatico (TMR)
- velocità di produzione del calore (velocità ed entalpia di reazione)
- volume specifico dei gas che si sviluppano;
- valore della pressione massima;
- velocità di salita della pressione;
- energie apparenti di attivazione
- temperatura di decomposizione esotermica;

La stima dei parametri termodinamici può essere eseguita in molti casi consultando dati di letteratura, oppure con calcoli teorici, mentre la determinazione dei parametri cinetici necessita quasi sempre del ricorso a tecniche sperimentali.

3.6.1 Aumento adiabatico di temperatura

La definizione della pericolosità della reazione passa attraverso la stima della potenziale crescita di temperatura nel sistema reagente in condizioni

adiabatiche, cioè senza scambi di calore con l'esterno. Tale condizione può, infatti, considerarsi quella più sfavorevole.

L'incremento adiabatico di temperatura, o "delta T adiabatico", è definito come segue:

$$\Delta T_{ad} = c_A \cdot \Delta H_r / c_p \cdot \rho \quad (3.14)$$

dove:

c_A è la concentrazione del reagente chiave A, mol/m³

ΔH_r è il calore di reazione per unità di massa, kJ/mol

c_p è il calore specifico della miscela di reazione, kJ/(kg · K)

ρ è la densità della miscela di reazione, kg/ m³.

Il ΔT_{ad} è importante sia perché fornisce in maniera diretta una stima della massima temperatura raggiungibile teoricamente dal sistema (MTSR), ma anche perché in un processo reale, soprattutto quando sono coinvolti grossi volumi di miscela in reazione o sopraggiungono circostanze anomale come mancata agitazione o raffreddamento, si possono realmente stabilire condizioni simili a quelle adiabatiche.

I parametri che influenzano il ΔT_{ad} e sui quali è possibile intervenire sono, secondo la definizione, la massa totale del sistema (non solo quella dei reagenti) ed il suo calore specifico. Pertanto, un sistema reagente maggiormente diluito o accompagnato da composti con elevato calore specifico raggiunge valori di ΔT_{ad} inferiori e quindi rappresenta un livello superiore di sicurezza del processo.

3.6.2 Temperatura massima raggiungibile (MTSR)

La MTSR (Maximum Temperature Self Reachable) è la massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche per l'accumularsi del solo calore della reazione principale. Essa è chiaramente una funzione della temperatura operativa del processo (T_p), dell'ammontare di reagente-chiave non ancora convertito presente nel reattore (ovvero del suo grado di conversione x) e dell'innalzamento adiabatico totale di temperatura (ΔT_{ad}):

$$MTSR = T_p + (1 - x) \Delta T_{ad} \quad (3.15)$$

Una rappresentazione grafica della MTSR è riportata in Figura 3.6, insieme al TMR definito nel seguito.

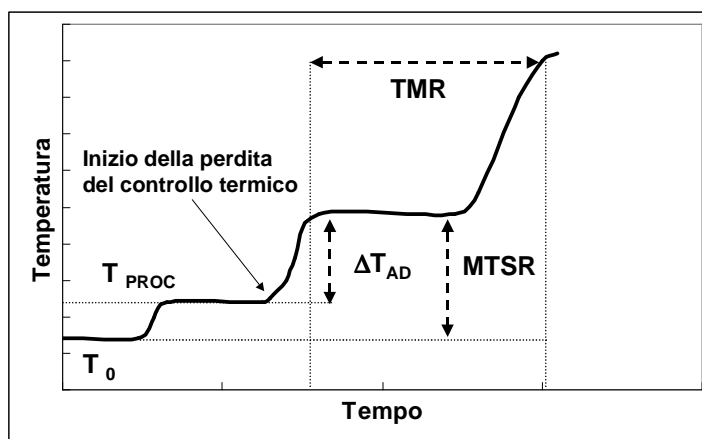


Figura 3.6 Scenario di una reazione runaway. Definizione di MTSR e TMR

3.6.3 Tempo di induzione adiabatico (TMR)

Si definisce tempo di induzione adiabatico (o Time to Maximum Rate) il tempo necessario al raggiungimento della massima velocità di reazione in condizioni adiabatiche. Dal bilancio di calore di un sistema reagente, caratterizzato da una energia di attivazione (E), da un fattore preesponenziale k_0 , da un ordine di reazione (n) e da una entalpia di reazione ΔH_r si arriva alla definizione del TMR.

Questo parametro è fondamentale e costituisce una delle variabili che è necessario analizzare per esaminare i sistemi che possono condurre ad un'esplosione termica. Trascurando la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del reagente chiave, ipotizzando cinetica di ordine zero, il TMR è dato dalla seguente espressione analitica:

$$\text{TMR} = (R \times T^2) / E \times \Delta T_{\text{ad}} \times k \quad (3.16)$$

A livello europeo, gli esperti del settore raccomandano di scegliere opportune condizioni operative a cui condurre il processo, in modo che possibilmente TMR non sia inferiore alle 24 ore: il TMR infatti può anche essere considerato come il tempo minimo di intervento che è stimato compatibile per intraprendere e concludere le necessarie azioni correttive che prevengono l'evoluzione fuori controllo della reazione chimica. Dal punto di vista sperimentale il TMR diventa tanto più breve, quanto più è elevata la temperatura iniziale di riscaldamento del campione.

In certi casi il valore deriva invece da un preciso standard societario: le 24 ore stabilite in base all'esperienza dell'incidente di Seveso corrispondono infatti alla pausa produttiva del weekend, durante la quale piccole quantità di prodotto

rimangono ferme nei corpi pompa, oppure in buffer intermedi. Nel caso invece di produzioni a ciclo continuo, alcuni standard societari accettano un valore di TMR pari alla durata di un turno lavorativo e cioè 8 ore: si tratta evidentemente di un'assunzione meno cautelativa.

3.6.4 Velocità di produzione del calore

Il calore Q sviluppato dalla reazione chimica nell'unità di tempo è pari al flusso di calore q moltiplicato per il volume V del sistema reagente:

$$Q = q \cdot V = r \cdot \Delta H_r \cdot V \quad (3.17)$$

Le grandezze in gioco sono quindi:

- la velocità di reazione (influenzata direttamente dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti e del catalizzatore)
- l'entalpia di reazione;
- il volume del sistema reagente.

Il termine Q può quindi essere ridotto diminuendo la temperatura di lavoro, operando con concentrazioni di reagente più diluite o riducendo la velocità di alimentazione dei reagenti. La diluizione del sistema reagente, oltre a portare ad una diminuzione della velocità di reazione, consente di moderare l'incremento della temperatura e della pressione nel sistema.

Il volume incide in modo estensivo, ossia lavorando con volumi o portate ridotti si può contenere in termini assoluti, ma non relativi, il rateo termico rilasciato dal sistema.

3.6.5 Volume specifico dei gas che si sviluppano

Ai fini del dimensionamento dei sistemi di sfiato di emergenza, è importante la caratterizzazione della fase gassosa che si può produrre nel corso di un rilascio conseguente alla perdita di controllo di un processo esotermico.

Il volume specifico dei gas derivanti da un'eventuale decomposizione esotermica o dei vapori del solvente, dei reagenti e dei prodotti di reazione è funzione della temperatura ed è importante per definire l'andamento della pressione all'interno del sistema.

3.6.6 Valore di pressione massimo

La conoscenza di questa grandezza è molto importante per verificare la possibilità di cedimento strutturale del reattore nonché per il dimensionamento dei dispositivi di sfiato di emergenza, ovvero valvole di sicurezza e dischi di rottura (Capitolo 11).

3.6.7 Velocità di incremento della pressione

L'andamento della velocità di salita della pressione in funzione del tempo ed il suo valore di picco servono per il dimensionamento degli sfiati di emergenza (Capitolo 11) ed anche per la scelta del materiale con cui realizzare il reattore.

3.6.8 Energie apparenti di attivazione

Si parla di energie apparenti di attivazione e non di energie di attivazione per il fatto che le cinetiche che caratterizzano le reazioni che si svolgono nel corso dell'esplosione termica sono spesso complesse e quindi difficili da valutare in maniera rigorosa con gli usuali strumenti di indagine sperimentale.

3.6.9 Temperatura di decomposizione esotermica

Una decomposizione esotermica è una trasformazione chimica, generalmente indesiderata, che avviene con sviluppo di calore e che coinvolge un solo composto. Queste reazioni avvengono generalmente secondo un meccanismo a stadi e la relativa cinetica risulta abbastanza complessa.

Una stima del pericolo associato alla decomposizione è data dal valore dell'entalpia di formazione del composto, valore che in qualche modo rappresenta l'energia potenzialmente rilasciabile dalla sostanza.

La valutazione della temperatura di inizio decomposizione ed il confronto con la massima temperatura raggiungibile nel sistema sono fondamentali per stabilire le conseguenze della perdita di controllo del processo.

Poiché i prodotti di decomposizione non sono sempre noti a priori, è difficile calcolare l'entalpia di decomposizione anche se sono noti i calori di formazione dei composti di partenza. Alcuni software ad esempio ipotizzano convenzionalmente la formazione di specie chimiche nel loro stato elementare.

La conoscenza dei prodotti di decomposizione è importante anche per valutare il loro grado di pericolosità dal punto di vista ambientale e tossicologico (si ricordano i casi degli incidenti storici di Seveso e di Bhopal, riportati in Appendice C).

3.7 Reazioni secondarie

Con reazioni secondarie si intende generalmente definire le reazioni che non portano alla produzione dei composti per i quali il processo è condotto. Si tratta in genere di reazioni esotermiche indesiderate, ad esempio di decomposizione o di polimerizzazione dei prodotti di reazione o del solvente, che coinvolgono spesso una sola sostanza (cfr. paragrafo 2.4); esse si possono sviluppare non solo in processi di produzione, ma anche in fase di stoccaggio, di distillazione, ecc...

Lo sviluppo di reazioni secondarie è stato all'origine di molti incidenti (Appendice C). Infatti esse sono spesso più esotermiche delle reazioni primarie; è il caso, per esempio, della nitratura di un composto organico in cui la variazione di entalpia associata alla reazione primaria è $\Delta H = -170$ kJ/kg, mentre quella associata alla reazione di decomposizione del nitrocomposto è $\Delta H = -730$ kJ/kg.

La distinzione tra reazione primaria e secondaria è importante per comprendere bene le fasi attraverso le quali si sviluppa un'*esplosione termica*: la perdita di controllo di una reazione primaria può portare infatti il sistema ad una temperatura alla quale si innescano reazioni indesiderate che possono risultare critiche per la sicurezza.

Lo sviluppo di una reazione secondaria rappresenta infatti uno dei maggiori pericoli associati alla perdita di controllo della reazione primaria e pertanto la stima della pericolosità di un processo deve necessariamente passare anche attraverso lo studio della reattività e della stabilità termica di tutte le sostanze che vi prendono parte in relazione alle massime temperature che si ritiene possano essere raggiunte (Capitolo 12).

Quando si è accertata la possibilità di sviluppo di una reazione secondaria, la grandezza fondamentale che bisogna stimare è la temperatura di innesco della stessa, T_s , che deve essere confrontata con la temperatura di processo T_p o con la massima temperatura raggiungibile dal sistema reagente $MTSR = T_p + \Delta T_{ad}$ (Capitolo 7 e Capitolo 12).

Infatti, confrontando MTSR con la temperatura di inizio della reazione secondaria si può avere un'indicazione immediata della potenzialità del processo di originare fenomeni secondari di decomposizione esotermica.

Va tuttavia precisato che la temperatura non è l'unico parametro di interesse per lo studio della stabilità termica; è necessario, infatti, prendere in considerazione l'azione combinata della temperatura e del tempo.

Quando una sostanza o una miscela reagente si trovano per un certo tempo ad una temperatura sufficientemente elevata, seppure inferiore alla T_s , è possibile che si abbia ugualmente l'innescò di una reazione indesiderata. E' infatti possibile che avvengano fenomeni di degradazione riconducibili a una sorta di "invecchiamento" delle molecole. Questa situazione si può verificare in fase di stoccaggio o quando i tempi di permanenza all'interno del reattore sono molto lunghi. La T_s d'altra parte non è un parametro in sé assoluto dal punto di vista del valore numerico che assume, infatti il suo valore misurato (T_{onset}) dipende dalla tecnica sperimentale utilizzata, come meglio circostanziato nei Capitoli 5 e 6.

3.8 La sicurezza del processo: possibili cause di divergenza o eventi iniziatori

Le considerazioni per la caratterizzazione termodinamica e cinetica del processo non sono sufficienti a valutare le reali possibili conseguenze causate dalla perdita di controllo del sistema reagente gestito all'interno di un processo industriale. E' infatti necessario individuare ed analizzare anche i fattori esterni al sistema reagente che intervengono nel mitigare o accentuare la fenomenologia di deriva termica.

La sicurezza del processo deve essere valutata dal confronto tra gli aspetti chimici intrinseci della reazione e l'apparato impiantistico in cui esso si svolge in modo da offrire un quadro generale degli aspetti che possono intervenire nel determinare un incidente rilevante dovuto alla perdita di controllo termico di un processo chimico esotermico o nel mitigarne le eventuali conseguenze (Appendice C).

Si dà un cenno nel seguito alle possibili cause iniziatrici del processo che può portare all'autoriscaldamento ed alla divergenza del sistema reagente. La prevenzione del loro accadimento è possibile a livello industriale solamente avendo individuato la possibilità che esse si verificano mediante un'attenta analisi dei rischi e mettendo in atto conseguenti misure impiantistiche e gestionali mirate (Capitolo 13).

3.8.1 Insufficiente rimozione del calore

Ipotizzando che il dimensionamento dell'apparecchiatura di scambio termico sia stato eseguito correttamente, si possono individuare diverse situazioni che provocano una diminuzione dell'efficacia dello scambiatore che conduce ad un'insufficiente rimozione del calore. Il possibile verificarsi di tali situazioni deve essere identificato da una corretta analisi dei rischi e tenuto sotto controllo all'interno di un idoneo Sistema di Gestione della Sicurezza che vede nel Controllo Operativo uno degli strumenti di prevenzione più efficaci.

Si riportano sinteticamente nel seguito alcune delle possibili cause di diminuzione dell'efficacia dello scambiatore che conduce ad una insufficiente rimozione del calore.

Diminuzione della capacità di raffreddamento. Può essere ad esempio causata dalla riduzione del coefficiente globale di trasporto di calore, a sua volta riconducibile alla fermata o al mancato avviamento dell'agitatore, oppure allo sporcamento delle superfici di scambio termico. In modo analogo influiscono il blocco delle pompe di ricircolazione del refrigerante e l'aumento della viscosità della massa reagente. Si può osservare in Figura 3.7 la variazione che può avere la pendenza della retta di scambio termico al diminuire del suo coefficiente angolare, vale a dire, a parità di superficie se lo scambiatore è già in esercizio, in funzione del coefficiente di scambio termico.

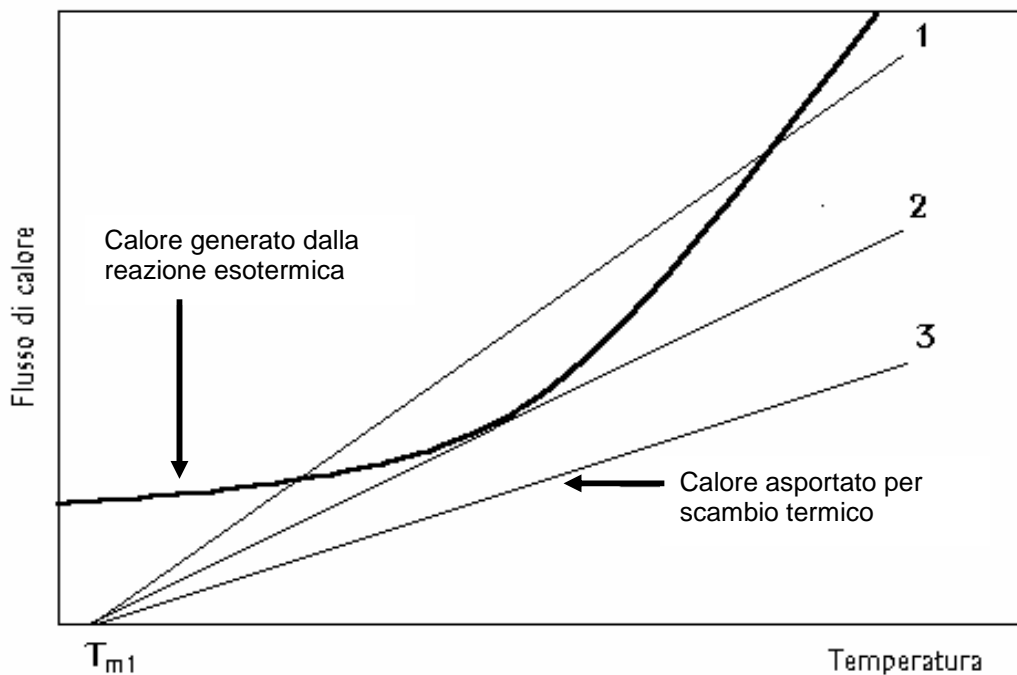


Figura 3.7 Influenza dell'agitazione e dello sporcamento sulla stabilità del sistema

L'abbattimento del coefficiente di scambio, che può diminuire semplicemente per mancata manutenzione periodica delle superfici di scambio o mancanza di una sorgente alternativa di energia che provoca l'arresto dell'agitatore, provoca l'assoluta inefficacia dello scambiatore, il che può condurre alla divergenza del processo.

Invio del fluido refrigerante a temperatura più elevata del normale. Si può osservare in Figura 3.8 l'influenza della temperatura di ingresso del fluido refrigerante T_m sulla stabilità del sistema, da cui si evince che al di sopra di un certo valore di temperatura, che può cambiare in fase di esercizio per motivi diversi, lo scambio termico è assolutamente inefficace, anche se il dimensionamento dello scambiatore è corretto. Infatti la retta che rappresenta la rimozione del calore non riesce ad intersecare la curva di generazione dello stesso se T_m è superiore di un certo valore minimo (indicato con T_{m2} nella figura). Anche in questo caso la corretta identificazione preventiva di tale eventualità ed una gestione attenta del processo consentono di prevenire il verificarsi di tale situazione.

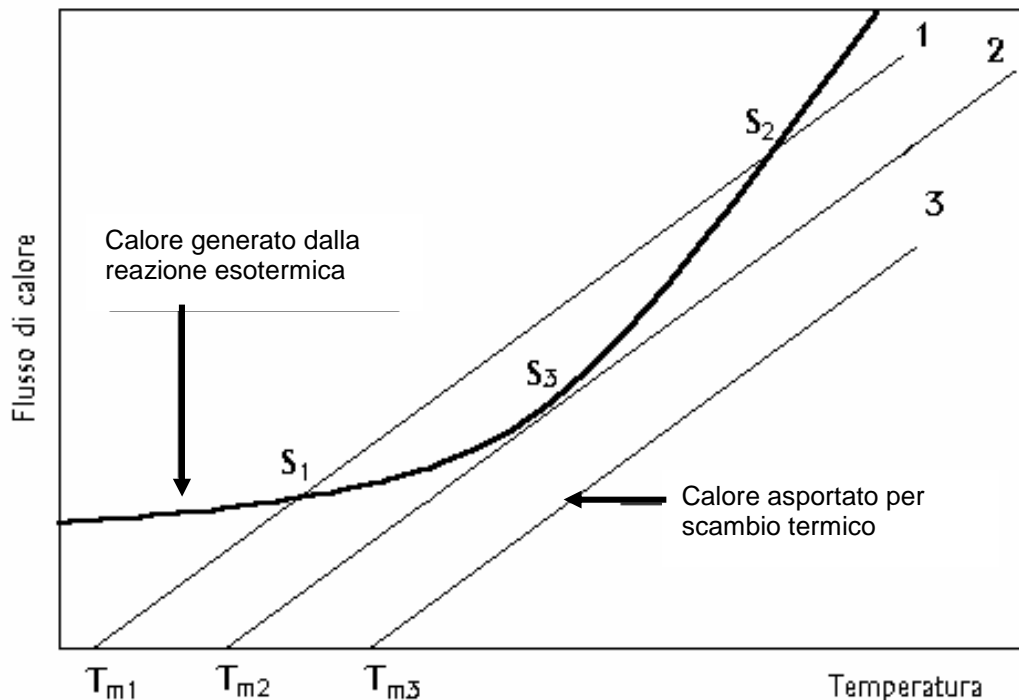


Figura 3.8 Influenza della temperatura del fluido refrigerante sulla stabilità del sistema

Flusso di calore dall'esterno. Lo scambio termico può divenire insufficiente se si verificano situazioni che apportano un quantitativo maggiore di calore da smaltire. Tale eventualità può essere dovuta all'irraggiamento derivante da un incendio; un altro esempio tipico si ha quando, per un guasto meccanico oppure

per errore dell'operatore, il riscaldamento dei reagenti prosegue oltre il previsto, anziché essere sostituito dalla fase di raffreddamento. Infine, un'ulteriore causa può essere rappresentata dal caricamento nel reattore di reagenti o solventi ad una temperatura superiore a quella normalmente prevista dalle istruzioni operative.

3.8.2 Accumulo di reagenti, intermedi o catalizzatori

Si riportano sinteticamente nel seguito alcune delle possibili cause di accumulo di reagenti che possono creare problemi di divergenza del processo:

Dosaggi superiori al normale, oppure troppo veloci oppure a temperatura troppo bassa, che deprimono la cinetica di conversione (in particolare se il processo è semi-batch), aumentando in modo anomalo il tempo di residenza; concentrazioni anomale possono inoltre favorire meccanismi di reazione diversi da quelli noti.

Perdita di efficienza della capacità di agitazione, nel caso di reagenti poco miscibili, che perciò iniziano a separarsi e a stratificare; in tal caso, diminuisce l'area interfacciale e la reazione rallenta. Se l'agitazione viene ripresa, la reazione può ricominciare con rinnovato vigore. Si osservi che l'aumento di temperatura conseguente all'esotermia generalmente aumenta la solubilità di specie poco miscibili, migliorando il trasporto di materia e contribuendo perciò ad accelerare la dinamica *runaway*. Ad esempio, per le reazioni la cui conversione sia controllata dal mass transfer, essa dipende naturalmente dall'area interfacciale; nel caso particolare di utilizzo di un reagente (o catalizzatore) allo stato solido, quando si raggiunge la sua temperatura di fusione l'interfaccia da solido-liquido diventa liquido-liquido e la velocità di reazione può aumentare in modo improvviso.

3.8.3 Temperatura troppo elevata

Se la temperatura del processo sale in modo anomalo si può entrare nel campo di perdita di controllo del processo di cui si è discusso in precedenza, in merito all'insufficiente capacità di rimozione del calore generato. Ulteriori situazioni a seguito delle quali la temperatura del sistema può raggiungere valori troppo elevati sono le seguenti.

Dosaggio di reagenti e catalizzatore a temperatura troppo alta, che viceversa accelera la velocità con cui è generata l'energia: quest'ultima

situazione si ha tipicamente se si è omesso di caricare la prima quota di catalizzatore all'inizio del processo, quando la temperatura è ancora bassa, e la si aggiunge in un momento successivo, quando la temperatura è aumentata;

Errori nella scelta della temperatura di processo, per insufficiente conoscenza dei meccanismi cinetici. Un errore di questo tipo può essere evitato se si conducono studi sperimentali dettagliati sul comportamento della miscela di reazione, utilizzando tecniche e metodologie come quelle che saranno illustrate nei capitoli successivi.

3.8.4 Utilizzo di sostanze termicamente instabili

La presenza di sostanze termicamente instabili può essere una causa della perdita di controllo di un processo in quanto l'energia liberata durante la decomposizione potrebbe innescare la spirale termica che porta all'evoluzione di una runaway. Deve essere pertanto condotto uno specifico studio preliminare sulle caratteristiche delle sostanze coinvolte (Capitolo 2) al fine di individuare gli intervalli di temperatura operativa ottimali e tenere sotto controllo le situazioni individuate come pericolose.

3.8.5 Compresenza di sostanze incompatibili per esigenze di processo

E' possibile che per esigenze di processo si debbano impiegare tra loro sostanze incompatibili. E' questo il caso ad esempio delle miscele acido nitrico e idrocarburi aromatici, acqua ossigenata e fasi organiche, perossidi e monomeri. Importante è essere consapevoli del pericolo intrinseco della reazione da condurre ed avere individuato le opportune misure per monitorarlo (reattore equipaggiato dell'idonea strumentazione) e per tenerlo sotto controllo, quali ad esempio dosaggio del reagente chiave, agenti diluitori o inibitori a disposizione e da utilizzare al superamento di determinate soglie, ecc...

3.8.6 Miscelazione accidentale di fluidi incompatibili e contaminazione da impurezze

In generale si può considerare l'introduzione di sostanze diverse rispetto a quelle previste. Un caso particolare è relativo alla potenziale presenza di

impurezze in una delle materie prime abitualmente utilizzate, presenza che può indurre l'innescò di reazioni esotermiche anomale.

Un altro caso particolare è la contaminazione della miscela di reazione con il liquido impiegato per lo scambio termico nel circuito di raffreddamento. L'acqua è certamente la specie chimica più abbondante in un impianto chimico industriale. Anche se non è utilizzata direttamente come reagente, è spesso presente come refrigerante ed è utilizzata per le operazioni di bonifica (il disastro di Bhopal ne è un esempio). Molti incidenti si sono verificati perché l'acqua è entrata nelle correnti di processo attraverso la corrosione di uno scambiatore di calore, oppure perché è rimasta accumulata negli spazi morti di reattori o serbatoi dopo l'esecuzione di operazioni di lavaggio e bonifica.

In fase di sviluppo del processo sarebbe perciò auspicabile condurre anche uno screening sperimentale mettendo a contatto il fluido che sarà impiegato per lo scambio termico con la miscela di reazione. Nel caso in cui l'analisi avesse un esito positivo, un criterio per prevenire e/o mitigare gli effetti delle contaminazioni è quello di impiegare una pressione maggiore all'interno del reattore rispetto a quella nel circuito di scambio, in modo che, in caso di corrosione della parete metallica di separazione, sia il contenuto del reattore a fluire verso il circuito di scambio termico, e non viceversa. In questo modo, si riesce a mitigare l'effetto combinando una maggiore diluizione con una temperatura più bassa e con l'estrazione in continuo dal sistema.

A seconda delle situazioni, si possono adottare sistemi tecnico-gestionali per rilevare eventuali contaminazioni tra la massa reagente e il fluido di scambio termico; ad esempio, nel caso la miscela di reazione presenti caratteristiche acide, l'eventuale contaminazione del fluido può essere rilevata mediante un monitoraggio periodico, o continuo a seconda delle necessità, del suo pH.

3.8.7 Tempi di reazione prolungati

Questa situazione può verificarsi ad esempio in seguito alla sospensione dell'attività produttiva, oppure ad anomalie verificatesi in precedenza.

3.8.8 Pericoli connessi con operazioni unitarie di separazione

Molte sostanze sono stabili se diluite con un solvente, oppure disciolte in esso, mentre non lo sono più quando il solvente è stato distillato oppure,

attraverso cristallizzazioni e successive filtrazioni, si sono ottenuti prodotti solidi sensibili agli urti meccanici.

3.8.9 Presenza di zone calde (hot spots)

Sono rappresentate ad esempio da pareti metalliche riscaldate con vapore e non completamente bagnate dal liquido, oppure da parti soggette ad attriti meccanici (come i cuscinetti grippati dell'albero motore dell'agitatore).

3.9 Simbologia

a,b,c,d	coefficienti stechiometrici
A,B,C,D	specie chimiche in reazione (reagenti e prodotti)
C_A	concentrazione molare della specie A
C_p	calore specifico
E	energia di attivazione
G	energia libera di Gibbs
H	entalpia
ΔH_r	entalpia di reazione
K	costante di velocità della reazione
K_0	fattore pre-esponenziale
K_{eq}	costante di equilibrio della reazione
n	ordine di reazione
n_A	numero di moli della specie A
p	pressione
q	flusso di calore per unità di volume
Q_p	quantità di calore scambiata dal sistema a pressione costante
Q_v	quantità di calore scambiata dal sistema a volume costante
r_A	velocità di reazione rispetto al reagente A
R	costante universale dei gas
S	entropia
t	tempo
T	temperatura
T_{eb}	temperatura di ebollizione della miscela reagente
T_p	temperatura operativa di processo
T_s	temperatura innesco della reazione secondaria
ΔT_{ad}	innalzamento adiabatico di temperatura
U	energia interna
V	volume
W	lavoro scambiato dal sistema
x	grado di conversione
ρ	densità della miscela di reazione
Φ	fattore di inerzia termica

Capitolo 4

Metodi predittivi teorici

Per la raccolta dei dati necessari alla caratterizzazione del processo possono essere utilizzati in prima battuta *metodi predittivi teorici*, presentati in questo capitolo, che possono fornire indicazioni di massima, comunque utili, per una individuazione preliminare della potenziale pericolosità degli elementi ed aspetti più critici su cui concentrare i successivi approfondimenti da condursi con metodologie più rigorose, soprattutto di tipo sperimentale, descritte al Capitolo 5.

Tale approccio consente di ottimizzare le risorse dal momento che nella valutazione dei pericoli potenziali associati alla instabilità/reattività di sostanze chimiche potrebbero nascere problemi pratici dovuti alla necessità di condurre numerose prove sperimentali in apparecchiature sofisticate, che possono richiedere tempi lunghi e costi rilevanti. Occorre precisare infatti che, in generale, i risultati di prove sperimentali non possono essere considerati isolatamente, ma la pericolosità di una certa sostanza o reazione deve essere valutata sulla base di una serie di prove ottenute con apparecchiature diverse ed in condizioni differenti (Capitolo 5).

Se tale approccio può essere seguito nell'ambito delle attività di ricerca e sviluppo promosse dalle società produttive aventi carattere di multinazionale, le piccole e medie imprese, per il loro assetto tecnico-economico, spesso non sono in grado di affrontare direttamente i complessi problemi della sperimentazione tendente a valutare gli aspetti della sicurezza implicati nei loro processi produttivi.

Le basi di conoscenza sono comunque requisiti irrinunciabili per la caratterizzazione del processo e per l'adozione consapevole delle misure preventive e protettive più idonee. Il problema della definizione

dell'instabilità/reattività delle sostanze può allora essere affrontato in prima battuta con un approccio coerente ed "economico", per esempio utilizzando i metodi speditivi teorici di valutazione del pericolo.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi metodi per individuare e quantificare il grado di pericolo di una sostanza chimica in termini di reattività/instabilità. Dal momento che si basano su criteri conservativi, tali metodi consentono una valutazione non rigorosa e forniscono indicazioni di massima, ma comunque utili per eseguire uno screening preliminare di pericolosità.

L'applicazione di un metodo predittivo nelle fasi iniziali del percorso di identificazione e valutazione dei rischi permette di individuare gli elementi e gli aspetti più critici su cui concentrare i successivi approfondimenti da condursi con metodologie più rigorose, soprattutto di tipo sperimentale, per lo studio delle possibili situazioni di incidente da reazione runaway (come ad esempio le tecniche di calorimetria adiabatica). Al proposito occorre infatti tenere presente che in ogni caso il solo uso di metodi predittivi teorici non può e non deve essere ritenuto esaustivo, né disgiunto da approfondimenti sperimentali, almeno a livello di screening.

L'applicazione dei metodi predittivi teorici va vista quindi nell'ottica di poter circoscrivere il campo di indagine delle prove sperimentali in modo da ottimizzare l'approfondimento della ricerca con analisi mirate.

Si riportano nel seguito alcune delle metodologie più frequentemente utilizzate; tale raccolta non va considerata esaustiva, ma costituisce una selezione di quanto disponibile in letteratura e contiene anche l'indicazione di siti web che si ritiene utile segnalare per eventuali approfondimenti.

4.1 CCPS - Preliminary Screening Method

Il CCPS (Center for Chemical Process Safety) ha sviluppato un metodo semplice per una valutazione preliminare dei pericoli associati alla reattività chimica. Il metodo si basa su una sequenza di dodici domande "si/no" per individuare se ci possono essere pericoli di reattività chimica in una determinata realtà produttiva (Figura 4.1). L'applicazione della metodologia prevede il coinvolgimento di un team aziendale composto da diverse professionalità in ambito tecnico, produttivo e di sicurezza, al fine di assicurare che tutti gli aspetti significativi siano tenuti in considerazione nell'identificazione dei possibili rischi.

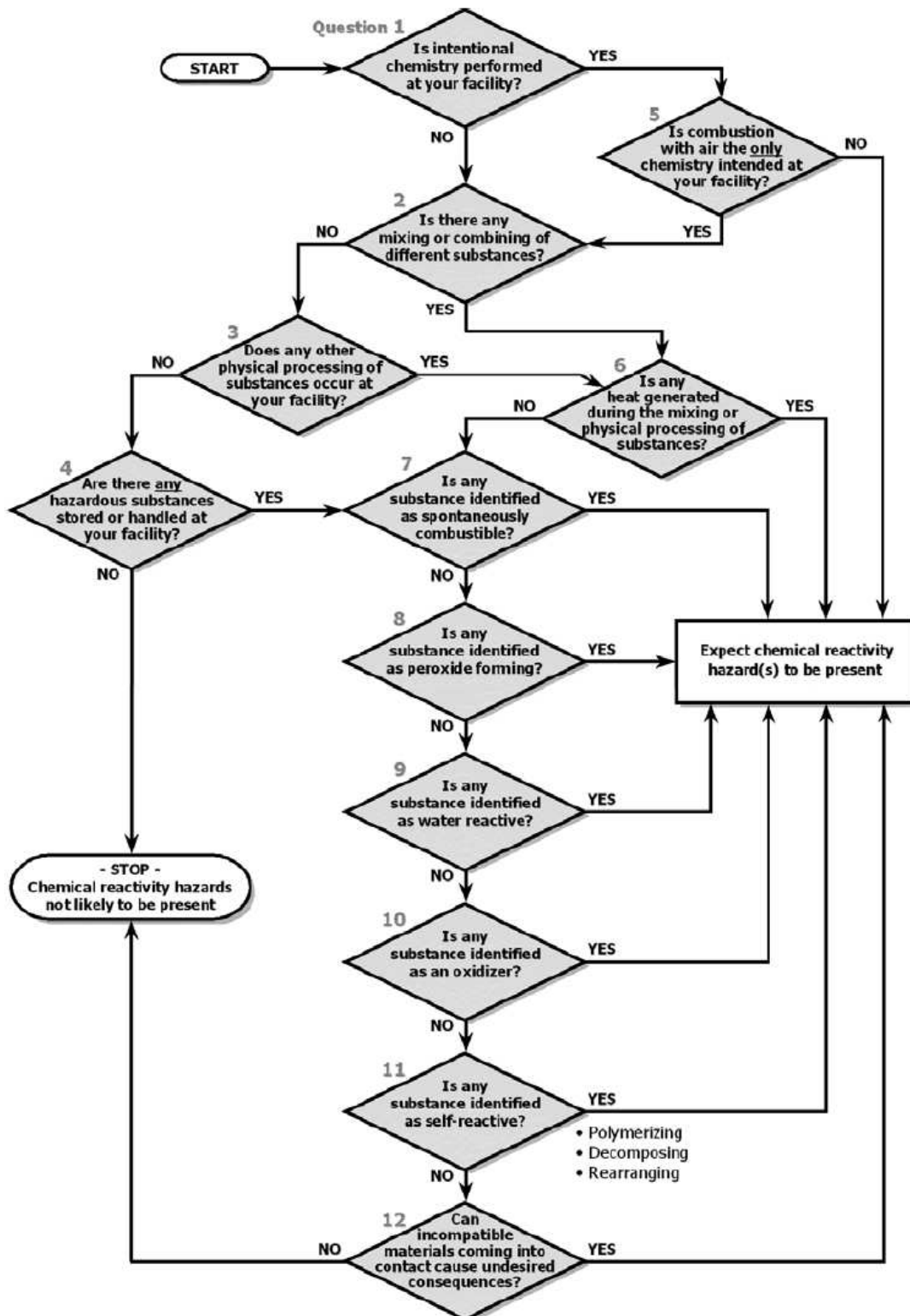


Figura 4.1 Flowchart per screening sul pericolo di reattività (da CCPS, 1995)

4.2 Tavole di compatibilità (Compatibility charts)

Spesso possono essere evitate reazioni chimiche indesiderate valutando le interazioni chimiche derivanti dalla miscelazione di sostanze diverse. Tale valutazione può essere effettuata mediante la costruzione di una matrice che considera le potenziali conseguenze di una miscelazione binaria, ovvero di due composti chimici.

Le informazioni relative al comportamento di una sostanza in miscela con un'altra sono in generale difficili da reperire e qualora siano disponibili possono risultare tra loro incongruenti. La reattività tra due sostanze infatti è influenzata da numerosi fattori, quali temperatura, concentrazione, presenza di impurezze ed altri non facilmente individuabili. Inoltre una sostanza può interagire non solo con un altro composto in miscela, ma anche con l' "ambiente" in cui essa è inserita, compresi il recipiente, l'aria o l'acqua, i materiali con cui è a contatto, ecc.

Tuttavia, quale screening preliminare dei pericoli associati ad un determinato processo, può risultare utile sviluppare una tavola di compatibilità considerando i composti e i materiali coinvolti, secondo uno schema analogo a quello riportato in Figura 4.2. Un possibile criterio di compilazione può essere quello di attribuire 0 se c'è compatibilità, 1 in caso di possibile pericolo di reazione in determinate condizioni, 2 in caso di incompatibilità (reazione con rilascio di calore e/o gas) e ? in assenza di informazioni; in questo caso si assume conservativamente l'ipotesi di incompatibilità. Si osserva che normalmente la reattività con l'aria esprime il pericolo di infiammabilità, assegnando 0 in caso di Flash point > 40 °C e 1 per Flash Point ≤ 40 °C.

I criteri per preparare una tavola di compatibilità sono definiti per esempio dall'ASTM nel codice E2012-99 "Standard Guide for Preparation of Binary Chemical Compatibility Chart".

	Sostanza 1	Sostanza 2	Sostanza 3	Vetro	Plastiche	Aria	Acqua	Calore	...
Sostanza 1									
Sostanza 2									
Sostanza 3									
Vetro									
Plastica									
Aria									
Acqua									
Calore									
...									

Figura 4.2 Modello di matrice di interazione chimica

Per svolgere le proprie valutazioni ed eventualmente sviluppare una matrice di compatibilità, si può comunque fare riferimento alle tavole già elaborate da diversi organismi internazionali, che considerano le principali sostanze chimiche e i materiali di uso comune.

Si citano ad esempio le *Cargo Compatibility Charts*, ovvero le tabelle di compatibilità elaborate dall'ente americano U.S. Coast Guard per identificare i pericoli di incompatibilità tra carichi di merci pericolose (informazioni disponibili al sito web <http://www.chrismanual.com/Intro/compatib.htm>) oppure le *Chemical Compatibility Charts* dell'EPA (EPA-600/2-80-076, April 1980) o ancora le *ASTM "P-168" Charts*. Ulteriori ed analoghe informazioni possono essere desunte dal software *Chemical Reactivity Worksheet* sviluppato dal NOAA e descritto nel seguito.

[X indicates incompatible groups]

CARGO COMPATIBILITY	REACTIVE GROUPS																						
	1. NON-OXIDIZING MINERAL ACIDS	2. SULFURIC ACID	3. NITRIC ACID	4. ORGANIC ACIDS	5. CAUSTICS	6. AMMONIA	7. ALIPHATIC AMINES	8. ALKANOLAMINES	9. AROMATIC AMINES	10. AMIDES	11. ORGANIC ANHYDRIDES	12. ISOCYANATES	13. VINYL ACETATE	14. ACRYLATES	15. SUBSTITUTED ALLYLS	16. ALKYLENE OXIDES	17. EPICHLOROHYDRINS	18. KETONES	19. ALDEHYDES	20. ALCOHOLS, GLYCOLS	21. PHENOLS, CRESOLS	22. CAPROLACTAM SOLUTION	
CARGO GROUPS																							
1. NON-OXIDIZING MINERAL ACIDS		X																					1
2. SULFURIC ACID	X																						2
3. NITRIC ACID		X																					3
4. ORGANIC ACIDS			X																				4
5. CAUSTICS	X	X	X	X																			5
6. AMMONIA	X	X	X	X																			6
7. ALIPHATIC AMINES					X																		7
8. ALKANOLAMINES	X	X	X	X																			8
9. AROMATIC AMINES	X	X	X	X																			9
10. AMIDES	X	X	X			X																	10
11. ORGANIC ANHYDRIDES	X	X	X		X	X	X	X	X														11
12. ISOCYANATES	X	X	X	X	X	X	X	X	X														12
13. VINYL ACETATE	X	X	X	X	X	X	X	X	X											X		X	13
14. ACRYLATES		X	X				X	X															14
15. SUBSTITUTED ALLYLS		X	X				X	X															15
16. ALKYLENE OXIDES	X	X	X	X	X	X	X	X	X														16
17. EPICHLOROHYDRIN	X	X	X	X	X	X	X	X	X														17
18. KETONES																							18
19. ALDEHYDES		X	X		X	X	X	X	X														19
20. ALCOHOLS, GLYCOLS		X	X		X	X	X	X	X														20
21. PHENOLS, CRESOLS		X	X		X	X	X	X	X														21
22. CAPROLACTAM SOLUTION		X			X	X																	22
30. OLEFINS		X	X																				30
31. PARAFFINS																							31
32. AROMATIC HYDROCARBONS				X																			32
33. MISCELLANEOUS HYDROCARBON MIXTURES				X																			33
34. ESTERS		X	X																				34
35. VINYL HALIDES				X																			35
36. HALOGENATED HYDROCARBONS																					X		36
37. NITRILES		X																					37
38. CARBON DISULFIDE							X	X															38
39. SULFOLANE																							39
40. GLYCOL ETHERS		X											X										40
41. ETHERS		X	X																				41
42. NITROCOMPOUNDS					X	X	X	X	X														42
43. MISCELLANEOUS WATER SOLUTIONS		X											X										43
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	

Figura 4.3 Cargo Compatibility Chart (da <http://www.chrismanual.com>)

Va comunque tenuto presente che tutte le informazioni desumibili dalle tavole di compatibilità devono essere valutate con cautela in riferimento alle condizioni specifiche oggetto di studio. Quando si tratta infatti di un processo particolare e/o condotto fuori dalle condizioni operative note, occorre comunque impostare test sperimentali per acquisire le conoscenze necessarie relativamente alle interazioni chimiche in condizioni normali e non.

EPA's Chemical Compatibility Chart

EPA-600/2-90-076 April 1990

A METHOD FOR DETERMINING THE COMPATIBILITY OF CHEMICAL MIXTURES

Please Note: This chart is intended as an indication of some of the hazards that can be expected on mixing chemical wastes. Because of the differing activities of the thousands of compounds that may be encountered, it is not possible to make any exact definitions and all inclusions. It cannot be assumed to assess compatibility of wastes because wastes are not classified as hazardous on the chart, nor do any inclusions necessarily mean that the mixture cannot result in a hazard occurring. Detailed instructions as to hazards involved in handling and disposing of any given waste should be obtained from the originator of the waste.

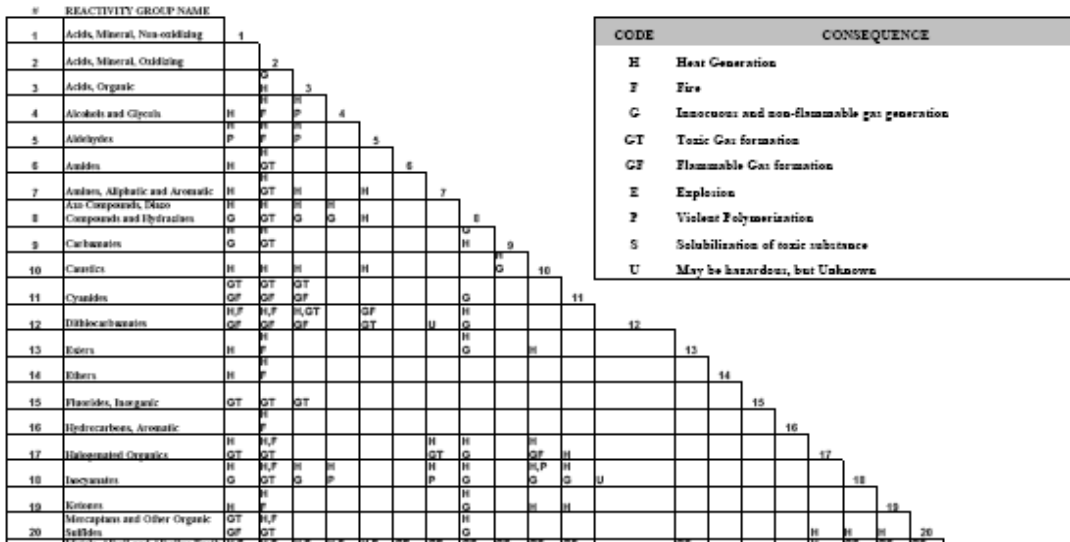


Figura 4.4 EPA 's Chemical Compatibility Chart (da <http://www.uos.harvard.edu>)

4.3 NOAA - Chemical Reactivity Worksheet

Il NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) ha sviluppato il software Chemical Reactivity Worksheet che, con il suo database di oltre 6000 sostanze chimiche, è di immediato utilizzo e di facile interpretazione.

Il software, disponibile sul sito web <http://response.restoration.noaa.gov>, può essere utilizzato per valutare le proprietà reattive di singole sostanze, quali ad esempio la tendenza a formare perossidi o a polimerizzare, nonché i pericoli derivanti dalla interazione di una sostanza con aria, acqua o altri materiali.

Inoltre, il software permette di miscelare "virtualmente" sostanze chimiche tra loro, fornendo indicazioni circa i pericoli di reattività e di incompatibilità che possono insorgere dal contatto accidentale, sulla base dei gruppi reattivi che caratterizzano le molecole.

5. Click Add This Chemical to Mixture to add hydrogen fluoride to the Mixture Worksheet:

CHEMICALS IN THE MIXTURE
1) HYDROGEN FLUORIDE

6. Perform an advanced search for chemicals with the UNNA number of 1806. To do this, click Add a Chemical, then click Advanced Search. Set up your search so it looks like the picture below, then click Find:

Search
Find the records where:
UNNR Number Contains characters 1806
More Choices Cancel Find

7. This time, you'll find just one chemical, phosphorus pentachloride. Check its characteristics, and then click Add This Chemical To Mixture to add it to the Mixture Worksheet.

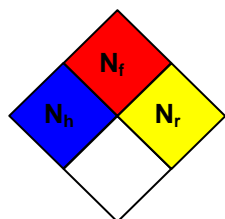
8. Check the Mixture Worksheet to see statements about the mixture's potential reactivity:

HAZARDS FROM MIXING THE REACTIVE GROUPS FOR THE CHEMICALS LISTED ABOVE
- Heat generated from chemical reaction may initiate explosion
- Contact with substance liberates toxic gas, causes pressurization

Figura 4.5 Chemical Reactivity Worksheet (da <http://response.restoration.noaa.gov>)

4.4 NFPA – Numeri di pericolo

La National Fire Protection Agency (NFPA) ha elaborato un sistema di valutazione della pericolosità delle sostanze chimiche articolato su cinque livelli di gravità, crescenti da 0 a 4, per diverse tipologie di pericolo – tossicità, infiammabilità e instabilità/reattività.



Questo sistema di classificazione è rappresentato dal caratteristico diagramma “a diamante” che associa a ciascun pericolo, individuato da un colore diverso (blu per tossicità, rosso per infiammabilità e giallo per reattività), il rispettivo indice numerico corrispondente alla gravità: N_h per la tossicità, N_f per l'infiammabilità e N_r per la reattività. Il simbolo contiene anche l'eventuale indicazione di pericoli speciali, rappresentati con il colore bianco e le sigle specifiche, per esempio W in caso di reattività particolare con l'acqua o OX per sostanze ossidanti.

La valutazione del pericolo e l'attribuzione dei fattori numerici viene svolta a partire dalle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche e dai dati di letteratura secondo i principi e i criteri alla base del metodo illustrato nel codice NFPA 704 “Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response” (2001 Edition), esplicitati in Tabella 4.1. In particolare, per la classificazione del livello di pericolo associato alla instabilità/reattività, il criterio NFPA 704 considera oltre agli aspetti termodinamici (come il calore di decomposizione utilizzato dal software CHETAH illustrato nel seguito) anche quelli cinetici e si basa sul calcolo dell'IPD (Instantaneous Power Density) come

il prodotto dell'entalpia di decomposizione/reazione e la velocità iniziale di reazione a 205°C.

I criteri NFPA 49 "Hazardous Chemicals Data" e NFPA 325 M "Guide to the Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids" completano i documenti di riferimento per la codifica dei livelli di pericolo di sostanze.

Il sistema descritto è di semplice ed immediata fruizione: nella NFPA *Fire Protection Guide to Hazardous Materials* sono forniti i numeri di pericolo di numerose sostanze insieme ai dati relativi alle loro proprietà chimico-fisiche.

Per le sostanze non considerate e le miscele, l'attribuzione dei fattori numerici di pericolo può essere svolta a partire dai dati di letteratura, secondo i criteri illustrati nel citato codice NFPA 704. Tuttavia il metodo di valutazione può non risultare di immediata applicazione tanto da richiedere preferibilmente il coinvolgimento di tecnici competenti e esperti.

Tabella 4.1 Criteri NFPA per la classificazione dei pericoli (da NFPA 704)

Health Hazards	Fire Hazards	Instability Hazards
4	4	4
Materials that, under emergency conditions, can be lethal. The following criteria shall be considered when rating materials: Gases whose LC ₅₀ for acute inhalation toxicity is less than or equal to 1,000 parts per million (ppm); Any liquid whose saturated vapor concentration at 68°F (20°C) is equal to or greater than ten times its LC ₅₀ for acute inhalation toxicity, if its LC ₅₀ is less than or equal to 1,000 parts per million (ppm); Dusts and mists whose LC ₅₀ for acute inhalation toxicity is less than or equal to 0.5 milligrams per liter (mg/L); Materials whose LD ₅₀ for acute dermal toxicity is less than or equal to 40 milligrams per kilogram (mg/kg); Materials whose LD ₅₀ for acute oral toxicity is less than or equal to 5 milligrams per kilogram (mg/kg).	Materials that will rapidly or completely vaporize at atmospheric pressure and normal ambient temperature or that are readily dispersed in air, and which will burn readily. This includes: Flammable gases; Flammable cryogenic materials; Any liquid or gaseous material that is liquid while under pressure and has a flash point below 73°F (22.8°C) and a boiling point below 100°F (37.8°C) (i.e., Class IA liquids); Materials that ignite spontaneously when exposed to air.	Materials that in themselves are readily capable of detonation or explosive decomposition or explosive reaction at normal temperatures and pressures. This includes materials that are sensitive to localized thermal or mechanical shock at normal temperatures and pressures. Materials that have an instantaneous power density (product of heat of reaction and reaction rate) at 482°F (250°C) of 1,000 W/mL or greater.

Health Hazards	Fire Hazards	Instability Hazards
<p style="text-align: center;">3</p> <p>Materials that, under emergency conditions, can cause serious or permanent injury. Gases whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 1,000 ppm but less than or equal to 3,000 ppm. Any liquid whose saturated vapor concentration at 20°C (68°F) is equal to or greater than its LC₅₀ for acute inhalation toxicity, if its LC₅₀ is less than or equal to 3,000 ppm and that does not meet the criteria for degree of hazard 4. Dusts and mists whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 0.5 mg/L but less than or equal to 2 mg/L. Materials whose LD₅₀ for acute dermal toxicity is greater than 40 mg/kg but less than or equal to 200 mg/kg. Materials that are corrosive to the respiratory tract. Materials that are corrosive to the eye or cause irreversible corneal opacity. Materials that are corrosive to skin. Cryogenic gases that cause frostbite and irreversible tissue damage. Compressed liquefied gases with boiling points at or below -55°C (-66.5°F) that cause frostbite and irreversible tissue damage. Materials whose LD₅₀ for acute oral toxicity is greater than 5 mg/kg but less than or equal to LD₅₀ mg/kg.</p>	<p style="text-align: center;">3</p> <p>Liquids and solids that can be ignited under almost all ambient temperature conditions. Materials in this degree produce hazardous atmospheres with air under almost all ambient temperatures or, though unaffected by ambient temperatures, are readily ignited under almost all conditions. Liquids having a flash point below 22.8°C (73°F) and having a boiling point at or above 37.8°C (100°F) and those liquids having a flash point at or above 22.8°C (73°F) and below 37.8°C (100°F) (i.e., Class IB and Class IC liquids). Materials that on account of their physical form or environmental conditions can form explosive mixtures with air and that are readily dispersed in air. Flammable or combustible dusts with representative diameter less than 420 microns (40 mesh). Materials that burn with extreme rapidity, usually by reason of self-contained oxygen (e.g., dry nitrocellulose and many organic peroxides). Solids containing greater than 0.5 percent by weight of a flammable or combustible solvent are rated by the closed cup flash point of the solvent.</p>	<p style="text-align: center;">3</p> <p>Materials that in themselves are capable of detonation or explosive decomposition or explosive reaction, but that require a strong initiating source or that must be heated under confinement before initiation. Materials that have an instantaneous power density (product of heat of reaction and reaction rate) at 250°C (482°F) at or above 100 W/mL and below 1,000 W/mL. Materials that are sensitive to thermal or mechanical shock at elevated temperatures and pressures.</p>
<p style="text-align: center;">2</p> <p>Materials that, under emergency conditions, can cause temporary incapacitation or residual injury. Gases whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 3,000 ppm but less than or equal to 5,000 ppm. Any liquid whose saturated vapor concentration at 20°C (68°F) is equal to or greater than one-fifth its LC₅₀ for acute inhalation toxicity, if its LC₅₀ is less than or equal to 5,000 ppm and that does not meet the criteria for either degree of hazard 3 or degree of hazard 4. Dusts and mists whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 2 mg/L but less than or equal to 10 mg/L. Materials whose LD₅₀ for acute dermal toxicity is greater than 200 mg/kg but less than or equal to 1,000 mg/kg. Compressed liquefied gases with boiling points between -30°C (-22°F) and -55°C (-66.5°F) that can cause severe tissue damage, depending on duration of exposure. Materials that are respiratory irritants. Materials that cause severe but reversible irritation to the eyes or lacrimators. Materials that are primary skin irritants or sensitizers. Materials whose LD₅₀ for acute oral toxicity is greater than 50 mg/kg but less than or equal to 500 mg/kg.</p>	<p style="text-align: center;">2</p> <p>Materials that must be moderately heated or exposed to relatively high ambient temperatures before ignition can occur. Materials in this degree would not under normal conditions form hazardous atmospheres with air, but under high ambient temperatures or under moderate heating could release vapor in sufficient quantities to produce hazardous atmospheres with air. Liquids having a flash point at or above 37.8°C (100°F) and below 93.4°C (200°F) (i.e., Class II and Class IIIA liquids). Solid materials in the form of powders or coarse dusts of representative diameter between 420 microns (40 mesh) and 2 mm (10 mesh) that burn rapidly but that generally do not form explosive mixtures with air. Solid materials in a fibrous or shredded form that burn rapidly and create flash fire hazards, such as cotton, sisal, and hemp. Solids and semisolids that readily give off flammable vapors. Solids containing greater than 0.5 percent by weight of a flammable or combustible solvent are rated by the closed cup flash point of the solvent.</p>	<p style="text-align: center;">2</p> <p>Materials that readily undergo violent chemical change at elevated temperatures and pressures. Materials that have an instantaneous power density (product of heat of reaction and reaction rate) at 250°C (482°F) at or above 10 W/mL and below 100 W/mL.</p>

Health Hazards	Fire Hazards	Instability Hazards
1	1	1
<p>Materials that, under emergency conditions, can cause significant irritation. Gases and vapours whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 5000 ppm but less than or equal to 10,000 ppm. Dusts and mists whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 10 mg/L but less than or equal to 200 mg/L. Materials whose LD₅₀ for acute dermal toxicity is greater than 1000 mg/kg but less than or equal to 2,000 mg/kg. Materials that cause slight to moderate irritation to the respiratory tract, eyes, and skin. Materials whose LD₅₀ for acute oral toxicity is greater than 500 mg/kg but less than or equal to 2,000 mg/kg.</p>	<p>Materials that must be preheated before ignition can occur. Materials in this degree require considerable preheating, under all ambient temperature conditions, before ignition and combustion can occur. Liquids with a flash point greater than 35°C (95°F) that do not sustain combustion when tested using the Method of Testing for Sustained Combustibility, per 49 CFR 173, Appendix H or the UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, 11th revised edition, and the related Manual of Tests and Criteria, 3rd revised edition. Liquids with a flash point greater than 35°C (95°F) in a water-miscible solution or dispersion with a water noncombustible liquid/solid content of more than 85 percent by weight. Liquids that have no fire point when tested by ASTM D 92, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup, up to the boiling point of the liquid or up to a temperature at which the sample being tested shows an obvious physical change. Combustible pellets with a representative diameter greater than 2 mm (10 mesh). Most ordinary combustible materials. Solids containing greater than 0.5 percent by weight of a flammable or combustible solvent are rated by the closed cup flash point of the solvent.</p>	<p>Materials that in themselves are normally stable, but that can become unstable at elevated temperatures and pressures. Materials that have an instantaneous power density (product of heat of reaction and reaction rate) at 250°C (482°F) at or above 0.01 W/mL and below 10 W/mL.</p>
0	0	0
<p>Materials that, under emergency conditions, would offer no hazard beyond that of ordinary combustible materials. Gases and vapors whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 10,000 ppm. Dusts and mists whose LC₅₀ for acute inhalation toxicity is greater than 200 mg/L. Materials whose LD₅₀ for acute dermal toxicity is greater than 2,000 mg/kg. Materials whose LD₅₀ for acute oral toxicity is greater than 2,000 mg/kg. Materials that are essentially nonirritating to the respiratory tract, eyes, and skin.</p>	<p>Materials that will not burn under typical fire conditions, including intrinsically noncombustible materials such as concrete, stone, and sand. Materials that will not burn in air when exposed to a temperature of 816°C (1,500°F) for a period of 5 minutes.</p>	<p>Materials that in themselves are normally stable, even under fire conditions. Materials that have an instantaneous power density (product of heat of reaction and reaction rate) at 250°C (482°F) below 0.01 W/mL. Materials that do not exhibit an exotherm at temperatures less than or equal to 500°C (932°F) when tested by differential scanning calorimetry.</p>

4.5 DOW - Fattore sostanza

Il Material Factor (MF), utilizzato nel metodo DOW, è una misura del rilascio potenziale di energia a temperatura e pressione ambiente. Esso è valutato a partire dalla reattività e dall'inflammabilità della sostanza sulla base

dei numeri di pericolo NFPA (N_f e N_r). Se il materiale è una polvere combustibile, anziché il numero di infiammabilità (N_f) si utilizza il *Dust Hazard Class Number* (St). In Tabella 4.2 sono forniti i criteri per la determinazione del fattore sostanza MF sulla base delle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze e dei numeri di pericolo (N_f , N_r , St).

Tabella 4.2 Criteri per la determinazione del fattore sostanza MF

			Nr=0	Nr=1	Nr=2	Nr=3	Nr=4
<i>Liquidi o gas infiammabili e combustibili (compresi solidi volatili)</i>	Non combustibili	Nf=0	1	14	24	29	40
	FP > 93.3°C	Nf=1	4	14	24	29	40
	37.8°C < FP < 93.3°C	Nf=2	10	14	24	29	40
	22.8°C < FP < 37.8°C o FP < 22.8°C e BP > 37.8 °C	Nf=3	16	16	24	29	40
	FP < 22.8°C e BP < 37.8°C	Nf=4	21	21	24	29	40
<i>Polveri o nebbie combustibili</i>	St-1	-	16	16	24	29	40
	St-2	-	21	21	24	29	40
	St-3	-	24	24	24	29	40
<i>Solidi combustibili</i>	Compatti	Nf=1	4	14	24	29	40
	Granulari	Nf=2	10	14	24	29	40
	Schiume, fibre, polveri, ecc.	Nf=3	16	16	24	29	40

FP (Flash Point): temperatura di infiammabilità in vaso chiuso

BP (Boiling Point): temperatura di ebollizione a pressione atmosferica

4.6 Bilancio di ossigeno

Si tratta di un criterio sviluppato per classificare il potere esplosivo di sostanze ad alto contenuto energetico. Il concetto di base è che le molecole contenenti in sé abbastanza ossigeno da convertirsi in prodotti stabili di ossidazione sono intrinsecamente più pericolose di quelle che non hanno questa prerogativa. Il bilancio di ossigeno, per una generica molecola di composizione $C_xH_yO_z$, è definito come la differenza tra il suo contenuto di ossigeno e quello richiesto per ossidarla completamente:

$$Bo = -\frac{1600}{M} \cdot \frac{2x + y}{2 - z}$$

Se il bilancio di ossigeno è negativo, l'ossigeno contenuto nella molecola non è sufficiente ad ossidarla completamente, come accade per esempio per il trinitrotoluene (TNT), che esplose secondo la reazione:

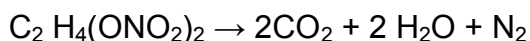


Il TNT per esplodere necessita di un detonatore, in assenza del quale brucia senza fenomeno esplosivo.

Se il bilancio di ossigeno è positivo, la molecola contiene atomi di ossigeno in eccesso; è il caso della nitroglicerina, che esplose secondo la reazione:



Quando un composto contiene l'esatto ammontare di ossigeno richiesto per la sua ossidazione completa, il bilancio di ossigeno è nullo. In questo caso si ha il massimo rilascio di energia e si parla di esplosione completa. Di questo tipo è l'esplosione del nitroglicole, secondo la reazione:



Si osserva che alcuni esplosivi (come ad esempio l'azotidrato di piombo) nell'esplosione non comprendono reazione ossidante; così per essi non si può parlare di bilancio di ossigeno.

Va detto poi che negli esplosivi l'ossigeno non è indispensabile (infatti alcune famiglie di esplosivi non lo contengono) tuttavia, quando è presente, esso gioca un ruolo molto importante in relazione alla liberazione di energia termica che nell'esplosione è associata alla scissione della molecola in altre più elementari.

Nella stima del potere esplosivo mediante il calcolo del bilancio di ossigeno occorre tenere presente che la capacità ossidante dell'ossigeno dipende non solo dalla sua proporzione nella molecola, ma anche dalla struttura della molecola stessa. Infatti, se l'ossigeno nella molecola è già associato direttamente all'idrogeno e al carbonio in combinazioni stabili esso non ha più la capacità di reagire con essi, cosa invece possibile quando il legame è labile, come per esempio accade nel caso del gruppo N=O. Per tenere conto di questo aspetto, si dovrebbe distinguere la percentuale di *ossigeno totale* da quella di *ossigeno attivo*, ma tale distinzione non è facilmente attuabile in conseguenza dei diversi fattori che influenzano i legami in una molecola.

4.7 Indice di Stull

Nel tentativo di trovare una base teorica all'instabilità delle sostanze, Stull notò che per le sostanze instabili c'è una piccola differenza tra il calore di decomposizione e quello di combustione in condizioni stechiometriche o tra la temperatura adiabatica di decomposizione T_d e quella di combustione, ottenendo una correlazione empirica tra tali differenze e il numero di reattività N_r del NFPA. Successivamente (1973), introducendo considerazioni cinetiche e

termodinamiche, definì un indice empirico di reattività, RHI (Reaction Hazard Index):

$$RHI=10 \cdot T_d / (T_d + 30 \cdot E_a)$$

dove T_d , proporzionale all'energia liberata in caso di decomposizione esotermica, rappresenta l'aspetto termodinamico, mentre l'energia di attivazione E_a (nell'intervallo 0-100 Kcal/mol) rappresenta la barriera energetica da superare per lo sviluppo della reazione e pertanto dà idea del termine cinetico. In generale il calcolo dell'indice empirico di reattività RHI dà valori bassi (1-3) per sostanze poco reattive e valori relativamente più elevati per le sostanze instabili (5-8).

4.8 ASTM - CHETAH

Il CHETAH (*CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation*) è un software proposto a partire dal 1974 dall'ASTM (American Society for Testing Materials) con l'obiettivo iniziale di valutare il pericolo potenziale di detonazione/deflagrazione di una specie chimica di cui è nota esclusivamente la struttura molecolare.

Successivamente, il software ha cominciato ad essere impiegato nell'industria chimica in un campo più ampio di applicazioni rispetto a quella originaria ed in particolare per il calcolo a priori dell'instabilità delle sostanze e della pericolosità delle loro miscele e delle reazioni chimiche in cui sono coinvolte. In pratica il CHETAH valuta i pericoli connessi con la termodinamica delle reazioni, permettendo di calcolare l'entalpia di reazione, il calore di combustione, i calori specifici, l'entropia ed altre proprietà termodinamiche.

Tutti i calcoli sono svolti a partire dalla semplice conoscenza della struttura molecolare della specie chimica, impiegando il calore di formazione calcolato utilizzando il metodo dei contributi di gruppo di Benson (Appendice B), che associa a ciascun elemento funzionale una certa aliquota del calore di formazione corrispondente alla struttura molecolare in cui è inserito; il database della versione più recente del software (7.3) contiene oltre 700 gruppi caratteristici.

Per ciascuna specie chimica, CHETAH calcola il valore di quattro parametri per ciascuno dei quali sono stati individuati dei valori che delimitano l'entità del rischio in termini qualitativi di alto, medio oppure basso (Tabella 4.3):

- il massimo calore di decomposizione: assumendo che si formino unicamente molecole elementari e stabili (come ad esempio azoto, acqua, anidride carbonica, metano, carbonio elementare, idrogeno e ossigeno),

- per mezzo di un algoritmo si calcola la combinazione dei prodotti che fornisce il valore massimo;
- la differenza tra il calore di decomposizione e quello di combustione: dipende dal numero di atomi di ossigeno presenti nella struttura molecolare; le sostanze più reattive contengono quasi sempre abbastanza ossigeno e perciò il rischio risulta tanto maggiore, quanto più questa differenza tra i due calori tende a zero;
 - il bilancio di ossigeno (già descritto)
 - un criterio rappresentato dalla seguente equazione:
$$Y = \frac{10 \cdot \Delta H_{\max} \cdot W}{n}$$

essendo ΔH_{\max} il massimo calore di decomposizione, W il peso molecolare del composto in grammi e n il numero di moli.

La valutazione in forma aggregata dei quattro parametri calcolati in precedenza, mediante l'applicazione di un algoritmo che impiega tecniche di *pattern recognition*, fornisce un indice predittivo teorico noto come ERE (*Energy Release Evaluation*).

Tabella 4.3 Valori limite considerati da CHETAH per ogni grado di pericolosità

Rischio	ΔH_{\max} [Kcal/g]	B_o	Y
Basso	$\Delta H_{\max} > -0,3$	$-240 < B_o < -160$	$Y < 30$
Medio	$-0,7 < \Delta H_{\max} < -0,3$	$-160 < B_o < -80$	$30 < Y < 110$
Alto	$\Delta H_{\max} < -0,7$	$-80 < B_o < +120$	$Y > 110$

I vantaggi dell'utilizzo di CHETAH derivano dalla possibilità di avere un indice numerico a cui è associata la pericolosità della sostanza e di calcolarne le proprietà termodinamiche. Il limite principale del CHETAH è che può essere prevista l'entità di fenomeni, ma non le condizioni di temperatura e pressione alle quali si verificano, né tantomeno la cinetica. Va considerato inoltre che il metodo può essere applicato solo dopo aver ipotizzato un certo meccanismo e determinati prodotti di reazione, non sempre di facile individuazione per esempio quando si studia una reazione di polimerizzazione.

Occorre inoltre considerare che le indicazioni fornite dal software sul pericolo potenziale associato a una certa specie risultano approssimate in relazione al fatto che tutti i calcoli sono svolti in fase gassosa. Nel caso di reagenti e prodotti in fase condensata, ciò non comporta tuttavia un errore rilevante. Infatti, per un idrocarburo generico, il calore di vaporizzazione è proporzionale al peso molecolare e perciò è possibile fare l'approssimazione che la somma dei pesi molecolari dei reagenti sia uguale a quella dei prodotti:

in questo modo la correzione si elide. Peraltro gli autori del software precisano che una parte dei dati sperimentali utilizzati per il calcolo dei contributi di gruppo deriva anche da prove in fase condensata.

Nel caso di consistenti fenomeni di non idealità, CHETAH può fornire soltanto dati grezzi: un esempio sono le reazioni in cui si sviluppano sostanze che hanno un elevato calore di soluzione in acqua, come ad esempio l'HCl (circa -18 Kcal/mol). In questi casi il calcolo dell'entalpia di reazione in fase gas, ignorando questo termine, fornisce un valore chiaramente approssimato per difetto. Considerazioni analoghe valgono per l'influenza dei calori di precipitazione di certi sali, oppure di diluizione.

4.9 IoMosaic Corporation – Indice di Melhem

Si tratta di un indice sviluppato da G. A. Melhem presso la IoMosaic, una società che opera nel settore tecnico, informatico e della consulenza nel campo della sicurezza industriale. L'approccio, descritto anche sul sito web <http://www.iomosaic.com>, è quello di un metodo di screening basato su dati termodinamici e calcoli di equilibrio – non sono richiesti dati sperimentali. Sono definiti quattro livelli di pericolo sulla base dei valori del calore di reazione e della temperatura adiabatica di reazione (Calculated Adiabatic Reaction Temperature, CART), calcolati rispetto alla composizione della miscela di reazione all'equilibrio mediante l'applicazione di software. Il calore di reazione, espresso come $\Delta H_r = \sum \Delta H_f^\circ$ (prodotti di decomposizione) - ΔH_f° (sostanza), viene stimato a partire dai calori di formazione disponibili in letteratura o ottenuti dall'applicazione di metodi di calcolo (es. CHETAH). Il valore di CART viene determinato mediante software.

I valori calcolati di ΔH_r e CART individuano quattro livelli di pericolo crescente da D a A (Tabella 4.4). Sostanze o reazioni con indice di pericolo D non presentano problemi significativi di reattività. Gli indici B o C indicano una sostanza o una reazione potenzialmente energetica, ma che non necessariamente presenta pericolo di esplosione; un'analisi sperimentale adeguata consente di caratterizzare meglio il pericolo ed individuare le condizioni per operare in sicurezza. Le sostanze o reazioni con indice A presentano un elevato grado di pericolo; in questi casi l'approfondimento sperimentale deve essere accompagnato da analisi finalizzate alla definizione delle condizioni appropriate di processo.

L'indice di Melhem è stato validato sia applicandolo a composti e reazioni dalle note caratteristiche di pericolo (esplosività ed infiammabilità), sia mediante metodi computazionali e prove sperimentali.

Tabella 4.4 Livelli di pericolo attribuibili con il metodo CART

Pericolo	Livello	Caratteristiche	ΔH_r stimato (cal/gmol)	+	CART stimato (K)
Nessun pericolo	D	Reazione endotermica o debolmente esotermica	≤ 100	--	--
Pericolo basso	C	Reazione con basso calore generato per unità di massa (es. polimerizzazioni in sospensione)	> 100 e ≤ 287	AND	≤ 700
Pericolo medio	B	Reazione moderatamente esotermica (es. polimerizzazioni in bulk)	> 287 e ≤ 724	OR	> 700 e ≤ 1600
Pericolo elevato	A	Reazione fortemente esotermica (es. ossidazioni)	> 724	OR	> 1600

Capitolo 5

Tecniche di indagine sperimentale

L'applicazione di metodologie predittive di tipo teorico quali quelle illustrate nel capitolo precedente consente di ottenere indicazioni sull'andamento di una reazione chimica a partire, essenzialmente, dalle informazioni disponibili sulle caratteristiche chimiche e fisiche delle sostanze coinvolte.

Tale approccio non è però esaustivo per la completa caratterizzazione del processo sotto il profilo della sicurezza e del controllo. La sola trattazione teorica, difatti, difficilmente riesce a tenere conto delle reali specie chimiche presenti in sistemi reagenti complessi, delle reali condizioni operative che si determinano nelle diverse tipologie di reattori industriali che possono essere impiegati, delle reali capacità dei sistemi impiantistici di reagire alle variazioni dei parametri di processo.

Per tali ragioni, ad un buon approfondimento teorico è opportuno affiancare la determinazione sperimentale avendo sempre ben presente il significato ed il ruolo delle diverse attività.

Il procedimento ottimale di studio, pertanto, prende avvio da un'introduzione teorica al problema, che può fornire indicazioni di massima, comunque utili per un'individuazione preliminare della potenziale pericolosità degli elementi ed aspetti più critici. Una volta identificate le potenziali criticità del processo e l'eventuale incertezza su dati importanti per la conduzione in sicurezza dell'impianto industriale, si prosegue con l'approccio sperimentale mirato, in modo da indagare e chiarire gli aspetti che necessitano approfondimenti ottimizzando la scelta dell'apparecchiatura e della tecnica più idonea e di conseguenza i tempi e le risorse necessari per l'analisi.

Come già ricordato, lo studio di una reazione potenzialmente divergente necessita di informazioni molteplici, quali: il calore sviluppato nel corso della reazione desiderata, il calore specifico della massa di reazione, l'aumento adiabatico di temperatura, i dati sulla cinetica della reazione desiderata, la sensibilità del sistema alle variazioni dei parametri di processo, l'intervallo di temperatura all'interno del quale si può innescare un'eventuale reazione indesiderata ed il suo calore di reazione, la velocità di aumento della temperatura in funzione della temperatura iniziale e del tempo, la velocità di crescita della pressione.

Non tutti i sistemi sperimentali di analisi permettono di ricavare queste informazioni né di ottenerle con lo stesso grado di precisione: la scelta dello strumento dipenderà quindi dal livello di approfondimento dell'indagine che si vuole effettuare.

Le metodologie d'indagine sperimentale impiegate in questo campo possono essere raggruppate in tre tipologie:

- analisi termica;
- calorimetria adiabatica;
- calorimetria di reazione.

In generale, qualunque sia la metodologia della prova, viene determinato il comportamento di una sostanza o di una miscela di reazione in seguito ad un particolare apporto di energia nelle condizioni operative impostate.

Nel presente capitolo sarà fornito un quadro delle principali tecniche sperimentali che possono essere condotte con i diversi strumenti e che possono essere suddivise nelle seguenti categorie:

- prove a salita di temperatura programmata: danno informazioni sulla probabilità che si inneschi l' autoriscaldamento e sulla sua severità;
- prove a temperatura costante: possono fornire informazioni sul comportamento cinetico;
- prove isoperiboliche o di accumulo di calore: danno un'indicazione della temperatura sicura di stoccaggio;
- prove adiabatiche: permettono una simulazione del caso più critico di mancato smaltimento del calore generato all'interno del reattore;
- prove di calorimetria di reazione: sono usate per lo studio della cinetica delle reazioni desiderate.

La descrizione delle principali tecniche sperimentali utilizzate per la caratterizzazione dell'instabilità termica delle sostanze e delle miscele di reazione è volta principalmente ad evidenziarne il campo di applicazione e l'affidabilità dei risultati ottenuti.

Per un inquadramento comparativo delle problematiche connesse alle principali tecniche sperimentali, si è proceduto con una raccolta critica di dati pubblicati nella letteratura specialistica, relativamente a diverse reazioni e sostanze. Un estratto di tale attività di studio è riportato in Appendice F e gli esempi illustrati dimostrano come i risultati ottenuti con metodi differenti possono variare anche considerevolmente l'uno dall'altro.

Inoltre va evidenziato che i dati sperimentali disponibili in letteratura sono piuttosto dispersi, riguardano sostanze poco diffuse e a volte i risultati pubblicati sono privi degli elementi necessari per effettuare una comparazione efficace; anche quando si riescono a reperire i risultati di analisi condotte in tempi differenti e con strumenti vari sulla stessa tipologia di reazioni, è molto difficile applicare le tecniche di logica induttiva per trarre conclusioni di valenza assoluta. La difficoltà è amplificata dal fatto che molto spesso vengono pubblicati solo risultati parziali: ad esempio la temperatura di *onset* a cui si riscontra l'innesco del fenomeno non è accompagnata dall'incremento adiabatico di temperatura, oppure dal valore massimo di velocità di temperatura registrato; in altri casi, si specifica il valore assunto dal fattore di inerzia termica, ma non si precisano la massa del campione ed il tipo di cella di test utilizzata, così come altre condizioni di prova.

Pertanto, in linea generale, se si trovano in letteratura studi condotti su una tipologia di sostanze o reazioni di interesse per un processo industriale specifico sotto studio, essi vanno considerati un riferimento ed un termine di confronto, ma sono comunque necessarie indagini sperimentali mirate, da condurre nelle condizioni operative che saranno adottate nel processo reale, per una conferma dei dati disponibili o un approfondimento delle informazioni.

Tale attività di ricerca critica ha anche avuto l'obiettivo di orientare la scelta del tipo di strumentazione da acquisire presso i laboratori di Arpa Piemonte, descritta nei dettagli al successivo Capitolo 6, e dei primi cicli di analisi che sono state condotte, descritti nell'Appendice D.

5.1 Problematiche delle tecniche sperimentali

Una prova a salita di temperatura programmata condotta su una sostanza termolabile consente di ottenere informazioni sulla temperatura di innesco della reazione esotermica di decomposizione (T_{onset}). In realtà la pericolosità di una reazione non può essere individuata da un'unica prova sperimentale, ma dovrebbe sempre essere valutata in base ad una serie di prove in condizioni diverse, per evidenziare quando il campione inizia a mostrare segni di instabilità termica.

In generale, l'innesco di un fenomeno esotermico (o temperatura di onset) è rilevato quando il calore generato dalla reazione inizia a superare il limite di sensibilità dello strumento: questo significa che strumenti più sensibili forniscono valori più bassi per la temperatura di inizio di una stessa reazione di decomposizione.

La temperatura di onset dipende inoltre dalla velocità di riscaldamento programmata impostata per l'esperimento. Prove condotte a velocità di riscaldamento troppo elevate potrebbero dare indicazioni di assenza di fenomeni esotermici nel campo di temperature operative di interesse, mentre un'impostazione più lenta della crescita della temperatura, pur aumentando i tempi di analisi, potrebbe dare indicazioni più precise e rilevare temperature di onset più basse, anche rientranti nel campo di temperature a cui normalmente viene condotto il processo. Pertanto, è consigliabile ripetere l'esperimento a diverse scale temporali, in funzione dei risultati ottenuti dalle prime prove di screening, e procedere ad una migliore caratterizzazione del comportamento della sostanza/miscela restringendo eventualmente il campo di indagine, ma diminuendo la velocità di riscaldamento per ottenere dati più affidabili.

I risultati ottenuti con metodi sperimentali o modalità di conduzione diversi possono quindi variare notevolmente l'uno dall'altro ed è pertanto essenziale che il rapporto di analisi, sul quale il progettista basa le proprie valutazioni per l'industrializzazione del processo e l'analista di rischio le proprie ipotesi per la redazione del rapporto di sicurezza, contenga sempre l'indicazione dell'apparecchiatura utilizzata ed il riferimento alle condizioni in cui è stata condotta la prova.

I risultati ottenuti sperimentalmente non vanno pertanto considerati come valori assoluti, ma indicativi, come emergerà più chiaramente nel seguito, soprattutto in Appendice F, e dovrebbero essere assunti termini correttivi o margini di sicurezza in funzione del grado di affidabilità dello strumento utilizzato e del tipo di prova condotta.

Un criterio decisionale basato su un'osservazione empirica, riconosciuta a partire dagli Anni Ottanta è la cosiddetta "*regola empirica dei 100°C*" secondo la quale, se la temperatura operativa del processo è inferiore di almeno 100°C a quella più bassa a cui corrisponde l'insorgere di un fenomeno esotermico rilevabile da un tracciato *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), non è necessario proseguire le indagini con una prova di calorimetria adiabatica, ad esempio di tipo *Accelerating Calorimeter* (ARC), che ha una sensibilità strumentale migliore nel rilevare l'effetto esotermico.

Tale regola è uno dei criteri a disposizione per l'interpretazione dei risultati sperimentali: può dare indicazioni di massima, tuttavia non ha validità

universale, sono state infatti osservate eccezioni e le condizioni sperimentali possono alterarne la veridicità.

Nel seguito del capitolo vengono presentate le principali tecniche sperimentali, evidenziandone vantaggi e difetti o limitazioni d'uso e soprattutto la loro complementarità. Si tratta in ogni caso di attività specialistiche che richiedono, da parte di chi le svolge, una discreta esperienza per la corretta interpretazione dei dati in funzione delle condizioni di prova.

5.2 La conduzione di prove sperimentali

La caratterizzazione completa di un processo dal punto di vista della stabilità termica richiede tempi lunghi, poiché si dovrebbero analizzare singolarmente reagenti, solventi, catalizzatori ed altri additivi, intermedi di reazione, oltre ai prodotti ed eventuali sottoprodotti di reazione.

L'approccio sperimentale non è facile. Infatti mancano ancora regole condivise, protocolli e procedure ben definite, nonostante i progressi derivanti dall'attività di gruppi di studio composti da esperti internazionali, come ad esempio il progetto di ricerca europeo Harsnet (www.harsnet.de). Inoltre, come si è detto, non esiste una prova che definisca da sola ed in modo esaustivo il pericolo chimico.

Gli esperti in questo campo concordano relativamente al fatto che i risultati delle analisi non si possano considerare isolatamente e non abbiano un valore assoluto e che una valutazione del rischio condotta mediante l'uso di una sola tecnica analitica potrebbe non risultare esaustiva.

La procedura corretta è in generale quella di iniziare la campagna di prove sperimentali su piccola scala (screening preliminare), nelle quali la massa del campione utilizzato è dell'ordine di qualche milligrammo.

Questo tipo di analisi ha l'obiettivo di effettuare uno screening preliminare e veloce per l'ottenimento di informazioni qualitative, ad esempio: nel campo di temperature indagato, si sviluppano gas e vapori da reazioni secondarie? Ci sono transizioni di fase? Le reazioni sono esotermiche oppure endotermiche, veloci oppure lente?

Uno svantaggio di operare con pochi milligrammi di sostanza è legato alla scarsa riproducibilità del dato analitico, in relazione alla difficoltà di avere un campione omogeneo e rappresentativo della miscela di reazione da sottoporre ad analisi. D'altro canto, essendo prove condotte su quantità molto piccole di campione, non presentano particolari rischi per gli sperimentatori, a differenza

di quelle su larga scala, che richiedono invece l'adozione di cautele per tutelare l'incolumità delle persone che svolgono l'analisi.

Gli accertamenti possono poi proseguire su quantità di campione maggiori (i quantitativi possono variare tra circa 50 e circa 1000 grammi) soltanto dopo aver escluso, o comunque individuato, eventuali effetti termici improvvisi e di grande entità. Con questo secondo tipo di esperimenti si ottengono dati più accurati sulla termochimica; si noti però che i risultati delle prove condotte su quantitativi di sostanza anche dell'ordine di una decina di grammi sono da intendersi come l'output di uno screening molto dettagliato, ma non possono comunque essere utilizzati direttamente per lo scale-up del processo. Devono invece essere confermati, una volta individuate le condizioni operative ottimali, da prove condotte su quantitativi maggiori.

Una delle criticità delle tecniche analitiche rimane l'impossibilità di poter correlare esattamente l'effetto macroscopico rilevato dallo strumento con gli eventi a livello molecolare, come la formazione di nuove specie chimiche e legami. Una limitazione ancora più rilevante è costituita dalla difficoltà intrinseca degli strumenti nel riprodurre fedelmente su piccola scala le situazioni esistenti in un impianto produttivo, con particolare riferimento alla rappresentatività del campione sottoposto ad analisi, al suo grado di omogeneità ed al quantitativo necessario per avere risultati affidabili.

In generale, per quanto riguarda l'accuratezza delle misure strumentali della temperatura di onset, una bassa velocità di riscaldamento consente di registrare l'inizio dell'effetto termico a una temperatura apparente più bassa, però lo stesso risulta meno pronunciato ed è meno facile da quantificare.

Per quanto riguarda invece l'accuratezza delle misure strumentali dell'incremento di pressione, che con alcune apparecchiature è possibile effettuare direttamente, essa dipende dal grado di riempimento delle celle portacampione che, in genere, è molto inferiore a quello dei reattori chimici utilizzati nella pratica industriale.

Ad esempio, quando si studiano sostanze che, a seguito di reazioni di decomposizione, sviluppano specie gassose è preferibile svolgere le analisi mantenendo inizialmente nella cella portacampione uno spazio libero ampio: in tal modo si realizza un cuscinetto di gas che smorza gli innalzamenti più repentini di pressione ed evita danneggiamenti ai sensori.

Riassumendo, le indagini sperimentali di stabilità termica dovrebbero essere pianificate su sostanze e processi al fine di ottenere le seguenti indicazioni utili:

- *ricavare i dati necessari per la progettazione delle apparecchiature (scale up) e dei dispositivi di sicurezza; è noto infatti come un gran numero di*

incidenti causati dalla perdita di controllo di una reazione chimica si sia verificato per un'inadeguata stima della quantità di calore generata e che doveva essere smaltita dal sistema di scambio durante il passaggio di scala dal laboratorio alla produzione. Occorre ancora tenere presente che le condizioni dell'impianto sono spesso diverse da quelle di laboratorio: per esempio, per la costruzione delle apparecchiature si usano metalli invece del vetro; i tempi di residenza sono più lunghi, in occasione delle fermate e del colaggio dei reattivi; i sottoprodotti possono accumularsi; i reagenti contengono una maggiore concentrazione di impurezze;

- *identificare le condizioni operative ottimali*, con riferimento alla sicurezza, alla qualità, ai costi; in particolare stabilire i margini di sicurezza tra le condizioni operative normali e l'inizio degli effetti pericolosi;
- *identificare la possibilità che si verifichino eventuali reazioni chimiche secondarie oppure di decomposizione* e di conseguenza pianificare le strategie di prevenzione di eventuali evoluzioni *runaway*.

Per quanto riguarda l'ultimo aspetto, gli esperimenti dovrebbero essere pianificati per analizzare le condizioni corrispondenti allo scenario peggiore che è ragionevole ipotizzare (ad esempio in termini di temperatura raggiunta oppure di dosaggio errato dei reagenti).

5.3 Il fattore di inerzia termica Φ

Uno dei dati più significativi che è importante conoscere per la sicurezza del processo è la massima temperatura raggiungibile dal sistema nella peggiore delle condizioni, vale a dire in condizioni adiabatiche, dove non si hanno scambi di calore con l'esterno e tutto il calore generato va a riscaldare la massa in reazione.

In realtà in un'apparecchiatura sperimentale come un calorimetro è piuttosto difficile riprodurre le condizioni adiabatiche. Le deviazioni rispetto alla condizione adiabatica ideale sono essenzialmente di due tipi: lo scambio di calore dalla cella portacampione verso le altre parti della camera di prova in cui è contenuta e quello dello stesso campione verso la cella portacampione. Lo scambio tra cella e camera di prova cresce con l'aumentare della velocità di autoriscaldamento e dipende dalle caratteristiche costruttive intrinseche dello strumento di misura, che determinano la sensibilità dell'apparecchio in termini di capacità di rilevare l'inizio degli effetti esotermici e di accompagnarne fedelmente l'evoluzione.

Per tenere conto invece del calore generato dal campione e “perso” per riscaldare il contenitore, si definisce il fattore di inerzia termica Φ , che dipende dal rapporto tra le capacità termiche della massa di campione e della cella portacampione impiegata:

$$\Phi = 1 + \frac{\text{capacità termica del portacampione}}{\text{capacità termica del campione}}$$

In condizioni adiabatiche $\Phi = 1$, ma nel caso $\Phi = 2$, ad esempio, solo metà dell'energia liberata dalla reazione chimica ha aumentato la temperatura della miscela, l'altra metà invece è servita a riscaldare la cella portacampione.

Sostanzialmente, in scala ridotta la capacità termica della cella portacampione rappresenta una frazione molto meno trascurabile di quella complessiva rispetto alla situazione che si verifica in un reattore industriale dove, nel corso di una reazione runaway, le condizioni che si instaurano sono molto vicine all'adiabaticità ($\Phi = 1,05$).

Dal punto di vista pratico, l'innalzamento di temperatura del campione ottenuto nelle condizioni sperimentali è quindi solo una quota di quello che si avrebbe nel reattore industriale.

Con un'apparecchiatura sperimentale con un fattore Φ elevato non si può pertanto escludere di avere trascurato fenomeni (ad esempio eventuali reazioni secondarie del prodotto, oppure decomposizione termica del solvente) che potrebbero avvenire in un campo di temperatura che di fatto non può essere raggiunto in scala ridotta, ma non è escluso possano verificarsi su scala reale. Per superare questi svantaggi, sono stati sviluppati apparecchi con Φ molto basso, utilizzando un sistema di compensazione delle pressioni interna ed esterna alla cella di misura, realizzata con una parete metallica sottile.

Un elemento a favore dei calorimetri che hanno un Φ elevato è tuttavia il seguente: il calcolo dell'entalpia di reazione risente molto meno dell'inaccuratezza con cui è noto il calore specifico del campione (mentre invece può essere misurato o calcolato con precisione quello della cella portacampione al variare delle condizioni di temperatura, essendo solitamente metallica). Inoltre la stessa inerzia termica della cella portacampione ne rende più semplice e riproducibile il controllo dell'adiabaticità da parte del sistema di regolazione della temperatura che controlla il flusso di calore tra parete della cella e strumento di misura.

Il valore di Φ a rigore non si mantiene costante nel corso di una prova, a causa della dipendenza delle capacità termiche dalla temperatura e dalla composizione, ovvero dal grado di conversione; generalmente il calore specifico della miscela è calcolato come una media aritmetica tra quello dei reagenti e

quello dei prodotti. Variazioni ben più significative di Φ si hanno naturalmente nelle prove condotte in semibatch, poiché la massa del campione aumenta progressivamente nel tempo.

Come ricordato al capitolo 3, l'aumento di temperatura è proporzionale al grado di conversione e la costante di velocità dipende dalla temperatura secondo la legge di Arrhenius. Dalla curva di produzione del calore è inoltre possibile desumere i parametri cinetici che caratterizzano il sistema reagente. La teoria di Townsend e Tou permette l'estrapolazione dei dati sperimentali a quelli reali attraverso il valore di Φ :

$$\Delta T_{ad} (\Phi=1) = \Phi^* \Delta T_{ad} (\Phi>1)$$

5.4 Tecniche di analisi termica

Le metodologie di analisi termica sono tecniche analitiche utili per uno screening preliminare della stabilità termica delle singole sostanze che partecipano alla reazione chimica che si vuole studiare, considerate separatamente, oppure in miscela tra loro.

Sono ricompresi in questa categoria gli strumenti per la termogravimetria (TGA) e l'analisi termica differenziale (DTA), commercializzati a partire dalla metà degli Anni Sessanta, e quelli per l'analisi calorimetrica differenziale (DSC), messi a punto subito dopo.

Nel corso del tempo il grado di precisione ed affidabilità di questi dispositivi è andato via via aumentando: gli strumenti più moderni dispongono di decine di termocoppie miniaturizzate collegate in serie fra loro e gestite da software per un'amplificazione del segnale che si traduce in una sensibilità e un'accuratezza della misura sempre maggiori, accompagnate dall'evoluzione dell'elettronica e dalla possibilità di automatizzare la procedura di analisi.

Le prove possono avvenire in atmosfera ossidante, in genere aria, per valutare eventuali reazioni di combustione, o in atmosfera inerte per lo studio della decomposizione impiegando azoto oppure argon, con portate nell'ambiente che contiene la cella di misura dell'ordine di 50 ml/min.

In generale il campione, in quantità dell'ordine di pochi milligrammi, è sottoposto a prove dinamiche a salita di temperatura programmata oppure condotte in condizioni isoterme.

Le prime hanno l'obiettivo di stimare la T_{onset} . Come già osservato, il valore rilevato della T_{onset} è funzione della sensibilità dello strumento, essendo la temperatura alla quale il flusso di calore generato dal campione è

sufficientemente grande da poter superare sia le dispersioni termiche dello strumento, sia la soglia di rilevazione dello stesso.

Le analisi in condizioni isoterme hanno invece l'obiettivo di determinare il calore di reazione approssimato e il *Time to Maximum Rate* (TMR). Dopo aver effettuato un primo ciclo di prove dinamiche variando la velocità di riscaldamento per individuare la T_{onset} , si svolge in genere una seconda serie di prove isoterme variando la temperatura.

5.4.1 Termogravimetria (TGA)

La *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) consiste nella misura della variazione, in funzione della temperatura, del peso del campione sottoposto a riscaldamento progressivo. Schematicamente, gli apparecchi sono costituiti da un fornello, una bilancia di precisione e un registratore della temperatura (Figura 5.1).

La TGA permette di evidenziare sia le trasformazioni fisiche (sublimazione, evaporazione, assorbimento, desorbimento, adsorbimento), sia quelle chimiche (decomposizione, ossidazione, riduzione, combustione) attraverso la perdita di peso che subisce il campione a seguito dello sviluppo di gas derivanti da reazioni di decomposizione o dall'evaporazione di specie volatili (Figura 5.2). Derivando la curva perdita di peso percentuale rispetto al tempo si ottiene la variazione della velocità di variazione del peso nel tempo.

Lo studio di quest'ultima curva permette una rilevazione più precisa delle temperature che caratterizzano la trasformazione in esame: temperatura di inizio e fine trasformazione, temperatura di picco, trasformazioni che avvengono, in funzione della forma del picco.

Analogamente alle altre tecniche sperimentali, anche la TGA risente di numerosi fattori che influenzano la riproducibilità della misura, di tipo strumentale (ad esempio la velocità di riscaldamento e l'atmosfera del forno), oppure dipendenti dal campione (ad esempio la solubilità nel campione dei gas sviluppati). La perdita di peso del campione può essere determinata dallo sviluppo di gas di decomposizione o dalla vaporizzazione della sostanza sottoposta ad analisi o del solvente in cui è stata preventivamente disciolta. Di conseguenza, ai fini dello studio della decomposizione termica, l'analisi termogravimetrica fornisce risultati attendibili per i composti che non vaporizzano prima di decomporsi.

La prova può essere eseguita in atmosfera ossidante, in genere aria, per valutare anche l'insorgenza di eventuali reazioni di combustione, oppure in atmosfera di azoto, per lo studio della decomposizione non ossidativa.

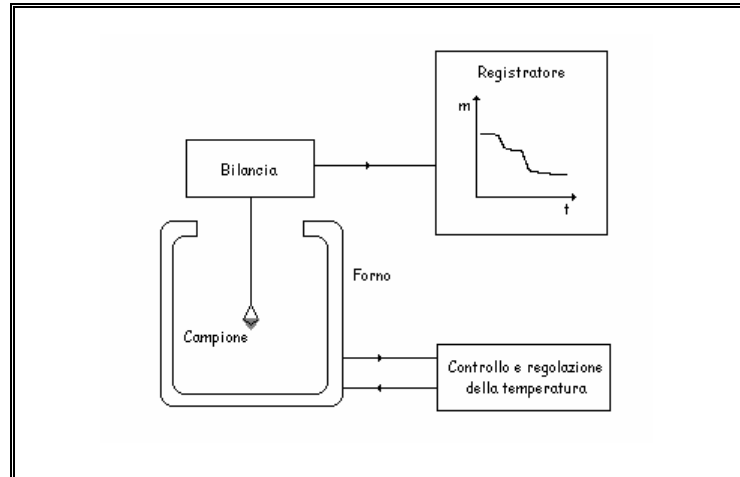


Figura 5.1 Schema di apparecchiatura per l'analisi termogravimetrica

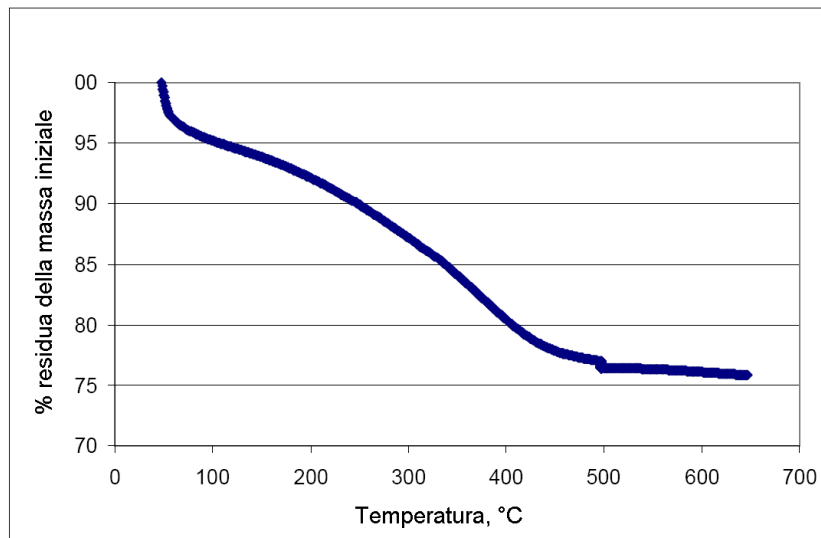


Figura 5.2 Esempio di tracciato ottenuto con analisi TGA

Le principali variabili che influenzano la misura sono le seguenti:

- la velocità di riscaldamento del forno (al suo aumentare, le temperature percepite della trasformazione tendono a spostarsi verso valori generalmente superiori);
- l'atmosfera nel forno (anche in termini di portata gassosa che lambisce il campione, oltre che di concentrazione dell'ossigeno);
- il tipo di campione in termini di quantità, omogeneità, dimensioni delle particelle e conducibilità termica.

5.4.2 Analisi termica differenziale (DTA)

La *Differential Thermal Analysis* (DTA) consiste nella misura della variazione della differenza di temperatura tra il campione e un riferimento noto, entrambi sottoposti a riscaldamento progressivo, a seguito di trasformazioni esotermiche, oppure endotermiche.

Con questa tecnica, il campione in esame è sottoposto ad un riscaldamento con salita di temperatura lineare e viene registrata nel corso della prova la differenza di temperatura tra lo stesso ed un riferimento inerte. Nel momento in cui avviene una trasformazione a cui si associa assorbimento o cessione di calore, la strumentazione registra uno scostamento dalla linea di base che può essere positivo, se il fenomeno è di tipo esotermico, oppure negativo, se questo è endotermico. Anche in questo caso, l'analisi può essere eseguita in atmosfera ossidante (aria) o inerte (azoto). Tra i fattori che influenzano l'analisi vi sono velocità di riscaldamento e natura del campione. Le masse di campione in gioco sono relativamente piccole (dell'ordine dei mg) e questo può comportare difficoltà nella realizzazione di misure su campioni rappresentativi del processo reale e di estrapolazione dei dati. La DTA fornisce un'indicazione dei valori di temperatura in gioco, ma non quella quantitativa dell'energia associata alle trasformazioni.

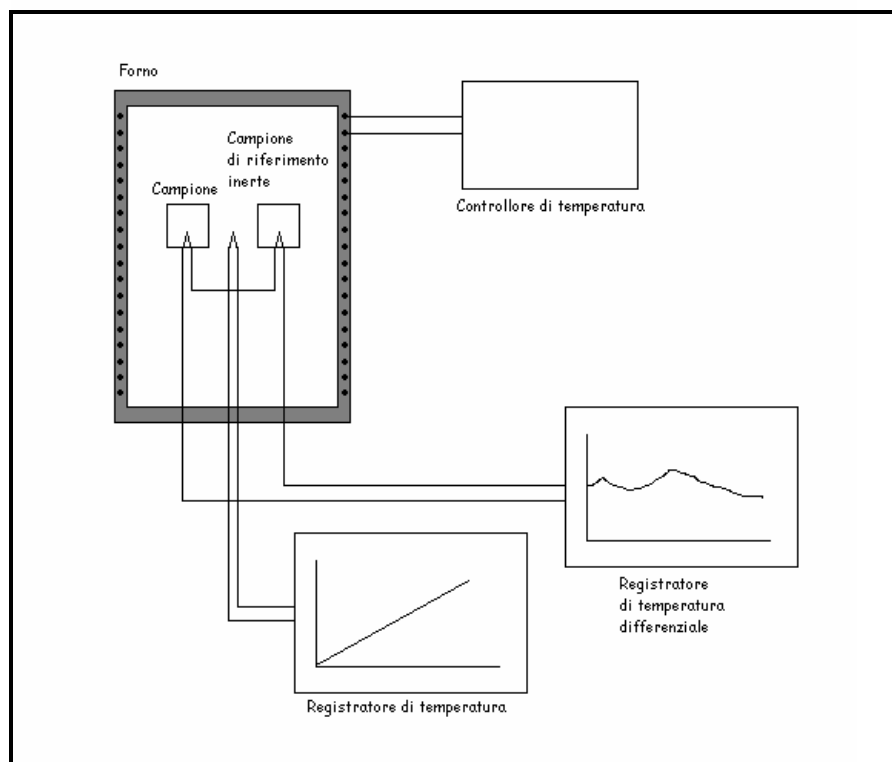


Figura 5.3 Schema di apparecchiatura per l'analisi termica differenziale

5.4.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) consiste nella misura del calore emesso oppure assorbito dal campione rispetto a un riferimento noto, entrambi sottoposti a riscaldamento progressivo, attraverso la registrazione della quantità di energia che è necessario fornire oppure sottrarre al campione per annullare la differenza di temperatura con il riferimento. Ogni squilibrio del sistema viene infatti corretto per ristabilire l'uguaglianza tra le temperature e l'energia elettrica necessaria fornisce una misura diretta dell'energia termica sviluppata oppure assorbita durante la trasformazione.

La DSC è una delle tecniche più utilizzate per caratterizzare le proprietà dei materiali: viene in genere eseguita per lo screening preliminare di materie prime e prodotti per evidenziare la temperatura di inizio e l'entità dei fenomeni, con la stima dell'energia termica scambiata durante una trasformazione chimica o fisica.

La prova può essere eseguita in atmosfera ossidante (aria) o inerte (azoto) con qualche complicazione operativa per l'eliminazione dell'aria statica. L'output di una prova DSC è una curva del tipo rappresentato in Figura 5.4.

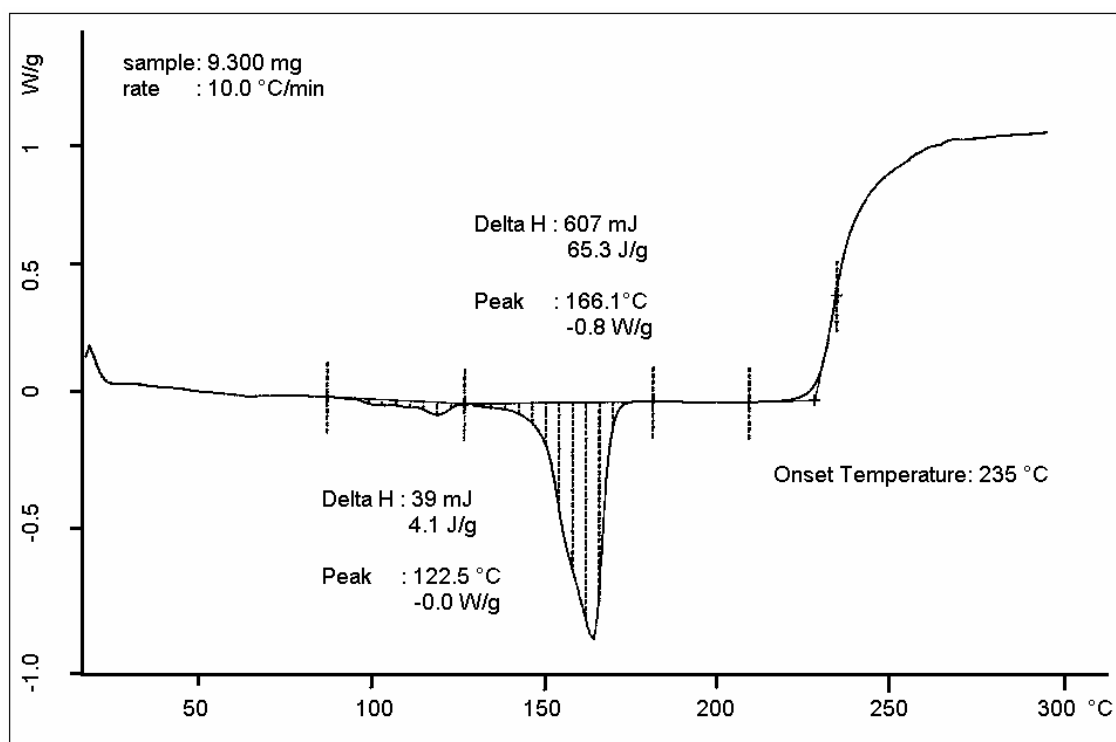


Figura 5.4 Esempio di tracciato ottenuto con analisi DSC

Sottoponendo il campione ad una prova di riscaldamento programmato, la prima informazione che si ottiene da un'analisi DSC è la temperatura di onset, cioè quella temperatura alla quale lo strumento riesce a percepire l'inizio di un fenomeno esotermico. La presenza di impurezze o di catalizzatori può fare scendere significativamente il valore della temperatura di inizio decomposizione, molto importante è anche la scelta del materiale dei crogioli che deve essere chimicamente inerte nei confronti della sostanza sottoposta ad indagine, per non influire sull'andamento del termogramma.

Il tracciato ottenuto nel corso della prova registra l'andamento della produzione di calore in funzione della temperatura e la stima dell'area di un eventuale picco dà un'indicazione quantitativa del calore coinvolto nella trasformazione. Anche la pendenza del tracciato è importante per definire la pericolosità della reazione: a parità di area del picco globale, una salita repentina della curva è indice di pericolosità maggiore e può essere provocato da un forte incremento della costante di velocità con la temperatura o da un alto valore dell'entalpia di reazione.

Dalla forma dei tracciati si ottengono anche informazioni qualitative sul tipo di reazione: un andamento gaussiano corrisponde a reazioni con cinetica secondo Arrhenius, un andamento asimmetrico suggerisce meccanismi di reazione autocatalitici o di polimerizzazione radicalica a catena, mentre curve che hanno più di un picco si riferiscono a reazioni complesse.

La stima dell'entalpia di decomposizione ΔH_d si può ottenere applicando la seguente equazione:

$$\Delta H_d = \frac{k(T) \cdot A}{m}$$

essendo:

$k(T)$ la costante di calibrazione dello strumento;

A l'area del picco;

m la massa del campione.

Sottoponendo il campione a numerose prove DSC variando la velocità di riscaldamento e riportando su un grafico le velocità di riscaldamento in funzione dell'inverso delle corrispondenti temperature di picco, si ottiene una retta la cui pendenza corrisponde all'energia di attivazione della reazione di decomposizione. Questo metodo è valido per reazioni che seguono la legge di Arrhenius, mentre non è invece applicabile, per esempio, a reazioni autocatalitiche o consecutive.

Con questo tipo di strumentazione è inoltre possibile condurre prove in modalità isoterma, con velocità di riscaldamento uguale a zero. In questo caso, la cella portacampione è inserita all'interno dell'apparecchiatura preriscaldata

alla temperatura voluta di test. Un'analisi di questo tipo serve per indagare il comportamento di una sostanza mantenuta per un certo tempo ad una temperatura nota e per determinare il tempo di induzione di eventuali fenomeni degradativi. Ad esempio possono essere studiate in questo modo sostanze termolabili quali i perossidi o reazioni autocatalitiche o di polimerizzazione in assenza di inibitori.

I fattori che influenzano la misura sono simili a quelli discussi per l'analisi termica differenziale (DTA) e la termogravimetria (TG). Manipolare pochi milligrammi di sostanza è un grande vantaggio, soprattutto per l'esame preliminare di sostanze dalle caratteristiche non note che potrebbero decomporsi o esplodere violentemente, ma l'estrapolazione dei dati ottenuti dalle prove DSC è molto difficile poiché si opera in condizioni profondamente differenti da quelle operative normali.

Tecniche di questo tipo non forniscono informazioni sull'andamento della pressione all'interno del sistema. Un'ulteriore complicazione è connessa con lo sviluppo di prodotti gassosi durante la reazione di decomposizione con conseguente aumento della pressione, che può portare alla rottura della cella portacampione e fuoriuscita di sostanza. La temperatura di onset e l'intervallo di temperatura in cui si rileva la reazione esotermica sono sempre influenzati dalle condizioni sperimentali (velocità di riscaldamento del campione, sensibilità di soglia dell'apparecchiatura e massa del campione).

Tali aspetti hanno ovviamente ricadute sulla bontà dei risultati e solo l'esperienza dell'analista può darne una corretta interpretazione per l'utilizzo in campo industriale.

5.4.4 Criteri di valutazione del dato analitico

Le principali informazioni ottenibili con le tecniche di analisi termica riguardano la misura della temperatura a cui iniziano evidenti fenomeni degradativi (T_{onset}) e l'energia ad essi associata, corrispondente all'area sottesa ai picchi evidenziati dal profilo termico. Occorre precisare che le informazioni ottenute con questo tipo di analisi sono spesso più qualitative che quantitative: l'interesse principale di queste prove consiste soprattutto nell'osservare se il campione manifesta segni di instabilità termica ed in quale intervallo di temperatura.

Il calore di reazione, ottenuto come integrazione del termogramma, fornisce una prima stima sulla severità della reazione: un picco esotermico a cui è associata un'energia superiore a 200 J/g suggerisce l'esistenza di un pericolo potenziale, mentre se l'energia misurata è vicina a 1000 J/g il pericolo è molto

probabile. A titolo di confronto si può riportare il dato associato a reazioni di decomposizione esplosiva, per il quale si registrano valori dell'ordine dei 2000 J/g. Se l'altezza massima del picco è inferiore a 2 mW, si suggerisce di ripetere la prova impiegando una massa di campione maggiore, dal momento che essa è proporzionale al calore rilasciato e quindi all'intensità del segnale misurato. Occorre inoltre verificare che gli scostamenti dei valori di energia, misurati in corrispondenza a velocità di riscaldamento diverse e campioni analoghi, non siano superiori al 10%.

La forma del termogramma fornisce, come già osservato, indicazioni sulla velocità del fenomeno: picchi molto pronunciati e stretti corrispondono a rilasci repentini di energia e quindi a reazioni veloci; al contrario, un picco largo e piatto indica una reazione più lenta, normalmente gestibile con più margine di sicurezza in un processo industriale.

Anche l'atmosfera del forno può influenzare l'analisi, così come l'aria statica che rimane intrappolata all'interno del crogiolo sigillato e che può perciò provocare reazioni di combustione che alterano in misura significativa la precisione del dato per la comparsa di picchi esotermici che possono indurre a misure preventive non necessarie, con conseguente penalizzazione di un processo: nei casi dubbi conviene perciò effettuare le operazioni di chiusura del crogiolo in atmosfera inerte.

Le considerazioni relative a vantaggi e svantaggi dell'utilizzo delle tecniche di analisi termica sono riassunte e dettagliate nella Tabella 5.1.

Le informazioni ottenibili attraverso l'analisi termica non sono esaustive in quanto non solo non permettono una caratterizzazione completa del sistema, ma anche perché sono ricavate, come già detto, in condizioni sperimentali molto diverse da quelle operative reali. Queste tecniche di indagine sono tuttavia utili ed irrinunciabili per uno screening preliminare sulla stabilità delle sostanze. Spesso la necessità di sottoporre il campione ad analisi ulteriore viene stabilita attraverso la regola empirica dei 100°C già ricordata in precedenza, che afferma: se la differenza tra la temperatura operativa del processo e quella di onset della decomposizione è maggiore di 100°C non è necessario procedere ad analisi ulteriori. Tale regola non è tuttavia rigorosa ed applicarla senza prestare attenzione alla consistenza dei risultati sperimentali ottenuti può essere rischioso.

Tabella 5.1 Principali vantaggi e svantaggi delle tecniche di analisi termica

Vantaggi	Svantaggi
<p>I tempi di analisi sono piuttosto brevi: da meno di 1 ora a poco più di 3 ore, considerando temperature massime raggiunte pari a circa 400°C a partire da quella ambiente e velocità di riscaldamento del campione variabili tra 2, 5, 10 oppure 20 °C/min.</p> <p>Con celle di misura particolari, il campo di temperature investigato può variare da -150°C a +1500°C: è perciò estremamente ampio.</p>	<p>Velocità di riscaldamento elevate (10 ÷ 20°C/min) forniscono valori di T_{onset} maggiori di quelli effettivi: da quest'osservazione empirica è stata derivata la cosiddetta regola dei 100°C. Velocità di riscaldamento elevate favoriscono inoltre la sovrapposizione di picchi corrispondenti a fenomeni distinti che iniziano ad avvenire nello stesso intervallo di temperature.</p>
<p>Sono sufficienti quantità molto ridotte di campione: le masse generalmente sono comprese tra 5 e 30 mg.</p>	<p>La composizione del campione analizzato può essere diversa da quella del materiale da studiare, in particolare quando questo è eterogeneo, pertanto i dati possono non essere rappresentativi del sistema reale.</p>
<p>Possono essere usati crogioli di materiale diverso (alluminio, vetro, acciaio, titanio, oro), chiusi (con opportuno disco di sicurezza tarato) oppure aperti, di volume variabile tra 40 µl e 270 µl. Con crogioli in vetro si utilizzano velocità di riscaldamento più basse di quelle impiegate con crogioli in metallo, a causa della maggiore resistenza al trasporto di calore.</p>	<p>Il materiale del crogiolo può essere attaccato chimicamente dal campione e svolgere effetti catalitici, esaltati dal grande rapporto superficie / volume. Può essere utile impiegare crogioli dello stesso materiale con cui sarà costruito il reattore industriale.</p> <p>Le analisi svolte con crogioli chiusi non consentono misure dell'incremento di pressione e possono talvolta comportare il cedimento del crogiolo stesso e danni all'apparecchio.</p> <p>Le analisi svolte con crogioli aperti, o a non perfetta tenuta, possono fornire una misura del calore di reazione inferiore a quello effettivo, a causa dell'evaporazione del campione prima di raggiungere la temperatura di decomposizione, oppure dell'evaporazione dei prodotti di decomposizione stessi, accompagnata dal trasporto di calore verso l'esterno.</p>

5.4.5 Altri strumenti di screening termico

5.4.5.1 RADEX

Il Radex è un apparecchio che svolge la funzione della DTA su una scala più ampia: la cella di test infatti ha un volume compreso tra 1,5 e 3 cm³ e può essere di tipo aperto o chiuso, in vetro oppure in acciaio, resistente fino a circa 200 bar di pressione. Nel caso di campioni che mostrano esotermie molto blande, si possono utilizzare celle fino a un volume di 30 cm³. Può funzionare come calorimetro adiabatico oppure, al fine di valutare la stabilità termica delle sostanze, le prove possono essere condotte anche in modalità isoterma.

5.4.5.2 ARSST

L' *Advanced Reactive System Screening Tool* (Figura 5.5) è uno strumento di impiego più semplice e più economico del VSP, descritto nel seguito. Il vantaggio rispetto al VSP è di avere una cella portacampione di volume più piccolo (10 cm³), che richiede perciò quantità inferiori di campione. Lo svantaggio principale è che, nelle prime versioni commercializzate, si possono condurre soltanto test in cella aperta, essendo questa di vetro. Per tale motivo, il valore massimo di temperatura che si può raggiungere a pressione atmosferica per un sistema *tempered* corrisponde alla temperatura di ebollizione della miscela di reazione, a meno di pressurizzare il sistema.

A inizio 2006 è stata proposta una nuova versione dello strumento, per svolgere prove anche in cella chiusa. Quest'ultima, collocata in un recipiente resistente alla pressione munito di disco di rottura, analogamente ad esempio al RADEX, già discusso in precedenza, dispone di un agitatore magnetico e permette l'aggiunta di reattivi durante l'esperimento. Si riesce ad ottenere un fattore di inerzia termica $\Phi = 1,04$. Il campione è sottoposto ad un incremento programmato di temperatura, realizzato con una resistenza elettrica immersa direttamente in esso, per cui la tonalità termica delle reazioni è misurata in condizioni di riscaldamento esterno.

Uno dei vantaggi dello strumento è la sua maneggevolezza, che consente di effettuare prove anche direttamente in campo.

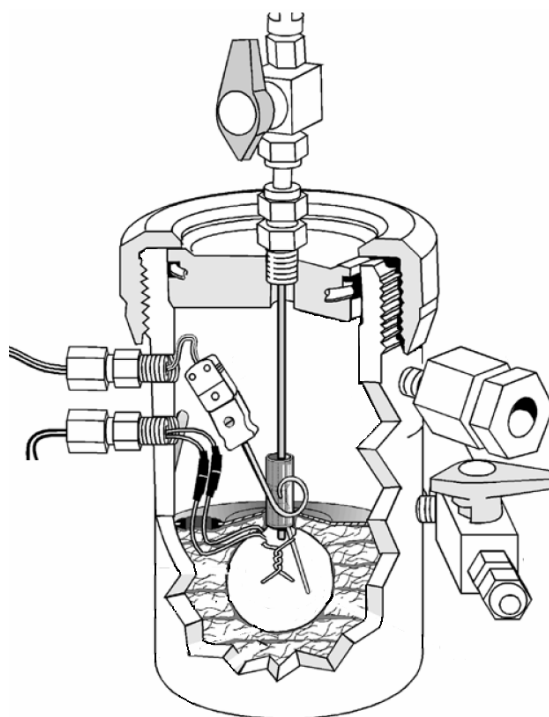


Figura 5.5 Schema costruttivo del ARSST

5.4.5.3 TSU

Il sistema *Thermal Screening Unit* (TSU) è stato sviluppato da *Hazard Evaluation Laboratory* con l'obiettivo di poter disporre di uno strumento semplice nelle prime fasi della valutazione dei rischi associati a reazioni chimiche, sostituendo le metodiche di calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termica differenziale (DTA).

Il TSU è lo strumento utilizzato per gli approfondimenti sperimentali condotti presso i laboratori di Arpa Piemonte e descritti nel Capitolo 6.

5.5 Calorimetria adiabatica

In caso di perdita di controllo del processo o quando il sistema di raffreddamento è insufficiente a smaltire il calore prodotto, le trasformazioni che avvengono in un reattore industriale hanno un decorso di tipo adiabatico. Questa costituisce la situazione più critica e sarebbe quindi importante avere caratterizzato il sistema con un'analisi sperimentale che simuli con una buona approssimazione ciò che si può verificare in una situazione reale e a tal fine vengono utilizzate le tecniche pseudo-adiabatiche.

Le prove di calorimetria adiabatica consistono essenzialmente nella misura delle variazioni di temperatura e pressione nel campione contenuto in una cella chiusa costruita in modo da minimizzare lo scambio termico con l'ambiente esterno. Il campione contenuto nella cella di analisi reagisce senza che avvengano scambi di calore con l'esterno nel senso che la pseudo-adiabaticità è ottenuta impiegando resistenze elettriche di riscaldamento che, al momento dell'innesco di fenomeni esotermici, compensano il flusso di calore ceduto verso l'esterno.

Il parametro fondamentale che differenzia tra loro gli strumenti analitici disponibili sul mercato è il fattore Φ , così come definito in precedenza, il cui valore influenza in modo determinante la capacità predittiva delle analisi e lo scostamento dalle condizioni ideali di adiabaticità.

Poiché la generazione di calore è proporzionale al volume dei reagenti contenuti nella cella di misura e le perdite di calore sono invece proporzionali alla superficie di quest'ultima, s'intuisce come, per riprodurre realisticamente il comportamento di un reattore industriale, occorra minimizzare gli interventi correttivi sulla precisione del dato analitico, utilizzando celle di misura in cui il rapporto volume/superficie non sia troppo sfavorevole.

Generalmente, nella configurazione di base, questi apparecchi non consentono di effettuare aggiunte di reagenti nel corso della reazione e nemmeno campionamenti anche se recentemente sono stati sviluppati idonei accessori. In questi casi è comunque più indicato l'uso dei calorimetri di reazione che saranno descritti nel paragrafo successivo.

Un'ultima considerazione riguarda l'effetto dell'agitazione sui risultati delle prove di laboratorio; generalmente infatti sono effettuate impiegando un solo valore di velocità di agitazione, però questo può non essere rappresentativo delle condizioni reali del processo su scala industriale, in particolare nel caso di sistemi eterogenei.

5.5.1 ARC

L'*Accelerating Rate Calorimeter*, è stato descritto per la prima volta nel 1977, è stato il primo calorimetro adiabatico disponibile sul mercato e, per questo motivo, ancora oggi è probabilmente il più diffuso.

Il primo modello costruito è caratterizzato da una cella portacampione di forma sferica e dimensioni ridotte (volume 8 cm³; peso approssimativamente 9 g se in titanio, 21 g se in Hastelloy), a cui è collegata esternamente una termocoppia per la registrazione della temperatura.

La cella è posizionata sospesa in un ambiente realizzato in lamiera di rame rivestita di nickel, munito di resistenze elettriche di riscaldamento e di tre termocoppie di misura, in modo da mantenerlo alla stessa temperatura della cella portacampione. Rispetto a quelle in acciaio, le celle di titanio hanno il pregio di avere un'inerzia termica più bassa, essendo più leggere, ma possono indurre effetti catalitici sul campione. Tutto il sistema è a sua volta posto all'interno di uno scudo di protezione per il contenimento degli effetti di eventuali esplosioni della cella portacampione (Figura 5.6).

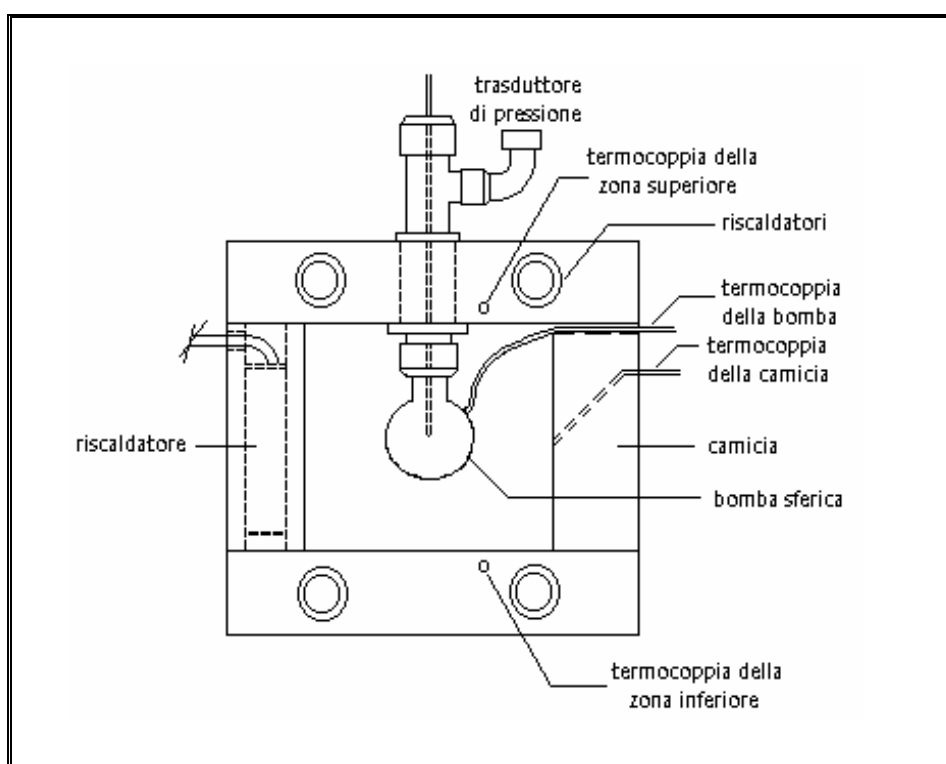


Figura 5.6 Schema costruttivo semplificato di un calorimetro ARC.

Nella sua configurazione standard, il calorimetro può essere impiegato nel campo di temperatura compreso tra 0 e 500°C e di pressione variabile tra 1 e 150 bar.

E' permesso effettuare aggiunte di reagenti in tempi successivi all'inizio dell'esperimento, anche se ciò può alterare in misura significativa l'inerzia termica del campione.

L'inerzia termica della cella è notevole ($\Phi = 2 \div 5$, a seconda del grado di riempimento), poiché lo spessore delle pareti è considerevole, dovendo resistere all'incremento di pressione che accompagna la reazione. Per ridurre al minimo il rischio di esplosione della cella di prova, generalmente si utilizza un grado di riempimento basso, in modo da controllare l'energia rilasciata, in particolare nel caso di sistemi gassy. Uno dei vantaggi dell'apparecchiatura è

proprio la possibilità di registrare, attraverso un trasduttore, l'incremento di pressione nel tempo che però, per sistemi *gassy* oppure ibridi, è condizionato dal grado iniziale di riempimento della cella.

Un'altra caratteristica interessante è l'elevata sensibilità all'incremento di temperatura (circa 0,02 °C: minima velocità di auto riscaldamento rilevabile in condizioni adiabatiche), che permette di evidenziare con un buon margine di approssimazione il livello termico esatto in cui inizia il fenomeno, quando il calorimetro è impiegato nella modalità *heat* (5°C), *wait* (10÷15 minuti) e *search* (ad esempio 20 minuti) illustrata in Figura 5.7 e descritto nel seguito.

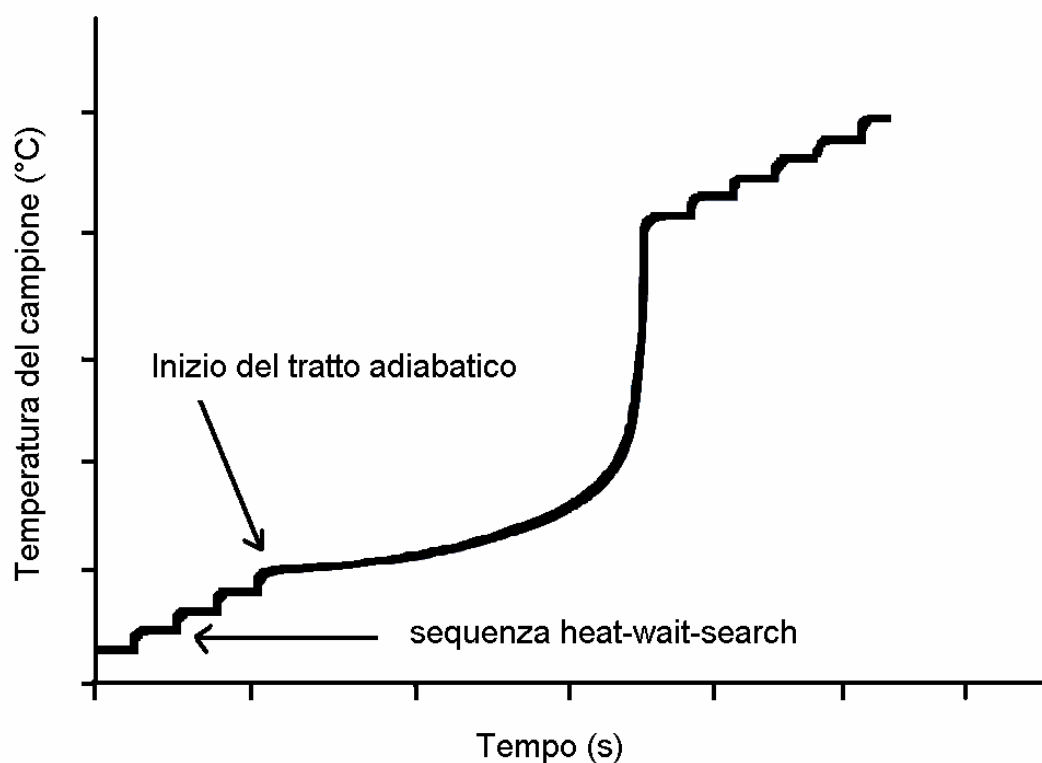


Figura 5.7 Illustrazione grafica della modalità *heat-wait-search*

Durante lo stadio di riscaldamento, tramite le resistenze elettriche si fornisce al campione l'energia necessaria per l'incremento di temperatura impostato all'inizio della prova (ad esempio 5°C). Contemporaneamente si riscalda anche l'ambiente circostante alla cella, per minimizzare la dispersione di calore dal campione più caldo verso le pareti più fredde del calorimetro, riducendo lo scostamento dalle condizioni adiabatiche.

Durante il successivo stadio *wait*, sospeso il riscaldamento, si attende che eventuali differenze locali di temperatura si smorzino e che tra calorimetro e campione si raggiunga l'equilibrio termico. Durante lo stadio *search* infine si osserva l'insorgenza di un'eventuale deriva termica del campione rispetto al valore di temperatura che ha raggiunto durante il precedente periodo *heat*.

Questa sequenza automatica di fasi si ripete ciclicamente fino a quando il sistema non rileva, durante lo stadio *search*, un autoriscaldamento di almeno $0,02^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ovvero il limite di sensibilità strumentale impostato all'inizio della prova; quando ciò si verifica, la resistenza interna al campione, utilizzata per portare il sistema fino al livello termico prestabilito, è disattivata e inizia l'acquisizione dei dati. Lo strumento passa automaticamente alla modalità *exothermic-track*: interrotto il riscaldamento del campione, inizia infatti a calibrare la quantità di energia da fornire alle pareti del calorimetro perché la loro temperatura riesca, istante per istante, ad uguagliare quella del campione, in modo da conservarne l'adiabaticità.

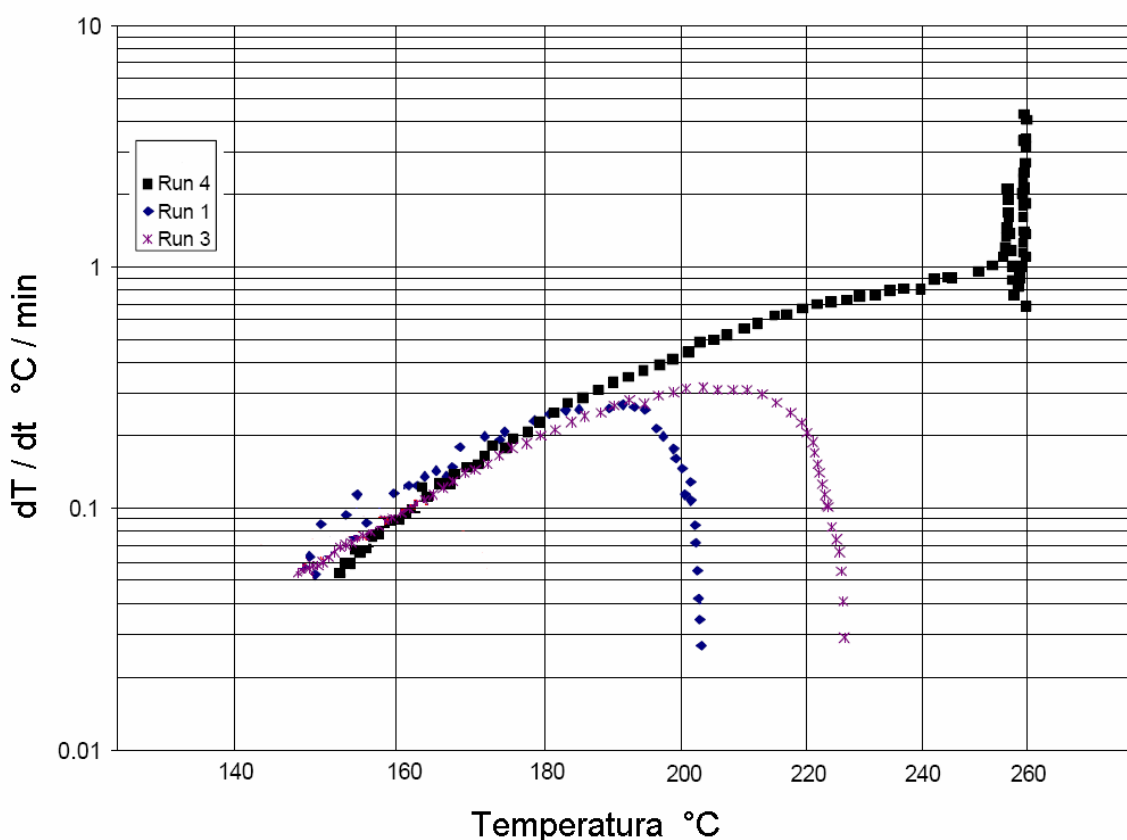


Figura 5.8 Esempio di tracciato ottenuto con calorimetro ARC

Gli svantaggi principali di quest'apparecchiatura dipendono dall'elevata inerzia termica, che limita da un lato il raggiungimento di temperature elevate e dall'altro impedisce di registrare velocità di incremento della temperatura superiori a circa $10\div 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Quest'ultima limitazione è quella che condiziona maggiormente la possibilità di utilizzare i profili di temperatura registrati per ricavare dati utili per il progetto dei dispositivi per lo sfiato in emergenza.

Un altro svantaggio è legato alla difficoltà di ottenere informazioni cinetiche accurate a partire dai profili di incremento della temperatura registrati: infatti, per ottenere risultati significativi e attendibili, il campione sottoposto a

prova dovrebbe idealmente presentare caratteristiche di elevata conducibilità termica e bassa viscosità, per minimizzare i gradienti di temperatura e concentrazione al suo interno nel corso dell'esame. Si tratta di condizioni che, data la massa relativamente modesta, sono difficili da raggiungere nel caso ad esempio di reazioni di polimerizzazione.

5.5.2 VSP

Il *Vent Sizing Package*, sviluppato nell'ambito delle ricerche condotte dal DIERS, è il primo apparecchio sperimentale ad avere un Φ così basso da poter riprodurre anche in laboratorio la severità delle condizioni di velocità di incremento di temperatura e pressione che si realizzano in un reattore industriale durante una reazione *runaway*. A livello commerciale, in Europa ha avuto una modesta diffusione a causa di fattori come l'intrinseca delicatezza dello strumento, il costo elevato e l'alto livello di conoscenze teoriche specialistiche necessarie per il corretto utilizzo e l'interpretazione dei dati. In questo senso, si tratta di un apparecchio che non può essere gestito isolatamente, ma deve far parte di un laboratorio attrezzato con altri strumenti per l'analisi termica delle sostanze.

Esso può essere impiegato anche per simulare l'efflusso attraverso un dispositivo di sfiato in scala ridotta; occorre tuttavia precisare che le informazioni ottenute da tali prove non forniscono direttamente dati di progetto, a causa di importanti fattori di scala, quanto informazioni qualitative sul regime di efflusso (Capitolo 11). Ad esempio, nel corso dello svuotamento del reattore di laboratorio, il valore di Φ non si mantiene costante nel tempo, ma aumenta molto più rapidamente rispetto alla situazione riscontrabile in un reattore industriale.

La caratteristica fondamentale e innovativa del VSP rispetto ai primi calorimetri adiabatici disponibili sul mercato è di avere una cella portacampione (volume circa 120 cm³) con pareti metalliche molto sottili, che ne riducono perciò l'inerzia termica: la massa complessiva dell'involucro e dell'agitatore magnetico è di circa 20 o 30 grammi; a seconda del grado di riempimento e del calore specifico della miscela da esaminare, si può raggiungere $\Phi = 1,05$.

La cella portacampione è posta all'interno di un sistema di contenimento che resiste alle alte pressioni (fino a circa 140 bar). La rottura della cella portacampione, che potrebbe essere provocata dall'incremento di pressione al suo interno, si previene mediante una compensazione con azoto sul lato esterno: la regolazione automatica del sistema con azoto gassoso consente

l'equalizzazione della pressione mantenendo tra interno ed esterno della cella una pressione differenziale ridottissima, evitandone la rottura.

La cella portacampione dispone di un agitatore magnetico interno e di un sistema di riscaldamento per portare i reagenti alla temperatura richiesta per l'innesco della reazione. Quando si rileva l'inizio di un effetto esotermico, la resistenza elettrica interna viene esclusa e si attiva il sistema esterno.

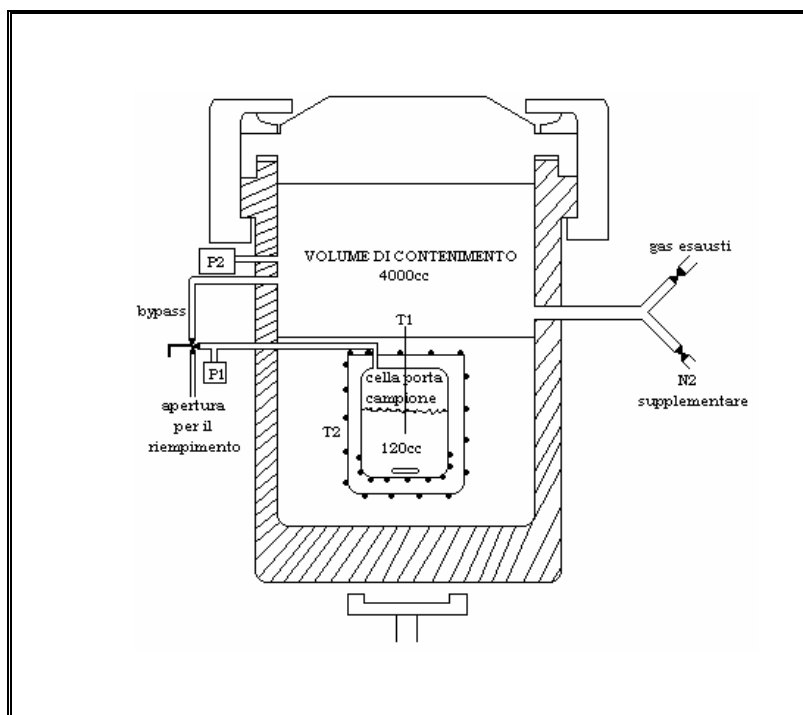


Figura 5.9 Schema costruttivo semplificato di VSP

La pseudo-adiabaticità è ottenuta infatti con un sistema ausiliario di resistenze elettriche distribuite attorno ad un involucro di alluminio esterno al sottile strato di isolante termico che avvolge la cella portacampione. Un sistema di regolazione automatico comanda le resistenze in modo che la temperatura dell'involucro esterno sia uguale a quella del campione. In questo modo le dispersioni termiche verso l'esterno sono molto contenute (tipicamente inferiori a $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, anche a temperature superiori a 300°C).

Le prove possono essere svolte con cella chiusa, con cella aperta, oppure installando un dispositivo di sfiato tarato ad una certa pressione (test di blow down per la caratterizzazione del regime di efflusso attraverso un condotto il cui diametro è di pochi millimetri).

Lo svantaggio principale di quest'apparecchio è il costo elevato di ogni prova, collegato con la necessità di sostituire con una certa frequenza la cella portacampione che, per le sue caratteristiche costruttive, oltre ad essere realizzata con materiali pregiati (Hastelloy), è molto delicata. Si tratta di un

aspetto comune al PHI-TEC II, descritto nel paragrafo seguente, che ne ha limitato fortemente la diffusione sul mercato. Inoltre la sensibilità all'incremento di temperatura è inferiore di un ordine di grandezza rispetto a quella dell'ARC, essendo pari a $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

D'altra parte, possono essere misurate velocità di autoriscaldamento superiori anche di due o tre ordini di grandezza rispetto al valore limite dell'ARC (pari a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

5.5.3 PHI-TEC II

Questo calorimetro adiabatico è stato sviluppato negli anni Novanta. Si tratta di uno strumento che presenta caratteristiche analoghe al VSP: una cella di prova in acciaio inossidabile e pareti molto sottili (volume 110 cm^3), munita di un agitatore meccanico oppure magnetico e di una termocoppia interna. L'agitatore meccanico è raccomandato per miscele molto viscosi, ad esempio di polimeri.

Anche in questo caso la cella di prova è contenuta in un recipiente per alte pressioni (resistente fino a circa 130 bar) con un sistema di compensazione ad azoto che, agendo sull'esterno della cella di misura, ne impedisce lo scoppio al verificarsi di improvvise sovrappressioni interne.

La cella di prova è circondata da 3 pannelli radianti indipendenti (due di forma circolare, uno sopra e uno sotto, ed un anello laterale) che si riscaldano quando il campione inizia a produrre calore in modo da minimizzare lo scambio termico tra la parete esterna della cella e il resto dell'ambiente, cercando di mantenere la stessa temperatura del campione e garantendo in questo modo le condizioni di pseudo-adiabaticità.

5.5.4 APTAC

L'*Automatic Pressure Tracking Adiabatic Calorimeter* combina in un unico apparecchio le caratteristiche di elevata sensibilità dell'ARC nel rilevare un effetto esotermico (circa $0,04\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) con un valore di Φ paragonabile a quello del VSP (inferiore a 1,15).

La cella portacampione è di forma sferica, con un volume di circa 130 cm^3 , e dispone di una termocoppia interna che misura direttamente la temperatura della miscela di reazione. Essa è contenuta all'interno di un recipiente per alte pressioni e sfrutta un sistema di compensazione con azoto.

L'adiabaticità è ottenuta controllando la potenza di riscaldamento fornita da quattro resistenze elettriche indipendenti, che sono in grado di riprodurre velocità di riscaldamento fino a circa 400 °C/min, minimizzando la differenza di temperatura tra le pareti interne del calorimetro e quelle esterne della cella portacampione.

5.5.5 Vasi Dewar

I vasi Dewar sono costituiti da recipienti in acciaio di volume fino a circa 1000 cm³, che resistono fino a pressioni di circa 25 bar, hanno $\Phi = 1,15$ e possono essere usati principalmente per test di stabilità termica di lunga durata in condizioni isoterme. Esistono anche recipienti in vetro, hanno $\Phi = 1,75$ e sono molto più fragili: si tratta dei primi apparecchi utilizzati a questo scopo, già nel secolo scorso. Generalmente il vaso è collocato all'interno di un ambiente riscaldato, in modo da assicurarne la pseudoadiabaticità nel tempo.

A causa della quantità notevole di sostanza impiegata e dei tempi altrettanto considerevoli (fino a 48 ore, in alcuni casi) durante i quali le sostanze sono mantenute ad alta temperatura, occorre che questi apparecchi siano collocati, a livello precauzionale, in box antiscoppio e costantemente monitorati. Inoltre è consigliabile effettuare prove su questa scala soltanto a seguito di una valutazione teorica della pericolosità e di uno screening preliminare con DSC.

L'accuratezza delle misure è paragonabile a quella ottenuta con apparecchi molto più costosi, come ad esempio il VSP, e perciò è la soluzione ottimale nel caso di reazioni molto veloci, come ad esempio alcune polimerizzazioni in massa, nelle quali la velocità di incremento della pressione potrebbe mettere temporaneamente in crisi il sistema di compensazione dei calorimetri che hanno una cella fragile. D'altra parte, uno dei limiti dello strumento è l'accuratezza delle determinazioni relative a reazioni debolmente esotermiche su tempi lunghi.

5.5.6 Criteri di valutazione dei dati analitici

Riassumendo, le principali informazioni che possono essere ottenute con le tecniche di calorimetria adiabatica sono:

- la temperatura di inizio del fenomeno;
- l'incremento adiabatico di temperatura, da cui si calcola l'entalpia di reazione, moltiplicando il primo per il calore specifico della massa in reazione;

- il Time to Maximum Rate (TMR);
- i profili della temperatura e della pressione in funzione del tempo, da cui ricavare informazioni sulla cinetica di reazione, come ad esempio il calcolo dell'energia di attivazione e la stima dell'ordine di reazione;
- i profili di velocità di incremento della temperatura e della pressione in funzione del tempo (dT/dt e dP/dt), su cui basare i calcoli per il dimensionamento dei dispositivi per lo sfiato in emergenza.

Il valore di Φ influenza in misura determinante tutte le variabili citate: un valore basso ($\Phi = 1,1$ circa) assicura che tutta l'energia rilasciata rimanga all'interno del campione, in modo che, benché in piccola quantità, riproduca fedelmente il comportamento di un'analogia quantità prelevata dal reattore industriale. Per quanto riguarda la possibilità di desumere indicazioni specifiche, anche a parità di famiglie di reazioni, si ribadisce la difficoltà di comparare i dati pubblicati in letteratura, poiché il numero di variabili da confrontare è sempre molto elevato; a parte la formulazione analizzata, occorre infatti considerare il tipo e il grado di riempimento della cella di prova, le modalità operative strumentali, lo stato fisico del campione, il grado di purezza dei reagenti.

In tabella 5.2 si riporta un riepilogo di vantaggi e svantaggi principali per gli strumenti di tipo adiabatico che sono stati illustrati.

Tabella 5.2 Principali vantaggi e svantaggi per i calorimetri adiabatici illustrati

Strumento	Vantaggi	Svantaggi
ARC	Test di breve durata. Quantitativi di campione modesti. Molto diffuso.	Elevato fattore Φ .
VSP e Phi-Tec	Avendo celle con un fattore Φ potenzialmente molto ridotto, permettono di ricavare direttamente dati utili per il dimensionamento dei dispositivi di sfiato in emergenza.	Ancora relativamente poco diffusi. Costi elevati per una singola prova sperimentale. Test relativamente lunghi, richiedono personale molto esperto e attenta pianificazione.
Vasi Dewar	Possibilità di test isotermi. Stima del tempo d'induzione. Precisione e accuratezza misure.	Le prove in isoterma possono durare anche molti giorni. Laboratorio attrezzato.

5.6 Calorimetria di reazione

Mediante metodi termoanalitici è possibile l'individuazione e la valutazione dei pericoli derivanti da reazioni di decomposizione, ma manca ancora un approccio univoco e ben definito per la scelta delle condizioni operative che consentono di condurre in sicurezza la reazione desiderata.

I dati termodinamici e cinetici di base di una reazione chimica (entalpia di reazione e incremento adiabatico di temperatura) così come alcune proprietà chimico-fisiche della miscela di reazione (calore specifico, cambi di fase), possono essere determinati sperimentalmente usando apparecchiature quali i "calorimetri di reazione". Si tratta generalmente di reattori da laboratorio agitati, realizzati con materiali diversi (vetro oppure acciaio) e su piccola-media scala (da circa 25 ad oltre 2000 cm³ di volume), che permettono di riprodurre una reazione chimica in modalità batch oppure semibatch, sotto il controllo di un computer. Anche in questo caso, per motivi di sicurezza, prove su questa scala devono essere effettuate soltanto a seguito di uno screening preliminare con DSC e di una successiva prova di calorimetria adiabatica.

Il calorimetro di reazione è lo strumento più idoneo per simulare il processo nelle condizioni operative che saranno impiegate su scala industriale.

Esso consente di realizzare in scala di laboratorio la reazione nelle condizioni desiderate e di valutare l'influenza di parametri come l'agitazione, la temperatura, la variazione del rapporto molare tra i reagenti o delle portate di alimentazione, la concentrazione del catalizzatore.

Per quanto riguarda l'agitazione, ad esempio si possono condurre prove variandone la velocità, individuando così il valore limite oltre il quale la reazione non è più controllata dal trasferimento di materia.

Oltre che per indagare gli aspetti relativi alla sicurezza del processo, ne consentono lo sviluppo di nuovi, in aggiunta alla ricerca delle condizioni operative ottimali per quelli esistenti, migliorandone ad esempio selettività e resa.

La misura della velocità di generazione o assorbimento di calore può essere realizzata con un bilancio macroscopico di energia al reattore sperimentale, considerando la potenza termica generata dalla reazione, quella assorbita dal sistema di scambio termico e quella dissipata verso l'ambiente esterno.

Gli strumenti più recenti consentono, oltre al monitoraggio della velocità di agitazione, della temperatura, del pH, della portata dei reagenti, anche la misurazione on-line della concentrazione delle specie, attraverso la spettroscopia all'infrarosso mediante trasformata di Fourier (FTIR) e sonde

turbidimetriche. In tal modo, qualsiasi andamento esotermico rilevato può essere quantificato ed associato alle varie fasi di reazione ed al grado di conversione.

I vantaggi di avere un'analisi in tempo reale, piuttosto che frequenti campionamenti, spegnimenti e conseguenti istantanee alterazioni dell'equilibrio, sono evidenti. Associando la tecnica FTIR alla calorimetria di reazione è possibile registrare la variazione dei gruppi funzionali durante il decorso della reazione e seguire l'andamento della conversione dei reagenti nei prodotti in modo diretto o attraverso la formazione di un intermedio e il suo decadimento. I limiti della sonda FTIR si riscontrano in caso di presenza nella miscela di reazione di acqua (anche quando si tratta di un prodotto della reazione), di solidi insolubili o bolle di specie gassose (ad esempio nelle reazioni di idrogenazione) e nella difficoltà nell'individuare specie in concentrazioni inferiori al 5%.

A seconda del tipo di reattore e del fluido impiegato per il controllo termico, si possono condurre le reazioni in un campo di temperature comprese tra -70°C e $+300^{\circ}\text{C}$. La portata del fluido utilizzato per lo scambio termico ed il controllo della temperatura rappresenta un parametro molto importante che influisce sulla sensibilità dello strumento, in termini di tempi di risposta e rapidità della compensazione dell'effetto termico rilevato. Alcuni apparecchi dispongono di due circuiti separati in cui il fluido di scambio termico è tenuto a bassa e ad alta temperatura in due serbatoi di accumulo distinti: variando rapidamente il rapporto reciproco di miscelazione, risulta così molto agevole controllare con precisione e tempestività la temperatura nella camicia del reattore.

Il coefficiente di scambio termico globale, tra il reattore di laboratorio e l'ambiente circostante, è valutato, prima di eseguire la prova, con la procedura di calibrazione, che consiste nel fornire una potenza termica nota e nel misurare le corrispondenti dispersioni; nelle reazioni in cui si produce una variazione consistente della viscosità del sistema (è il caso ad esempio di alcune polimerizzazioni), essendo variata la resistenza al trasporto di calore dal lato interno della parete della cella portacampione, è utile fare una seconda procedura di calibrazione anche al termine della prova, in modo da calcolare un valore medio del coefficiente di scambio. In ogni caso la calibrazione alla fine della reazione permette di valutare l'influenza della variazione di composizione della miscela a seguito della formazione dei prodotti. Occorre inoltre ripetere la calibrazione al termine del dosaggio di ciascun reattivo, nel caso di processi semibatch.

5.6.1 Principi di misura

In generale i calorimetri di reazione possono operare in diverse modalità, di seguito indicate.

Isoterma: una resistenza elettrica immersa nel campione provvede a mantenere costantemente quest'ultimo a una temperatura superiore a quella del liquido di scambio termico che circola nella camicia di raffreddamento (ad esempio $\Delta T = 20^\circ\text{C}$); la tecnica del *power compensation* fa sì che, quando si produce un effetto esotermico nel campione, automaticamente si riduce di un quantitativo uguale l'energia fornita alla resistenza elettrica, in modo che la differenza di temperatura tra il campione e il fluido di scambio termico continui a mantenersi costante.

Isoperibolica: si mantiene a temperatura costante l'ambiente che circonda il campione: quando si verifica un effetto esotermico, le resistenze elettriche disposte attorno si riscaldano rapidamente fino a raggiungere la stessa temperatura della cella, in modo da annullare il flusso termico tra la stessa e l'ambiente circostante.

Adiabatica: la temperatura del liquido nella camicia di scambio termico assume la stessa temperatura del campione.

A temperatura oscillante: in questo caso si fa variare con andamento sinusoidale nel tempo la temperatura del fluido nella camicia del calorimetro. L'ampiezza delle oscillazioni solitamente è molto piccola: si tratta di 1°C oppure 2°C . Registrando la risposta del sistema a queste fluttuazioni periodiche, è possibile applicare un algoritmo matematico che calcola con precisione il valore del coefficiente globale di scambio termico.

5.7 Confronto tra i metodi sperimentali di indagine

Non tutti i metodi sperimentali illustrati in questo capitolo trovano frequente utilizzo. Alcuni, nonostante la loro indubbia utilità e la potenziale accuratezza delle informazioni che possono fornire, non sono diffusi, forse a causa del loro alto costo e della complessità della misura, ovvero della necessità che le prove siano condotte da utenti esperti, sia per pianificare le prove che per interpretare i risultati.

Ad esempio, il *calorimetro di reazione* è impiegato abbastanza diffusamente perchè fornisce informazioni sulla reazione desiderata che possono essere utilizzate anche per migliorare il processo in termini di produttività, ottimizzandone le condizioni di svolgimento e fornendo utili

informazioni per lo scale-up di processo. Anche gli strumenti per *l'analisi termica*, in quanto abbastanza flessibili e di utilizzo relativamente semplice, oltre che più economici, trovano larga diffusione nei laboratori di ricerca. Non è così invece per i *calorimetri adiabatici*, come l'*ARC*, il *VSP* oppure il *Phi-Tech*, che sono ancora poco utilizzati, sebbene rappresentino strumenti di analisi importanti per una corretta valutazione dei sistemi in cui è possibile l'innescio di una reazione con dinamica runaway.

Volendo fare invece un'analisi comparativa tra i vari strumenti di indagine, *DSC*, *DTA* e *TG* non danno informazioni circa l'andamento della pressione nel sistema e le misure eseguite con queste tecniche possono non essere rappresentative; inoltre le misure sono eseguite in condizioni di salita di temperatura lineare, il che comporta problemi di estrapolazione dei dati alle condizioni reali di processo. D'altra parte, applicando una velocità di riscaldamento costante, si possono raggiungere temperature molto elevate anche con campioni per i quali il fattore d'inerzia termica risulta elevato e che pertanto non potrebbero essere raggiunte in condizioni esclusivamente adiabatiche.

Uno strumento come il *TSU* opera su campioni relativamente consistenti e perciò è molto sensibile nel fornire le temperature di onset; non operando in modalità adiabatica, non permette di valutare l'incremento adiabatico di temperatura, tuttavia consente di misurare la pressione nel sistema.

L'*ARC* permette misure più complete e attendibili per quanto riguarda l'incremento adiabatico di temperatura, ma è caratterizzato da un fattore di inerzia termica piuttosto elevato: la dispersione di calore verso la cella portacampione provoca un significativo scostamento dall'adiabaticità; anche in questo caso si possono presentare problemi di rappresentatività del campione dovuti alla mancanza di agitazione della massa sottoposta ad analisi.

Capitolo 6

Attività sperimentale svolta presso Arpa Piemonte

Come già ricordato, ai fini di un inquadramento delle problematiche connesse alle principali tecniche sperimentali è stata condotta una raccolta critica di dati pubblicati nella letteratura specialistica, relativamente alla loro applicazione per lo studio e la caratterizzazione del comportamento termico di diverse reazioni e sostanze.

Tale studio comparato, di cui si riporta un estratto in Appendice F, è stato propedeutico per la scelta di uno strumento da acquisire presso i laboratori di Arpa Piemonte per lo svolgimento di attività di approfondimento di tipo sperimentale. Sono state in particolare prese in esame le caratteristiche tecniche degli strumenti disponibili sul mercato in relazione ai costi per l'acquisto, di gestione e per i materiali di consumo, alla semplicità d'impiego, alla riproducibilità delle prove sperimentali, alla loro durata, alla sensibilità ed accuratezza nel rilevare gli effetti esotermici.

La valutazione tecnico-economica condotta ha individuato il sistema TSU (*Thermal Screening Unit*), prodotto dalla azienda HEL (*Hazard Evaluation Laboratory*) con sede Gran Bretagna, come lo strumento che, per le sue caratteristiche costruttive e prestazionali, comparate ai costi, risultava idoneo a soddisfare le esigenze connesse all'esecuzione di prove sperimentali su campioni di sostanze, al fine di acquisire dati utili per la verifica delle dotazioni di sicurezza installate sui reattori chimici (Figura 6.1).

Lo strumento consente di effettuare test di valutazione dei rischi associati a reazioni chimiche mediante la registrazione contemporanea, alla temperatura di onset, delle corrispondenti condizioni sperimentali ed in particolare della velocità di incremento della temperatura del forno e della pressione all'interno del campione. Dall'esame dei tracciati forniti dallo strumento possono inoltre

essere valutati i valori di picco di temperatura e pressione e l'intervallo di tempo fra l'inizio dell'esoterma ed il raggiungimento della massima velocità di incremento di temperatura. Il TSU si configura in sostanza come un sistema alternativo rispetto agli strumenti classici per lo screening del rischio termico operanti con le tecniche di calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termica differenziale (DTA), fornendo inoltre dati di pressione, altrimenti non disponibili.

Un altro termine di confronto che, a parità di altre caratteristiche tecniche ha influenzato la scelta in modo determinante, è stato la disponibilità a ricevere assistenza direttamente in Italia: la maggior parte degli strumenti con analoghe caratteristiche infatti è acquistabile all'estero e i produttori non dispongono di filiali italiane. Questa opzione si è rivelata a posteriori molto utile, per l'assistenza tecnica ricevuta dalla filiale italiana dell'azienda produttrice.

Con il TSU i test possono essere condotti su campioni in fase liquida, solida o su miscele; non è possibile attualmente l'impiego di un agitatore magnetico.



Figura 6.1 Vista d'insieme dello strumento TSU

La procedura operativa standard consiste nel riscaldare dall'esterno un campione ad un rateo definito dall'utente (solitamente compreso fra 0,5 e 5 °C/minuto) acquisendo e registrando i corrispondenti dati di temperatura e pressione all'interno della cella di test. L'inizio di un fenomeno esotermico è rilevato dalla deviazione dal comportamento pseudo-lineare di questi parametri. Esistono anche altre modalità operative, descritte in dettaglio nei paragrafi successivi. In Appendice D sono riportati i risultati di alcune serie di prove sperimentali condotte presso i laboratori di Arpa Piemonte.

Al di là dei limiti dei risultati ottenuti, dettati dal numero limitato di prove condotte e di sostanze indagate, la valenza dell'attività svolta risiede nell'aver utilizzato direttamente tecniche sperimentali specialistiche nell'ambito di studi finalizzati ad indagare la sicurezza di processi. Le risultanze dei test condotti hanno inoltre permesso l'applicazione diretta di metodologie di analisi dei dati, illustrate e discusse nel seguito del capitolo, anche per superare le difficoltà d'ordine pratico incontrate durante la sperimentazione.

6.1 Descrizione dell'apparecchio TSU

Lo strumento TSU (*Thermal Screening Unit*) è stato ideato per effettuare prevalentemente prove di stabilità termica di sostanze liquide o solide con campioni di massa significativa. Può essere considerato una miniautoclave (o *mini-closed pressure vessel*): disponendo di alcuni grammi di campione, consente di ottenere informazioni attendibili e precise relativamente alla temperatura di onset ed alla pressione raggiunta. Il TSU è stato collocato sotto una cappa aspirante dedicata (Figura 6.2), in modo da poter evacuare eventuali gas tossici che potrebbero originarsi in caso di decomposizione e contemporaneo malfunzionamento del sistema di contenimento, limitando altresì l'esposizione a vapori durante la preparazione del campione.



Figura 6.2 Vista d'insieme dello strumento, sotto cappa dedicata, e del computer di controllo

L'unità è costituita da un recipiente cilindrico cavo in acciaio inossidabile (Figura 6.3), le cui pareti sono riscaldate da una resistenza elettrica e da un coperchio di notevole spessore, fissato tramite tre viti. Alla parte superiore del coperchio è collegato un giunto a croce che permette il passaggio della termocoppia per la misura della temperatura nel campione.

Come visibile in Figura 6.4, ai due bracci orizzontali della croce sono connessi da un lato il trasduttore di pressione e dall'altro lato un rubinetto per lo sfiato dei gas a cui si può collegare un sistema di abbattimento oppure ad esempio azoto per verificare la tenuta delle connessioni prima di iniziare il test, oppure per fluire la cella portacampione.



Figura 6.3 Particolare del forno cilindrico di riscaldamento all'interno del quale si inserisce la cella portacampione.



Figura 6.4 Particolare del coperchio del forno con le 3 viti di serraggio e il raccordo a croce.

Quest'ultima ha forma sferica (Figura 6.5) e può essere in acciaio oppure in vetro; viene avvitata ad una connessione filettata posta sul lato inferiore del coperchio, infilando la termocoppia in modo che la sua estremità risulti immersa nel campione. Dopo averla collocata all'interno del fornetto cilindrico di metallo, si avvita il coperchio e si inizia il test, operando dal computer di controllo ed impostando i parametri desiderati.

I collegamenti sono effettuati tramite giunti Swagelok (Figura 6.6), solitamente impiegati nel campo dei gas: i dadi filettati sono concepiti in modo da deformare contro il tubo passante una sferula conica, che si adatta alla superficie di contatto ed alla svasatura ricavata nel giunto a croce, assicurando la tenuta della pressione.

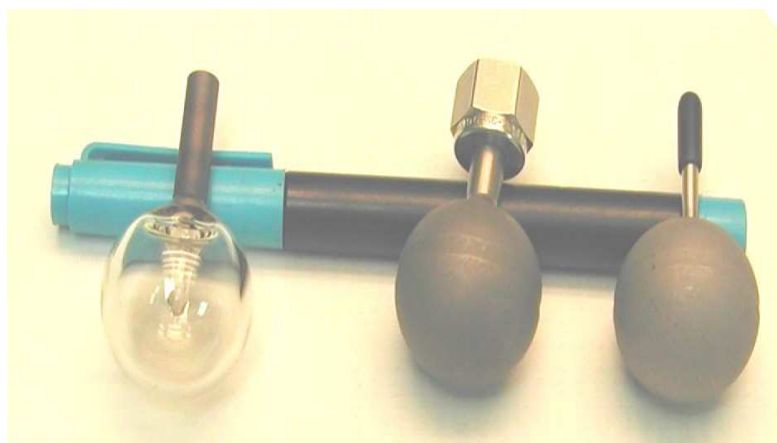


Figura 6.5 Celle di prova in vetro e in acciaio, con e senza il dado di connessione montato, con attacchi da 1/4" e 1/8".



Figura 6.6 Schema di funzionamento dei giunti Swagelok

Nel caso di cella in metallo, la termocoppia è immersa direttamente dentro al campione, mentre nel caso di quelle in vetro, essa è inserita in un'apposita tasca, per cui rimane a contatto con il vetro e non con il campione. L'uso delle celle in vetro è infatti indicato per evitare la contaminazione del campione con particelle metalliche: si evita pertanto di immergervi la termocoppia, essendo in metallo anch'essa. Per migliorare lo scambio termico, si possono mettere nella tasca alcune gocce di glicerina o di altre sostanze poco volatili (il liquido viene scelto in funzione della temperatura massima raggiunta nel corso della prova).

Il sistema sottoposto a test è chiuso, per cui durante la prova il campione non è soggetto a consistenti fenomeni di evaporazione del solvente e quindi a variazione totale della massa. Ciò è importante, ad esempio quando si eseguono analisi su campioni di perossido, o di altre sostanze molto reattive, a composizione variabile diluiti in solvente. Se quest'ultimo iniziasse ad evaporare prima di innescare la decomposizione, in un sistema aperto, il perossido organico si concentrerebbe e il risultato dell'analisi a rigore non sarebbe più riconducibile al titolo iniziale.

6.2 Tipi di prove

Le modalità operative standard gestite dal software di controllo sono cinque e permettono di studiare aspetti tra loro complementari:

- modalità isoterma
- rampa di temperatura singola
- doppia rampa di temperatura
- modalità isoterma seguita da una rampa di temperatura
- rampa di temperatura seguita da modalità isoterma

La modalità isoterma serve a valutare il comportamento di una sostanza che è portata ad un livello termico predefinito e che vi permane per un tempo stabilito, ovvero ad evidenziare dopo quanto tempo, essendo la sostanza rimasta ad una certa temperatura, insorgono i primi segni di instabilità. I risultati delle analisi forniscono indicazioni utili sulle condizioni ambientali che devono essere rispettate per lo stoccaggio, virtualmente per tempi indefiniti, di sostanze chimiche suscettibili di essere soggette a processi di deterioramento.

La modalità rampa di temperatura invece ha l'obiettivo di evidenziare a quale temperatura iniziano a manifestarsi effetti esotermici, quantificandone altresì l'entità. In questo caso, le pareti del fornello sono riscaldate dalla resistenza elettrica con una velocità costante e impostata all'inizio della prova (ad esempio 2 °C/min, oppure 5 °C/min): il calore è trasmesso alla parete della cella portacampione, e di conseguenza al campione stesso, attraverso l'intercapedine di aria all'interno del forno.

La velocità di riscaldamento è un parametro importante. Infatti, se vengono impostati valori troppo elevati (ad esempio 10 °C/min o più), c'è la possibilità che non siano rilevati fenomeni di entità inferiore al riscaldamento imposto al forno. Viceversa, scegliendo valori molto bassi (ad esempio 0,5 °C/min), la durata della prova potrebbe allungarsi eccessivamente rispetto ai tempi disponibili per l'analisi. Al riguardo, bisogna sempre considerare le caratteristiche tecniche dello strumento e quindi la capacità delle resistenze elettriche del fornello di fornire aliquote di calore molto piccole oppure troppo consistenti.

L'ottimizzazione tra le considerazioni sulla sensibilità delle sonde di misura e sulla durata accettabile per l'analisi porta a fissare, per prove di screening, una velocità di riscaldamento intorno a 2 ÷ 3 °C/min.

La doppia rampa di temperatura è utile nei casi in cui si voglia combinare una durata contenuta della prova con una migliore accuratezza, come approfondimento di un'analisi già svolta. Si può ad esempio effettuare un primo screening alla velocità di 5 °C/min tra la temperatura ambiente e 300°C. Se viene evidenziato che solo a partire da 250°C c'è un effetto esotermico, si può

ripetere il test impostando un'alta velocità (ad esempio 10 °C/min) fino a 200°C, per poi procedere con una più bassa (ad esempio 2 °C/min o anche inferiore), in modo da ripercorrere più lentamente il tratto della curva interessato dal fenomeno ed indagarlo con più precisione.

La combinazione della modalità isoterma con la rampa di temperatura ha l'obiettivo di studiare l'effetto dell'"*invecchiamento termico*": si mantiene ad esempio il campione per un tempo stabilito ad un certo livello termico e in seguito si procede con il riscaldamento attraverso l'applicazione di una rampa di temperatura, oppure viceversa si riscalda con una certa velocità e poi si mantiene alla temperatura di interesse. Conducendo più di una prova ad isoterme diverse, è possibile studiare la relazione tra livello termico e tempo di invecchiamento e sostanzialmente valutare in quale misura la temperatura di onset, vale a dire l'innesco di fenomeni degradativi, sia influenzata da temperature di stoccaggio diverse o da cicli di riscaldamento/raffreddamento che è possibile dover condurre nel processo su scala industriale.

6.3 Descrizione dei parametri operativi

Nel corso di un esperimento le principali grandezze caratterizzanti il fenomeno sono registrate dal sistema di acquisizione dei dati (Figura 6.7), in grado di fissare fino ad una decina di valori al secondo per ciascuna variabile vale a dire temperatura del forno, pressione e temperatura nel campione, potenza elettrica assorbita dalle resistenze di riscaldamento del forno, velocità di incremento della temperatura nel campione.

Le diverse variabili misurate contemporaneamente permettono anche la valutazione incrociata dei risultati: ad esempio, nel caso di una reazione esotermica con generazione di specie gassose, è utile confrontare il valore della temperatura di onset con l'inizio dell'incremento della pressione.

Per quanto riguarda le variazioni minime rilevabili, indici dell'innesco di una reazione runaway, il rateo di temperatura minimo rilevato dallo strumento è dell'ordine di 0,02 °C/min, mentre quello di pressione è dell'ordine di 0,01 bar/min.

Relativamente alle variazioni massime tracciabili, il massimo rateo di variazione di temperatura o pressione che può essere osservato dipende in generale dalla dinamica dei sensori e dell'elettronica, oltre che dalle impostazioni del software di controllo. In linea di principio le termocoppie sono in grado di seguire anche variazioni di centinaia di gradi al minuto ed in tali situazioni il tempo impiegato dal calore per trasferirsi lungo le termocoppie stesse diventa significativo rispetto ai tempi caratteristici del processo e può

quindi influenzare la misura; analogamente anche il trasduttore di pressione utilizzato può seguire variazioni dell'ordine di centinaia di bar al minuto, ma in questi casi l'acquisizione standard di dieci punti al secondo del sistema di controllo del calorimetro potrebbe non essere sufficiente per seguire il fenomeno in tempo reale.

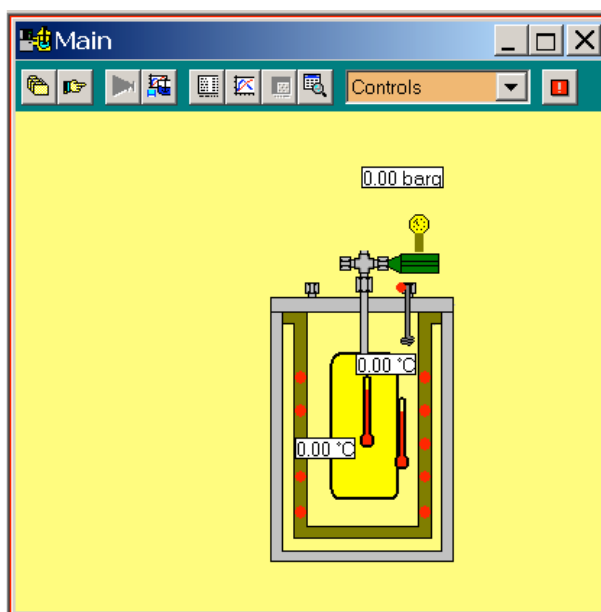


Figura 6.7 Una delle finestre del software di controllo, con la schematizzazione dello strumento. Essa consente di visualizzare il valore istantaneo delle variabili misurate (temperatura del forno e del campione; pressione del campione).

E' previsto pertanto che, quando i gradienti delle variabili oltrepassano determinati valori soglia (che possono essere modificati ed impostati dall'utente), la frequenza di registrazione del dato possa essere aumentata, adattandosi automaticamente in modo dinamico per riuscire a seguire con accuratezza anche i fenomeni più rapidi e improvvisi. Come limite pratico si riscontra che sono stati osservati e pubblicati ratei di variazione massimi dell'ordine di 400 °C/min e 600 bar/min, con esperimenti riproducibili e confermati da sistemi di misura più sofisticati. In letteratura sono stati riportati anche valori di oltre 2000 °C/min, ma la riproducibilità e l'accuratezza (oltre all'utilità pratica) di questi dati è difficile da dimostrare.

Sostanzialmente, dal momento che il TSU non è un calorimetro di tipo adiabatico, reazioni molto veloci e fortemente esotermiche, così come quelle relativamente lente o blande, possono essere percepite in modo non accurato.

Qualora i campioni da analizzare fossero molto numerosi ed il tempo a disposizione scarso, il software di controllo consente eventualmente anche di

utilizzare in parallelo più sistemi TSU, controllati da uno stesso computer, realizzando così un sistema integrato di screening.

Si riportano nel seguito i parametri che possono essere ricavati direttamente da un test svolto con il TSU:

1. la temperatura di onset, definita come la temperatura alla quale la reazione chimica (esotermica, oppure endotermica) diventa rilevabile. Applicando una progressione di riscaldamento programmata, la temperatura di onset è individuabile quando la rampa di temperatura del campione inizia a deviare dal profilo lineare crescente imposto alla cella di misura. In generale, il valore assoluto di questo parametro dipende dal tipo di strumento e dalle condizioni di prova, come ad esempio la massa del campione, la velocità di riscaldamento del forno, le dispersioni di calore della cella di test.
2. la differenza in valore assoluto tra la temperatura massima raggiunta dal campione e quella del forno nello stesso istante (Figura 6.8). Essa rappresenta un indice qualitativo dello scostamento dalle condizioni ideali di adiabaticità. Occorre sottolineare che la temperatura massima raggiungibile è chiaramente inferiore a quella che si potrebbe misurare con un calorimetro adiabatico, poiché è condizionata dallo scambio termico tra la cella portacampione e le pareti del forno.

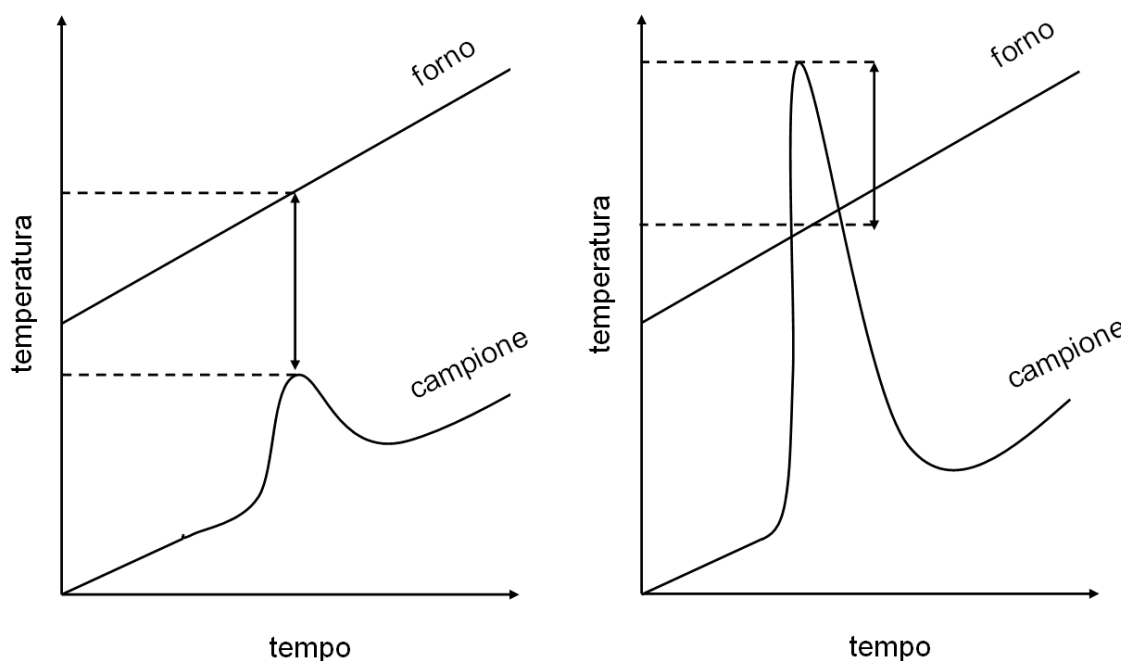


Figura 6.8 Profili di temperatura di forno e campione, evidenziando la differenza reciproca nell'istante in cui il campione ha raggiunto la temperatura massima

3. la pressione massima raggiunta durante la reazione chimica e quella residua quando la cella di test è ritornata a temperatura ambiente: valutando la frazione di spazio libero, ovvero il volume del campione, e la tensione di vapore dell'eventuale solvente, essa fornisce un'indicazione approssimata della quantità di gas che si sviluppa nel corso della reazione di decomposizione.
4. la massima velocità di incremento della pressione: essa è una misura della cinetica di reazione, ovvero fornisce indicazioni sulla sua rapidità. A questo proposito, le caratteristiche dello strumento ne influenzano la risposta in relazione alle sollecitazioni a cui è esposto.

6.4 Metodologia per la valutazione della temperatura di onset

In generale non esiste una temperatura univoca di innesco di una determinata reazione chimica, ma il fenomeno è condizionato da molteplici fattori, come ad esempio l'energia di attivazione, la concentrazione del catalizzatore e dei reagenti, lo stato fisico, la turbolenza locale e il grado di miscelazione. Come già ricordato, nella pratica laboratoristica, la temperatura di onset è definita come quella minima alla quale lo strumento di misura riesce a cogliere un effetto termico.

Nel corso di un riscaldamento programmato impostato con il software di controllo del TSU, la temperatura del forno cresce gradualmente con la velocità fissata dall'utente, mentre il campione inizia a riscaldarsi per convezione, mano a mano che il gradiente termico tra forno e campione aumenta. Dopo un transitorio iniziale, anche la temperatura del campione continuerà a crescere, stabilendosi un gradiente approssimativamente costante tra forno e cella di prova: ogni deviazione da questa condizione pseudo-stazionaria è un indizio di attività nel campione.

Tra le condizioni sperimentali, la velocità di riscaldamento impostata per il forno influisce, come già ricordato, sull'accuratezza della determinazione della temperatura di onset. Infatti minore è la velocità con cui è riscaldato il campione dall'esterno e più sarà facile evidenziare valori di dT/dt piccoli in valore assoluto riconducibili all'innesco di reazioni esotermiche interne nel campione. Se la reazione si innesca prima di raggiungere questa situazione di equilibrio, in particolare quando sono state impostate velocità di riscaldamento del forno elevate, non è agevole identificare con accuratezza la temperatura di onset esaminando solo l'andamento di dT/dt in funzione della temperatura del campione.

E' stato pertanto adottato, nelle procedure di analisi condotte presso i laboratori di Arpa Piemonte, un criterio di osservazione del grafico che mette in relazione la derivata seconda della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura stessa del campione oppure, in caso di reazioni con sviluppo di gas incondensabili, quello riportante il logaritmo della pressione, ottenendo valutazioni più precise della T_{onset} .

Infatti, se dT/dt si è stabilizzato su un valore costante, ne consegue che d^2T/dt^2 è uguale a zero. Ogni deviazione dalla linea dello zero, fatte salve le fluttuazioni tipiche dei dati registrati nel corso di una prova sperimentale, indica l'onset di un'attività termica.

Nel caso di reazioni con sviluppo di gas incondensabili, può essere invece più preciso l'esame dei dati di pressione registrati durante la prova, attraverso un grafico che riporta in ascissa l'inverso della temperatura assoluta ed in ordinata il corrispondente valore del logaritmo naturale della pressione. Un andamento rettilineo suggerisce che la pressione totale è dovuta per la maggior parte alla tensione di vapore del liquido, che segue una legge semiempirica del tipo Antoine rispetto alla temperatura. Una deviazione brusca rispetto all'andamento lineare è un chiaro indizio della generazione di specie incondensabili a quel livello termico.

A titolo esemplificativo in Figura 6.9 è riportata l'applicazione di questa metodologia alla decomposizione termica di un campione di 4,0 g di perossido di idrogeno al 70%.

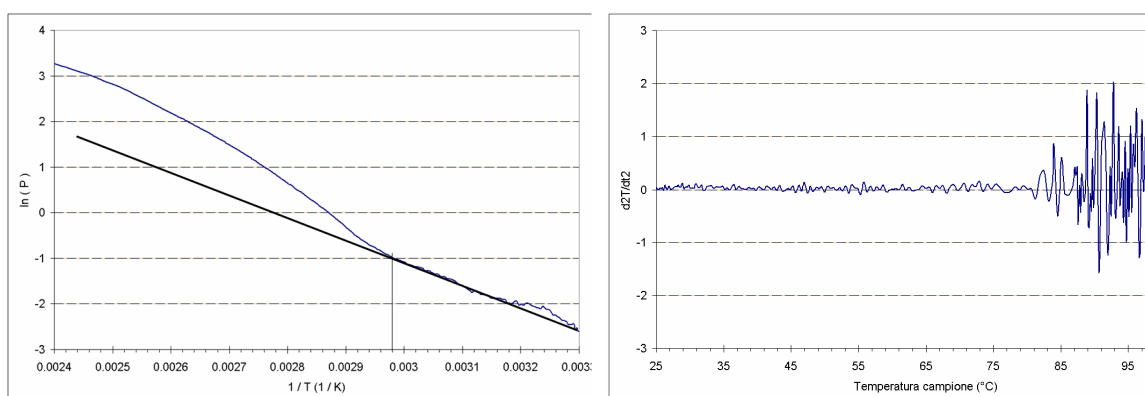


Figura 6.9 Determinazione grafica della temperatura di onset da $\ln(P)$ e da d^2T/dt^2 per un campione di 4,0 g di H_2O_2 al 70%. Velocità di riscaldamento $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Avendo riportato in ascissa l'inverso della temperatura assoluta del campione e in ordinata i corrispondenti valori misurati del logaritmo naturale della pressione, dal grafico si può stimare che la temperatura di onset è pari a circa 63°C . D'altra parte, diagrammando invece d^2T/dt^2 in funzione della

temperatura, la deviazione dalla linea dello zero si riesce a distinguere solo quando la temperatura supera 80°C.

In Tabella 6.1 si riportano i risultati ottenuti con prove condotte su campioni più diluiti a parità di condizioni (velocità di riscaldamento del forno 1 °C/min e fattore di inerzia termica Φ pari a circa 1,50).

Tabella 6.1 Confronto della temperatura di onset valutata con i due metodi illustrati per campioni di soluzioni acquose di H₂O₂. Velocità di riscaldamento del TSU pari a 1 °C/min uto.

Campione	Fattore Φ	T _{onset} (°C) (calcolata da d ² T/dt ²)	T _{onset} (°C) (calcolata da ln P)
3,5 g di H ₂ O ₂ al 10% wt	1,51	98	82
3,7 g di H ₂ O ₂ al 20% wt	1,54	94	77
4,0 g di H ₂ O ₂ al 35% wt	1,50	88	65
4,3 g di H ₂ O ₂ al 50% wt	1,49	82	67
4,0 g di H ₂ O ₂ al 70% wt	1,57	80	63

Dal loro confronto si osserva in generale come la temperatura di onset diminuisca progressivamente all'aumentare della concentrazione del campione. Inoltre, poiché nel caso specifico la reazione di decomposizione avviene con consistente formazione di ossigeno gassoso, la valutazione a partire dall'analisi dei dati di pressione risulta più accurata di quella basata sulla sola misura della temperatura del campione. Questa differenza conferma che l'interpretazione dei risultati di prove sperimentali mirate sugli aspetti di stabilità termica richiede attenzione ed esperienza e che è sempre consigliabile confrontare i risultati tra loro, essendo condizionati sia dalle incertezze proprie di una campagna di prove sperimentali, sia dalla stessa metodologia di valutazione del dato analitico. A questo proposito, in Tabella 6.2 sono raccolti alcuni dati di letteratura relativamente alla temperatura di inizio di decomposizione termica valutata con strumenti di altro tipo.

Tabella 6.2 Temperatura di onset valutata con strumenti di analisi diversi su campioni di soluzioni acquose di H₂O₂. Dati tratti da fonte bibliografica [A, B].

Campione	Fattore Φ	Strumento analitico	T _{onset} (°C)
2,0 g di H ₂ O ₂ in soluzione al 50% wt	3,40	PHI-Tec II	56
10,2 g di H ₂ O ₂ in soluzione al 25% wt	1,03	ARSST	115
80 g di H ₂ O ₂ in soluzione al 25% wt	1,11	VSP II	75

[A] Liaw H., Yur C., Lin Y., "A mathematical model for predicting thermal hazard data", J. of Loss Prev. in the Process Industries, Vol. 13 p 499-507, 2000.

[B] Askonas C., "Comparison of 25% hydrogen peroxide in VSP2 with glass test cell and ARSST" FAI Process Safety News, Fall 2005

Come anticipato nel capitolo 5, PHI-Tec II e VSP II sono calorimetri adiabatici, mentre ARSST è uno strumento per lo screening avanzato, tecnicamente più simile al TSU. Dal confronto dei risultati si nota che i

calorimetri adiabatici riescono a rilevare una temperatura di onset più bassa rispetto al TSU e come questa dipenda comunque molto dalle condizioni sperimentali.

Infine, in tabella 6.3 sono confrontati i valori ottenuti su quattro campioni di concentrazione prossima al 10%, analizzati applicando con il TSU tre rampe di temperatura con velocità di riscaldamento variabile tra 1 °C/min e 10 °C/min. Come atteso, la temperatura di onset rilevata è tanto più bassa quanto minore è la velocità di riscaldamento del forno, seppure i dati non si discostino molto tra loro in valore assoluto con velocità fino a 5 °C/min.

Tabella 6.3 Confronto della temperatura di onset calcolata da d^2T/dt^2 su campioni di H_2O_2 al 10% e velocità di riscaldamento del TSU variabile tra 1°C/minuto e 5°C/minuto.

Campione	Fattore Φ	Rampa (°C/min)	T_{onset} (°C)
3,5 g di H_2O_2 in soluzione al 10% wt	1,51	1	98
3,7 g di H_2O_2 in soluzione al 8,5% wt	1,48	2	102
3,5 g di H_2O_2 in soluzione al 10,8% wt	1,51	5	103
3,5 g di H_2O_2 in soluzione al 9,8% wt	1,51	10	112

6.5 Metodologia di calcolo del ΔT adiabatico

Il TSU non è un calorimetro adiabatico, per cui non misura direttamente il valore dell'incremento adiabatico di temperatura durante la reazione, ma nelle procedure di analisi condotte presso i laboratori di Arpa Piemonte è stata adottata una metodologia che stima questo importante parametro attraverso l'elaborazione dei dati misurati nel corso della prova.

L'idea è di integrare la derivata della temperatura del campione rispetto al tempo, avendola preventivamente corretta dal contributo di riscaldamento imputabile al fornetto.

Importando in un foglio elettronico i dati raccolti durante la prova, si può registrare istante per istante il valore di dT/dt del forno che, corrispondendo alla velocità di incremento della temperatura impostata dall'utilizzatore all'inizio del test, è costante nel tempo. Sottraendo questo dato a quello di dT/dt misurato nel campione, si può ottenere il dT/dt effettivo, cioè imputabile alla sola esotermia interna al campione:

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{EFF} = \left. \frac{dT}{dt} \right|_{CAMPIONE} - \left. \frac{dT}{dt} \right|_{FORNO} \quad (6.1)$$

A questo punto, si può integrare numericamente la curva ottenuta tra i due estremi temporali t_1 e t_2 in corrispondenza dei quali si nota uno scostamento apprezzabile dalla linea di fondo ottenendo:

$$\Delta T_{\text{EFF}} = \int_{t_1}^{t_2} \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{EFF}} dt \quad (6.2)$$

Disponendo di una serie di dati relativamente fitta, il valore approssimato dell'integrale si ottiene sommando le "n" aree dei rettangoli aventi per base la differenza ($t_{n+1}-t_n$) e per altezza il valore medio del dato sperimentale corrispondente a questi due estremi:

$$\Delta T_{\text{EFF}} = \sum \frac{\left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{EFF}, n+1} + \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{EFF}, n}}{2} \cdot (t_{n+1} - t_n) \quad (6.3)$$

Infine, ricordando la definizione del fattore di inerzia termica Φ , la stima dell'incremento adiabatico di temperatura conseguente all'esotermia della reazione si ottiene applicando la seguente relazione:

$$\Delta T = \left(1 + \frac{\text{capacità termica del portacampione}}{\text{capacità termica del campione}} \right) \Delta T_{\text{EFF}} = \Phi \Delta T_{\text{EFF}} \quad (6.4)$$

da cui, noto il calore specifico della miscela reagente, può anche essere calcolata l'entalpia di reazione, eventualmente ricondotta alla concentrazione nel campione della sostanza reattiva analizzata:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (6.5)$$

Ricordando che solo calorimetri di tipo adiabatico possono fornire una stima accurata del ΔT adiabatico, questa metodologia fornisce comunque utili indicazioni, valide in prima approssimazione per i motivi esposti nel seguito.

Attraverso il software di controllo, il campione nel TSU viene riscaldato con un rateo costante mantenendo la differenza di temperatura tra forno e cella portacampione limitata a poche decine di gradi. Dopo che la reazione esotermica si è innescata, la temperatura del campione comincia a crescere autonomamente e quindi il flusso di calore ceduto dal forno si riduce proporzionalmente. Se la reazione è molto pronunciata, può succedere che la temperatura della cella possa equilibrare quella del forno, se non addirittura superarla, invertendo il flusso di calore.

La scelta dei limiti di integrazione è un ulteriore fattore d'incertezza. A livello teorico infatti il limite inferiore di integrazione dovrebbe essere scelto come l'istante in corrispondenza del quale la temperatura del campione inizia a scostarsi dalla linea di base. Nella pratica però non sempre la scelta è univoca, in particolare quando la curva presenta code relativamente lunghe. Per quanto riguarda invece il limite superiore, questo dovrebbe corrispondere al primo momento in cui dT/dt diventa negativo. Di fatto la reazione potrebbe non essersi ancora esaurita e proseguire durante lo stadio di raffreddamento, ma si assume

che il contributo all'entalpia complessiva sia così modesto da potersi considerare trascurabile.

A titolo esemplificativo si riporta l'applicazione della metodologia per il calcolo dell'incremento adiabatico di temperatura relativo ad un campione di circa 0,9 g di-terz-butil-perossido (DTBP) in miscela con 3 g di toluene.

Nelle condizioni della prova condotta il fattore Φ era pari a 2,12 ed il forno è stato riscaldato con una rampa di 2°C/min.

In Figura 6.10 si riporta il tracciato dell'incremento di temperatura di forno e campione durante il test: la reazione esotermica di decomposizione si innesca a partire da una temperatura di onset di 118°C.

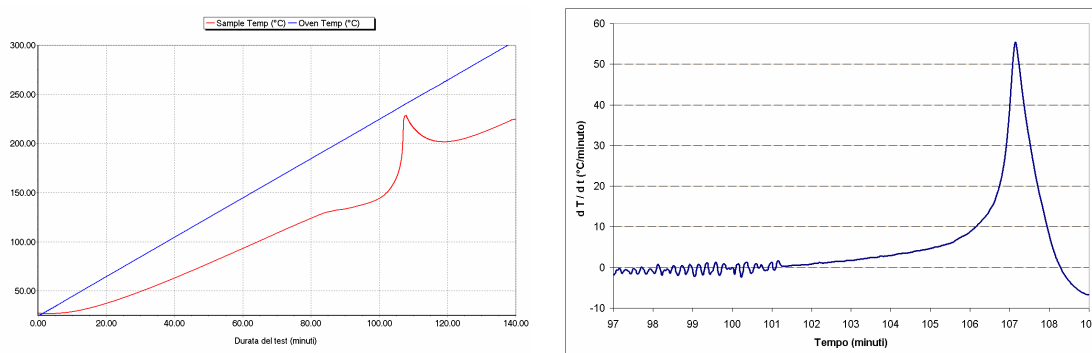


Figura 6.10 Tracciati relativi al campione di DTBP in toluene

L'integrazione numerica della curva del $dT/dt_{\text{effettivo}}$ in funzione del tempo, tenendo conto di Φ , fornisce una stima dell'incremento adiabatico di temperatura pari a 64°C.

Per confronto, in Tabella 6.4 si riportano i dati di letteratura ottenuti con quattro diversi calorimetri adiabatici. Inoltre, con uno strumento ARSST è stato analizzato un campione di 2,18 g di DTBP e 6,52 g di toluene (fattore $\Phi=1,06$), ottenendo 120°C per la temperatura di onset e 110°C per l'incremento adiabatico di temperatura [D].

Si può concludere che, nelle condizioni esaminate, il TSU riesce a cogliere una temperatura di onset molto vicina a quella determinata con strumenti più sofisticati, mentre fornisce solo un'indicazione semiquantitativa dell'energia di decomposizione, in accordo con le aspettative.

Tabella 6.4 Confronto di T_{onset} e ΔT valutati con calorimetri adiabatici su campioni di DTBP.
Dati tratti da fonte bibliografica.

Fonte	Campione	Fattore Φ	Strumento	T_{onset} (°C)	ΔT (°C)
[C]	12 g di DTBP e 48 g di toluene	1,11	APTAC	124	93
[E]	0,89 g di DTBP e 5,07 g di toluene	1,22	ARC	116	71
[E]	10,2 g di DTBP e 57,5 g di toluene	1,10	Phi-Tec	132	80
[E]	9 g di DTBP e 51 g di toluene	1,13	APTAC	111	101
[F]	10 g di DTBP e 30 g di toluene	1,17	VSP II	121	140

[C] Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

[D] Burelbach J.P., Vent sizing applications for reactive systems, AIChE 2001 National Spring Meeting

[E] Kersten R.J.A., Boers M.N., Stork M.M., Visser C., "Results of a Round-Robin with di-tertiary-butyl-peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 145-151, 2005

[F] Burelbach J.P., "Advanced reactive system screening tool", 28th annual conference North American Thermal Analysis Society, Orlando, October 2000

Come secondo esempio, si riportano le valutazioni relative a tre campioni di H_2O_2 in soluzione. I tracciati dei profili di temperatura (Figura 6.11) evidenziano come le condizioni sperimentali influiscano sulla differenza di temperatura istantanea che si realizza tra campione e forno e quindi si ripercuotano sul grado di attendibilità dei valori misurati.

Infatti, mentre dal calcolo dei calori di formazione delle specie, si può stimare che l'entalpia teorica della decomposizione sia pari a circa 85000 J / mol di H_2O_2 , nei test svolti con il TSU si riescono a stimare valori inferiori (Tabella 6.5).

Tabella 6.5 Calcolo di ΔT e relativa energia di decomposizione per tre campioni di H_2O_2

Campione	Fattore Φ	Rampa (°C/min)	$\Delta T_{calcolato}$ (°C)	ΔH (J / mol H_2O_2)
3,5 g di H_2O_2 al 10%	1,51	1	33	19300
3,5 g di H_2O_2 al 10,8%	1,51	5	34	18400
3,7 g di H_2O_2 al 20%	1,54	1	87	23200
3,5 g di H_2O_2 al 20%	1,51	5	62	24300

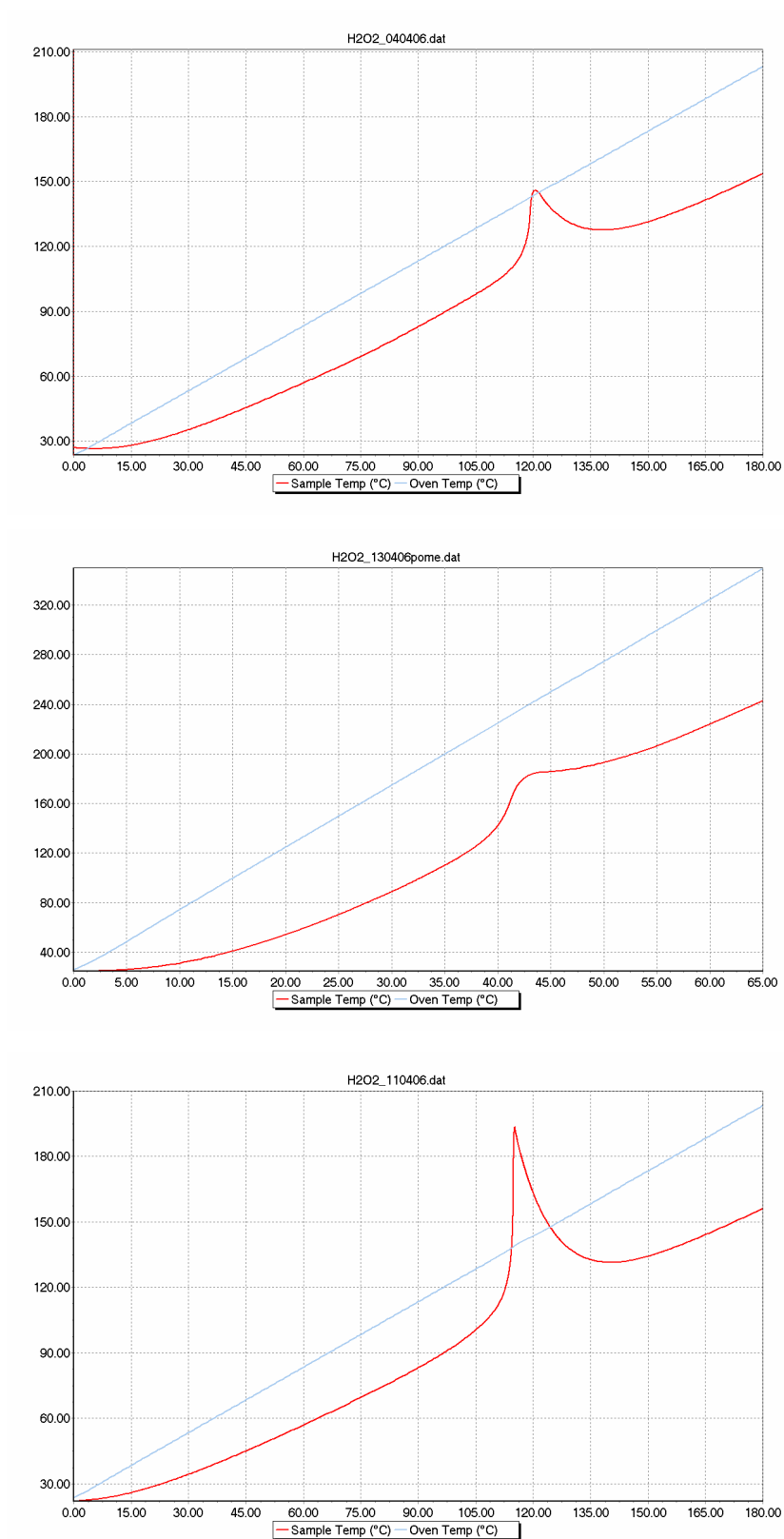


Figura 6.11 Tracciati relativi a campioni di H₂O₂ che evidenziano la differenza istantanea di temperatura tra forno e campione

Capitolo 7

Definizione dei livelli di criticità del sistema

Come descritto nei capitoli precedenti, ai fini della completa caratterizzazione termica di un processo industriale è necessario raccogliere informazioni sia sulle sostanze coinvolte (dati fisici, tossicologici, dati sulla stabilità e sull'eventuale incompatibilità con altre sostanze,) che sulla reazione condotta (dati termodinamici e cinetici).

Partendo da tecniche predittive teoriche e facendo ricorso a tecniche sperimentali, via via più di dettaglio, in funzione dei dati preliminari di screening, si può arrivare alla determinazione dei livelli termici (vale a dire temperatura di ebollizione del sistema, temperatura di innesco di eventuali reazioni secondarie o di decomposizione, massima temperatura che può essere raggiunta dal sistema in condizioni adiabatiche) sulla base dei quali può essere definito il livello di criticità di un sistema reagente.

Tale metodologia non è seguita frequentemente dai gestori di impianti industriali. Spesso nell'industria chimica le politiche di sicurezza si basano su quanto emerge dalla consuetudine operativa e dall'esigenza di rispettare le specifiche commerciali di prodotto senza effettuare approfondimenti teorici e soprattutto sperimentali sulle peculiari caratteristiche termodinamiche e cinetiche della reazione principale e di quelle indesiderate. Inoltre molto spesso non sono note con accuratezza le capacità di scambio termico delle apparecchiature in cui il processo è esercito, soprattutto in termini di coefficienti di scambio termico.

Tale approccio è problematico in quanto al verificarsi di anomalie non è possibile prevedere l'evoluzione termica del processo, vale a dire che in mancanza dei dati necessari non è possibile verificare né da parte del gestore dello stabilimento né da parte del valutatore pubblico l'idoneità dei sistemi

impiantistici e procedurali di mitigazione del rischio adottati per contrastare la divergenza accidentale. Tali aspetti possono essere approfonditi solamente se sono noti i dati termodinamici e cinetici, frutto di analisi sperimentali mirate.

In sede di istruttoria tecnica o di verifica ispettiva sul sistema di gestione della sicurezza il controllore della pubblica amministrazione dovrebbe poter verificare se il gestore ha tenuto conto della potenziale criticità derivante dalla divergenza di reazioni chimiche esotermiche ed ha preso gli opportuni provvedimenti per la sua prevenzione o eventuale mitigazione degli effetti negativi.

In mancanza di studi specifici effettuati dal gestore, come proposta di strumento operativo per l'analisi del "rischio termico" e per l'indicazione dei consigli di prudenza di un reattore batch, viene proposta al capitolo 12, sotto forma di diagramma di flusso, una metodologia di indagine per l'individuazione del grado di criticità di reazioni chimiche potenzialmente divergenti.

Si osservi che un'indagine esaustiva riguardo a problematiche connesse ad anomalie e malfunzionamenti nella conduzione del processo deve partire dall'individuazione di eventuali caratteristiche pericolose connesse alle sostanze coinvolte e non dovrebbe trascurare l'eventuale formazione di atmosfere contenenti vapori o polveri infiammabili.

Se sono stati determinati con sufficiente precisione i tre livelli di temperatura caratteristici del processo, nel seguito richiamati, è possibile per un sistema cosiddetto vapor-tempered stimare il grado di criticità associato al processo industriale ed in funzione di esso il livello di approfondimento delle analisi e delle verifiche che devono essere condotte per l'individuazione dei requisiti di tipo impiantistico e delle modalità di gestione e controllo per la conduzione in sicurezza. Il livello di criticità di un processo termico infatti può essere determinato sulla base delle seguenti temperature:

T_{eb}	temperatura di ebollizione del sistema
T_s	temperatura di innesco di una reazione secondaria (es. di decomposizione)
MTSR	massima temperatura raggiungibile adiabaticamente dal sistema ($T_p + \Delta T_{ad}$)

Dal confronto tra le temperature definite si possono verificare sei casi:

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. $T_s > T_{eb} > \text{MTSR}$ | Livello di criticità 1 |
| 2. $T_{eb} > T_s > \text{MTSR}$ | Livello di criticità 2 |
| 3. $T_s > \text{MTSR} > T_{eb}$ | Livello di criticità 3 |
| 4. $\text{MTSR} > T_s > T_{eb}$ | Livello di criticità 4 |
| 5. $T_{eb} > \text{MTSR} > T_s$ | Livello di criticità 5 |
| 6. $\text{MTSR} > T_{eb} > T_s$ | Livello di criticità 6 |

Ad ognuno dei sei casi, elencati in ordine crescente di criticità, corrispondono diversi livelli di approfondimento di studi ed analisi mirati alla individuazione dei requisiti di tipo impiantistico, di modalità di gestione e controllo del processo che devono essere adottati per la conduzione in sicurezza. Evidentemente se nei campi di temperatura ai quali ordinariamente sono condotte le analisi sperimentali non si osserva la T_s , i livelli di criticità applicabili si riducono a due:

1. $MTSR < T_{eb}$ Livello di criticità A
2. $MTSR > T_{eb}$ Livello di criticità B

Per tali sistemi la criticità è legata alla differenza tra la temperatura di ebollizione della miscela e la MTSR. E' inoltre da tenere presente che il livello di criticità cresce con l'aumentare del ΔT_{ad} .

7.1 Livelli di criticità 1, 2 (A)

Livello 1: $T_{eb} > T_s > MTSR$

Livello 2: $T_s > T_{eb} > MTSR$

Livello A: in assenza di reazioni secondarie

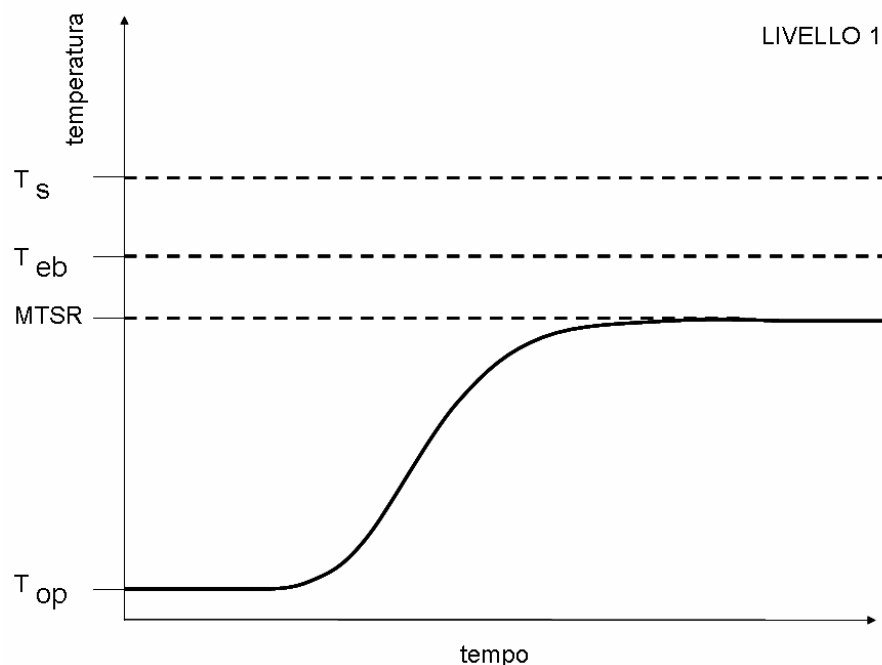


Figura 7.1 Rappresentazione grafica del livello di criticità 1

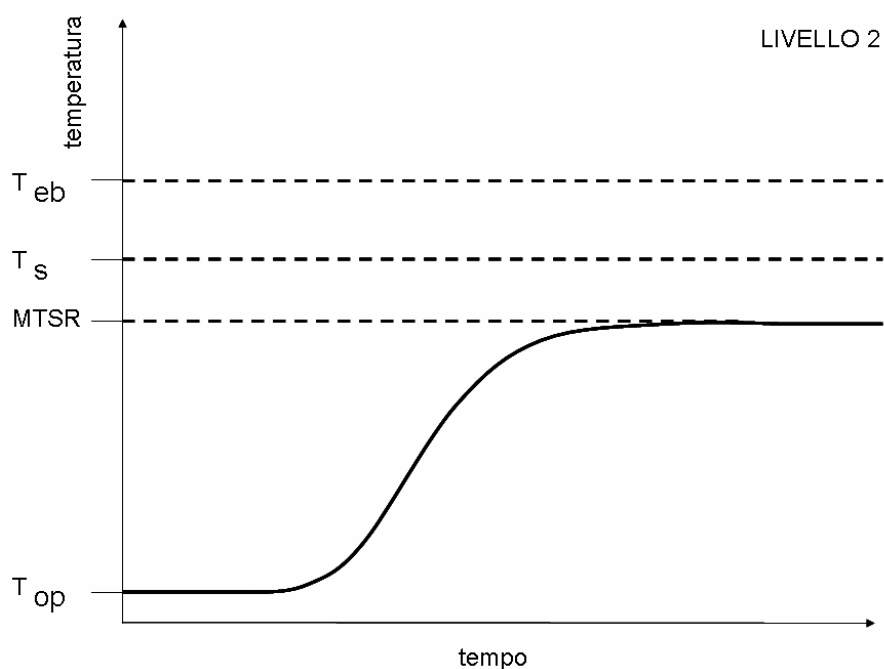


Figura 7.2 Rappresentazione grafica del livello di criticità 2

Il sistema è in questi casi intrinsecamente sicuro dal punto di vista termico se il sistema ha un comportamento di tipo vapor-tempered poiché il massimo innalzamento di temperatura raggiungibile in assenza di raffreddamento, vale a dire in condizioni adiabatiche, non arriva a provocare l'ebollizione della miscela e non ci sono pericoli di innesco di reazioni secondarie.

La perdita di controllo del processo con conseguente innalzamento della temperatura operativa a valori superiori a quelli usualmente adottati potrebbe eventualmente provocare problemi di qualità del prodotto o essere comunque causa di problemi all'impianto. E' il caso, per esempio, di alcune reazioni di polimerizzazione, in cui un innalzamento indesiderato della temperatura di processo determina la formazione di prodotti ad alta viscosità, con il rischio di indurimento della massa reagente.

In questo caso le dotazioni impiantistiche sono mirate alla salvaguardia della qualità e dell'integrità dell'impianto e, oltre al controllo della temperatura, potranno essere previste iniezioni di inibitori della polimerizzazione o tecniche di quenching. In questa configurazione risulta sufficiente il dimensionamento dei dispositivi di sfiato mediante i criteri dell'incendio esterno e della raccolta E dell'Ispepl (per considerazioni sui criteri di dimensionamento dei dispositivi di sfiato si rimanda al Capitolo 11).

7.2 Livello di criticità 3 (B)

Livello 3: $T_s > MTSR > T_{eb}$

Livello B: in assenza di reazioni secondarie

In tale livello di criticità rientrano i sistemi nei quali la perdita di controllo del processo in condizioni adiabatiche, con conseguente innalzamento della temperatura operativa a valori superiori a quelli usualmente adottati, non porta allo sviluppo di reazioni secondarie, ma può provocare l'ebollizione del solvente con sviluppo di vapori e problemi di innalzamento della pressione interna del reattore.

Anche sistemi destinati ad operare a pressione atmosferica sono sempre dotati di una valvola di sfiato che permette la "respirazione" del reattore. Tale valvola interviene nelle operazioni di carico e scarico permettendo l'ingresso e l'uscita di aria ed in fase di reazione permette lo sfiato dei vapori che si producono in condizioni normali di esercizio.

Quando, per effetto di un indesiderato aumento di temperatura, si raggiunge l'ebollizione della miscela in reazione, occorre evacuare i vapori che tenderebbero a far crescere la pressione all'interno del reattore. Nel caso in cui i vapori prodotti presentino criticità, vale a dire nel caso in cui siano infiammabili, tossici o non siano per qualsiasi altra ragione rilasciabili direttamente in atmosfera in concentrazioni superiori ad una soglia definita come accettabile, dovrà essere correttamente dimensionato il convogliamento degli sfiati ed il loro idoneo abbattimento in funzione delle caratteristiche di pericolosità degli effluenti scaricati (tossicità, infiammabilità).

La linea può convergere in quella di blow-down per il convogliamento degli sfiati di emergenza. Nei sistemi chiusi o anche in quelli inizialmente a pressione atmosferica, in condizioni di accumulo, la produzione di vapori conseguente all'instaurarsi della temperatura di ebollizione causa un graduale incremento della pressione del sistema. La velocità di crescita della pressione dipende fortemente dalla natura dell'apporto di calore al sistema e quindi non solo dall'entalpia della reazione primaria espressa in termini di ΔT_{ad} , ma anche dalla cinetica di reazione, vale a dire dalla velocità con cui il calore viene sviluppato.

Il ΔT_{ad} rimane tuttavia un parametro di riferimento molto utile perché è un numero di impiego immediato e diretto; viceversa la curva che riporta l'incremento di temperatura in funzione del tempo è di più difficile interpretazione, benché molto più "ricca" di informazioni per la conoscenza dell'evoluzione termica del processo e per la verifica dell'adeguato dimensionamento dei dispositivi di sfiato installati.

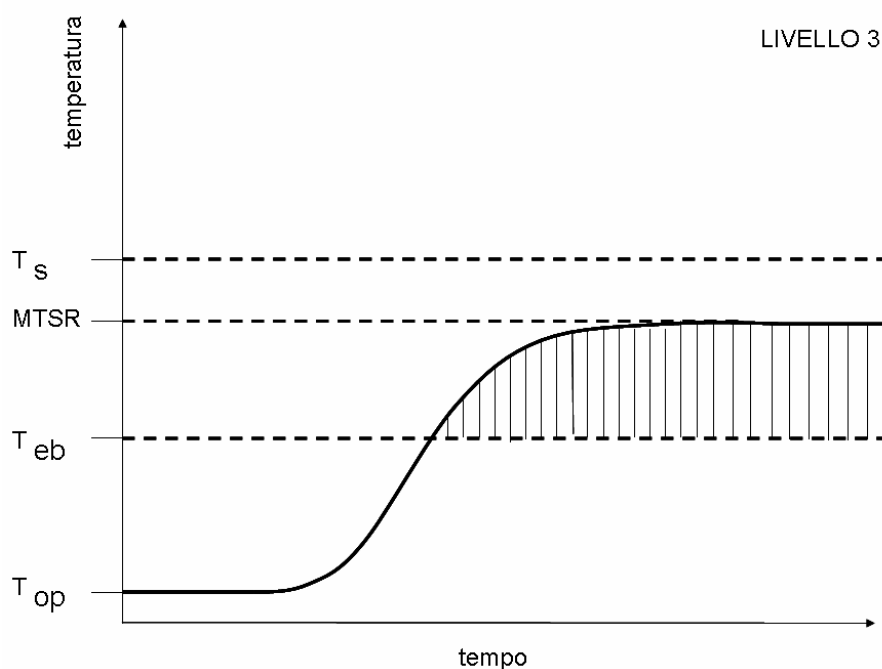


Figura 7.3 Rappresentazione grafica del livello di criticità 3

Il dimensionamento dei dispositivi di sfiato mediante i criteri dell'incendio esterno e della raccolta E dell'Ispesl non è cautelativo e dovranno essere effettuate verifiche del regime fluidodinamico che si può instaurare in modo da adottare il modello di calcolo più idoneo (Capitolo 11).

In ogni caso il reattore dovrà essere dotato di un sistema di sfiato di emergenza e, a seconda della tipologia dell'emissione, di una linea di convogliamento e di un sistema di abbattimento o trattamento dello scarico. Infatti, nel caso in cui i dispositivi di sfiato non siano installati, oppure non abbiano una superficie sufficiente ad evitare l'incremento della pressione causato dall'accumulo dei vapori prodotti dall'esotermicità della reazione, la pressione nel reattore potrebbe superare quella a cui avviene il collasso meccanico, causarne l'esplosione e, come scenario incidentale, la proiezione di frammenti e schegge, unitamente al rilascio all'esterno del contenuto del reattore.

Nei sistemi qui considerati la temperatura di ebollizione della miscela rappresenta un elemento di giudizio fondamentale ai fini della sicurezza; va tuttavia tenuto presente che nel sistema reale in reazione tale temperatura può essere superiore alla temperatura di ebollizione del componente più volatile (T_{eb}) e che, tra l'altro, essa non rimane costante durante il processo. Essa infatti dipende dalle condizioni di pressione e di composizione: è più elevata al crescere della pressione e aumenta gradualmente via via che evaporano i componenti più volatili della miscela.

Il sistema di raffreddamento asservito al reattore dovrà essere dimensionato in modo che, anche in condizioni anomale, il fluido refrigerante possa smaltire il calore prodotto in modo da non rendere necessario l'intervento dei dispositivi per lo sfiato di emergenza. Al medesimo proposito, occorre sia garantito il funzionamento del sistema di agitazione, il quale interviene in modo determinante sull'efficacia dello scambio termico.

7.3 Livello di criticità 4

Livello 4: $MTSR > T_s > T_{eb}$

Il sistema in questo caso è da ritenersi critico poiché la temperatura massima che può essere raggiunta dal processo in seguito al verificarsi di un'anomalia è superiore alla temperatura di innesco di reazioni secondarie e della temperatura di ebollizione della miscela reagente.

Chiaramente devono essere adottati accorgimenti impiantistici e gestionali stringenti, identificati da studi ed analisi approfonditi, in modo che la temperatura del processo venga mantenuta costante, entro un buon margine di sicurezza. E' utile distinguere tra processi che operano a temperatura uguale a quella di ebollizione (è il caso dei reattori muniti di condensatore di testa) e sistemi che operano ad una temperatura inferiore.

La criticità sarà maggiore evidentemente nel primo caso poiché minore è il salto di temperatura che intercorre tra la temperatura di esercizio e quella di innesco della reazione secondaria. In questa situazione il condensatore dei vapori può essere considerato come un dispositivo di sicurezza, che ovviamente non può sostituire i dispositivi per lo sfiato in emergenza non rimanendo costante la temperatura di ebollizione al variare della pressione e della composizione della miscela.

L'attenzione del valutatore perciò, oltre che sui sistemi di sfiato, si deve soffermare anche sull'ampiezza delle superfici di scambio termico, sulla periodicità della manutenzione effettuata per controllare la crescita del fattore di sporramento, sugli aspetti gestionali: ad esempio il fluido più sporcante deve sempre passare lato tubi se lo scambiatore di calore è a fascio tubiero.

L'agitatore deve essere progettato in modo tale da assicurare una miscelazione uniforme all'interno del reattore, sia per fare in modo che non si verifichino concentrazioni localizzate di reagenti ai fini di una omogeneizzazione del calore prodotto, sia per assicurare una adeguata efficienza del sistema di scambio termico.

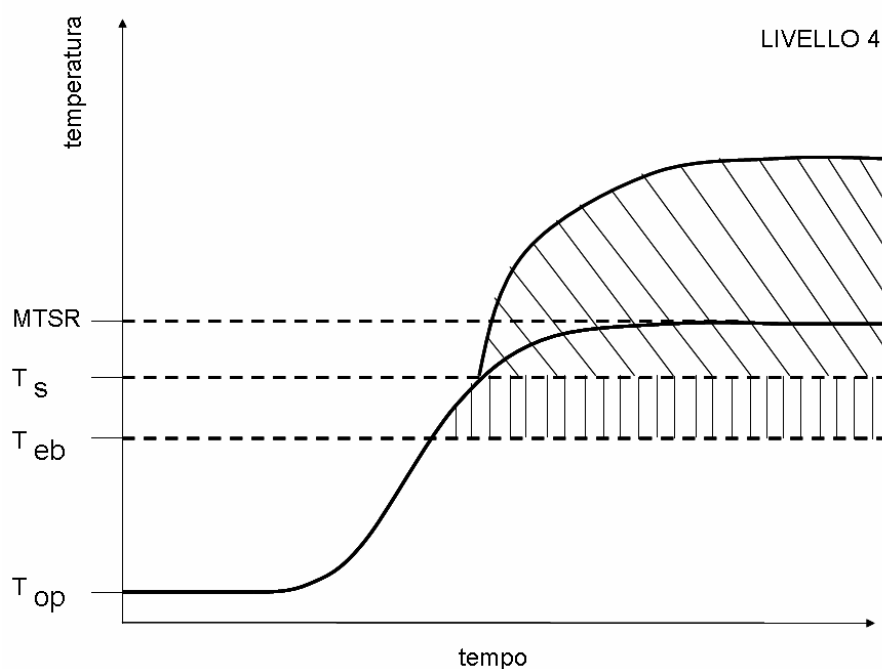


Fig. 7.4 Rappresentazione grafica del livello di criticità 4

Il regime di scambio termico è influenzato anche dalla densità della miscela di reazione e si ritiene che un indicatore di potenza assorbita dal motore dell'agitatore sia un'utile indicazione del controllo del corretto andamento dell'operazione. L'anomalia già grave ipotizzabile nella funzione agitazione è quella di totale arresto dell'agitatore. Tale evento, diminuendo drasticamente la capacità di scambio termico, potrebbe infatti costituire un evento iniziatore dell'evoluzione della reazione con dinamica divergente.

Può essere una valida misura preventiva adottare un sistema di riscaldamento in cui la temperatura massima del fluido di scambio termico sia ragionevolmente inferiore rispetto a T_s e che inoltre sia fisicamente indipendente dal sistema di raffreddamento.

Il valutatore dovrà poi verificare che il sistema di raffreddamento asservito al reattore sia dimensionato in modo che il fluido refrigerante possa smaltire il calore prodotto anche in condizioni anomale, in modo da non raggiungere le condizioni che rendono necessario l'intervento dei dispositivi di sfiato di emergenza.

Nell'interpretazione dei risultati sperimentali forniti dall'azienda, in particolare della MTSR, il valutatore dovrà considerare l'eventuale contributo del calore della reazione secondaria al calore totale sviluppabile in caso di perdita di controllo misurato in termini di ΔT_{ad} . Infatti può essere difficile, nel caso in cui la T_s sia inferiore alla somma della temperatura di inizio della reazione primaria e del ΔT_{ad} della sola reazione primaria, quando cioè le

cinetiche si sovrappongono, distinguere i due contributi, in una curva ARC temperatura-tempo o per esempio in una curva DSC energia-tempo.

Una certa attenzione dovrà essere inoltre prestata alla pendenza delle curve, che può essere considerata una misura della velocità di sviluppo del calore.

Il ΔT_{ad} misurato sperimentalmente potrà quindi essere un valore complessivo che cumula l'effetto termico della reazione primaria con quelli di eventuali reazioni secondarie, la cui cinetica diventa apprezzabile a livelli termici più elevati di quelli operativi, che possono consistere in:

- decomposizione termica di uno dei prodotti in molecole a più basso peso molecolare e dunque più volatili;
- decomposizione termica di uno dei reagenti non ancora completamente esaurito;
- reazioni parallele o consecutive esotermiche, che coinvolgono intermedi di reazione, reagenti o prodotti.

Anche in questo caso, come sottolineato in precedenza, il ΔT_{ad} rimane un parametro di riferimento perché è un numero; viceversa la curva che riporta l'incremento di temperatura in funzione del tempo è di più difficile interpretazione, benché molto più "ricca" di informazioni per la conoscenza dell'evoluzione termica del processo e per la verifica dell'adeguato dimensionamento dei dispositivi di sfiato installati; tale valutazione è comunque consigliabile qualora ΔT_{ad} risulti maggiore di 75K.

Per quanto la T_s sia inferiore alla temperatura di ebollizione e quindi per quanto ciò possa essere interpretato come una barriera fisica di sicurezza, in un sistema di livello di criticità 4 dovranno essere previsti dispositivi di sfiato di emergenza dimensionati tenendo conto delle caratteristiche del rilascio generato dall'innesco della reazione secondaria oltre che di quello derivante dallo sviluppo di vapori dato dall'ebollizione della miscela reagente. Oltre ad un corretto dimensionamento, effettuato tenendo conto della portata rilasciabile e dello stato fisico delle fasi coinvolte, il valutatore dovrà verificare se sono stati previsti sistemi adeguati per il convogliamento e il contenimento delle emissioni sulla base delle criticità emergenti in termini per esempio di loro potenziale tossicità o infiammabilità.

7.4 Livelli di criticità 5, 6

Livello 5: $MTSR > T_s > T_{eb}$

Livello 6: $MTSR > T_{eb} > T_s$

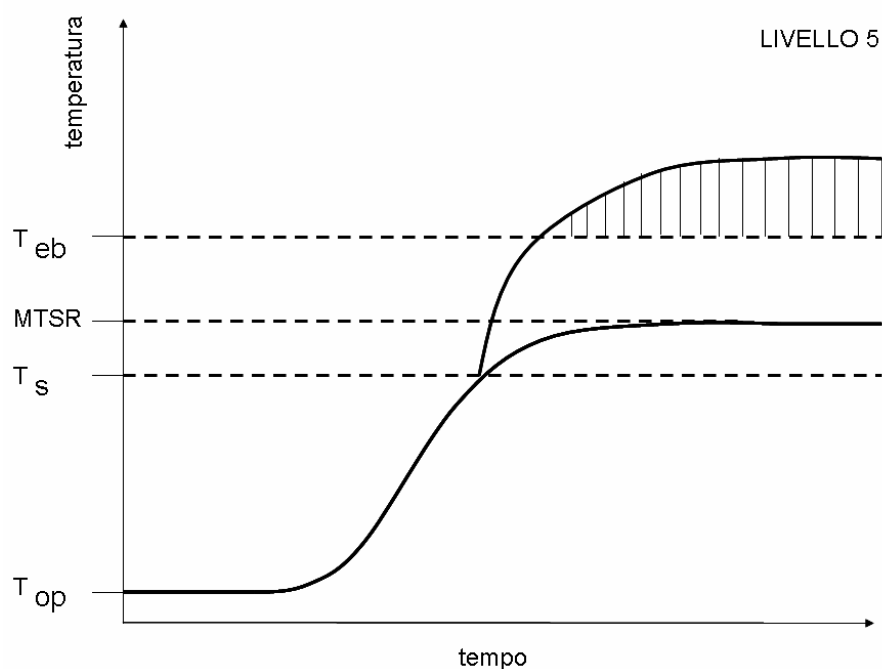


Fig. 7.5 Rappresentazione grafica del livello di criticità 5

Nel livello di criticità 5 non sono compresi i sistemi che operano a temperatura uguale alla temperatura di ebollizione, poiché è impensabile che un processo possa essere condotto in condizioni tali per cui la cinetica delle reazioni indesiderate è apprezzabile. Il sistema appartenente a tale livello sarà comunque tanto più critico quanto più è piccola la differenza tra la temperatura di esercizio e la T_s .

Poiché in questo caso il raggiungimento della temperatura di ebollizione si determina solo dopo l'innesco della reazione secondaria, il raffreddamento evaporativo non è da considerarsi come una barriera di sicurezza e verosimilmente l'impianto è privo del condensatore a riflusso dei vapori. Il valutatore dovrà quindi verificare, anche in questo caso, se i sistemi di scambio termico siano stati dimensionati e predisposti in maniera da poter contrastare anche lo sviluppo di calore derivante dalla reazione secondaria e da poter minimizzare il rischio di perdita di controllo del sistema.

Un'attenzione particolare dovrà essere rivolta ai sistemi di monitoraggio delle variabili di processo e a quelli di allarme, nonché, evidentemente ai

sistemi di sfiato di emergenza. Inoltre in questo caso dovrà essere valutata l'opportunità dell'impiego di un sistema di annegamento del reattore (quenching o dumping) che intervenga contestualmente ad un allarme di alta temperatura.

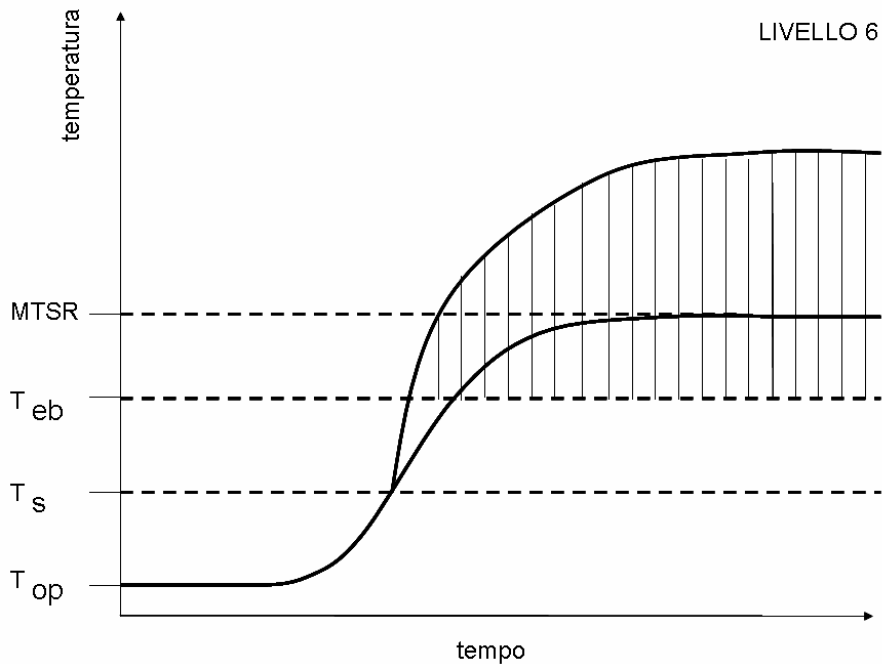


Fig. 7.6 Rappresentazione grafica del livello di criticità 6

Il livello di criticità 6 è assimilabile al precedente. In entrambi i casi, comunque, visto l'alto livello di rischio del processo, va valutata l'opportunità di eseguire delle modifiche rilevanti, che consistono per esempio nella sostituzione di uno dei reagenti o del solvente utilizzato come diluente (con uno a più bassa temperatura di ebollizione) o infine nell'adozione di un sistema semibatch.

7.5 Cenni sulle ricadute impiantistiche e gestionali

Gli studi e gli approfondimenti condotti per l'individuazione delle potenziali criticità del processo hanno ricadute impiantistiche in termini di progettazione, in caso di nuovo impianto dedicato ad una determinata produzione, o in termini di gestione delle modifiche in caso di impianti multipurpose, in cui i reattori vengono adattati al processo da condurre in funzione della campagna di produzione, come nel caso ad esempio delle industrie farmaceutiche.

Se l'impianto è di nuova installazione ed il processo è stato caratterizzato correttamente, è possibile fare scelte progettuali che rendono il sistema intrinsecamente sicuro ed assicurare il mantenimento di tali requisiti con un corretto programma di manutenzioni e controlli.

Se l'impianto è esistente, la verifica dell'adeguatezza dell'impianto può evidenziare l'esigenza di eseguire delle modifiche e l'applicazione del corretto iter della relativa gestione, in sede di verifica sul Sistema di Gestione della Sicurezza, può dare al controllore pubblico indicazioni sul grado di attuazione del sistema e sulla sensibilità dei responsabili aziendali al problema della sicurezza del processo.

Altre volte anzichè impiantisticamente si può intervenire dal punto di vista gestionale operando scelte che "mitigano" la pericolosità delle situazioni che si possono instaurare in caso di anomalie.

Ad esempio, in caso di progetto di un nuovo impianto dedicato alla conduzione di una determinata reazione il dimensionamento dei dispositivi di sfianto può essere fatto coerentemente con il regime fluidodinamico previsto.

Se invece l'impianto è multipurpose e la verifica del regime fluidodinamico evidenzia la possibile insorgenza di situazioni incompatibili con quelle che si giudicano accettabili per una conduzione del processo in sicurezza, devono essere adottate precauzioni a livello gestionale, ad esempio riducendo la carica del reattore ed adottando, se possibile, condizioni operative più blande per escludere la possibilità che si raggiungano particolari livelli di criticità e/o soluzioni alternative per lo spegnimento rapido della reazione (inibitori, quenching, scarico rapido.....) qualora essa sfugga al controllo.

Una volta identificate le criticità e realizzato il progetto del nuovo impianto o la modifica dell'impianto esistente per la conduzione del processo in sicurezza, l'iter per la realizzazione dei lavori deve seguire un percorso documentato da riscontri oggettivi, che possano fornire al verificatore una prova della consapevolezza dei responsabili aziendali alle problematiche della stabilità termica.

L'iter di gestione della modifica partirà in questo caso dalle motivazioni che hanno portato all'individuazione della necessità della modifica e di conseguenza alla sua richiesta formale, fino alla gestione di tutta la documentazione connessa, aggiornamento di P&I, emissione di permessi di lavoro, verifica dell'esecuzione e collaudo dell'impianto, aggiornamento di istruzioni operative in condizioni di marcia normale ed al verificarsi di anomalie, formazione degli addetti in reparto con motivazioni e sensibilizzazione del personale, ecc...

La gestione ordinaria dell'impianto in sicurezza avrà ricadute sostanzialmente su tutti gli elementi caratteristici del SGS ed in particolare sugli

aspetti legati alla manutenzione programmata dei componenti identificati critici dagli studi ed analisi condotti per la caratterizzazione del processo, alla formazione e sensibilizzazione del personale, alla stesura di procedure ed istruzioni operative che tengano conto della gestione del reattore in condizioni di marcia normale, in caso di incipiente situazione che potrebbe portare ad anomalie, segnalata da opportuna strumentazione, ed in caso di emergenza per innesco di reazioni fuggitive.

PARTE SECONDA

Cenni di impiantistica e componentistica

Questa seconda parte della linea guida pone maggiormente l'accento sugli aspetti impiantistici, raccogliendo la descrizione delle apparecchiature utilizzate per la conduzione del processo industriale e delle misure di prevenzione e protezione che, conclusa la caratterizzazione del processo secondo le modalità già discusse nella prima parte, possono essere adottate per migliorare la sicurezza dell'impianto.

Il *Capitolo 8 "Elementi di impiantistica industriale"* contiene la presentazione dei principali reattori industriali, delle apparecchiature connesse che ne consentono l'esercizio e della più ricorrente componentistica dei sistemi di regolazione, controllo e protezione ad essi annessa. Particolare attenzione è posta agli impianti discontinui, al fine di evidenziare su quali elementi dell'impianto occorra valutare l'influenza dei diversi parametri di processo e stabilire quali dispositivi di prevenzione e protezione siano necessari per condurre le operazioni ad un accettabile livello di sicurezza.

Il *Capitolo 9 "Caratteristiche comuni dei reattori batch"* è espressamente dedicato all'esame degli aspetti inerenti la sicurezza propri del reattore discontinuo, molto diffuso nell'industria chimica, affrontando anche alcuni aspetti teorici di base relativamente al concetto di stabilità termica.

Il *Capitolo 10 "Misure di prevenzione e di protezione attiva"* contiene la descrizione di alcuni criteri tecnico-gestionali che si possono adottare per prevenire l'innescò di dinamiche runaway, come ad esempio la variazione delle condizioni operative, oppure l'impiego di inibitori, il quenching attivo o lo scarico rapido del reattore verso sistemi di raccolta.

Il *Capitolo 11 "Misure di protezione passiva"* tratta dei sistemi di sfiato (valvole di sicurezza e dischi di rottura a resistenza predeterminata) che,

consentendo di asportare energia dal reattore attraverso un'estrazione controllata di massa, rappresentano normalmente l'ultima linea di difesa nei confronti di una possibile esplosione.

Capitolo 8

Elementi di impiantistica industriale

Nel presente capitolo sono illustrate le principali caratteristiche dei reattori industriali e della più ricorrente componentistica dei sistemi di regolazione, controllo e protezione ad essi annessa, con particolare attenzione agli impianti discontinui.

In particolare si affrontano nel dettaglio gli aspetti impiantistici atti a prevenire le cause e mitigare le conseguenze di una possibile divergenza delle reazioni. Si vogliono inoltre fornire le nozioni di base in merito alle diverse tipologie di gestione e controllo dell'impianto in quanto strettamente connesse con la scelta della struttura dell'unità produttiva stessa.

8.1 Cenni di reattoristica chimica

Un'apparecchiatura si può considerare un reattore chimico se ha come obiettivo principale la trasformazione chimica di uno o più composti.

Lo stadio di reazione non può essere considerato come un'operazione unitaria in senso tradizionale perché in esso si svolgono fenomeni di natura fisica (trasporto interfase e intrafase di calore e materia) simultaneamente alle trasformazioni chimiche.

Le ragioni della criticità di questo stadio e, di conseguenza, dei criteri di studio e dimensionamento dei reattori sono principalmente indicati nel seguito.

- *Progettazione*: la progettazione di un reattore richiede in generale la disponibilità di un numero molto elevato di informazioni - oltre a quelle di tipo termochimico e termodinamico, sono indispensabili quelle di natura

cinetica, fluidodinamica e sui regimi di trasporto che si realizzano di volta in volta nel reattore.

- *Resa e selettività* della trasformazione: sia la prestazione delle apparecchiature a valle, sia quella economica dell'impianto, sono condizionate fortemente dal comportamento del reattore.
- *Avviamento e conduzione*: le condizioni operative adottate per la conduzione del processo sono spesso condizionate dal comportamento del reattore.

I criteri di classificazione dei reattori possono essere diversi (Tabella 8.1) a seconda degli aspetti che si vogliono mettere in evidenza:

Tabella 8.1 Criteri di classificazione dei reattori chimici

<i>Criterio di classificazione</i>	<i>Tipologia di reattore</i>
Conduzione del processo	Continuo Discontinuo Semicontinuo
Numero delle fasi	Omogeneo (una sola fase) Eterogeneo (più di una fase)
Meccanismo di attivazione della reazione	Termico Catalitico Elettrochimico Fotochimico Biochimico
Condizioni operative	Isotermo A cicli di temperatura programmati Adiabatico A pressione costante A ricircolo

In generale si può dire che, nell'ambito del processo in cui si trova inserito, il reattore chimico deve assolvere principalmente a diversi compiti:

- fornire il tempo di residenza necessario per garantire l'evoluzione chimica desiderata;
- favorire il contatto tra i reagenti (ad esempio per agitazione e rimescolamento delle fasi presenti durante la reazione);
- scambiare calore nel modo e con i sistemi più convenienti.

Le modalità con cui soddisfare queste esigenze possono essere molteplici e condizionate, di volta in volta, dalla peculiarità del processo. In linea generale i fattori principali che influenzano la scelta e la costruzione dei reattori sono i seguenti:

- il numero e lo stato fisico delle fasi coinvolte nelle reazioni;
- il livello di temperatura che può essere raggiunto;
- il campo di pressioni operative;

- il tempo di residenza;
- la quantità di prodotto che deve essere realizzato;
- la continuità o meno dell'operazione;
- la necessità (o la convenienza) di scambiare calore;
- la necessità di controllare la temperatura;
- l'esigenza di agitare e di uniformare l'ambiente in cui avviene la reazione;
- la presenza di rilevanti fenomeni di corrosione.

Di volta in volta, e cioè per ogni processo specifico, si effettua la scelta del tipo di reattore nell'ambito di classi definibili in base agli elementi più caratterizzanti di ogni reazione. Una suddivisione a cui si possono ricondurre tutti i reattori è quella che differenzia le tipologie di processo:

- reattori continui agitati,
- reattori discontinui (batch),
- reattori tubolari.

8.1.1 Tipologie di reattori

In Figura 8.1 sono illustrati alcuni schemi relativi a diverse tipologie di reattori classificati secondo il regime fluidodinamico, di cui nel seguito si riassumono schematicamente le caratteristiche salienti.

Con riferimento al regime fluidodinamico, si osserva che sia il reattore CSTR "Continuos Stirred Tank Reactor" (Figura 8.1 a) sia quello tubolare (Figura 8.1 d) sono reattori continui. In questo tipo di reattori i reagenti sono alimentati con continuità e, analogamente, con continuità sono estratti i prodotti.

Il reattore è semicontinuo quando uno solo dei reagenti (il reagente A nell'esempio raffigurato in Figura 8.1 b) è alimentato in continuo, mentre la quantità di B necessaria per completare la reazione viene caricata all'inizio delle operazioni.

Il reattore è discontinuo (Figura 8.1 c) quando invece entrambi i reagenti A e B sono caricati all'inizio nella quantità richiesta per la sintesi del prodotto P.

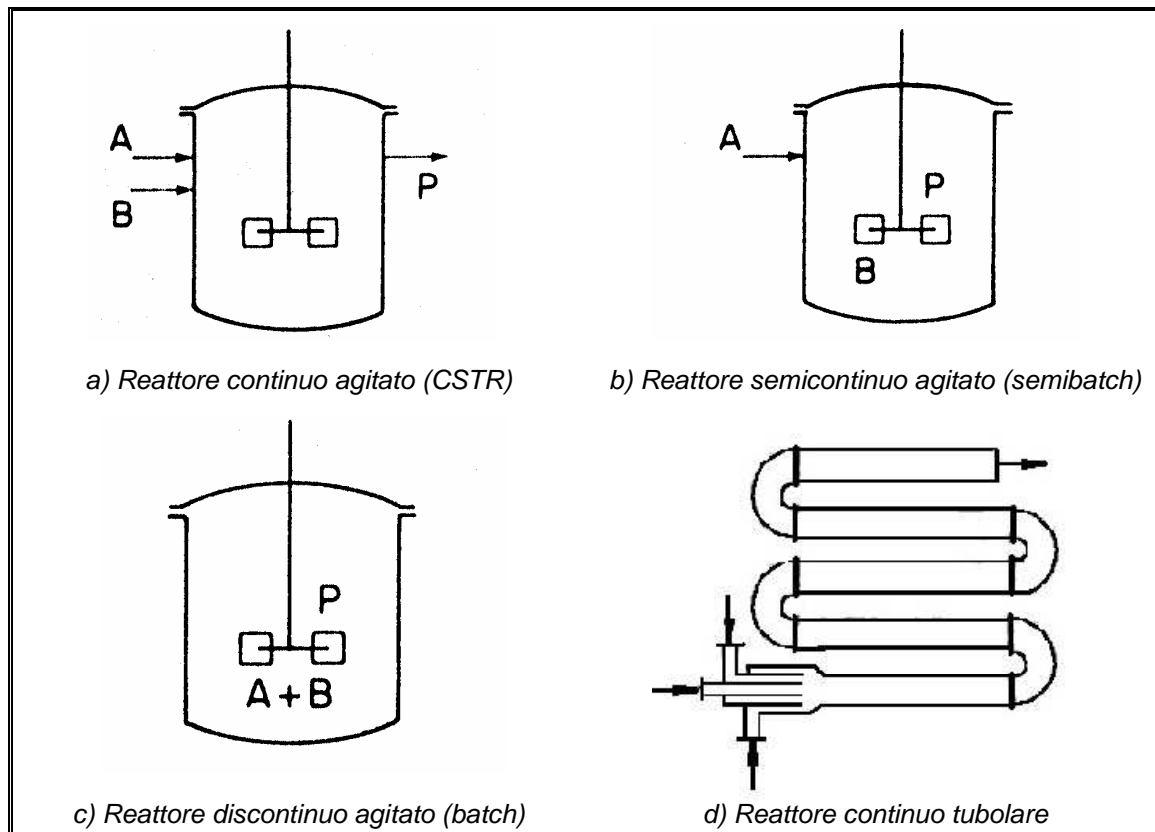


Figura 8.1 Principali tipologie di reattori in funzione del regime fluidodinamico
(A, B: reagenti; P: prodotti)

Reattore continuo

- I reagenti sono aggiunti in modo continuo separati, ma contemporaneamente ed il prodotto viene estratto anch'esso in modalità continua.
- La velocità di dosaggio e di estrazione rispetta la velocità di reazione, il prodotto è continuamente estratto e non è previsto accumulo di reagenti all'interno del reattore.
- Il basso accumulo di reagenti nel reattore comporta che la massa presente in ogni momento nel reattore sia costituita pressoché dal solo prodotto.
- La velocità di reazione è facilmente controllabile, dal momento che dipende dalla concentrazione dei reagenti.
- Il calore prodotto dalla reazione può essere regolato facilmente anche attraverso la velocità di aggiunta dei reagenti.

Reattore semicontinuo

- Uno dei reagenti è caricato sin dall'inizio, mentre l'altro è dosato in modo continuo; il prodotto non viene allontanato, ma rimane nel reattore sino allo scarico finale.
- La velocità del dosaggio è regolata in base alla velocità della reazione e la prevenzione dell'accumulo del secondo reagente è garantita solamente dal rispetto di tale bilancio.
- La composizione della massa presente nel reattore varia con continuità durante il processo, dato che tale massa all'inizio è costituita dal solo reagente precaricato, mentre al termine è presente solo il prodotto.
- La velocità di reazione dipende essenzialmente dalla concentrazione del componente aggiunto (reagente "chiave" del processo) e quindi è poco sensibile alla variazione della concentrazione del reagente precaricato, eccetto che durante la fase finale, quando quest'ultimo diviene molto diluito.
- Il calore prodotto dalla reazione può quindi essere facilmente regolato anche attraverso la velocità di aggiunta del reagente.

Reattore discontinuo (batch)

- I reagenti, compreso il catalizzatore, sono caricati in rapida sequenza all'inizio del processo; la reazione si avvia una volta che il sistema è stato portato alle condizioni operative previste, ad esempio dopo una fase di riscaldamento.
- Non sono previste aggiunte successive di reagenti, poiché la ricetta è già stata predisposta in partenza; il processo è gestito attraverso il controllo dei parametri tramite intervento esterno.
- La composizione della massa all'interno del reattore varia continuamente durante il processo, dato che all'inizio essa è costituita dalla miscela reagente precaricata, mentre al termine è presente solo il prodotto.
- La velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti; dato che questa però è una funzione esponenziale della temperatura, il controllo del processo è sostanzialmente affidato al controllo dall'esterno di tale parametro.
- Il calore sviluppato nel processo è funzione della velocità di reazione e della capacità di termoregolazione dell'impianto; il mantenimento delle corrette condizioni operative è quindi garantito solo dall'intervento esterno.

Tabella 8.2 Caratteristiche dei reattori classificati in funzione della conduzione del processo

Tipo di reattore	Vantaggi	Criticità
Reattore discontinuo agitato	<ul style="list-style-type: none"> – produzioni su bassa scala – possibilità di variare prodotto con bassi costi e tempi brevi – tempo di residenza nel reattore ben definito – è possibile eseguire nel reattore operazioni che in un processo continuo dovrebbero essere eseguite a monte 	<ul style="list-style-type: none"> – costi di esercizio relativamente alti – richiesta di interventi manuali – qualità differenti del prodotto, vista la parziale riproducibilità delle condizioni di reazione – limiti di controllo termico in presenza di reazioni molto esotermiche o molto endotermiche
Reattore continuo agitato	<ul style="list-style-type: none"> – bassi costi di esercizio – elevate quantità in gioco – alta qualità dei prodotti – tecnologia altamente specializzata 	<ul style="list-style-type: none"> – conversione finale minore rispetto alle altre tipologie di reattori – alti costi di investimento iniziali per garantire la continuità del processo – alti costi e difficoltà impiantistiche se si cambia la tipologia del prodotto
Reattore continuo tubolare	<ul style="list-style-type: none"> – facile apporto e rimozione del calore – assenza di parti meccaniche in moto; sono particolarmente adatti per operazioni condotte ad alte pressioni 	<ul style="list-style-type: none"> – tecnologia altamente specializzata e spesso schemi molto complessi – alti costi di investimento – perdite di carico relativamente alte

In Figura 8.2 sono riportate in forma schematica le principali tipologie di reattori utilizzati nel caso di reagenti e prodotti gassosi; le frecce indicano i flussi di materia. Il catalizzatore solido può costituire un letto fisso, oppure può essere mantenuto nella fase gassosa dal flusso di uno dei reagenti (letto fluidizzato) oppure può essere trasportato insieme con i reagenti e i prodotti (letto mobile).

Si riportano in Figura 8.3 gli schemi di reattori impiegati per reazioni in fase liquida. In Figura 8.3 a) è evidenziato un reattore continuo agitato munito di camicia per il controllo termico (raffreddamento o riscaldamento) mentre in Figura 8.3 b) è rappresentato un reattore continuo con ricircolo esterno della miscela attraverso uno scambiatore di calore a fascio tubiero.

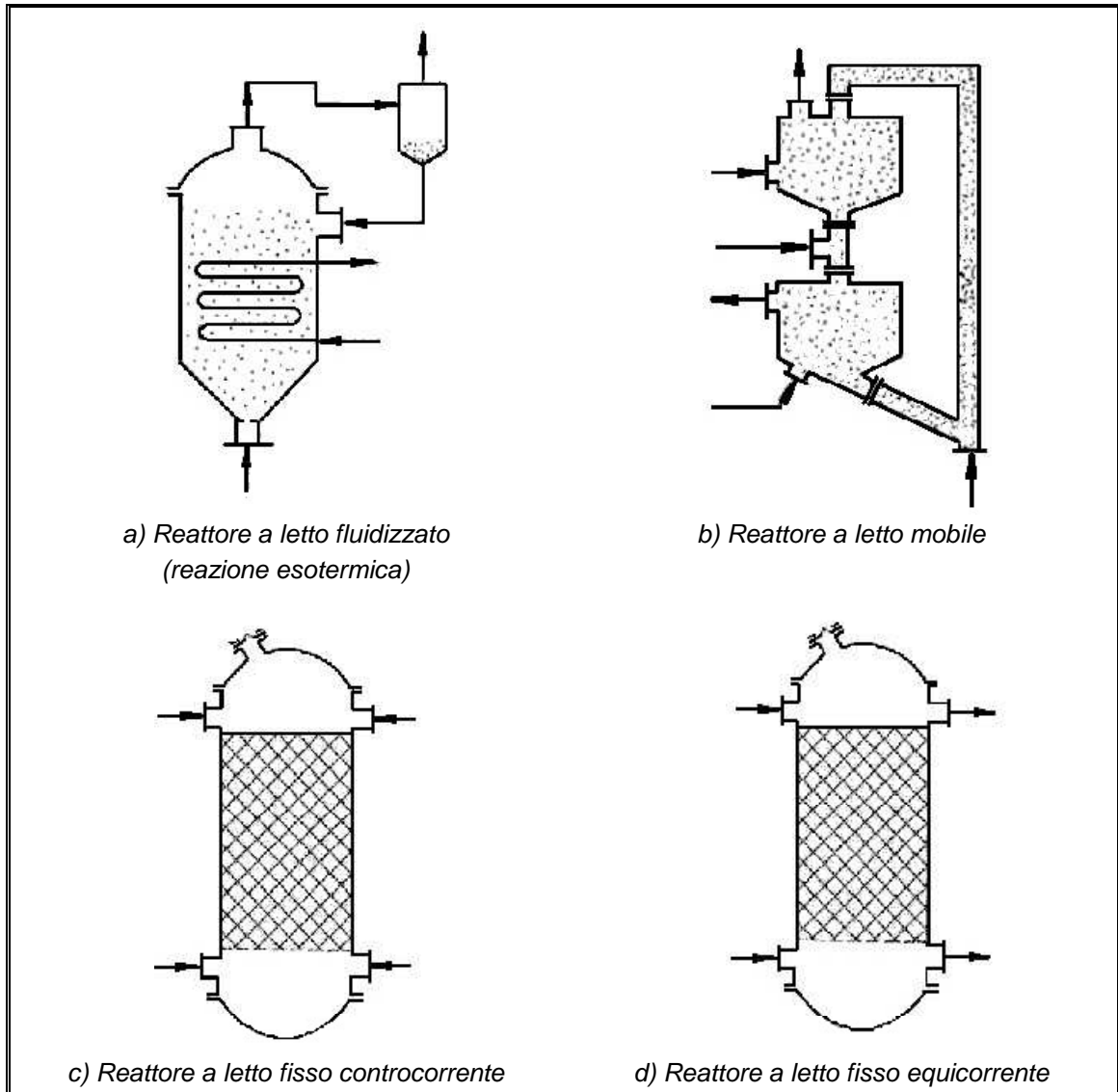


Figura 8.2 Principali tipologie di reattori per reazioni condotte in fase gas.

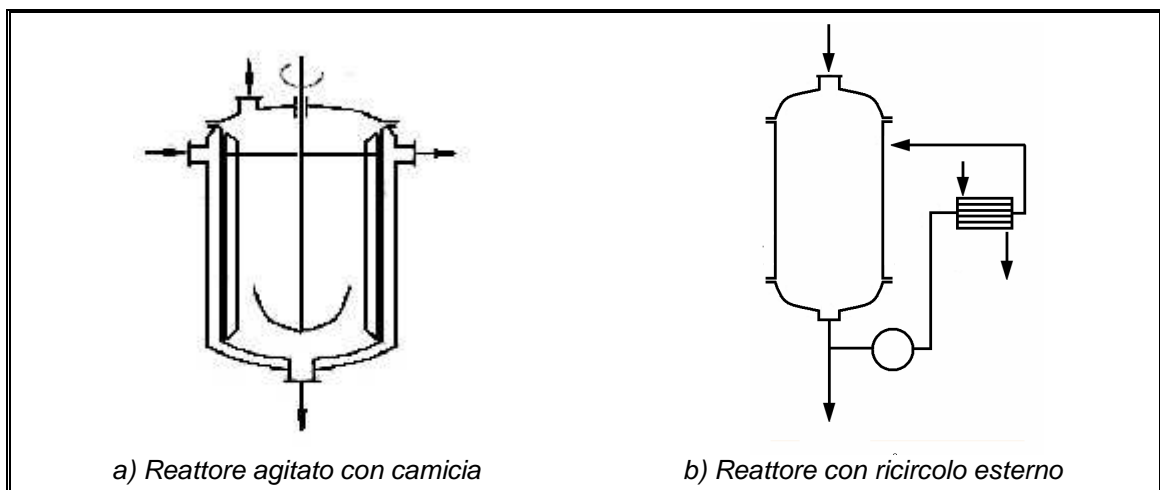


Figura 8.3 Principali tipologie di reattori per reazioni in fase liquida.

In Figura 8.4 sono presentati schemi di reattori utilizzati quando la reazione avviene in fase fluido-solido, catalitica e non catalitica.

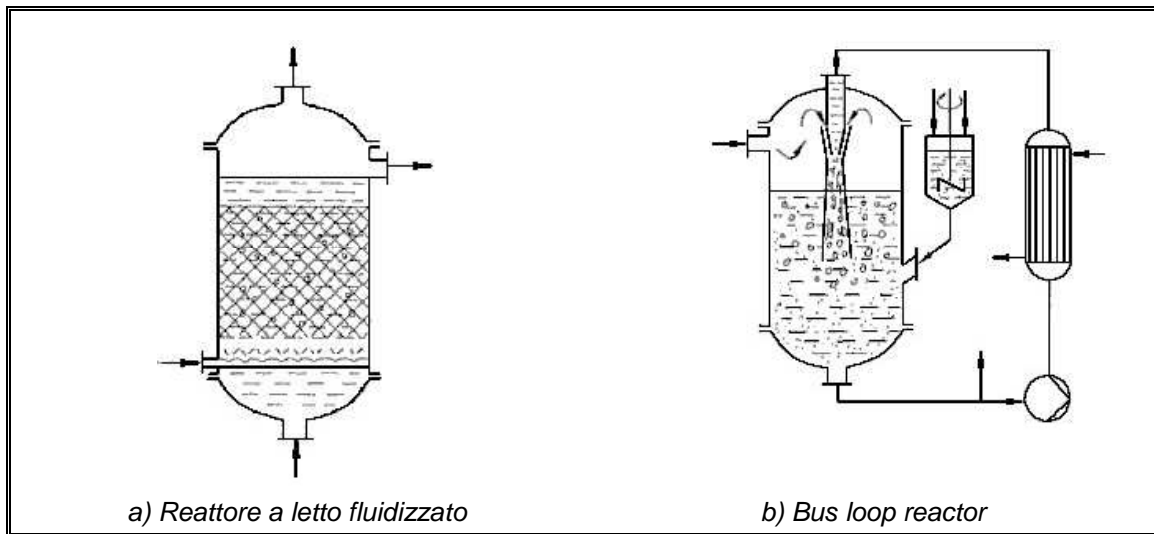


Figura 8.4 Principali tipologie di reattori per reazioni catalitiche in fase fluido-solido.

Come si vede dalle figure precedenti, i reattori possono essere vuoti oppure contenere un letto di catalizzatore o semplice materiale di riempimento.

Tra i reattori catalitici, quelli più comuni sono cosiddetti “a letto adiabatico”: al loro interno contengono delle griglie su cui si appoggiano gli elementi di catalizzatore, ad esempio piccole sfere oppure cilindretti o anelli. Da un'estremità si alimentano i reagenti, mentre dall'altra si asportano i prodotti. Quando invece il catalizzatore solido è mantenuto in sospensione dai gas di reazione, grazie ad un'elevata turbolenza che assicura il rimescolamento delle fasi e l'omogeneizzazione delle concentrazioni, il reattore è denominato “a letto fluido”.

Gli schemi di reattori riportati in Figura 8.5 sono utilizzati quando alcuni reagenti sono gassosi e altri sono liquidi. In tutti i casi la fase gassosa è alimentata con flusso continuo, il liquido invece può essere alimentato in continuo o in discontinuo. La massimizzazione del contatto tra le fasi può essere conseguita per gorgogliamento del gas nella fase liquida (Figura 8.5 a - colonna a bolle, Figura 8.5 c - reattore aerato agitato), per nebulizzazione del liquido nella camera di reazione (Figura 8.5 b - reattore spray) oppure realizzando un sistema a film cadente in cui la corrente gassosa lambisce il sottile strato di liquido che copre la superficie interna del reattore.

Adottando un ulteriore criterio di classificazione, i reattori inoltre possono essere suddivisi in funzione della modalità di passaggio del fluido. Si hanno le seguenti categorie:

- a passaggio singolo
- a riciclo dei reagenti

- a riciclo dei prodotti
- a riciclo del materiale inerte o solvente
- a cascata o film cadente.

Il ricircolo della massa reagente si rende necessario quando la conversione desiderata non si ottiene in un solo passaggio. La ricircolazione del prodotto o del materiale inerte è invece adottata di solito per potenziare il potere diluente e di volano termico di queste fasi. Inoltre si hanno effetti anche sull'equilibrio chimico della reazione in corso.

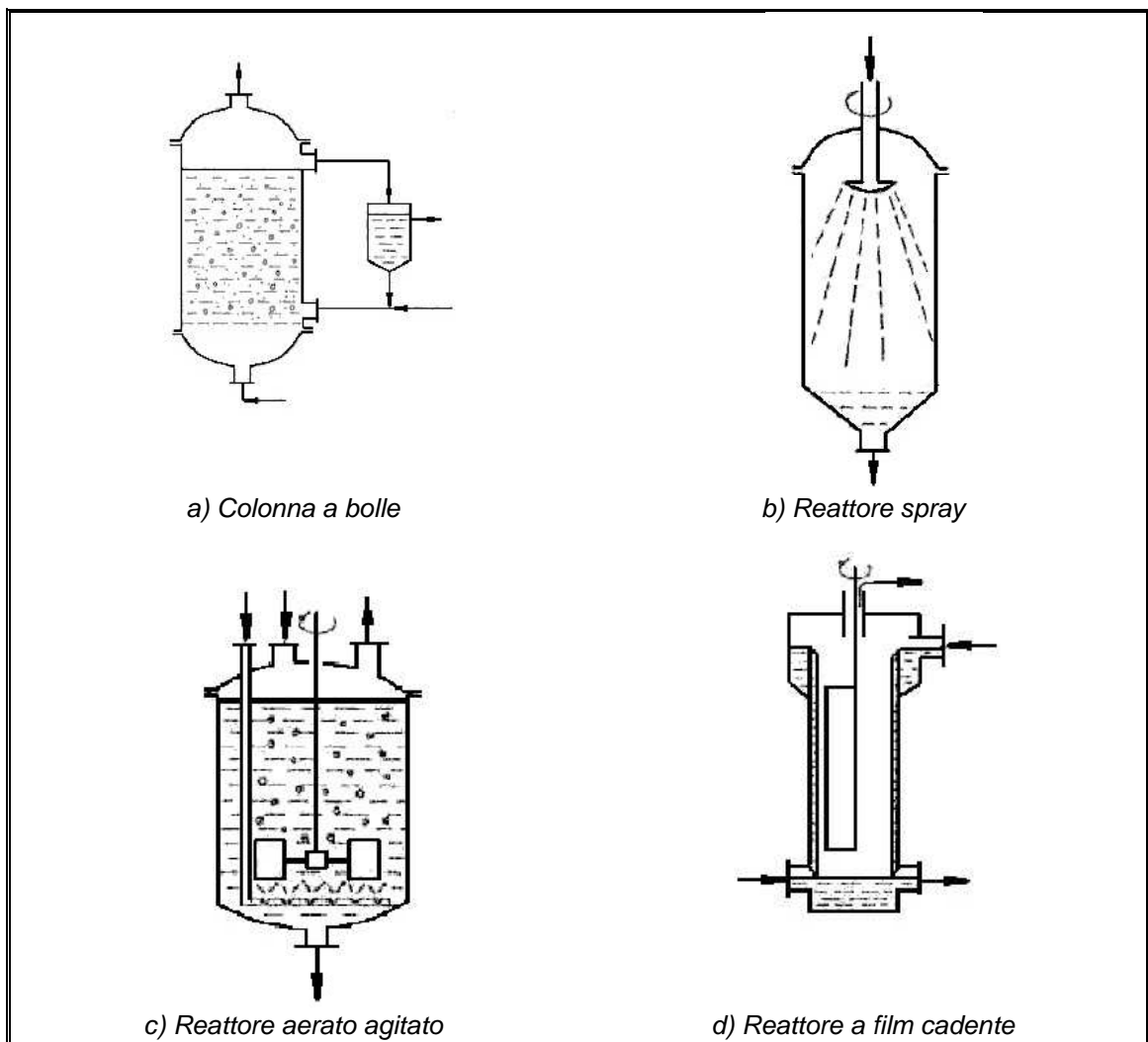


Figura 8.5 Principali tipologie di reattori per reazioni condotte in fase gas-liquida.

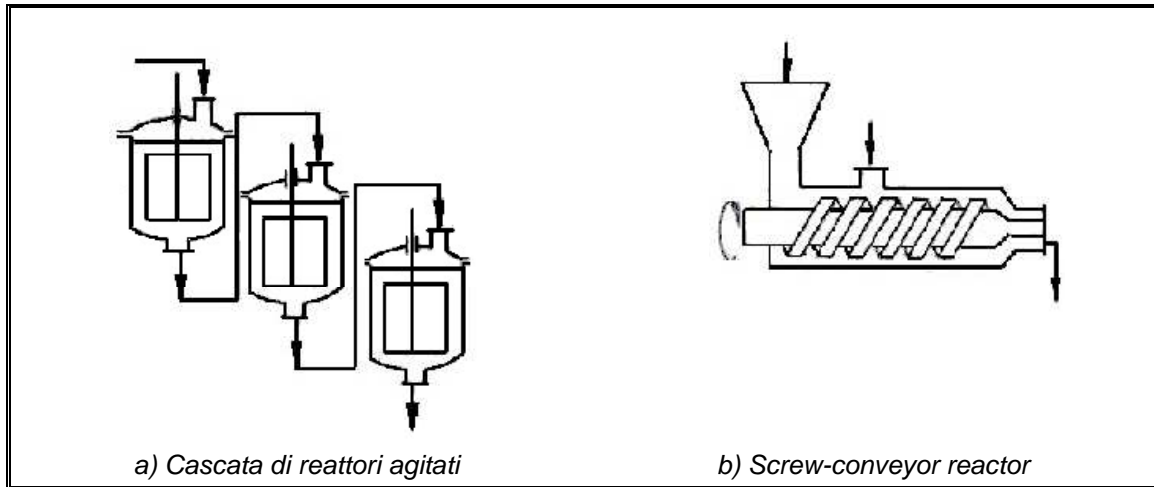


Figura 8.6 Principali tipologie di reattori per reazioni non catalitiche in fase liquido-solido.

Riassumendo, la struttura di un reattore dipende perciò da molti fattori tra cui:

- modalità di conduzione del processo
- condizioni operative
- tipologia del reattore
- caratteristiche della reazione principale
- caratteristiche delle reazioni secondarie prevedibili.

Sia per garantire la conduzione in sicurezza, ma anche al fine di assicurare la qualità del prodotto (ovvero conformità alle specifiche) evitando sprechi e danni impiantistici, normalmente generati da deviazioni dei parametri di processo dalle corrette condizioni di normale esercizio, sono installati sui reattori diversi sistemi ed apparati di cui si darà cenno nei paragrafi successivi. In generale tali sistemi devono essere in grado di sopportare sia gli stress meccanici (agitazione del fluido, contatto con parti mobili, ecc.) sia gli aumenti di pressione e di temperatura che si verificano nel corso del processo.

8.1.2 Materiali di costruzione

La scelta del materiale di costruzione di un reattore chimico va fatta in base alle sollecitazioni di tipo termico, meccanico e chimico a cui sarà sottoposto il reattore durante il processo. Tra i materiali di costruzione più diffusi si possono citare: acciai al carbonio non legati e debolmente legati, acciai inossidabili, vetro, materiali plastici, materiali ceramici.

Gli acciai

Gli acciai al carbonio non legati e debolmente legati con una percentuale di carbonio fino allo 0.25% in peso sono ampiamente diffusi come materiali per la realizzazione di recipienti a pressione e di stoccaggio non esposti a corrosione severa. Per esempio sono utilizzabili in serbatoi di stoccaggio di acido solforico e soda caustica in concentrazione fino al 50% e fino ad una temperatura di 55°C.

Il carico di rottura di questi acciai è in genere compreso tra 345 e 485 MPa; essi sono inoltre caratterizzati da una buona duttilità. Grazie alla notevole diffusione ed al basso costo sono utilizzati anche per tassi di corrosione compresi tra 0.13 e 0.5 mm/anno con l'aggiunta di sovrasspessori per assicurare una maggiore durata di utilizzo.

Gli acciai debolmente legati hanno proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione migliori di quelli non legati. Un tipico acciaio debolmente legato (AISI 4340) contiene: 0.40% di C, 0.70% di Mn, 1.85% di Ni, 0.80% di Cr e 0.25% di Mo.

Gli elementi leganti migliorano la resistenza alla corrosione in ambiente atmosferico ma non quella nei confronti dei liquidi corrosivi: essi favoriscono infatti la formazione sulle superfici di un film ossidato duro e perfettamente aderente, ma in presenza di soluzioni alcaline o acide la resistenza all'attacco è equivalente a quella dell'acciaio al carbonio.

Esistono almeno 70 tipi standard di acciai inossidabili: sono tutti a base di ferro e contengono percentuali di cromo che oscillano tra il 12% e il 30%, fino al 30% di nichel e quantitativi minori di niobio, rame, molibdeno, selenio, tantalio e titanio. Sono largamente diffusi come materiali di costruzione grazie anche alle loro caratteristiche di resistenza al calore ed alla corrosione.

Esistono tre famiglie di acciai inossidabili: martensitici; ferritici; austenitici. Gli acciai *martensitici* contengono un quantitativo di cromo compreso tra il 12 e il 20%. L'AISI 410 è un classico acciaio martensitico. Attraverso opportuni trattamenti termici si può conseguire un incremento della resistenza a trazione da 550 a 1380 MPa. Vengono impiegati in ambienti mediamente corrosivi: la loro resistenza alla corrosione è inferiore rispetto a quella degli acciai inossidabili austenitici.

Gli acciai *ferritici* contengono un quantitativo di cromo compreso tra il 15 e il 30% e sono perciò più resistenti alla corrosione rispetto ai precedenti. L'AISI 430 è un classico acciaio ferritico; esso è usato, ad esempio, negli impianti di produzione dell'acido nitrico ed è molto resistente all'ossidazione fino a temperature dell'ordine di 800°C. Gli acciai ferritici mostrano però una modesta resistenza all'attacco di acidi riducenti, come per esempio l'acido cloridrico.

Gli acciai *austenitici* sono i più resistenti alla corrosione, contengono cromo dal 16% al 26%, nichel dal 6% al 22% e percentuali di carbonio estremamente basse (0.08% al massimo) per minimizzare la precipitazione dei carburi. Per combattere quest'ultimo fenomeno sono stati messi a punto acciai stabilizzati con titanio, niobio o tantalio (AISI 321, 347, 348) ed acciai con un quantitativo di carbonio ridotto al minimo (0.03%) come gli AISI 316L e 304L. Gli AISI 316, 316L, 317 e 317L legati con molibdeno presentano un'ottima resistenza alla corrosione e al pitting (fenomeni di puntinatura).

Gli acciai cromo-nichel, in particolare quelli della serie 18-8, hanno il comportamento migliore in ambiente ossidante grazie alla formazione di un film di ossido sulla superficie che però può essere attaccato e distrutto in ambiente riducente ed in presenza di ioni cloruro.

In relazione alla resistenza alle alte temperature, si riportano in Tabella 8.3 le massime temperature di utilizzo di alcuni acciai per periodi prolungati.

Tabella 8.3 Temperature di utilizzo di alcuni acciai

Massima temperatura di utilizzo (°C)	Tipo di acciai o
400	Acciai al carbonio
400-550	Acciai non legati e debolmente legati
550-600	Acciai martensitici
600-800	Acciai austenitici

Il vetro

Il vetro presenta una resistenza eccellente all'attacco degli acidi (tranne all'acido fluoridrico e all'acido fosforico concentrato e caldo), ottima inerzia chimica e assenza di tossicità. Risulta tuttavia fragile e soggetto a lesioni da shock termico.

Il vetro può essere combinato con materie plastiche o metalli per migliorarne le caratteristiche meccaniche. Ad esempio si producono fibre di vetro epossì-poliestere per prevenire le rotture e si fanno rivestimenti in vetro ai componenti in acciaio per combinare l'inerzia chimica del vetro con la resistenza meccanica dell'acciaio.

I materiali plastici

Polimeri quali PE (poliestere), PET (polietilene tereftalato), PP (polipropilene) e PVC (polivinile cloruro) sono caratterizzati da una buona resistenza chimica alle soluzioni di acido fluoridrico diluite (meno del 50% in peso di HF a temperatura ambiente). Per le soluzioni con concentrazioni inferiori al 60% stoccate e/o trasportate ad una temperatura superiore a quella di ebollizione, è possibile utilizzare PVDF (fluoruro di polivinilidene).

Alla resistenza chimica non corrisponde un'altrettanto buona resistenza meccanica, soprattutto ad alta temperatura. Per tale motivo, l'impiego di materiali plastici è piuttosto limitato.

I materiali ceramici

I materiali ceramici contenenti silice sono attaccati dall'acido fluoridrico anche in soluzioni diluite e a bassa temperatura. La grafite e l'allumina invece presentano una buona resistenza alle soluzioni con concentrazione di HF inferiore al 60% al di sotto della loro temperatura di ebollizione.

8.2 Sistemi di agitazione

L'agitazione gioca un ruolo fondamentale sia ai fini del raggiungimento dell'obiettivo finale, ossia la produzione con una buona cinetica di un prodotto con le caratteristiche qualitative volute, sia ai fini della sicurezza nel garantire lo scambio termico tra il sistema reagente e l'ambiente.

Il primo effetto dell'azione di agitazione è dovuto al fatto che il grado di miscelazione incide sul numero di molecole di sostanze reagenti che si trovano contemporaneamente a contatto tra di loro e che, di conseguenza, sono messe in condizione di reagire. Ciò influenza sia le caratteristiche del prodotto finale sia, in particolare, la cinetica ed i tempi del processo.

L'influenza sulla cinetica introduce la funzione primaria dell'agitazione dal punto di vista della sicurezza, ovvero la garanzia dello scambio termico. Difatti, l'azione positiva sulla cinetica determina anche un proporzionale aumento del flusso termico generato dal sistema reagente, qualora si parli di reazioni esotermiche. D'altra parte, però, la stessa ragione che permette alle molecole di venire a stretto contatto tra di loro consente anche ad ogni più piccola porzione di massa del sistema di venire a contatto con l'apparato di raffreddamento e, quindi, di cedere la propria quota di calore.

L'agitazione, inoltre, ha un'influenza diretta anche sul coefficiente di scambio termico globale del reattore, accentuando con ciò la sua capacità di intervenire sulle potenzialità di sottrazione del calore. Ad esempio può essere colta l'importanza del sistema di agitazione analizzando la Tabella 8.4 relativa alla potenza termica smaltita per ogni kg di massa reagente in un reattore in acciaio inox da 2500 litri raffreddato con acqua in camicia a 25 °C e contenente acido solforico a 96 °C e 98% di concentrazione.

Tabella 8.4 *Influenza dell'agitazione sulla capacità di raffreddamento*

Presenza/assenza di agitazione/raffreddamento	Capacità di rimozione [W/kg]	Coefficiente di scambio termico [W/m²K]
1. Agitazione e raffreddamento nel funzionamento normale	1.5	930
2. Agitazione senza raffreddamento	0.037	23
3. Agitazione con camicia di raffreddamento vuota	0.0016	1
4. Raffreddamento senza agitazione	0.0003	0.19
5. Camicia vuota, senza agitazione	0.0003	---

Appare evidente che la presenza dell'azione di agitazione ha un'influenza sul potere di rimozione termica importante tanto quanto la presenza del raffreddamento e, in mancanza di quest'ultimo, riveste un ruolo determinante.

Difatti, effettuando alcune considerazioni sulle eventuali anomalie che possono verificarsi a carico dell'impianto durante il suo funzionamento, emerge che l'indisponibilità del sistema di raffreddamento (caso 2) causa una riduzione del potere refrigerante di circa 50 volte, mentre la sola indisponibilità del sistema di agitazione (caso 4) provoca la caduta di tale potere ad un valore di circa 5000 volte inferiore rispetto al caso di funzionamento normale.

È ancora importante notare il significato della differenza comparata tra i casi 2 e 4, dove risulta che la situazione di sola agitazione è di gran lunga preferibile alla situazione di solo raffreddamento.

Va tenuto altresì presente che se lo stesso confronto venisse rappresentato per il caso di reattori della capacità di 10000 o di 20000 litri, volumi che si incontrano spesso nella realtà industriale, ferme restando le medesime relazioni tra i diversi casi, i rapporti numerici risulterebbero ancor più decisamente sbilanciati a favore dell'importanza dell'agitazione.

Il fattore di scala incide in maniera significativa sulla capacità del sistema di scambiare calore con l'esterno e ciò soprattutto in assenza di agitazione, dato che in situazioni ordinarie l'impianto è progettato tenendo in debito conto le dimensioni.

Tale influenza è dovuta sostanzialmente alla crescente difficoltà della massa ad entrare in contatto con le pareti fredde del reattore all'aumentare delle dimensioni di questo. Per questa ragione, in presenza di reazioni fortemente esotermiche gestite in reattori di dimensioni considerevoli, vengono generalmente previsti sistemi di scambio termico sia esterni (camicia) che interni (serpentino), riducendo così il percorso medio tra la singola particella del sistema e la superficie di scambio.

L'arresto dell'agitatore o del sistema di agitazione può essere causa di innesco del processo che porta alla perdita di controllo per incapacità nello smaltimento del calore prodotto. Le condizioni del reattore possono infatti avvicinarsi alla situazione adiabatica, tanto più quanto le sue dimensioni aumentano.

8.2.1 Tipologie di agitatori

I sistemi di agitazione impiegati nei reattori a tino riconducono in sostanza alle tre tipologie illustrate in Figura 8.7 rispettivamente ad agitazione meccanica interna, a ricircolazione esterna e ad insufflaggio di gas.

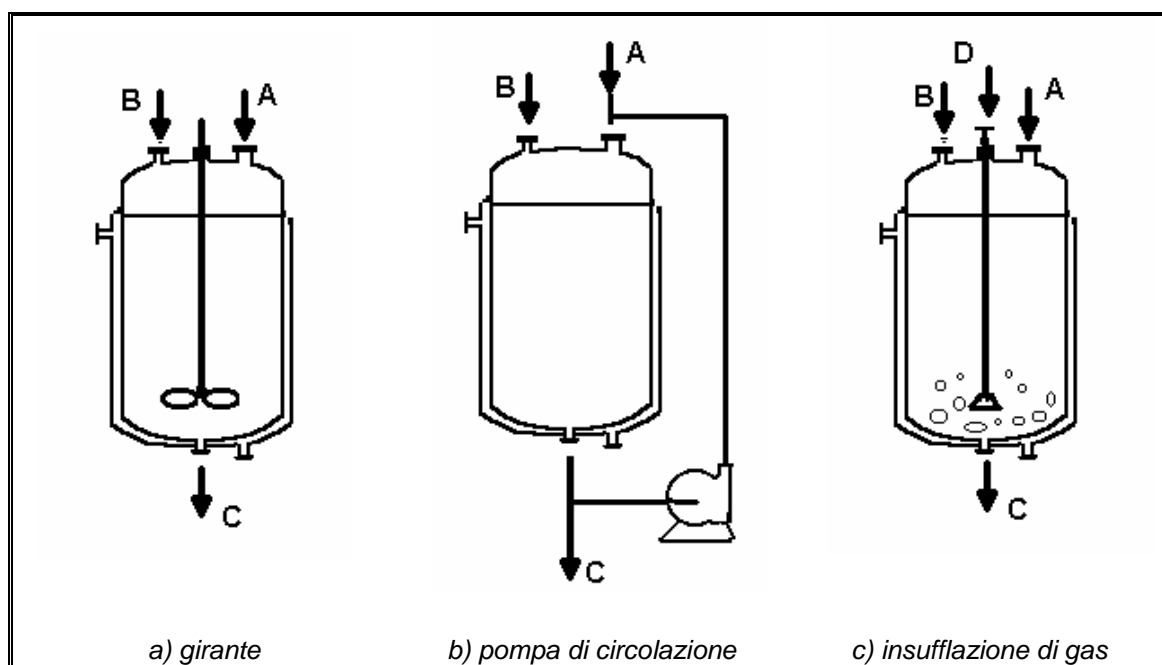


Figura 8.7 Sistemi di agitazione nei reattori a tino

Ad agitazione meccanica con girante (caso a)

Quando si tratta di reattori a tino, tale soluzione costituisce quella di gran lunga più diffusa; il sistema, in particolare, è composto da:

- un'unità motrice (motore elettrico o fluidodinamico) la cui potenza dipende dal volume del reattore (in media 1-2 kW teorici per ogni m^3 di volume);
- da un gruppo di riduzione, che trasmette il moto del motore, riducendolo alla velocità corretta dell'agitatore (80-150 giri/min);
- da un albero, munito di un sistema di tenuta di tipo meccanico (O-ring più altri elementi meccanici finemente lavorati per minimizzare i fenomeni di

- attrito) a garanzia che il contenuto del reattore non fuoriesca trafilando tra l'albero e il suo foro di passaggio nella cupola del reattore;
- da un giunto di trasmissione che permette la trasmissione della coppia motrice dal gruppo motore all'albero in rotazione; il giunto è progettato per rompersi al superamento della massima coppia consentita al motore ed è installato a protezione di quest'ultimo; naturalmente, se il salvataggio del motore ha un indubbio risvolto economico, la rottura del giunto ed il conseguente arresto dell'agitazione possono determinare situazioni critiche per la compromissione della capacità di raffreddamento;
 - da due o più giranti (generalmente a flusso assiale, tranne che per le reazioni gas-liquido in cui si usano quelle a flusso radiale), una di piccolo diametro installata molto vicino al fondo del reattore, in grado di agitare in fase di svuotamento, e una o più di diametro maggiore deputate al mescolamento del contenuto del reattore in condizioni normali di funzionamento.

A ricircolazione esterna con pompa di circolazione (caso b)

Il liquido reagente viene prelevato nella parte bassa del reattore e, tramite una pompa, reimpresso nella parte alta; in genere tale soluzione è abbinata ad uno scambio termico, ponendo uno scambiatore di calore sulla linea di ricircolazione. L'efficacia dell'agitazione è subordinata all'adozione di portate di ricircolo piuttosto elevate, considerato che nella massa possono determinarsi percorsi preferenziali che non consentono a tutte le zone di beneficiare dell'azione di mescolamento.

Ad insufflazione di gas (caso c)

Dalla parte bassa o da quella alta, ma sempre con insufflaggio dal basso, viene immesso gas in debole pressione all'interno del reattore; la tecnica non ha in genere quale unico scopo l'agitazione, ma è impiegata in genere anche per introdurre un reagente gassoso. In tale caso, le portate sono regolate dalla velocità di reazione, mentre quando si vuole ottenere una vigorosa azione di mescolamento occorrono portate significative. L'aria è ampiamente utilizzata quale fluido motore, eccetto per i casi in cui è da evitare per il pericolo di formazione di atmosfere esplosive.

8.3 Sistemi di scambio termico

Come già evidenziato, un aspetto fondamentale e problematico connesso al reattore consiste nella gestione del calore da fornire o da smaltire.

Esistono diverse modalità di smaltimento del calore: la più semplice, attraverso le correnti calde dei prodotti in uscita dal reattore. Normalmente questo meccanismo non è sufficiente e quindi si devono prevedere sistemi ausiliari, soprattutto se il reattore è di grandi dimensioni. L'evaporazione infatti è un fenomeno superficiale (proporzionale al quadrato della dimensione lineare), mentre il calore sviluppato dalla reazione è proporzionale al volume dei reagenti e quindi al cubo della dimensione lineare. Si devono prevedere pertanto sistemi di smaltimento del calore attraverso un fluido ausiliario.

In condizioni di regime, la quantità di calore smaltito dipende dalla differenza di temperatura tra massa in reazione e fluido refrigerante (Figure 3.5, 3.8) e dal coefficiente di scambio termico (Figura 3.7). Per garantire un buon controllo termico si devono progettare correttamente i sistemi di scambio termico ed evitare la formazione di hot spot (punti caldi), problema che si evidenzia spesso in presenza di una fase solida (catalizzatore, ecc.).

Le apparecchiature di scambio termico possono essere classificate in base alle modalità con cui avviene il trasferimento di calore, al numero di fluidi interessati allo scambio di calore, alla struttura costruttiva, alle direzioni dei flussi, al meccanismo di scambio. Per il caso particolare della camicia esterna, la struttura è funzione del tipo di fluido refrigerante/riscaldante e delle condizioni di esercizio. Si segnalano in particolare le seguenti strutture:

- *piana*: è preferibilmente utilizzata per il vapore; nel caso di refrigerazione con liquidi presenta notevoli limiti, dato che nel percorso tra l'immissione e l'uscita si creano percorsi preferenziali che escludono dallo scambio termico ampie porzioni di superficie disponibile;
- *con ugelli di turbolenza*: quando nella camicia si fa passare un liquido è preferibile avere ugelli distributori in più punti, che aumentano la velocità di efflusso del fluido, migliorando l'azione di scambio termico;
- *a baffle*: sia con vapore sia con liquidi, la tecnica è economica ed efficiente; si tratta della stessa struttura piana con setti separatori all'interno della camicia che costringono il fluido ad un percorso tortuoso, coinvolgente tutta la superficie destinata a consentire lo scambio di calore e prevenendo la formazione di percorsi preferenziali;
- *a semitubo saldato*: impiegato per scaldare con vapore e per refrigerare con acqua o con fluidi diatermici; l'efficienza di scambio è buona, così come l'uniformità di contatto; se applicato a processi batch con elevati cicli termici, le saldature risultano molto sollecitate da fenomeni di fatica e sono inoltre sensibili alla corrosione.

In generale, le tecniche principali utilizzate nella pratica impiantistica per garantire la sottrazione del calore di reazione sono le seguenti:

- parziale riciclo di prodotto freddo;
- camicia di raffreddamento esterna ad acqua;
- camicia di raffreddamento esterna più condensatore con liquido vaporizzabile;
- serpentino interno;
- raffreddamento ad opera di un condensatore esterno tramite liquido vaporizzabile.

Il primo tipo risulta efficace se la portata di ricircolo è adeguata alla generazione di calore del sistema. Va tenuto presente, però, che il liquido estratto e reimpresso è in reazione e la tecnica, quindi, mal si presta nel caso di sistemi disomogenei o con sviluppo di gas e, in ogni caso, quando il liquido può dare origine ad incrostazioni o ad indurimento se raffreddato. Ove il processo sia fortemente esotermico o a rischio di runaway, la soluzione del ricircolo non può essere consigliata, dato che in tal caso occorrerebbero portate di ricircolo molto grandi, unitamente ad elevate superfici di scambio dello scambiatore esterno.

Le tecniche di gran lunga più impiegate nella reattoristica discontinua con reattori a tino sono quelle schematizzate in Figura 8.8 dove, a seconda delle temperature di esercizio, in luogo dell'acqua possono essere utilizzati altri fluidi per il raffreddamento quali, ad esempio, olio diatermico refrigerato esternamente a sua volta con acqua.

I sistemi indicati non sono quasi mai adottati singolarmente, ma si tende a combinarli in sinergia tra loro in funzione delle condizioni operative. D'altra parte, essi non sono esattamente sostituibili ed equivalenti, bensì hanno impieghi definiti e suggeriti sia dalle caratteristiche del sistema reagente, sia dal tipo di gestione del processo sia, ancora, dal tipo di reattore e dalle sue dimensioni.

Quando nel sistema è presente un liquido che alle condizioni operative passa allo stato aeriforme, è certamente consigliata la soluzione del condensatore esterno. Infatti, tale modalità offre la possibilità di sottrarre al sistema il calore latente di evaporazione del solvente volatile, calore che, com'è noto, è assai più grande del calore sensibile che è possibile sottrarre con altri sistemi.

Quando però la capacità di sottrazione del calore si fonda in buona parte sul condensatore dei vapori, il ruolo di quest'ultimo diventa critico ed occorre un'attenta verifica dei requisiti funzionali al fine di accertare l'adeguatezza dello scambiatore sia per la gestione ordinaria che per le situazioni anomale.

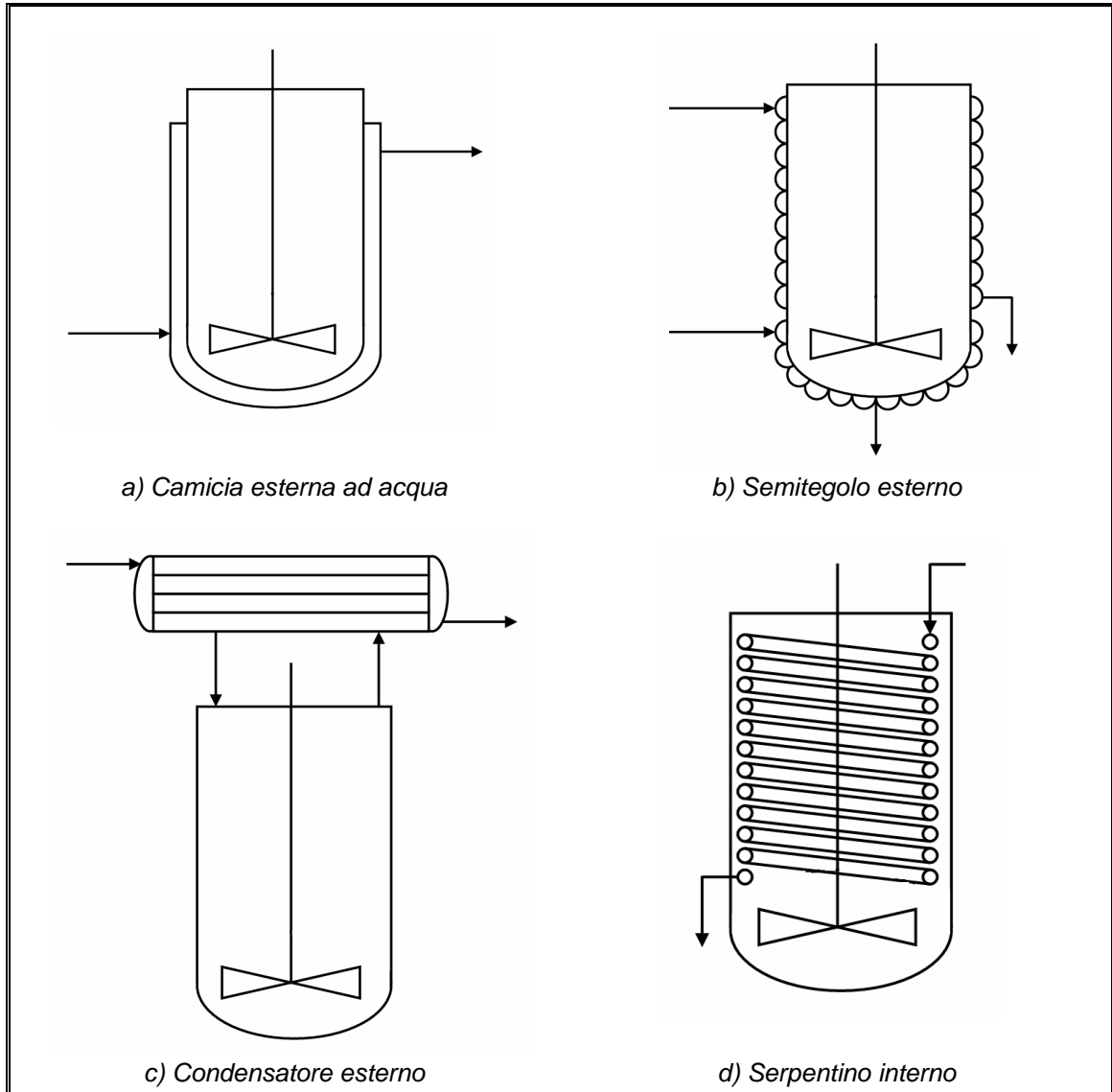


Figura 8.8 *Tecniche di raffreddamento più in uso*

Un primo principio generale riguarda l'esigenza di dimensionare correttamente il condensatore affinché sia in grado di far fronte a situazioni di aumentato flusso di vapore rispetto alle condizioni normali. Come già accennato, lo scambiatore di calore posto sulla linea dei vapori provenienti dal sistema reagente deve essere progettato in funzione della massima quantità di calore, ovvero del massimo rateo di evaporazione, che si può determinare durante il processo, tenendo presenti anche le situazioni anomale previste.

Nel dimensionare adeguatamente la superficie di scambio termico, occorre effettuare opportunamente la scelta della circolazione dei fluidi con riferimento alla superficie di scambio. Nel caso degli scambiatori a fascio tubiero, usualmente impiegati nell'industria, i vapori provenienti dal sistema in reazione devono passare lato tubi, mentre il fluido refrigerante, generalmente acqua, transiterà lato mantello.

Tale precauzione nel caso di reazioni non pericolose ha un semplice risvolto economico e di resa, mentre diventa essenziale in caso di reazioni potenzialmente divergenti. Difatti, durante il normale funzionamento, possono verificarsi ripetuti trascinamenti di materia nei vapori ascendenti che possono portare alla formazione di pericolose incrostazioni sulle pareti interne dello scambiatore.

Tali incrostazioni determinano, oltre ad una riduzione del coefficiente di scambio del calore (Figura 3.7), un restringimento dell'area di passaggio dei vapori, il cui effetto si traduce in un aumento della pressione interna al reattore. Le possibili conseguenze sono crescita della temperatura di equilibrio vapore-sistema, incremento della cinetica, aumentata generazione di vapore, ed innesco del fenomeno fuggitivo che rende insufficiente la superficie di scambio del condensatore, con rischio di cedimento strutturale ed esplosione del reattore.

Se non è stato previsto uno specifico programma di manutenzione, si rischia di accorgersi di tale carenza solo quando aumenta l'entità di calore da smaltire per l'insorgere di un andamento anomalo e, in tale circostanza, diventa concreto il rischio di perdere il controllo della reazione.

Inoltre, lo sporcamento lato mantello non è rimediabile, in quanto la maggior parte degli scambiatori non consente la manutenzione se non dei tubi. Vi sono processi che quindi richiederebbero l'uso di scambiatori a piastre, che permettono una piena accessibilità della superficie scambiante. Questi in genere risultano però costosi e meno efficienti ed hanno limiti di impiego maggiori. Non ultima, come osservazione, va evidenziata la necessità di collocare lo scambiatore in una posizione che ne consenta l'agevole apertura o rimozione e la pulizia periodiche, elemento che incide sulla qualità e sulla frequenza dei controlli periodici e delle manutenzioni.

Se il reattore è di grandi dimensioni, come era già stato visto per i sistemi di agitazione, occorre garantire una buona efficacia di scambio indipendentemente dal mescolamento. In tal senso, è necessario ricorrere al serpentino interno che, in taluni casi, può essere suddiviso in più sottosistemi fino a raggiungere superfici di scambio notevoli.

In tutti i casi, però, sarebbe consigliabile installare un sistema di scambio di calore a bordo reattore ed uno esterno, anche per la frequente necessità di utilizzare tale potenzialità per fornire calore in determinate fasi del processo, ad esempio all'avviamento, per poi attivare la fase di raffreddamento, una volta che la reazione si autosostiene. Allo scopo, si adotta classicamente lo scambio con camicia o con semitubo o tegolo.

In Tabella 8.5 sono raccolti alcuni valori indicativi del coefficiente globale di scambio termico in funzione del tipo di scambiatore e del fluido refrigerante

/riscaldante. Il coefficiente globale di scambio termico è un parametro che tiene conto delle diverse resistenze al trasporto di calore: ad esempio per uno scambiatore a fascio tubero, queste sono determinate dai fattori di sporco dei tubi lato mantello e lato interno, dallo spessore del metallo, dalla resistenza offerta dal film laminare a contatto con il tubo dal lato interno e da quello esterno.

Per avere un'idea dell'ordine di grandezza dell'energia termica che può essere dissipata in condizioni normali con uno scambiatore a fascio tubero asservito a un reattore batch che condensa i vapori del solvente di reazione alla pressione atmosferica, si può considerare il seguente esempio: superficie 25 m², differenza di temperatura dell'acqua di raffreddamento tra ingresso e uscita dallo scambiatore 10°C, coefficiente globale di scambio termico 300 W/°Cm². Moltiplicando fra loro questi tre fattori, si ottiene il risultato di 75 kW.

Nell'esempio considerato, questo valore rappresenta il limite operativo massimo dell'impianto in condizioni normali e occorre confrontarlo con la potenza termica generabile dalla reazione chimica, che può essere calcolato in base a valutazioni cinetiche.

Tabella 8.5 Esempi di valori del coefficiente globale di scambio termico per sistemi di raffreddamento/riscaldamento

Tipo di scambiatore	Fluido di scambio termico	Coefficiente globale di scambio termico (W/m ² K)	Note
Camicia piana	vapore	300	reattore agitato
Camicia con ugelli di turbolenza o a baffle	acqua	300-500	reattore agitato
Semitubo esterno saldato	vapore	450-600	le saldature sono sensibili alla corrosione
Serpentino interno	vapore	450-650	in caso di riscaldamento di soluzioni acquose
Serpentino interno	vapore	300-450	in caso di riscaldamento di idrocarburi leggeri
Serpentino interno	olio diatermico	80-150	in caso di riscaldamento di idrocarburi leggeri
Fascio tubiero	acqua lato mantello	65-130	vapori di benzina lato tubi
Fascio tubiero	acqua lato mantello	400-800	vapori di ammoniaca lato tubi
Fascio tubiero	acqua lato mantello	70-160	vapori di solventi organici lato tubi

FONTE: Branan C., "Rules of thumb for chemical engineers", Gulf Publishing Company, 1998

Nella prospettiva di prevenire l'insuccesso della perdita di controllo termico della reazione, occorre verificare che le condizioni operative abituali siano state scelte in modo da non lavorare vicino al limite massimo. In funzione della

criticità della reazione, è opportuno che almeno il 20% o il 30% della capacità teoricamente disponibile sia lasciata come scorta, per fronteggiare eventuali picchi anomali del flusso di calore.

Nella pratica usuale, i sistemi accennati sono utilizzati sia il riscaldamento che per il raffreddamento. Ciò comporta che nella stessa linea possano transitare alternativamente, ad esempio, vapore d'acqua in pressione e acqua fredda.

A parte i problemi di shock termico ed i fenomeni dei cicli a fatica, che possono incidere sulla parte meccanica e sulle saldature, il problema più concreto è costituito dall'affidabilità del sistema di controllo che, normalmente, è composto da un controllo di temperatura che interviene su di un gruppo di valvole azionate meccanicamente o tramite fluido motore (aria compressa).

La miscelazione dei due fluidi è impedita dal sistema di controllo che, in un determinato intervallo di temperatura, agisce su una valvola, mentre in un altro agisce sul fluido opposto. L'analisi storica incidentale ci insegna che i due fluidi possono miscelarsi per malfunzionamenti del sistema o per guasto degli organi di intercettazione e, dato che il vapore ha in genere una pressione superiore a quella dell'acqua, la conseguenza è il mancato raffreddamento o il riscaldamento della massa in reazione esotermica.

8.4 Pompe per la movimentazione dei fluidi

Le pompe sono apparecchiature molto diffuse nell'industria di processo per la movimentazione dei liquidi attraverso la conversione di energia meccanica in energia di pressione. Analogamente ai reattori chimici, ne esiste una tipologia molto assortita: schematicamente si possono classificare in due grandi famiglie, centrifughe e volumetriche.

Le *pompe centrifughe* possono essere ad asse orizzontale o verticale, con direzione dei flussi di tipo radiale oppure assiale, a seconda della prevalenza e della portata che devono essere garantite. La maggior parte delle pompe centrifughe necessita di una portata minima per prevenire la condizione di shutoff, cioè il surriscaldamento del liquido contenuto nel corpo pompa e la conseguente evaporazione che ne provoca il danneggiamento.

Una delle cause più frequenti di anomalie di funzionamento delle pompe riguarda trafiletti dalle tenute meccaniche tra l'albero rotante e il corpo pompa, oppure dai premistoppa: per questo motivo, in particolare quando si tratta di sostanze chimiche pericolose, si adottano pompe con girante a trascinamento magnetico e perciò prive di questo genere di problemi di tenuta.

Le tenute con guarnizioni e premistoppa in fibre, sia naturali sia artificiali, non sono idonee nel caso di liquidi pericolosi o infiammabili, a causa del gocciolamento fisiologico, necessario per prevenirne il surriscaldamento per effetto dell'attrito con l'albero rotante. Per questo motivo, nell'industria chimica sono più diffuse le tenute di tipo meccanico, che consistono in un contatto strisciante tra due anelli montati di testa e perfettamente allineati, con minimo attrito sulla superficie di contatto. A seconda dei casi e della compatibilità richiesta dai liquidi, possono anche essere accoppiati due materiali diversi, ad esempio metallici e ceramici, oppure carbonio e fluoroelastomeri.

Quando sono richieste prevalenze elevate, si possono utilizzare pompe centrifughe in serie, oppure rotative volumetriche. In questo caso la girante è sostituita da altri sistemi meccanici, come ad esempio viti con eccentrico, palette, ingranaggi. Appartengono alla categoria di pompe volumetriche anche quelle di tipo alternativo, come le pompe a pistone oppure a membrana.

Tra i guasti delle pompe centrifughe, si ricordano anomalie al motore elettrico (solitamente un asincrono trifase) e rottura dei cuscinetti dell'albero di rotazione, per surriscaldamento riconducibile a mancanza di lubrificazione oppure per disallineamento dell'albero stesso rispetto ai supporti. Nel caso di fluidi corrosivi, oppure di difetti del montaggio e conseguenti fenomeni di cavitazione, possono anche aversi danneggiamenti della girante.

Le pompe per la circolazione dell'acqua di raffreddamento, normalmente di tipo centrifugo, rappresentano un elemento particolarmente critico tra quelli a servizio del reattore chimico per prevenire l'innescò di dinamiche runaway nel caso di conduzione di reazioni esotermiche, per cui occorre curarne con attenzione la manutenzione ed eventualmente prevedere l'installazione di pompe in ridondanza, in modo da aumentare l'affidabilità della disponibilità del fluido refrigerante nel caso di guasti.

Contribuisce a prevenire l'innescò di dinamiche runaway anche l'installazione di misuratori di portata dell'acqua di raffreddamento sulla linea di mandata delle pompe e in ingresso al reattore, oltre a strumenti per la misura della temperatura dell'acqua di raffreddamento. Inoltre dai controlli periodici svolti dagli operatori in campo, è utile rilevare le prime avvisaglie di malfunzionamenti, come ad esempio variazioni del suono della pompa in marcia, vibrazioni, gocciolamenti, in modo da poter intervenire con logica preventiva.

In generale la portata di una pompa centrifuga è direttamente proporzionale al diametro della girante e alla velocità di rotazione, mentre la prevalenza è direttamente proporzionale alla radice quadrata del diametro della girante e della velocità di rotazione. Infine la potenza è direttamente proporzionale al cubo del diametro della girante e della velocità di rotazione.

Occorre verificare che il motore elettrico sia in grado di erogare la necessaria potenza senza surriscaldarsi e danneggiarsi in seguito all'eccessivo assorbimento di intensità di corrente anche nel caso di funzionamento in situazioni di emergenza, come ad esempio l'apertura completa della valvola di regolazione della portata sulla mandata e dell'eventuale by-pass di ricircolo.

Servizio del vuoto

In molti processi produttivi con utilizzo di reattori batch, uno degli stadi finali è la distillazione sotto vuoto di una parte dei prodotti di reazione o dello stesso solvente; l'operazione è resa possibile da apposite apparecchiature che permettono di raggiungere all'interno del reattore pressioni inferiori a quella atmosferica (dell'ordine di 0,2 – 0,4 bar assoluti, o anche più basse). In questo modo i componenti più volatili possono evaporare a temperature notevolmente più basse rispetto a quella di ebollizione a pressione atmosferica. I sistemi più diffusi per raggiungere un certo grado di vuoto sono due: eiettori e pompe ad anello liquido.

Gli *eiettori* si basano sul principio fisico della depressione che si crea attraverso un ugello convergente-divergente di forma opportuna, alimentato con un fluido primario in pressione (usualmente aria compressa o vapore).

Le *pompe ad anello liquido* invece hanno una girante a palette che, mediante la sua rotazione all'interno di uno statore di forma ellittica, per forza centrifuga mantiene schiacciato contro le pareti un liquido, garantendo la tenuta tra rotore e statore. Nel movimento, lo spazio tra due palette consecutive varia ciclicamente e l'aria presente tende ad essere espulsa perché sostituita dallo stesso liquido: progressivamente si raggiunge quindi un certo grado di vuoto, il cui limite corrisponde alla tensione di vapore del liquido alla temperatura operativa.

Poiché il funzionamento corretto del dispositivo dipende dalla presenza del liquido, occorre verificarne periodicamente la quantità in modo da garantire la tenuta del sistema, prestando anche attenzione alle basse temperature ambientali, che potrebbero provocarne il congelamento.

Sul circuito che assicura il servizio del vuoto occorre prestare attenzione ai potenziali ingressi di aria dall'esterno, che ne pregiudicherebbero il corretto funzionamento: nei sistemi sotto vuoto spesso una leggera variazione della pressione può indurre ampie variazioni della temperatura di equilibrio del sistema.

Fare il vuoto in un sistema consente anche di inertizzare l'ambiente del reattore prima di caricare i reagenti, in alternativa a cicli di pressurizzazione con azoto, riducendone il consumo, come mostrato dai seguenti esempi numerici.

Esempio 1 – pressure-cycle purging

Calcolare il numero di cicli di purga usando azoto alla pressione P di 5 bar e il volume di gas inerte necessario per ridurre la concentrazione dell'ossigeno dal 21% al 1% in un serbatoio di volume geometrico V .

Il numero di cicli n si calcola applicando la: $C_{finale} = C_{iniziale} \left(\frac{1}{P}\right)^n$

Sostituendo i valori, si ottiene $0,01 = 0,21 \left(\frac{1}{5}\right)^n$ a cui corrisponde $n=2$

Il volume di azoto necessario si calcola applicando la:

$$V_{azoto} = V_{serbatoio} (P - 1)$$

Occorre quindi un volume di azoto pari a 4 volte il volume del serbatoio.

Esempio 2 – vacuum-cycle purging

Calcolare il numero di cicli di purga usando azoto alla pressione atmosferica facendo il vuoto fino a 0,5 bar e il volume necessario per ridurre la concentrazione dell'ossigeno dal 21% al 1% in un serbatoio di volume geometrico V .

Il numero di cicli n si calcola applicando la: $C_{finale} = C_{iniziale} P^n$

Sostituendo i valori, si ottiene $0,01 = 0,21 (0,5)^n$, a cui corrisponde $n=4,4$. Occorrono quindi almeno 5 cicli. Il volume di azoto necessario in questo caso invece si calcola applicando la:

$$V_{azoto} = n (1 - P) V_{serbatoio}$$

Occorre quindi un volume di azoto pari a 2,5 volte il volume del serbatoio.

FONTI: Blakey P., Orlando G., "Using inert gases for purging, blanketing and transfer", Chemical Engineering, May (28), 1984

Branan C. "Rules of thumb for chemical engineers", Gulf Publishing Company, 1998

8.5 Sistemi di misura e regolazione dei parametri fisici

Il buon rendimento di un processo chimico è strettamente collegato alla scelta ottimale delle condizioni operative ed al controllo dei parametri di processo per il loro mantenimento al livello stabilito.

La gestione più o meno automatizzata del controllo di tali parametri è però influenzata da molti fattori, a partire da quello economico, che riguardano la complessità del processo, la pericolosità intrinseca della reazione, nonché l'età dell'impianto.

In molti casi, alcuni parametri fisici quali temperatura, pressione, livello e portata sono monitorati in continuo, mentre altre proprietà come ad esempio

pH, viscosità e torbidità, sono controllate attraverso campionamenti o a fine ciclo.

In generale i sistemi di regolazione di queste grandezze sono costituiti dai seguenti componenti:

- l'*elemento sensibile* che rileva la variazione del parametro di processo che deve essere mantenuto ad un determinato valore di *set-point*;
- il *trasduttore*, in grado di ricevere il segnale (generalmente elettrico) da parte dell'elemento sensibile e di trasmetterlo all'organo di intervento;
- l'*organo di intervento*, l'elemento impiantistico che interviene, in base al segnale trasdotto e amplificato, su un parametro di processo la cui variazione ha effetto direttamente o indirettamente sul parametro controllato dall'elemento sensibile.

I segnali provenienti dai trasmettitori possono essere inviati ad allarmi ottici o acustici, soprattutto quando l'azione di controllo richiede l'intervento umano. I principali dispositivi di intervento sono collocati normalmente sulle tubazioni di adduzione e scarico del reattore o sul reattore stesso.

Il parametro più delicato da controllare è ovviamente la temperatura, data la sua grande influenza su tutti fattori termodinamici e cinetici e sulle caratteristiche di scambio termico dell'impianto.

8.6 Sistemi di allarme e blocco

I sistemi di misura, indicazione e registrazione dei parametri d'interesse sono in genere collegati a dispositivi di allarme e a dispositivi automatici di blocco.

I *segnali di allarme* (di tipo acustico e/o luminoso) avvertono gli operatori che determinate variabili di processo tendono ad assumere valori eccedenti i limiti di sicurezza.

I *dispositivi di blocco* arrestano il processo o alcune operazioni sia per effetto dell'intervento di un operatore sia automaticamente, quando una o più variabili di processo superano i valori di guardia prestabiliti, dopo che i sistemi di regolazione ordinari sono risultati inefficaci.

Nei processi continui e semicontinui i sistemi di blocco agiscono prevalentemente sulle linee di adduzione dei reagenti bloccandone l'immissione in modo da limitare la quantità di calore generato in caso di deriva termica.

Come i sistemi di regolazione, i sistemi di blocco possono essere divisi in generale in tre parti costitutive:

- *Sistema di rivelazione*: controlla la variabile di processo iniziatrice del blocco e manda un segnale di blocco o, in condizioni normali, di non blocco ad un sistema decisionale di trasferimento;
- *Sistema decisionale di trasferimento*: è composto di unità logiche che decidono se fare arrivare o meno il segnale proveniente dal sistema di rilevazione a quello di attuazione;
- *Sistema di attuazione*: riceve dal sistema decisionale di trasferimento il segnale di blocco o, in condizioni normali, di non blocco ed attua le azioni appropriate per la circostanza.

Un sistema di blocco caratteristico è l'intervento automatico di arresto dell'alimentazione dei reagenti al raggiungimento della soglia di altissimo livello di temperatura, dovuto al mancato intervento dei sistemi di regolazione o all'inefficacia della loro azione.

8.7 Sistemi di controllo del processo

Quando si parla di controllo si distinguono di solito tre differenti tipologie di apparecchiature e sistemi con differenti compiti: misure di protezione attiva, misure di prevenzione e misure di protezione passiva, come meglio illustrato nei successivi capitoli.

Dal punto di vista gestionale, per garantire la conduzione in sicurezza del processo sono ipotizzabili almeno quattro strategie che richiedono approcci differenti.

Solo sistema di controllo

- Stabilire un margine di sicurezza fra la temperatura di processo prevedibile e la temperatura minima di innesco di una eventuale reazione divergente.
- Utilizzare un sistema di monitoraggio e controllo che mantenga la temperatura nella regione di sicurezza.
- Prevenire l'aumento di temperatura dovuto al blocco dell'agitazione o problemi al raffreddamento (per esempio utilizzando un solvente che bolle a una temperatura 'sicura' e, per sistemi semicontinui, un sistema di blocco alimentazione reagenti).
- Controllare le sorgenti esterne di rischio, come l'alimentazione di reagente errato.
- Per impianti semicontinui specificare una temperatura operativa minima per prevenire l'accumulo di sostanze non reagite.

- Prevedere la possibilità di formazione di un sistema bifasico e studiare il suo comportamento per esempio in caso di blocco dell'agitazione.

Sistema di controllo e venting

- Definire il caso peggiore, per esempio le condizioni di processo che portano alla massima attività esotermica.
- Valutare la natura del materiale scaricato in tal caso e la quantità rispettivamente di gas, liquido e solido ci si debba aspettare.
- Selezionare ed utilizzare un metodo di dimensionamento del dispositivo di sfiato e specificare il tipo di sfiato da utilizzare.
- Definire un'area sicura per direzionarvi lo sfiato, tenendo conto di possibili scenari incidentali legati all'infiammabilità o alla tossicità delle sostanze scaricate.

Sistema di controllo e inibizione della reazione

- Disporre di un inibitore di reazione compatibile ed efficace.
- Stabilire in quanto tempo l'incremento di pressione può raggiungere valori pericolosi.
- Progettare un sistema e definire una procedura per miscelare l'inibitore nella massa in reazione prima che sia raggiunta la massima pressione ammissibile.

Sistema di controllo e raffreddamento di emergenza

- Stabilire in quanto tempo l'incremento di pressione può raggiungere valori pericolosi.
- Disporre di un fluido per il raffreddamento di emergenza compatibile ed efficace.
- Progettare un sistema e definire una procedura per miscelare il fluido refrigerante nella massa in reazione prima che sia raggiunta la massima pressione ammissibile.

Dalle osservazioni esposte, si può notare come le opportunità di controllo offerte dal reattore semicontinuo siano migliori e molto più simili a quelle applicabili al tipo continuo rispetto al reattore totalmente discontinuo.

In Tabella 8.6 e Tabella 8.7 si riportano alcuni esempi applicativi delle principali logiche e modalità di controllo delle variabili di processo utilizzate in campo industriale e dei relativi vantaggi.

Tabella 8.6 *Principali modalità di controllo del processo*

<i>Modalità di controllo</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Vantaggio</i>	<i>Svantaggio</i>
ON – OFF (due posizioni)	Esistono solo due stati ammessi e riconosciuti dal sistema	semplice ed economico	--
PROPORTIONAL	L'output del controller varia in modo lineare rispetto al segnale di errore	non aggiunge ritardo alla risposta del sistema	quasi sempre manifesta off-set
INTEGRAL	L'algoritmo di controllo cerca di attenuare l'off-set tra il valore misurato e il set-point della variabile di processo controllata	privo di off-set	aggiunge un ritardo alla risposta del sistema
DERIVATIVE	Con questa modalità si cerca di prevedere in anticipo quando la variabile monitorata raggiungerà il valore di set-point, analizzando la velocità del suo cambiamento	accelera la risposta del sistema	risponde anche a fluttuazioni casuali del segnale (rumore)

Tabella 8.7 *Applicazioni delle principali modalità di controllo del processo*

<i>Modalità di controllo</i>	<i>Dinamica del processo</i>	<i>Ampiezza della variazione controllata</i>	<i>Velocità della variazione controllata</i>	<i>Applicazioni</i>
ON – OFF (due posizioni)	lenta	qualsiasi	lenta	misuratori del superamento di soglie di temperatura e livello in grandi serbatoi di stoccaggio.
PROPORTIONAL	da lenta a moderata	piccola	moderata	misuratori del livello in ribollitori kettle, misuratori di temperatura in forni essiccatori.
PROPORTIONAL + DERIVATIVE	moderata	piccola	qualsiasi	regolatori di pressione sulla mandata dei compressori.
PROPORTIONAL + INTEGRAL	qualsiasi	grande	da lenta a moderata	non adatta per i processi batch. Controllo della maggior parte delle variabili, tra cui la portata.
PROPORTIONAL + INTEGRAL + DERIVATIVE	qualsiasi	grande	veloce	adatta per processi batch. Controllo della temperatura.

Capitolo 9

Caratteristiche dei reattori batch

I processi batch consistono in una successione di stadi condotti secondo un ordine logico sequenziale e in tempi definiti, generalmente codificati in un foglio di marcia oppure gestiti in modo semiautomatico dalla logica di controllo ed hanno la caratteristica di avvenire in condizioni non stazionarie. Infatti, nel corso della reazione, l'*hold-up* di sostanze presenti nel reattore aumenta procedendo con il dosaggio delle materie prime, così come cambiano le proprietà fisiche e la composizione stessa, via via che i reagenti si trasformano nei prodotti.

La concentrazione dei reagenti è massima all'inizio, così come l'energia disponibile, per poi diminuire fino alla conclusione della trasformazione. Le proprietà fisiche del sistema variano nel corso del tempo ed influenzano il coefficiente di scambio termico: pertanto non è costante neppure la capacità di rimozione del calore generato.

La maggiore frequenza dei fenomeni transitori caratterizzanti un processo discontinuo, rispetto ad uno continuo, rende potenzialmente più facile il raggiungimento di condizioni operative anomale (di pressione, temperatura, composizione), alle quali possono avvenire reazioni chimiche impreviste.

I reattori batch non sono in genere dedicati ad un processo specifico, ma sono progettati per usi generali (impianti *multi-purpose*) e, nel corso della loro gestione, il *layout* è soggetto a frequenti modifiche, per il collegamento ad apparecchiature esistenti oppure nuove. Essi possono essere impiegati modificando la ricetta usuale, ad esempio utilizzando additivi speciali, per soddisfare particolari esigenze dei clienti.

L'impiego dello stesso reattore per campagne differenti, un *piping* piuttosto ramificato, con linee in arrivo per ciascun reagente ed alcune apparecchiature in comune, come ad esempio colonne di distillazione, oppure filtri, richiede attenzioni particolari e regolari operazioni di bonifica per prevenire contaminazioni incrociate. Infatti, per limitare il numero di bocchelli sul coperchio del reattore, la tubazione di dosaggio dei reagenti è spesso unica e su di essa si innesta un pettine di distribuzione, con le relative valvole di intercettazione. Terminato il carico di un reattivo, prima di procedere a quello seguente, di norma si flussano con azoto i tratti di linea in comune.

Per quanto riguarda i dispositivi per lo **scambio termico**, comunemente i reattori dispongono di un solo circuito, interno (un serpentino) oppure esterno (un serpentino, oppure una camicia), che può essere utilizzato alternativamente per riscaldare oppure per raffreddare. Indicativamente la superficie di scambio, espressa in metri quadri, equivale numericamente al volume geometrico del reattore espresso in metri cubi. Questa constatazione empirica, valida per reattori di taglia compresa tra 20÷30 m³, è riconducibile a semplici considerazioni geometriche. Per un cilindro, infatti, il rapporto tra la superficie laterale ed il volume è uguale a 2/R; perciò, per R=2 c'è perfetta identità. In pratica, la superficie laterale è incamiciata solo fino ad una certa altezza (ad esempio i 2/3), perché si sfrutta solo l'80% della capacità geometrica. Pur considerando una parte del fondo bombato, l'equivalenza può essere verificata anche quando il raggio è pari a circa 1,5 m.

Se la verifica sulle necessità di scambio termico evidenzia che sono necessarie superfici di scambio più ampie, si può ricircolare esternamente la miscela in reazione attraverso uno scambiatore di calore, ad esempio a piastre, oppure a fascio tubiero.

La combinazione di un reattore batch con un condensatore dei vapori a riflusso è molto diffusa, perché consente di avere, oltre a un'efficace rimozione dell'energia liberata come calore latente, la possibilità di impiegare la stessa configurazione impiantistica anche come un distillatore al termine della reazione, raccogliendo il distillato in un barilotto dedicato.

Come già accennato, alla distillazione di una parte del solvente o dei sottoprodotti di reazione può essere connesso il rischio della potenziale decomposizione termica del prodotto, sia perché esso rimane esposto ad alta temperatura durante tutto il tempo dell'operazione, sia perché l'aumento progressivo della sua concentrazione può favorire l'innescare di reazioni secondarie. Per tale motivo, a volte la distillazione è condotta in depressione, collegando il reattore alla linea del vuoto, in modo da limitare la temperatura operativa e anche la durata di questo stadio del processo.

Un'altra soluzione può essere la seguente: se l'analisi di laboratorio condotta su un prodotto in fase di sviluppo (che nel processo su scala industriale prevede al termine della reazione l'operazione unitaria di purificazione per distillazione) fornisce un valore di TMR (*Time to Maximum Rate*) inferiore a quello che sarebbe necessario per allontanare tutto il solvente, occorre che questo dato sia considerato dal progettista, in modo da orientare la scelta dell'apparecchiatura di processo in modo da ridurre i tempi di permanenza del prodotto ad alta temperatura, rispetto a quelli che si avrebbero in un distillatore a riflusso tradizionale, ad esempio adottando un evaporatore a film.

Per quanto riguarda l'**agitatore**, questo può essere una turbina, un'elica, oppure un'ancora che gira piuttosto lentamente, nel caso di liquidi molto viscosi. Oltre ad assicurare il contatto tra i reagenti e a garantire l'omogeneità della fase liquida, in particolare nei processi in cui uno dei componenti è scarsamente miscibile, esso è strategico per l'efficacia dello scambio termico ed è da considerarsi come un componente critico ai fini della sicurezza in tutte le reazioni esotermiche. Il suo funzionamento regolare permette infatti che il trasporto di calore avvenga per convezione forzata e favorisce il rimescolamento nel liquido della corrente di riflusso dei vapori condensati.

Un processo discontinuo presenta naturalmente anche aspetti caratteristici di natura gestionale ed organizzativa. Ad esempio, la frequenza delle modifiche richiede un accurato aggiornamento della documentazione d'impianto, sia in termini di schemi tecnici, sia di revisione delle procedure operative e la conseguente azione di informazione, formazione e addestramento degli operatori.

Inoltre, i processi batch sono necessariamente caratterizzati da *start-up* e *shut-down* ripetuti, anche nel corso della stessa giornata. Oltre ad aumentare la probabilità di errori umani, ciò accelera anche l'usura dei componenti. Gli errori umani inoltre possono essere favoriti dalla necessità di modificare i parametri operativi, oppure il valore di *set-point* di determinati allarmi, passando da una formulazione ad un'altra.

9.1 Stabilità termica di un reattore batch

A differenza dei processi continui, condotti in modo da garantire la stazionarietà delle condizioni operative, quelli batch sono intrinsecamente dinamici e perciò, almeno da questo punto di vista, potenzialmente più esposti a raggiungere lo stato finale con una dinamica *runaway*.

La condizione di instabilità (o più propriamente sensitività) è definita come quella combinazione di valori assunti dai parametri che compaiono nei bilanci di energia e materia applicati al reattore, tale per cui è sufficiente una modesta variazione *-tuning-* di almeno uno di questi (ad esempio la variazione stagionale della temperatura dell'acqua di raffreddamento, Figura 3.8) affinché da una configurazione stazionaria il sistema balzi più o meno bruscamente verso un nuovo stato (Figura 3.5, punto 2). Da questa condizione qualsiasi perturbazione tende ad amplificarsi e a portare il reattore a funzionare in una condizione anche molto lontana da quella operativa di progetto.

In generale, la maggior parte dei criteri per definire la stabilità termica di un reattore batch è stata derivata da studi sulla sensitività parametrica di reattori continui tubolari catalitici non isotermi. A fronte di un gran numero di modelli teorici proposti in letteratura, pochissimi sono stati convalidati da approfondimenti sperimentali.

Tutti i criteri proposti tendono a definire un'ideale superficie di demarcazione tra lo spazio delle combinazioni dei valori delle variabili di processo per cui la conduzione del reattore è sicura ed il campo in cui questa non lo è; ne consegue che, se il valore dei parametri che determinano le condizioni operative è prossimo al limite e a qualcuno di questi è associata una consistente sensitività parametrica, l'innescò di una dinamica *runaway* è molto probabile.

Nel seguito si riportano due dei criteri più noti per lo studio dei sistemi potenzialmente divergenti. Sebbene proposti storicamente ormai molti anni fa (quello di Semenov negli Anni '30 e quello di Frank-Kamenetskii negli Anni '60), si prendono ancora come riferimento dei due casi limite estremi.

La teoria di Semenov è applicabile ad un sistema con distribuzione di temperatura uniforme (sistema gassoso o liquido in regime turbolento, reattore a tino agitato o a letto fluidizzato) mentre la teoria di Frank – Kamenetskii si riferisce ad un sistema con distribuzione di temperatura non uniforme (sistemi a flusso non turbolento, reattore non agitato o in fase solida, essiccatori a piastre).

9.1.1 Criterio di Semenov (1928)

La teoria di Semenov si basa sulle seguenti ipotesi.

- La cinetica di reazione è di ordine zero, per cui si trascura la diminuzione della concentrazione dei reagenti nel tempo rispetto a quella iniziale.

- La temperatura del sistema è uniforme in tutto il volume (ipotesi di reattore perfettamente miscelato) e c'è una brusca discontinuità del profilo di temperatura all'interfaccia con la superficie di scambio termico, che si assume abbia la stessa temperatura dell'ambiente esterno. Dal punto di vista fisico, quest'ipotesi implica una conducibilità termica della massa reagente che tende all'infinito.

Data una generica reazione esotermica di ordine zero rispetto alla concentrazione del reagente-chiave, richiamando le equazioni viste al capitolo 3, il flusso di calore generato all'istante t può essere espresso come:

$$Q(t) = V \Delta H K_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_0 \quad (9.1)$$

mentre il flusso di calore verso l'esterno rimosso all'istante t :

$$Q(t) = U A (T - T_m) \quad (9.2)$$

essendo:

V = volume dei reagenti (m^3);

ΔH = entalpia di reazione (J/mol);

K_0 = fattore preesponenziale dell'equazione cinetica (1/s)

E = energia di attivazione (J/mol);

R = costante dei gas perfetti (J/mol K);

C_0 = concentrazione iniziale del reagente chiave (mol/m^3);

T = temperatura dei reagenti (K);

T_m = temperatura del fluido di raffreddamento (K);

U = coefficiente globale di scambio termico ($W/m^2 K$)

A = superficie di scambio termico (m^2)

Si definisce Numero di Semenov (Se) il rapporto tra la derivata del flusso di calore generato (9.1) e la derivata del flusso di calore rimosso (9.2) rispetto alla temperatura, calcolato alla temperatura T_m , ovvero il rapporto tra la velocità di generazione del calore e quella di smaltimento per convezione forzata:

$$Se = \frac{V \Delta H K_0 \left(-\frac{E}{RT_m^2} \right) e^{-\frac{E}{RT_m}} C_0}{U A}$$

Quando avviene uno sbilanciamento tra il calore generato e quello asportato dal sistema, la situazione stazionaria evolve verso un progressivo autoriscaldamento delle sostanze e inizia una deriva con dinamica *runaway* che può portare all'esplosione termica. Definendo la seguente temperatura adimensionata:

$$\theta = \frac{E(T - T_E)}{RT_E^2}$$

essendo:

T = temperatura nel reattore;

T_E = temperatura alla parete;

si può tracciare nel piano ($Se-\theta$) la zona di stabilità termica del reattore, corrispondente al ramo inferiore della curva (Figura 9.1).

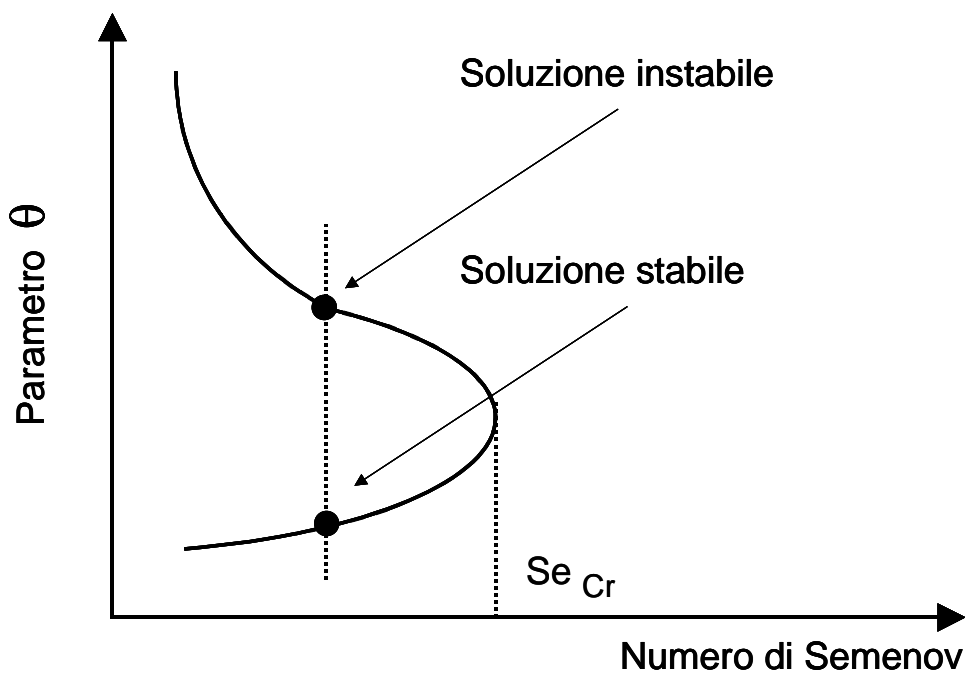


Figura 9.1 Rappresentazione grafica del criterio di Semenov

Per evitare l'incremento incontrollato della temperatura nel reattore, occorre che il numero di Semenov sia mantenuto minore del suo valore critico: esso può essere derivato analiticamente, ottenendo un valore uguale al reciproco del numero di Nepero ($1/e$).

Le ipotesi a partire dalle quali può essere derivato questo valore di Se_{crit} sono evidentemente molto semplificative rispetto alla dinamica di un sistema reale; assumere costante nel tempo la concentrazione del reagente-chiave, trascurandone l'esaurimento al procedere della reazione, può condurre inoltre a stimare in misura oltremodo conservativa i presupposti impiantistici ed operativi per la conduzione in sicurezza del processo.

D'altra parte, osservando l'espressione che definisce il numero di Semenov, ci si rende conto facilmente che la condizione "critica" così

individuata, dipendente sia dai parametri cinetici, sia da quelli di scambio termico, risulta particolarmente sensibile a piccole variazioni del valore di certi parametri misurati sperimentalmente, come ad esempio l'energia di attivazione.

I primi ad esplicitare questo concetto di sensitività parametrica applicato a reazioni esotermiche sono stati Bilous e Amundsen nel 1956. Essi evidenziarono, dal punto di vista teorico, che in un reattore continuo tubolare non adiabatico (ovvero con scambio termico verso l'esterno) il profilo di temperatura in condizioni stazionarie presenta un massimo (*hot spot*), la cui posizione e il cui valore assoluto sono molto influenzati da modeste variazioni delle condizioni operative.

Negli anni successivi, molti altri autori proseguirono nella ricerca teorica, estendendo il concetto di sensitività parametrica anche a reattori semicontinui e discontinui e definendo i relativi criteri di stabilità termica. Come si è anticipato in premessa, la maggior parte di questi modelli non è stata convalidata dal punto di vista sperimentale.

9.1.2 Criterio di Frank-Kamenetskii

A differenza del modello di Semenov, in cui il profilo di temperatura all'interno del reattore è piatto (come in un liquido perfettamente agitato) e il meccanismo principale di trasporto del calore è quello convettivo, nel modello di Frank-Kamenetskii si ipotizza una certa resistenza al trasporto di calore all'interno della massa reagente. Ciò implica che si crei un gradiente di temperatura: quest'ultima sarà massima al centro del reattore e uguale a quella del fluido di raffreddamento a contatto con la superficie di scambio termico. La resistenza al trasporto di calore perciò si annulla in corrispondenza delle pareti del circuito di raffreddamento, che si trovano alla stessa temperatura dell'ambiente esterno, ed il profilo di temperatura assume una forma curva.

In base a tali ipotesi, il modello sembra più adatto per descrivere il trasporto di calore per conduzione termica all'interno di un solido o in un liquido molto viscoso oppure la situazione più critica che si può verificare nel reattore in caso di fermata dell'agitatore. Rispetto alla teoria di Semenov, inoltre, occorre considerare un parametro ulteriore, cioè le dimensioni del corpo (per un reattore batch di forma cilindrica: il suo raggio) e il valore raggiunto dalla temperatura nel punto più lontano dalla superficie di scambio termico, cioè al centro del reattore.

Si definisce Numero di Frank-Kamenetskii il rapporto tra la velocità di generazione del calore e quella di conduzione attraverso una massa di conducibilità termica λ , calcolato alla temperatura T_E :

$$FK = \frac{r^2 E \Delta H K_0 e^{\frac{E}{RT_E}} C_0}{\lambda R T_E^2}$$

Per dare un'indicazione dell'entità del gradiente di temperatura che si instaura tra il centro e la superficie più esterna della massa, si definisce il Numero di Biot, dato dal rapporto tra la resistenza al trasporto di calore con meccanismo conduttivo nella massa e la resistenza al trasporto convettivo tra il corpo stesso e l'ambiente circostante:

$$Bi = \frac{\frac{\lambda}{L}}{\frac{1}{U}} = \frac{\lambda U}{L}$$

essendo:

L = dimensione del corpo (m);

λ = conducibilità termica del corpo (W/m K);

U = coefficiente globale di scambio termico (W/m² K).

Ad un numero di Biot piccolo corrisponde un gradiente di temperatura interna elevato e di conseguenza è più facile per il sistema raggiungere le condizioni di *runaway*. Introducendo la temperatura adimensionata:

$$\theta = \frac{E(T_M - T_E)}{R T_E^2}$$

essendo:

T_M = temperatura al centro del reattore (K);

T_E = temperatura alla parete (K);

si può tracciare nel piano (FK- θ) la zona di stabilità termica del reattore, corrispondente al ramo inferiore della curva (Figura 9.3).

Dal punto di vista pratico, questo modello è utile per valutare lo scenario di decomposizione termica di un prodotto trasferito ancora caldo in un serbatoio di stoccaggio: il liquido in posizione centrale infatti rimane esposto a una temperatura superiore e per un tempo più lungo rispetto agli strati più esterni. Il fenomeno è tanto più pronunciato, quanto più grande è il serbatoio. La soluzione di questo modello può essere perciò confrontata con la *Self Accelerating Decomposition Temperature* (SADT) (vedi Capitolo 2).

Nella sua formulazione originale, il modello di Frank-Kamenetskii ipotizza che la temperatura di parete sia uguale a quella dell'ambiente esterno. Ciò

implica che sia nullo il calore scambiato. Per tenerne conto, Thomas (1958) ha sviluppato un modello in cui la temperatura di parete è maggiore rispetto a quella dell'ambiente esterno.

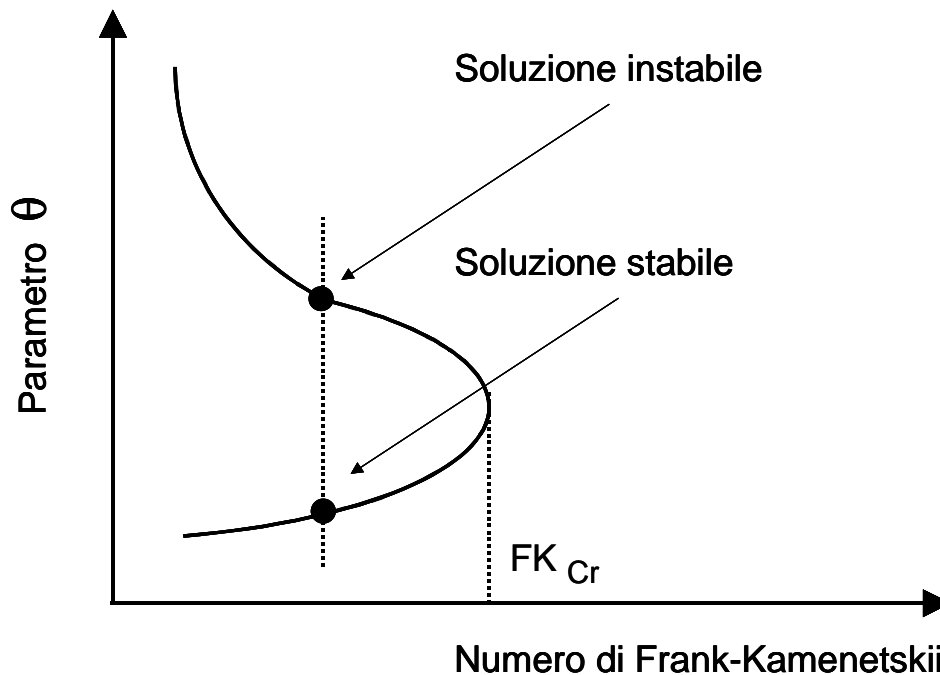


Figura 9.3 Rappresentazione grafica del criterio di Frank-Kamenetskii

9.2 L'analisi del processo

Gli studi per la progettazione di un nuovo impianto o per la verifica dell'idoneità di uno esistente devono essere finalizzati all'individuazione delle condizioni operative ottimali che consentono una buona resa produttiva con la garanzia di operare in sicurezza. Gli approfondimenti devono pertanto prendere in considerazione tutte le possibili anomalie dei parametri operativi che portano a transitori pericolosi in modo che possano essere adottate idonee misure atte a ripristinare le normali condizioni di progetto o a mitigare le conseguenze di eventi non più controllabili.

9.2.1 Scelta delle condizioni operative

La scelta delle condizioni operative di processo è di fondamentale importanza sia per la buona resa produttiva sia per poter affrontare

consapevolmente le diverse circostanze legate al controllo ed alla gestione dei transitori che ci si può trovare a dover risolvere in situazioni anomale.

Le condizioni operative ottimali sono pertanto uno degli aspetti da considerare nel corso della progettazione del processo, insieme ai sistemi di sicurezza ed alle altre soluzioni impiantistiche di supporto, da individuare pertanto a valle di un'analisi approfondita delle possibili deviazioni o anomalie che si possono verificare.

Si riporta nel seguito una breve traccia del processo analitico da compiere, finalizzato all'individuazione dell'idoneità delle misure adottate ed in alternativa alla necessità della loro integrazione.

Nella vita produttiva di un impianto si possono individuare quattro livelli di situazioni differenti, riassumibili come segue:

1. *Condizioni operative di regime*: per garantire le specifiche di progetto nel tempo è sufficiente utilizzare materiali di costruzione e criteri di dimensionamento coerenti con le norme di buona tecnica.
2. *Normali deviazioni dalle condizioni di regime*: queste situazioni richiedono una conoscenza approfondita del processo in modo da poter tarare correttamente gli strumenti di regolazione presenti sull'impianto stabilendo valori di set-point appropriati.
3. *Condizioni generate da un evento incidentale prevedibile*: sono tipici di queste situazioni i guasti ai componenti meccanici (blocco dell'agitatore, assenza di liquido refrigerante, rottura di un serpentino, ecc.) o i guasti ai sistemi di regolazione (valvola di regolazione totalmente chiusa/aperta, ecc.).
4. *Condizioni di anomalie inaspettate e di emergenza*: in quest'ultimo livello si trovano tutte quelle situazioni imprevedibili (o prevedibili solo in parte con studi approfonditi) che possono portare allo sviluppo di una reazione divergente, di esplosioni, di incendi, ecc.

I primi due livelli riguardano le problematiche che si gestiscono di solito con sistemi di monitoraggio e regolazione automatici. Le variazioni dei parametri in un campo ristretto di valori non implicano, di solito, qualità peggiore del prodotto e neanche calo della produttività, ma possono comportare invece variazione nei costi di gestione d'impianto.

Per avere un livello di sicurezza accettabile i sistemi installati sul reattore devono poter eliminare o mitigare le situazioni riconducibili alle condizioni potenzialmente generate da un evento incidentale prevedibile.

Tutto ciò che invece appartiene alle deviazioni inaspettate o imprevedibili dev'essere identificato, fin dove possibile, con adeguate analisi di tipo HazOp (Analisi di Operabilità) scegliendo le metodologie più opportune.

In particolare, in presenza di reazioni esotermiche, le modalità di gestione del processo ed i suoi sistemi di controllo e protezione assumono una rilevanza maggiore proprio perché in queste condizioni è fondamentale evitare fenomeni di accelerazione della cinetica delle reazioni in atto. Questi incrementi improvvisi e locali della velocità di reazione sono spesso causa di aumenti considerevoli di temperatura e pressione e quindi di incendi e/o esplosioni.

Tali situazioni devono essere evitate adottando una o più strategie, come ad esempio prevedere sistemi in grado di bloccare la reazione (esaurimento di un reagente, ecc.) oppure lavorare con reazioni in controllo diffusivo e non cinetico.

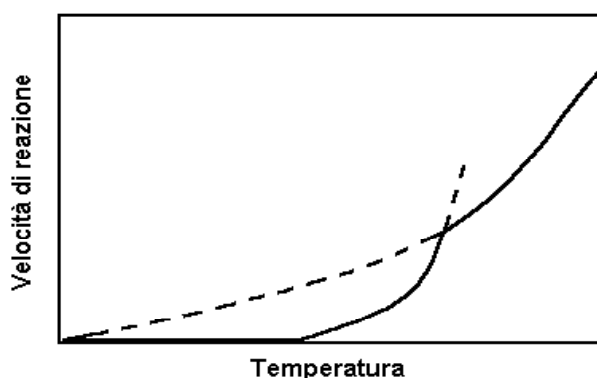


Figura 9.4 *Transizione dal controllo diffusivo al controllo cinetico in funzione dell'aumento di temperatura*

Nella figura 9.4 la linea continua indica il comportamento di un sistema in reazione in cui si evidenzia una transizione da uno stato di prevalenza del fenomeno diffusivo su quello cinetico (basse temperature) ad un altro di prevalenza del secondo fenomeno sul primo.

L'analisi del sistema, secondo un tale comportamento, serve a definire la scelta ottimale del livello termico per il controllo del processo. Se si opera a sinistra del punto di transizione, la velocità con cui i reagenti diffondono nel sistema, venendo a contatto tra loro, è superiore a quella con la quale gli stessi reagiscono. Se si opera a destra, la velocità di reazione è superiore a quella di diffusione.

Se ne deduce che, onde operare con margini di sicurezza, nel primo caso occorre garantire in primo luogo il controllo della temperatura, mentre nel secondo è necessario agire controllando l'immissione dei reagenti.

Si tenga presente che nei processi di tipo batch, che richiedono l'introduzione iniziale di tutti i reagenti, è possibile operare solo controllando la cinetica attraverso la scelta di una temperatura opportuna, che non faccia entrare la velocità di reazione in un campo che potrebbe rivelarsi estremamente pericoloso.

Di seguito, sono riportate in figura 9.5 alcune curve rappresentative della velocità di reazione in funzione della temperatura relative a specifici fenomeni chimico-fisici. Ovviamente tutte le curve che descrivono l'andamento cinetico della reazione devono essere ricavate sperimentalmente e danno informazioni preziose ai fini della sicurezza.

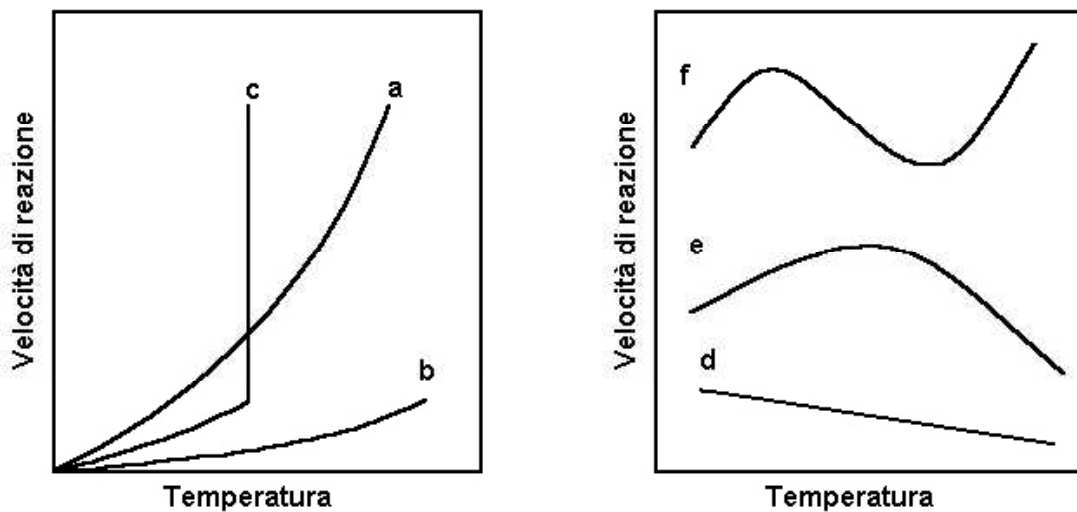


Figura 9.5 Alcuni andamenti cinetici in funzione della temperatura: (a) reazione in controllo cinetico; (b) reazione in controllo diffusivo; (c) reazione improvvisamente esplosiva, runaway; (d) limite dell'equilibrio chimico della reazione; (e) reazione controllata da fenomeni di adsorbimento; (f) presenza di una reazione secondaria.

Vi sono diverse ragioni per giustificare l'importanza dei sistemi di controllo in presenza di reazioni esotermiche: prima tra tutte, già citata, il possibile sviluppo di una reazione divergente, ma da non sottovalutare è anche la propagazione della deviazione di processo dal reattore al resto dell'impianto con conseguenze potenzialmente molto gravi.

9.2.2 Identificazione delle criticità

Attraverso le tecniche analitiche ritenute più adatte al caso (Hazard and Operability Analysis – HazOp, Failure Mode and Effects Analysis – FMEA, Safety Review - SR, Liste di Controllo) dall'analisi delle condizioni di processo devono essere individuate le circostanze che possono determinare la perdita di

controllo del sistema reagente, al fine di stabilire l'influenza di tali anomalie sugli stessi parametri di lavoro e, quindi, sulla scelta dei dispositivi di sicurezza da installare o, se si tratta di un impianto già realizzato, al fine di valutare l'adeguatezza di quelli già installati.

Prima di tutto è necessario identificare i fattori di pericolo ed i potenziali eventi iniziatori. In questa fase bisogna avere caratterizzato la pericolosità di tutte le sostanze coinvolte nel processo (Capitolo 2) ed in particolare l'infiammabilità, la tossicità, i limiti di esplosività e le altre caratteristiche fisiche delle sostanze ritenute significative in una prospettiva di rilascio accidentale.

Tra gli eventi iniziatori devono essere presi in considerazione, per esempio, deviazioni delle condizioni operative con potenziale sviluppo di reazioni esotermiche incontrollate, errori di progetto, errori umani.

Allo studio per l'identificazione dei pericoli possibili segue la valutazione del rischio relativo. In questa fase si procede alla determinazione del rischio accettabile dopo averlo quantificato anche in relazione alle alternative di progetto. Lo stadio successivo consiste nella scelta delle misure mitigative.

Una volta identificati, analizzati e classificati i possibili eventi incidentali credibili, sarebbe auspicabile poter modificare l'impianto in modo che risulti intrinsecamente sicuro. Questo vorrebbe dire realizzare un processo capace di affrontare la maggior parte delle possibili deviazioni potenzialmente sviluppabili all'interno delle apparecchiature.

Spesso però l'analisi di rischio è eseguita non in fase di progettazione, bensì in condizioni di impianto già funzionante a regime. In tal caso, che rappresenta la situazione più frequente, la problematica da affrontare di solito non riguarda più la scelta delle apparecchiature di processo con i relativi sistemi di regolazione, bensì la progettazione e l'installazione dei sistemi di protezione attiva e passiva più idonei in base alla tipologia delle sostanze e dei fenomeni chimico-fisici coinvolti.

L'alternativa alla sicurezza intrinseca è quindi l'ottimizzazione delle misure di prevenzione, mitigazione e contenimento delle reazioni divergenti. In particolare, per definire la migliore strategia di approccio ai pericoli che possono derivare da una reazione divergente, bisogna considerare tutti i fattori richiamati in precedenza: stabilità termica delle sostanze, termochimica e cinetica delle reazioni, condizioni di processo e controllo dello stesso, possibili guasti al sistema, procedure operative ed errori umani.

L'identificazione del peggiore scenario ipotizzabile deve comprendere:

- la ricerca di tutte le situazioni di pericolo credibili;

- l'identificazione delle sequenze di eventi che possono produrre la più alta sovrappressione all'interno del reattore ed il più alto flusso di materia attraverso i dispositivi di sfiato (ERS);
- l'identificazione della combinazione dei modi di guasto che determina lo scenario incidentale;
- l'utilizzo di sistemi di controllo e sicurezza per la prevenzione, moderazione e contenimento delle reazioni fuggitive.

Identificato lo scenario incidentale, si dovranno adottare le adeguate strategie operative e di progetto atte alla prevenzione delle reazioni divergenti che è stato possibile prevedere:

- misura e controllo dei parametri critici (temperatura, pressione, portata di alimentazione, portata e temperatura del fluido refrigerante, quantità di catalizzatore);
- scelta delle condizioni operative di temperatura, pressione e concentrazione con un certo margine di sicurezza dalle condizioni che possono innescare fenomeni divergenti;
- installazione di strumentazioni di controllo e misura dei parametri critici in ridondanza per conseguire un incremento dell'affidabilità;
- installazione di allarmi per allertare gli operatori dello scostamento di un parametro critico dal valore normale;
- formazione degli operatori affinché sappiano fronteggiare in maniera adeguata e sicura eventuali situazioni di pericolo;
- inserimento di un sistema automatico di blocco totale che intervenga a seguito dello scostamento per un margine definito di un parametro critico dal valore normale.

Ovviamente combinare in modo efficace protezione attiva e passiva, misure di regolazione, controllo e protezione consente di attuare una politica di prevenzione e protezione che è la soluzione migliore dal punto di vista della riduzione dei rischi.

In linea generale ulteriori cautele possono essere:

- minimizzare l'utilizzo di solventi che bollono a temperature inferiori a quelle di innesco della reazione divergente, in modo che il calore di reazione possa essere asportato durante l'evaporazione del solvente stesso;
- utilizzare fluidi per il riscaldamento la cui massima temperatura sia al di sotto di tale temperatura di innesco;
- utilizzare un basso grado di riempimento del reattore in modo da avere uno spazio utile per favorire la separazione del vapore dal liquido ed

abbassare il pericolo di efflusso bifasico dal dispositivo di scarico della pressione (Capitolo 11);

- minimizzare le dimensioni dei reattori per limitare il quantitativo di reagenti che possono essere caricati in una volta sola.

L'analisi delle sequenze di guasto o delle concatenazioni di eventi primari che possono condurre all'incidente rilevante, oltre alle tecniche quali la FMEA (analisi dei modi di guasto) o l'HAZOP (analisi di operabilità e dei pericoli), in casi impiantisticamente e operativamente più semplici, può essere anche effettuata con le liste di controllo di cui si parlerà nella terza parte della linea guida. Essa costituisce il presupposto per l'individuazione dei fattori relativi all'impianto o alla sua gestione sui quali è necessario intervenire in modo da attuare una strategia di prevenzione dell'incidente e per rendere efficaci le misure da intraprendere in caso di emergenza. Limitando il campo di approfondimento al solo aspetto della reazione esotermica condotta in un reattore discontinuo, il sottoinsieme degli elementi da sottoporre all'analisi diviene più ristretto e ripetibile, anche se questo non autorizza a trattare con superficialità il problema. Difatti, se da un lato le problematiche e le soluzioni tecniche che si presentano nello scenario reale delle attività produttive sono spesso ricorrenti e simili, dall'altro tale somiglianza non consente di trattare diverse situazioni processistiche e impiantistiche allo stesso modo. Anche particolari in apparenza secondari possono avere un'incidenza notevole sulla sicurezza del processo. La Figura 9.6 riporta uno schema di massima di albero dei guasti per situazioni potenzialmente divergenti. L'analista potrà approfondire ogni singola voce alla ricerca delle cause prime in grado di determinare l'anomalia, tenuto conto degli specifici aspetti di ogni caso.

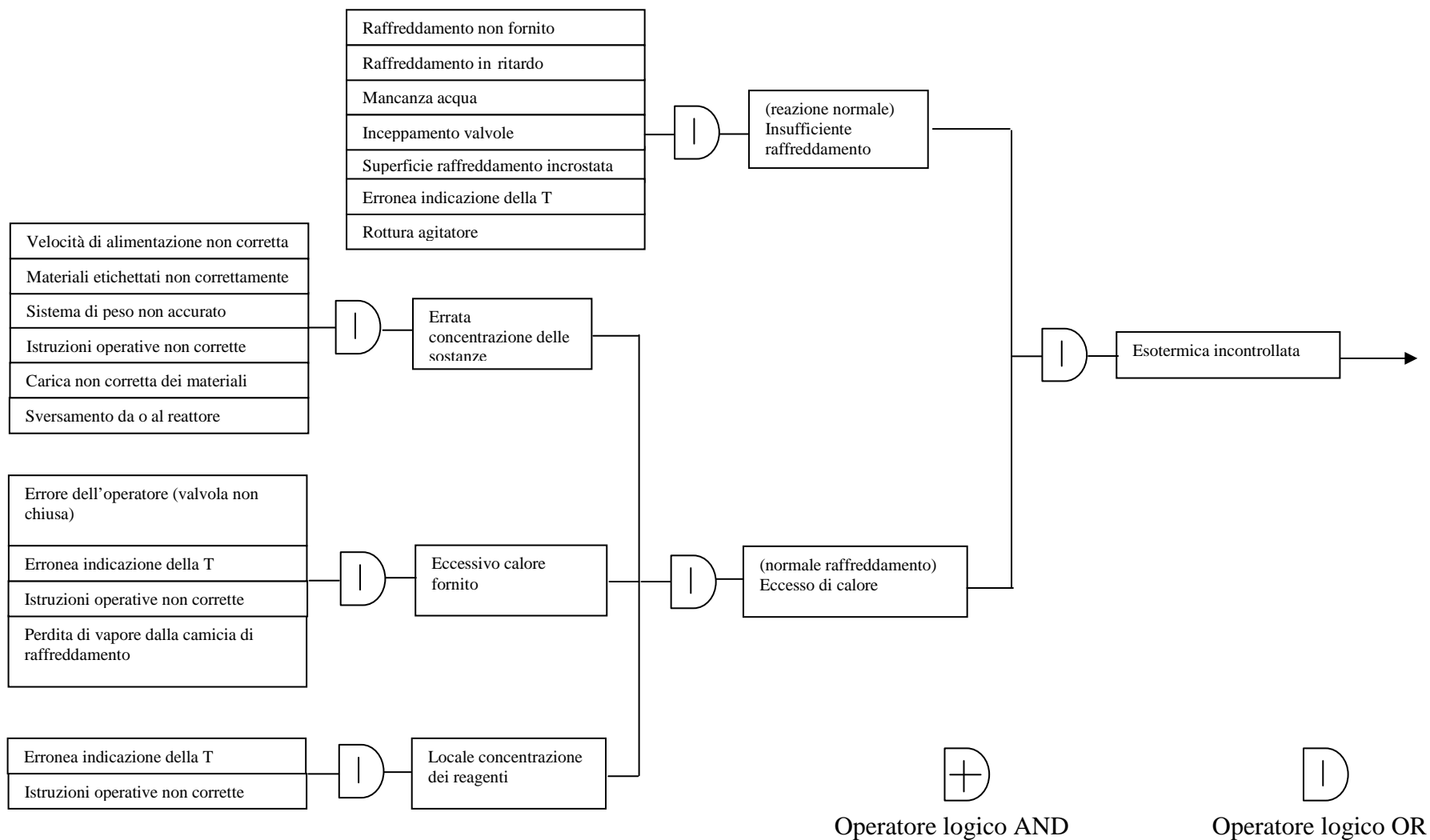


Figura 9.6 Generico albero dei guasti in un reattore batch

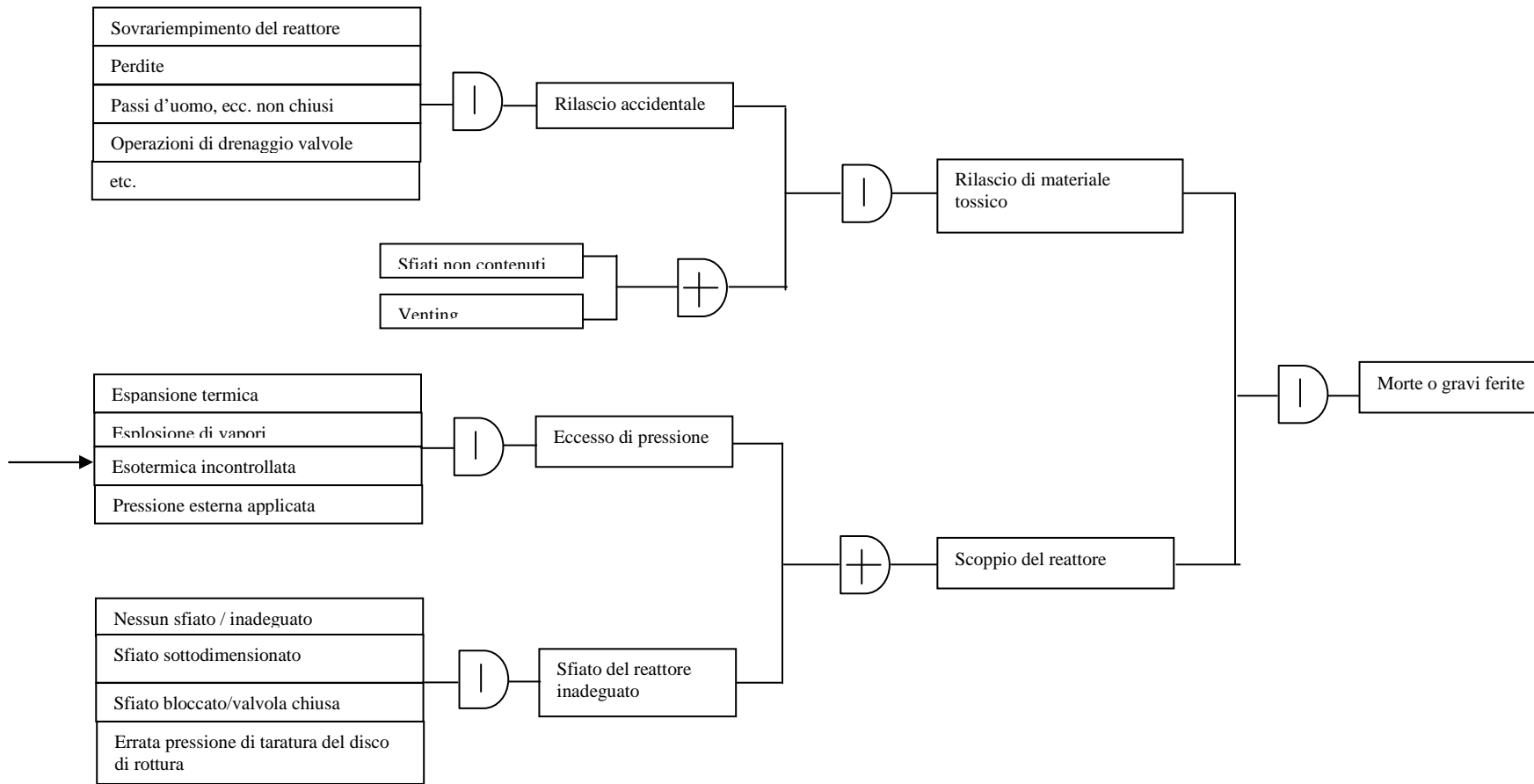


Figura 9.6 (continua) Generico albero dei guasti in un reattore batch.

Capitolo 10

Misure di prevenzione e di protezione attiva

Sono descritte in questo capitolo le misure di tipo tecnico-gestionale che possono essere adottate per evitare l'instaurarsi in un processo di una dinamica di tipo runaway.

In particolare le misure di tipo preventivo sono in grado di gestire in sicurezza anche eventuali deviazioni che dovessero insorgere nel corso della reazione mentre le misure di protezione attiva realizzano in caso di anomalia un intervento sul sistema, impedendo il raggiungimento di situazioni pericolose che potrebbero portare il processo fuori controllo.

10.1 Misure di prevenzione

Tra le *misure di prevenzione* rientrano quegli accorgimenti di tipo impiantistico (utilizzo di sistemi di controllo indipendenti, prelievo di campioni in tempi e con analisi adeguate, ecc.), organizzativo (procedure, piano di emergenza interno, ambienti di lavoro ergonomici, ecc.) e progettuale (scelta di condizioni operative più blande e di sostanze meno critiche) che permettono di condurre il processo con un maggiore margine di sicurezza, essendo in grado di gestire anche situazioni anomale riportando la reazione sotto controllo.

Alcuni esempi sono i seguenti:

- basso grado di riempimento del reattore
- sostituzione del solvente per la scelta ottimale della temperatura di ebollizione della miscela.
- conduzione del processo in semibatch;

- scelta ottimale della temperatura di processo (per evitare reazioni secondarie, per controllare la cinetica, per evitare accumuli di reagenti);
- ridondanza di segnali sui parametri critici di processo;
- sistemi di regolazione con logica di autopredisposizione in sicurezza in caso di anomalo funzionamento (fail safe);
- conduzione del processo in reattore abilitato per processi in pressione, anche quando il processo non lo richiede;
- pluralità di fonti di alimentazione dei fluidi di raffreddamento;
- pluralità di fonti di alimentazione elettrica.

Anche la messa a terra dell'impianto rientra in questa classe di misure preventive ma, essendo impiegata per evitare l'accumulo di cariche statiche e quindi per l'innesco di atmosfere infiammabili, essa non è una misura direttamente connessa con il problema delle reazioni runaway.

10.1.1 Grado di riempimento del reattore

Una delle misure preventive più semplici da realizzare consiste nello sfruttamento limitato della capacità produttiva del reattore (a livello del 65÷70% del volume geometrico).

Questo accorgimento consente concreti vantaggi quali, ad esempio, i seguenti:

- riduzione della generazione di calore, proporzionale alla massa reagente, a parità di potenzialità dello scambio termico;
- spazio libero a disposizione, necessario per effettuare un eventuale quenching attivo in emergenza mediante l'immissione rapida di grandi portate di liquido freddo;
- spazio libero a disposizione, necessario per favorire il *disengagement* dei vapori dalle goccioline liquide trascinate, con una corrispondente riduzione della frazione in massa di liquido nella corrente in ingresso al dispositivo di sfiato (Capitolo 11).

Introducendo una quantità minore di miscela reagente, occorre naturalmente verificare che non rimangano superfici calde non bagnate dal liquido (*hot spots*).

10.1.2 Sostituzione del solvente

Nello sviluppo di qualsiasi processo industriale batch, la velocità di reazione determina la durata delle operazioni e quindi influenza il costo del prodotto.

Se si escludono i processi condotti sotto pressione perché uno dei reagenti è utilizzato allo stato gassoso, la massima temperatura disponibile per fare avvenire la reazione è quella di ebollizione, raggiunta la quale il sistema è isoterma e il calore di reazione è rimosso mediante l'evaporazione del solvente e la sua condensazione in un condensatore a riflusso. Dal punto di vista dell'efficienza dello scambio termico, si tratta di una soluzione adatta per rimuovere un flusso di calore consistente, perché si scambia energia sotto forma di calore latente di evaporazione/condensazione.

Ne consegue che la scelta del solvente, e quindi della sua temperatura di ebollizione alla pressione voluta, ha un ruolo duplice: da un lato condiziona la massima velocità di reazione nei processi controllati dalla cinetica, dall'altro costituisce una barriera protettiva (sempre che la pressione nel reattore si mantenga costante e il sistema sia *vapor-tempered*) nei confronti del raggiungimento di livelli termici a cui si possano innescare reazioni esotermiche secondarie di decomposizione (livello di criticità 3, Figura 7.2 livello di criticità 4, Figura 7.3).

Un'altra misura a carattere preventivo, da valutare in funzione delle quantità di calore in gioco e sostanzialmente dal valore che può assumere MTSR, è la sostituzione del solvente di reazione con uno che bolle a temperatura più alta. Infatti scegliendo opportunamente la temperatura di ebollizione si può cercare di abbassare il livello di criticità del sistema (Capitolo 7). Ad esempio passando da livello 3 a livello 2 o 1 si realizza un sistema intrinsecamente sicuro dal punto di vista termico (Figura 7.1) poiché il massimo innalzamento di temperatura raggiungibile in assenza di raffreddamento, vale a dire in condizioni adiabatiche, non arriva a provocare l'ebollizione della miscela e non ci sono pericoli di innesco di reazioni secondarie.

10.1.3 Conduzione in semibatch

Per reazioni fortemente esotermiche o per alti livelli di criticità del processo (livelli di criticità 5 o 6, Figura 7.4) è consigliabile adottare un sistema di tipo semi-batch, ossia il dosaggio in continuo di uno dei reagenti.

L'entità del miglioramento del livello di sicurezza che può essere conseguito passando da un processo batch ad uno semibatch dipende dalla combinazione delle tre variabili di seguito indicate.

- *Temperatura* a cui si inizia il dosaggio del reagente chiave o del catalizzatore: se è troppo bassa e il processo è controllato dalla cinetica di reazione si possono creare accumuli che, virtualmente, ripropongono le caratteristiche di pericolosità del processo discontinuo. Occorre perciò predisporre un interblocco che, in caso di bassa temperatura, arresti il dosaggio del reagente;
- *Grado di miscelazione* nel reattore: se i reagenti sono poco miscibili, occorre un interblocco che, nel caso di arresto dell'agitatore, ne interrompa il dosaggio;
- *Portata di alimentazione* dei reagenti: un'altra strategia per prevenire l'accumulo dei reagenti può essere quella di introdurre piccole quantità di reagente in tempi successivi in modo che esso sia completamente esaurito prima della successiva aggiunta. Tale modalità può essere realizzata installando flange tarate sulla tubazione di alimentazione, oppure impiegando tubazioni di piccolo diametro e pompe dosatrici volumetriche, ad esempio ad ingranaggi. In questo modo il processo è controllato dalla velocità di dosaggio e la concentrazione media nella miscela di reazione è mantenuta sempre molto bassa.

Questa modalità operativa consente di interrompere la reazione in caso di innalzamento anomalo della temperatura. Evidentemente, va previsto il blocco dell'alimentazione anche nel caso di indisponibilità dell'acqua di raffreddamento.

10.2 Misure di protezione attiva

Le misure di protezione attiva sono quelle misure di carattere impiantistico che, al verificarsi di un'anomalia, realizzano un vero e proprio intervento sul sistema in reazione evitando che la dinamica assuma un decorso di tipo divergente.

Tali misure dovrebbero essere dimensionate e previste già durante la fase di progettazione dell'impianto sulla base degli studi effettuati per la caratterizzazione del processo e di un'analisi dei rischi sufficientemente dettagliata (caratterizzazione e classificazione delle sostanze impiegate, caratterizzazione della reazione, analisi delle apparecchiature di processo, studi

sull'ottimizzazione e lo scale-up del processo, identificazione e classificazione dei rischi prevedibili).

Alcuni esempi di queste misure, anche di emergenza, sono:

- inibizione della reazione
- sistemi di spegnimento rapido della reazione (quench);
- sistema di agitazione ordinario;
- sistema di raffreddamento ordinario;
- sistemi ausiliari di raffreddamento e di agitazione;
- gruppi elettrogeni di continuità;
- valvole di regolazione per il dosaggio dei reagenti in processi condotti in semibatch;
- sistemi di blocco con intervento automatico (logica fail safe);
- sistemi di scarico rapido della massa reagente.

10.2.1 Inibizione della reazione

L'inibizione consiste nell'aggiunta di una sostanza che, anche in modestissima concentrazione, rallenta fortemente la velocità di reazione, in modo da consentire l'attuazione di misure volte al ripristino delle condizioni operative normali. Il campo d'impiego ideale è quello delle reazioni con meccanismo radicalico, come quelle di polimerizzazione, oppure nelle quali il catalizzatore può essere disattivato: ad esempio, l'ossido di carbonio è usato come inibitore nei reattori continui per la produzione di polietilene.

Lo stato fisico della sostanza impiegata può essere solido, liquido oppure gassoso e condiziona le modalità di stoccaggio e di dosaggio in caso di emergenza; i sistemi di immissione più utilizzati sfruttano la forza motrice di un gas compresso. L'impiego di pompe è ritenuto poco opportuno, in quanto la mancanza di energia elettrica può essere una causa comune di guasto al blocco dell'agitatore e alla fermata del raffreddamento.

Benché dal punto di vista teorico appaia come una soluzione efficace, nella pratica industriale è piuttosto rara, così come la letteratura sull'argomento non è ampia, a causa dell'oggettiva difficoltà a disperdere uniformemente nella massa di reazione quantitativi molto piccoli di sostanze ad azione inibitrice (va ricordato che uno dei possibili eventi iniziatori di una reazione *runaway* è proprio la fermata dell'agitatore). Questa difficoltà può essere ulteriormente accentuata dall'aumento di viscosità della fase liquida, fenomeno tipico nelle reazioni di polimerizzazione.

Sono allo studio “inibitori dormienti”, cioè sostanze introdotte insieme ai reagenti, che si attivano solo quando la temperatura supera un certo valore: in questo modo, al bisogno, sarebbero già uniformemente distribuiti nella massa.

10.2.2 Quenching attivo

A volte è prevista l'immissione di quantitativi consistenti di liquidi, inerti e a temperatura inferiore a quella di reazione, come azione mitigativa delle conseguenze di una reazione sfuggita al controllo termico.

Dal punto di vista teorico si ottiene un abbassamento della velocità di reazione, per via del raffreddamento della massa, a causa del calore sensibile assorbito, e della diluizione di reagenti e catalizzatore. Tale misura apporta benefici soltanto se attuata molto rapidamente all'inizio dell'evoluzione *runaway*, quando la temperatura dei reagenti non è ancora troppo elevata. Al di sopra di un certo limite, sono infatti necessarie portate talmente elevate, da risultare praticamente irrealizzabile.

Il tempo gioca perciò un ruolo unico nell'efficacia dell'intervento: al tempo necessario per la rilevazione dell'anomalia occorre infatti aggiungere quello di risposta del sistema, che generalmente non è automatico, ma richiede il consenso dell'operatore. Se non è stato attentamente valutato a priori e inserito nelle procedure del manuale operativo, tenuto conto anche degli stati emotivi che si creano nelle situazioni di emergenza, l'intervento fallisce, come nel caso di un incidente accaduto a un reattore di polimerizzazione dell'acido acrilico nel 2001 (Appendice C).

Occorre inoltre disporre del necessario spazio libero nel reattore e avere una buona miscelazione, in modo da evitare il persistere di sacche adiabatiche in sistemi viscosi; per questo motivo, è inapplicabile quando la causa iniziatrix dell'evoluzione *runaway* è il blocco dell'agitatore.

Nella maggior parte dei casi, si può utilizzare semplicemente acqua di pozzo, oppure derivata dalla rete antincendio di stabilimento, oppure contenuta in un serbatoio di emergenza, da cui è immessa per gravità. L'acqua ha il vantaggio di essere molto economica e semplice da approvvigionare, ma può essere impiegata solo se è miscibile con la massa di reazione e solo se la temperatura del sistema è ancora minore di 100°C, per evitare che vaporizzi bruscamente al contatto, contribuendo così ad aumentare la pressione e il carico al condensatore dei vapori di testa.

Quando si ha a che fare con sostanze insolubili in acqua, può essere impiegato lo stesso prodotto finito, oppure il solvente di reazione, benché

quest'ultima soluzione presenti il pericolo, nel caso in cui abbia un punto di ebollizione inferiore a quello della miscela reagente, di un'evaporazione rapida e conseguente pressurizzazione.

Si riporta in Appendice E uno studio sulla verifica dell'efficacia di tale tecnica mediante applicazione del codice *Computational Fluid Dynamics* (CFD). La simulazione era mirata allo studio della fluidodinamica di una massa in reazione nel caso di quenching e contemporanea fermata dell'agitatore con l'obiettivo di evidenziare come le condizioni operative influenzino l'esito finale e sia fondamentale individuare il campo in cui tale strategia possa essere applicata con successo.

10.2.3 Scarico rapido e quenching passivo

Lo scarico rapido attraverso la valvola di fondo è un'azione efficace, purché sia indirizzato verso un'apparecchiatura adeguatamente protetta nei confronti dell'esplosione; infatti in certi casi può provocare conseguenze ancora peggiori, in quanto si trasferisce del materiale che sta ancora reagendo, potenzialmente tossico, da un reattore verso un serbatoio.

Anziché vuota, conviene che la vasca di raccolta sia piena di acqua a temperatura ambiente, per lo spegnimento della reazione dovuto all'abbassamento di temperatura e all'effetto di diluizione: in tal caso si parla di quenching passivo. Normalmente si tratta di recipienti privi di agitazione, per cui il rimescolamento della fase liquida avviene prevalentemente per moti convettivi indotti da gradienti di temperatura e densità.

Considerando le reazioni di polimerizzazione, c'è il pericolo che l'aumento di viscosità del materiale che accompagna il procedere della reazione chimica provochi l'occlusione dei condotti di scarico, in particolare quando essi sono lunghi e ristretti. E' quindi sempre opportuno, in questi casi, prevedere condotti di scarico di ampia sezione, che minimizzano le perdite per attrito con le pareti interne.

La stessa precauzione riguarda naturalmente anche la valvola di fondo, quando nel reattore ci sono degli *slurries* oppure si instaurano condizioni che favoriscono la precipitazione di cristalli solidi di prodotto.

Per il successo dell'operazione è fondamentale la scelta della temperatura a cui iniziare lo scarico. Preferibilmente esso dovrebbe avvenire in tempi brevi, dell'ordine di pochissimi minuti, in modo che la cinetica non raggiunga valori troppo elevati.

Viene riportata in Appendice E una simulazione condotta, mediante applicazione del codice *Computational Fluid Dynamics* (CFD), con l'obiettivo di verificare l'efficacia dell'applicazione di tale tecnica in un caso di innesco di reazione fuggitiva.

Capitolo 11

Misure di protezione passiva

Sono descritte nel presente capitolo le *misure di protezione passiva* che sono costituite da quei dispositivi che, qualora siano risultate inefficaci le misure preventive e/o quelle correttive previste per tentare di riprendere il controllo termico della reazione, con il loro intervento mitigano le conseguenze del fenomeno in atto. Tipicamente, tali sistemi consentono l'evacuazione della sovrappressione instauratasi nel reattore mediante un dispositivo di sfiato e l'allontanamento degli effluenti scaricati attraverso il loro convogliamento e abbattimento in sicurezza.

Infatti, quando nel reattore si innesca un andamento divergente della reazione, si raggiungono condizioni di temperatura e pressione che possono portare al cedimento catastrofico della struttura che contiene la massa reagente se non intervengono i dispositivi di sfiato di emergenza, detti ERS (Emergency Relief Systems).

Tali dispositivi, che sono tipicamente sistemi di protezione passiva, servono ad evitare che la pressione all'interno del reattore superi il limite di resistenza strutturale con conseguente rilascio incontrollato della massa di reazione. Il loro ruolo è quindi quello di contrastare l'inefficacia o il fallimento dei sistemi di prevenzione delle reazioni fuggitive che conservano comunque un certo margine di inaffidabilità.

La progettazione degli ERS deve essere fatta con un approccio iterativo in cui si tiene conto della possibilità di prevenire, "moderare" e "contenere" le conseguenze di una reazione divergente in modo da minimizzare il rischio derivante da un rilascio accidentale di materiale esplosivo, tossico o infiammabile. Le tecniche per il dimensionamento degli ERS includono:

- metodi analitici o grafici;

- scale-up diretto di dati sperimentali ottenuti in sistemi a bassa inerzia termica;
- simulazione al computer di rilasci attraverso sistemi di sfiato.

La scelta della tecnica dipende da molte variabili, tra queste si ricordano:

- tipo e numero di sostanze coinvolte;
- disponibilità dei dati sperimentali e di processo;
- limiti imposti dal progettista.

Nei paragrafi successivi sarà data una descrizione di massima dei dispositivi di emergenza che possono essere adottati per la mitigazione delle conseguenze delle reazioni fuggitive.

Si pone in evidenza che la scelta della pressione di intervento dei dispositivi protettivi per lo scarico controllato non è semplice e deve derivare da un bilancio tra due motivazioni contrastanti: da un lato, fare iniziare lo scarico a una temperatura (e, corrispondentemente, ad una pressione) moderata, al fine di limitare la cinetica di reazione. Dall'altro, scegliere una pressione di scoppio troppo bassa comporterebbe il rischio che il liquido che fuoriesce durante lo sfiato bifasico non abbia una "spinta" sufficiente e perciò si depositi nel condotto, ostruendolo.

11.1 Valvole di sicurezza

La pressione in un recipiente chiuso aumenta se cresce il volume del fluido contenuto, a seguito di fenomeni come la dilatazione termica o la generazione di gas e vapori conseguente a una reazione chimica oppure al riscaldamento dall'esterno. Le valvole di sicurezza sono generalmente installate sulle apparecchiature per consentire lo sfogo della pressione mediante l'estrazione di gas e vapori, prevenendo l'esplosione del recipiente.

Nel caso di effluenti pericolosi, in particolare infiammabili e tossici, le regole di buona tecnica suggeriscono di convogliare gli sfiati in un condotto di blow-down, costruito in modo da poter accogliere contemporaneamente le portate di un certo numero di valvole di sicurezza. L'analisi della possibile concomitanza va fatta anche con riferimento all'emergenza di carattere generale. Una causa comune di guasto, ad esempio la mancanza dell'energia elettrica, potrebbe infatti provocare l'apertura contemporanea di valvole installate su apparecchiature diverse.

A valle di ciascuna valvola di sicurezza non devono essere installate valvole di altro tipo: è opportuno che la tubazione sul P&I sia contraddistinta come "valve free", con un'opportuna forma grafica.

Il più semplice tipo di valvola di sicurezza è quella a molla (spring loaded valve), raffigurata in Figura 11.1; storicamente tali tipi di valvole sono state le prime ad essere impiegate, già a partire dalle caldaie a vapore.

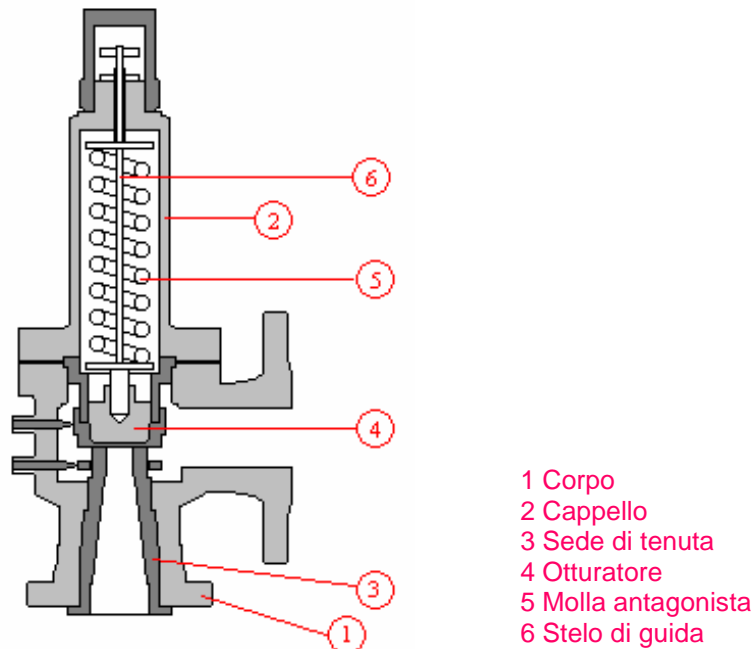


Figura 11.1 Schema di valvola a molla

La pressione di set, ovvero di apertura della valvola di sicurezza, viene scelta in funzione di quella operativa normale e di quella di bollo del reattore e, nel caso di scarico convogliato, è influenzata dall'effetto della contropressione ovvero del valore della pressione a valle della valvola stessa (Figura 11.2).



Figura 11.2 Valori limite di pressione che caratterizzano una valvola di sicurezza a molla

Si possono distinguere due tipi di contropressione:

- *contropressione imposta*, che rappresenta la pressione statica esistente a valle del dispositivo di sicurezza prima del suo intervento. Quando più

- dispositivi scaricano in un medesimo collettore la pressione “generata” da altri agisce quale contropressione “imposta” del dispositivo considerato. Di conseguenza, la contropressione imposta può essere costante o variabile;
- *contropressione generata*, che rappresenta l’incremento di pressione statica che si verifica all’uscita di un dispositivo di sicurezza, provocato dall’intervento del dispositivo stesso.

Il valore della contropressione influenza due fattori controllanti il corretto funzionamento di una valvola di sicurezza: la pressione di scatto e la sua capacità di scarico.

Si riportano in Figura 11.3 due schemi semplificati di valvole di sicurezza a molla; nel caso (a) la contropressione P2 fa diminuire la pressione di apertura della valvola, nel caso (b) la contropressione P2 fa aumentare la pressione di scatto.

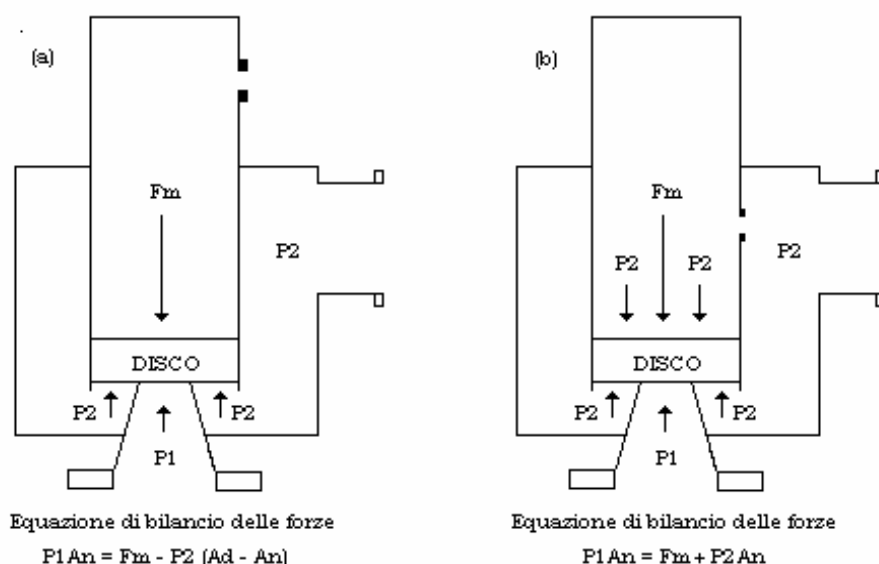


Figura 11.3 Bilancio delle forze in due valvole a molla

Nel caso di adozione di valvole convenzionali è buona regola limitare la contropressione imposta al massimo al 10% della pressione di set.

Per ovviare all’effetto della contropressione si possono in alternativa usare le valvole di sicurezza bilanciate (balanced valve). Queste ultime non risentono della contropressione in quanto la parte superiore del piattello otturatore è sempre in comunicazione diretta con la pressione atmosferica, attraverso un soffiutto che la isola dall’ambiente di valle. Si osservi che, in caso di foratura del soffiutto, durante lo sfiato una parte dei vapori scaricati può trafilare attraverso quest’apertura, anziché essere convogliata nel condotto di blow-down.

Sono riportati in Figura 11.4 gli schemi semplificati di una valvola bilanciata a soffiutto (a) e di una valvola bilanciata a pistone (b).

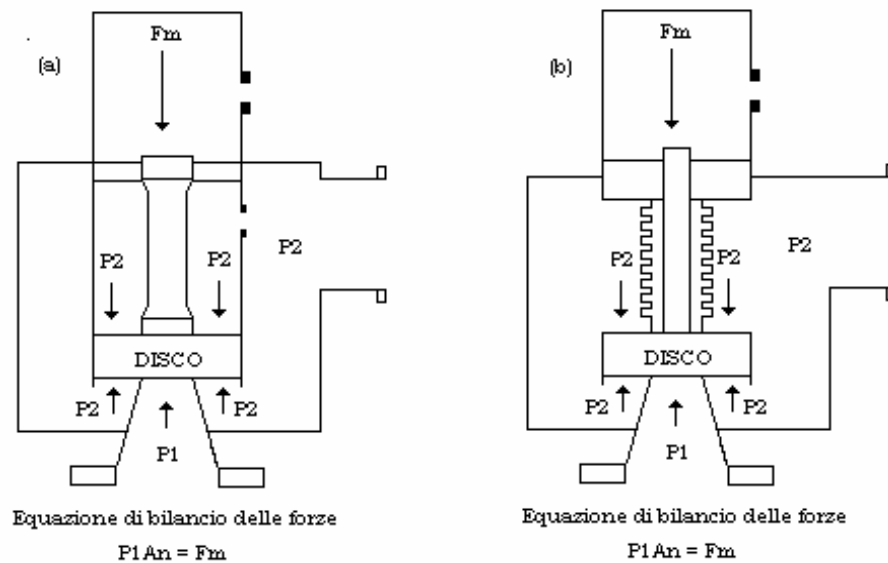


Figura 11.4 Valvola bilanciata a pistone (a) e a soffietto (b).

L'entità della sovrappressione richiesta per alzare il piattello della valvola aumenta al crescere dell'apertura stessa, poiché la resistenza della molla si incrementa proporzionalmente alla sua compressione. Affinché una valvola a molla si mantenga in posizione di apertura, generalmente è necessario che sia attraversata da una portata pari almeno a circa il 25% di quella nominale.

Come detto, la contropressione influenza sensibilmente la capacità di scarico di una valvola di sicurezza.

Infatti l'area effettiva di scarico della valvola può risultare notevolmente ridotta rispetto al valore di alzata totale, comportando quindi una corrispondente riduzione della portata che può essere smaltita dall'orifizio. Anche per questo aspetto per valvole non bilanciate si suggerisce come corretta prassi di progettazione una contropressione non superiore al 10% della pressione di scatto.

Un altro problema connesso alle valvole di sicurezza a molla è la sua affidabilità, ovvero il suo corretto intervento al momento necessario, che può essere influenzato per esempio dall'eventuale formazione di ruggine. Tale inconveniente è superato utilizzando una valvola a contrappeso (lever and balance weight valve), rappresentata in Figura 11.5.

In tale tipologia di valvola, il contrasto è esercitato da un carico che può essere spostato lungo una leva in modo da ottenere una forza di chiusura più o meno grande. Storicamente anche queste sono state introdotte all'inizio dell'industrializzazione, per installarle su recipienti nei quali la pressione di esercizio era relativamente elevata e la tecnologia dell'epoca non consentiva di produrre molle sufficientemente resistenti. Fissata la pressione di apertura,

queste valvole sono molto precise e sicure; una volta aperte, però, difficilmente si richiudono poiché la superficie su cui si esercita la pressione interna aumenta quando la valvola si apre. La richiusura è di solito affidata a un operatore.

Naturalmente, dato il loro principio di funzionamento occorre avere cura che il peso non venga spostato lungo la leva, ad esempio in occasione di interventi di manutenzione.

Una variante della valvola a molla è la valvola di sicurezza a carico supplementare (supplementary-loaded pressure relief valve) in cui una fonte esterna di energia è usata per fornire una forza addizionale di chiusura che cessa automaticamente al raggiungimento della pressione di set: con questo sistema si evitano le aperture indesiderate.

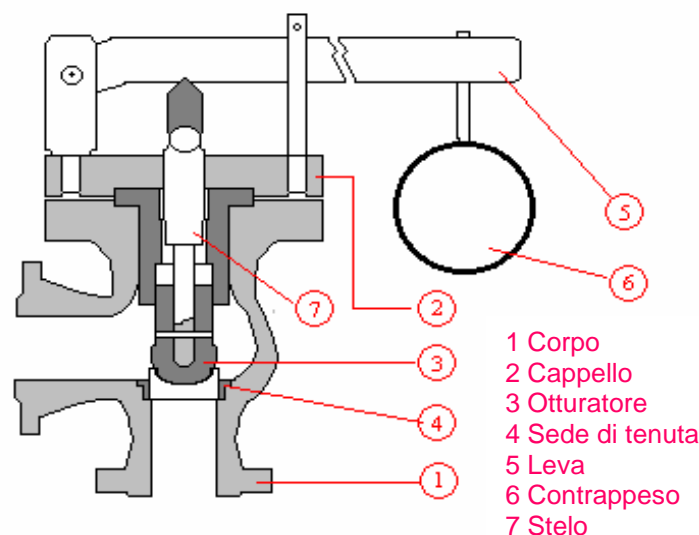


Figura 11.5 Valvola a contrappeso

Riassumendo, i requisiti di “buon funzionamento” richiesti ad una valvola di sicurezza sono i seguenti:

- si deve aprire automaticamente e rapidamente al verificarsi di un incremento di pressione;
- si deve richiudere senza trafileamenti non appena la pressione sia ritornata ai valori normali.

I possibili malfunzionamenti associati alle valvole di sicurezza riguardano:

- la mancata tenuta durante la chiusura, provocata da corpi solidi trascinati dalla corrente fluida (incrostazioni, catalizzatori granulari, corpi di riempimento) e rimasti depositati sulla sede durante l’esercizio;
- la mancata apertura alla pressione voluta, a causa della corrosione delle guide o di incrostazioni sul piattello;
- l’apertura spuria, ad una pressione inferiore a quella programmata, a causa della corrosione e dell’indebolimento della molla di contrasto;

- il chattering o martellamento costituito da una rapida sequenza di aperture e chiusure del piattello i cui contraccolpi e vibrazioni possono arrivare a scardinare i bulloni di ancoraggio; per evitarlo, possono essere montate due valvole in parallelo, una piccola ed una grande, che ha una pressione di scatto superiore; in questo modo, la valvola più grande si apre solo se è effettivamente necessario ed è anche la prima a richiudersi.

11.2 Dischi di rottura

Il disco di rottura a resistenza predeterminata è un dispositivo di scarico della pressione non richiudibile: una volta scoppiato, occorre fermare gli impianti e procedere al suo ripristino. Si tratta di una superficie curva sottile, sensibile alla pressione differenziale applicata da entrambi i lati.

Esso è costituito da un cappello, in genere metallico o in grafite, pizzicato tra due flange, avente una parte periferica piana ed una parte centrale convessa in genere nel verso della pressione di rottura. Lo spessore di un disco di rottura è di solito molto piccolo, dell'ordine del centesimo di millimetro. Per preservare il disco dalla corrosione è possibile rivestirlo di materiale polimerico.

Nella verifica della necessità di "protezione" del reattore vanno considerate tutte le possibili forze, tra cui anche il vuoto; è abbastanza usuale infatti condurre operazioni di distillazione del solvente a bassa pressione al termine della reazione.

Tali dispositivi di tipo protettivo possono essere muniti anche di dispositivi elettronici che ne segnalano l'eventuale incrinatura: ad esempio, una termocoppia installata nel condotto di sfiato immediatamente a valle del disco può rilevare la presenza di gas caldi che trafilano. Un'altra soluzione tecnica consiste nel posizionare a contatto con la superficie un filo sottile, parte di un circuito elettrico: in caso di apertura del disco, il filo si spezza e il circuito si interrompe, attivando un allarme.

Rispetto ad una valvola di sicurezza, un disco di rottura ha i seguenti vantaggi:

- rende disponibile tutta l'area di sfiato pressoché istantaneamente;
- minimizza la possibilità di trafile accidentali nel caso di fluidi tossici e/o corrosivi e/o che possono favorire la formazione di depositi solidi;

Gli svantaggi rispetto ad una valvola di sicurezza sono:

- non è richiudibile, perciò è da sostituire dopo lo scoppio e inoltre lascia defluire grandi portate di sostanze anche dopo che la pressione nel

- reattore è ritornata al di sotto di quella operativa, in particolare nei processi condotti a pressione superiore a quella atmosferica;
- è sensibile alle fluttuazioni di pressione brusche e alla contropressione esistente nel condotto di sfiato;
 - può essere danneggiato seriamente durante il montaggio, la cui corretta esecuzione si ripercuote sulla vita utile del disco in esercizio.

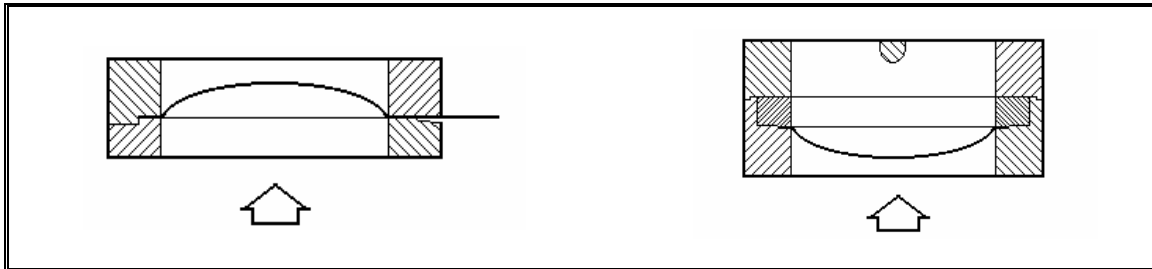


Figura 11.6 - Disco di rottura convenzionale e a cappello rovesciato

A seconda dell'orientamento della convessità rispetto al recipiente da proteggere si distingue tra disco convenzionale e a cappello rovesciato (Figura 11.6). Il lato convesso può infatti essere montato rivolto verso l'ambiente di cui occorre contrastare l'incremento di pressione (reverse domed bursting disc), oppure verso l'esterno (conventional domed bursting disc). Nel secondo caso generalmente lo spessore è minore, a parità di pressione di scoppio.

Il principio di funzionamento del disco a "cappello rovesciato" il seguente: quando la pressione raggiunge il valore prestabilito il cappello si rovescia e viene tagliato da una lama posta a monte. I dischi di questo tipo hanno uno spessore maggiore di quelli convenzionali, sono quindi più resistenti alla fatica, al creep (deformazione dei materiali metallici sotto l'azione di uno sforzo costante ad elevata temperatura) e alla corrosione.

Il disco di rottura convenzionale è consigliabile rispetto a quello a cappello rovesciato quando c'è un margine almeno del 30% tra pressione di set e pressione di esercizio, quando non c'è pulsazione della pressione, se non è richiesta una lunga durata o se non deve essere usato in serie ad una valvola di sicurezza.

Il disco di rottura può essere montato con la funzione di dispositivo di protezione primario o anche in serie ad una valvola di sicurezza per preservare la stessa dalla corrosione. In una sistemazione del genere si inserisce tra valvola di sicurezza e disco di rottura un indicatore di pressione che serve a segnalare l'aumento di pressione dovuto al passaggio di fluido attraverso le eventuali fessurazioni dovute a corrosione. Il principale problema connesso con l'uso di un sistema del genere consiste nel rischio di otturazione della valvola da parte dei frammenti del disco.

Nel caso di reattori protetti con dischi di rottura di grandi dimensioni, per evitarne l'intervento in caso di anomalie di più modesta entità, una soluzione costruttiva è quella di montare in parallelo anche una valvola di sicurezza tarata ad una pressione minore, in modo da garantire la selettività d'intervento.

11.2.1 Limiti nella scelta dell'area di sfiato e della pressione d'intervento

Dall'analisi storica incidentale emerge che i dispositivi per lo sfiato in emergenza siano risultati spesso inadeguati a prevenire l'esplosione delle apparecchiature che proteggevano, avendo superfici di sfogo non commisurate alle portate volumiche generate dalle reazioni *runaway*.

Da considerazioni superficiali potrebbero quindi essere presi a riferimento criteri che fanno corrispondere la sicurezza del reattore ad una quanto più possibile ampia superficie di sfogo della pressione. Vi sono però almeno due ordini di problemi da considerare.

Il primo è di natura economica. Innanzitutto il costo dei dispositivi di sfiato della pressione non aumenta linearmente con l'ampiezza, ma in misura maggiore. D'altra parte il costo che proporzionalmente cresce in modo ancora più consistente è quello delle apparecchiature poste a valle, per la raccolta, l'abbattimento e il trattamento delle emissioni in condizioni di emergenza, le cui dimensioni e prestazioni dipendono dalla portata volumica da gestire.

Il secondo argomento è a favore della sicurezza. Infatti, scegliendo una valvola di sicurezza con un'ampia superficie è più ricorrente il pericolo che durante il suo funzionamento sia esposta al *chattering* o martellamento, con le conseguenze di cui si è già discusso.

Nel caso di un disco di rottura invece occorre prevenire un'evaporazione quasi istantanea, simile ad un BLEVE (*Boiling Liquid Expansion Vapor Explosion*). Tale fenomeno potrebbe infatti instaurarsi qualora la pressione a cui si trova la massa liquida avesse un collasso repentino fino al valore atmosferico. Si avrebbe infatti una tale generazione di vapore che causerebbe un incremento eccessivo della portata volumica da sfiatare istantaneamente. Paradossalmente, più la superficie di sfiato è ampia e maggiore è la probabilità del BLEVE. Un caso limite è quello dei serbatoi di stoccaggio di sostanze termicamente e chimicamente instabili, come ad esempio soluzioni concentrate di acqua ossigenata (>50%wt), oppure perossidi organici.

Generalmente, oltre ad avere grandi boccaporti per l'evacuazione dei prodotti gassosi di decomposizione, semplicemente appoggiati sul tetto del serbatoio, quest'ultimo è realizzato con un criterio costruttivo noto come *weak*

cap: si incide il metallo fino ad una certa profondità in modo da creare una linea continua di frattura prestabilita che permetta di scoperchiare completamente il serbatoio, lasciando libero sfogo ai vapori e ai gas di decomposizione.

Benché abbia il vantaggio di impedire la proiezione di frammenti e schegge, si ritiene tuttavia che questa tecnica non costituisca una soluzione ottimale. Infatti la giunzione metallica tra pareti laterali e copertura del serbatoio cede bruscamente solo a pressioni piuttosto elevate: così il tetto può essere scagliato anche a decine di metri di distanza e con esso eventuali guardie idrauliche, tratti di tubazione, valvole e altre connessioni, ecc... Inoltre si creano le condizioni ottimali di depressurizzazione per un BLEVE parziale della fase liquida, che proietta repentinamente il liquido surriscaldato a notevole distanza, svuotando più o meno completamente il serbatoio.

Da queste considerazioni si intuisce come, più che l'ampiezza dell'area di sfiato (che nel caso limite appena ricordato è addirittura controproducente) il parametro chiave da considerare è la scelta della pressione d'intervento dei dispositivi di sicurezza, a cui non devono corrispondere condizioni troppo severe. Nel caso di una reazione esotermica di tipo *vapor-tempered* infatti, ad una pressione minore corrisponde anche un livello termico inferiore e di conseguenza la dinamica di generazione del calore è più blanda, per via della cinetica più moderata. Inoltre, vi è comunque un margine di sicurezza più ampio di sovrappressione tollerabile dal reattore, rispetto a quella massima consentita. Infine, quanto più la pressione di apertura è bassa, tanto più la portata di vapore generato (ovvero la sezione di passaggio necessaria per evacuarla) si riduce.

La pressione di apertura dei dispositivi di sfiato deve inoltre essere scelta inferiore a quella a cui potrebbe avvenire la rottura di eventuali punti strutturalmente deboli (ad esempio specule di vetro), al fine di evitare emissioni incontrollate di specie infiammabili (monomeri, oppure vapori di solventi) in ambienti chiusi, come il capannone produttivo, con il conseguente rischio di esplosioni confinate.

11.3 Considerazioni sulla scelta dei dispositivi ERS

Valvole di sicurezza e dischi di rottura possono essere combinati in maniera diversa a seconda delle esigenze.

Disco di rottura

Viene installato il solo disco di rottura quando la salita di pressione all'interno del sistema è troppo rapida per essere sopportata dalla valvola di

sicurezza oppure quando le caratteristiche del fluido (corrosività, tossicità, presenza di particelle solide) renderebbero inutilizzabile la valvola di sicurezza. Prima di fare la scelta bisogna però tenere conto dei seguenti aspetti:

- la perdita di contenuto del reattore può essere accettabile (se lo scarico del disco di rottura avviene in atmosfera);
- l'impianto può essere fermato per sostituire il disco di rottura dopo che quest'ultimo è intervenuto.

Se è soddisfatta solo la prima condizione possono essere usati due dischi di rottura in parallelo. Se sono soddisfatte entrambe le condizioni si potrà usare un solo disco di rottura o eventualmente, se il fluido è aggressivo nei confronti del disco, due dischi in serie. Se nessuna delle due condizioni è soddisfatta sarà bene installare un disco in serie ad una valvola di sicurezza (che è quella solitamente collegata al sistema di blow down).

Valvola di sicurezza

La scelta tra l'uso di una sola valvola di sicurezza ed un sistema costituito da più valvole in parallelo dipende dalla relazione tra capacità di efflusso della singola valvola e valore della massima portata di scarico prevista. Il tipo di valvola di sicurezza da installare dipenderà invece dai seguenti fattori:

- effetto della contropressione,
- tipo di scarico (se in atmosfera o in un sistema di raccolta),
- differenza tra pressione di esercizio e pressione di set,
- velocità di apertura necessaria,
- forza di chiusura necessaria.

Disco di rottura/Valvola di sicurezza

In un sistema disco di rottura/valvola di sicurezza in serie, il disco di rottura può essere posizionato, rispetto alla valvola di sicurezza e a seconda delle caratteristiche di aggressività del fluido di processo:

- a monte,
- a valle,
- a monte e a valle

Alcuni sistemi valvola di sicurezza/disco di rottura in serie e in parallelo sono riportati nella Figura 11.7. La pressione di set della valvola di sicurezza è minore di quella del disco di rottura in modo che quest'ultimo intervenga solo in seguito all'indisponibilità del primo dispositivo di protezione.

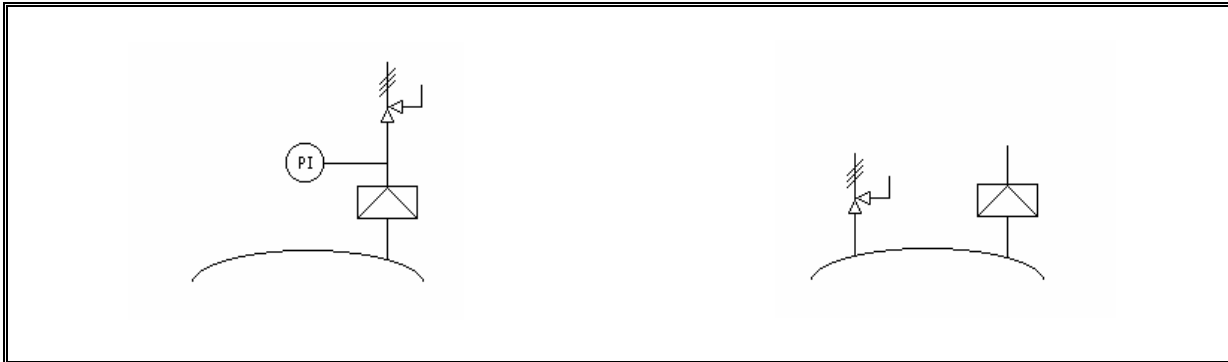


Figura 11.7 Valvola di sicurezza e disco di rottura in serie e in parallelo.

In Figura 11.8 sono raffigurati alcuni ulteriori esempi di disposizione degli ERS.

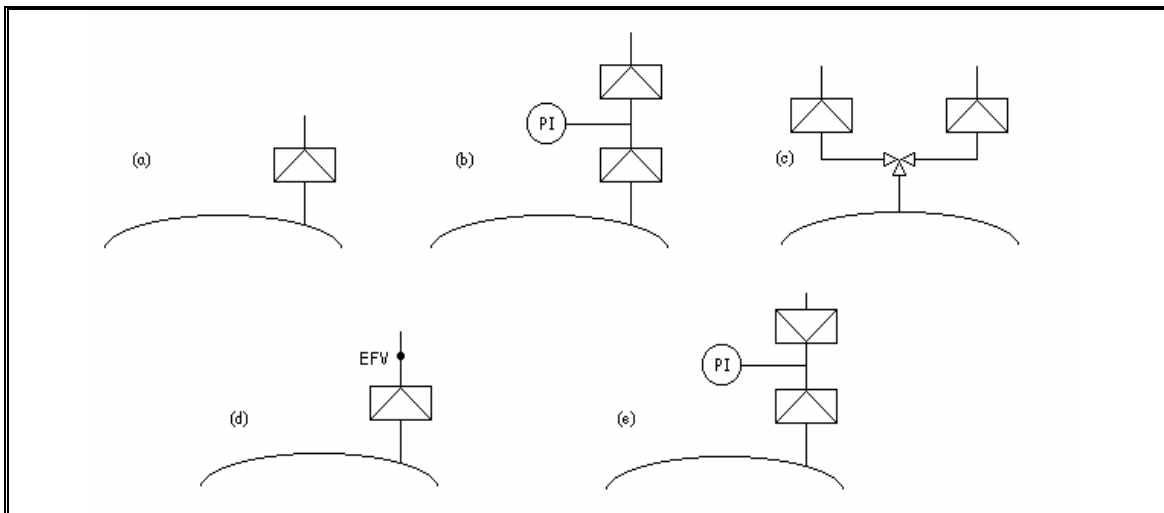


Figura 11.8 Esempi di disposizione degli ERS.

11.4 Considerazioni sul dimensionamento degli ERS

Esistono numerose correlazioni matematiche e criteri semiempirici utilizzabili per il dimensionamento degli ERS; essi possono essere divisi in tre grandi famiglie a seconda dello stato fisico della sostanza che dovrà attraversare il dispositivo di rilascio di emergenza:

- efflusso monofasico liquido;
- efflusso monofasico gassoso;
- efflusso bifasico.

L'opportunità di utilizzare un tipo di correlazione piuttosto che un altro dovrà essere valutata caso per caso a seconda del sistema sottoposto ad analisi. Va sottolineata, anche in questo caso, l'assoluta importanza di una approfondita conoscenza delle caratteristiche chimico-fisiche della massa in

reazione non solo nelle normali condizioni operative, ma anche in situazioni che possono essere definite “di emergenza”, quando cioè è previsto l'intervento dei dispositivi di scarico della pressione.

Quando all'interno del reattore si sviluppa una reazione divergente è probabile che si realizzi un efflusso di tipo bifasico: sarà quindi opportuno utilizzare metodologie di dimensionamento specifiche. In genere infatti, nel caso di efflusso bifasico, l'area di scarico del dispositivo di emergenza è maggiore rispetto a quella necessaria nel caso di efflusso di solo vapore o di liquido sottoraffreddato: per questo motivo è importante caratterizzare in maniera corretta il sistema reagente in modo da non sottodimensionare l'ERS.

L'andamento della pressione all'interno del reattore durante una dinamica runaway dipende da numerose variabili tra le quali:

- valore della portata scaricata attraverso l'ERS;
- valore della velocità di reazione, che a sua volta è influenzata dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti.

La scelta della metodologia di dimensionamento dipende dal tipo di reazione che si sviluppa all'interno del sistema in esame e dalla possibilità di controllo delle variabili critiche attraverso l'intervento dei dispositivi di rilascio di emergenza: di seguito sono descritte le quattro tipologie di situazioni che si possono instaurare nel corso di una reazione e alle quali bisogna riferirsi per la scelta del metodo.

- **Volatile/tempered:** reagenti, prodotti e/o solventi sono volatili. La perdita di calore di evaporazione durante il rilascio monofasico o bifasico attraverso il dispositivo di emergenza è sufficiente a controllare la velocità di aumento della temperatura alla pressione di set nel corso della reazione, vale a dire che la velocità di aumento della temperatura è uguale a zero o aumenta solo a causa della variazione della volatilità.
- **Hybrid/tempered:** a seguito della reazione di decomposizione si sviluppano gas incondensabili. Reagenti, prodotti e/o solventi sono volatili. La perdita di calore di evaporazione durante il rilascio monofasico o bifasico attraverso il dispositivo di emergenza è sufficiente a controllare la velocità di aumento della temperatura alla pressione di set nel corso della reazione. L'intervento degli ERS garantisce il controllo della pressione e della temperatura.
- **Hybrid/non tempered:** a seguito della reazione di decomposizione si sviluppano gas incondensabili. Reagenti, prodotti e/o solventi, se volatili, sono presenti in quantità insufficiente o durante l'efflusso sottraggono una quantità insufficiente di calore di evaporazione affinché la reazione risulti “temperata”. L'ERS non permette il controllo della pressione e della

temperatura alla pressione di set: le velocità di aumento della pressione e della temperatura sono entrambe maggiori di zero.

- **Gassy/non tempered:** a seguito della reazione di decomposizione si sviluppano gas incondensabili. Reagenti, prodotti e/o solventi non sono volatili o hanno volatilità molto bassa. Non è possibile stabilire un legame biunivoco tra la pressione e la temperatura del sistema.

La scelta delle correlazioni per il dimensionamento degli ERS deve inoltre tenere conto del regime di flusso che influenza le caratteristiche ed il comportamento della massa rilasciata in seguito all'intervento dei dispositivi di protezione. La Tabella 11.1 illustra le caratteristiche dei tre principali regimi di flusso bifasico in termini di viscosità, tendenza alla formazione di schiuma e perdita di massa dal reattore al termine dell'intervento del dispositivo di sfiato di emergenza.

Tabella 11.1 Caratteristiche dei regimi di flusso

REGIME DI FLUSSO	VISCOSITÀ	TENDENZA ALLA FORMAZIONE DI SCHIUMA	MASSIMA PERCENTUALE DI SVUOTAMENTO DEL REATTORE
Churn-turbolent (CT)	< 100 cP	No	67%
Bubbly (B)	>= 100 cP	No	83%
Omogeneo (O)	-	Si	100%

I regimi di flusso bifasico che si possono instaurare possono essere descritti come segue:

- **Bubbly.** La generazione di vapore è uniforme in tutto il volume di liquido, la separazione vapore-liquido è limitata; la fase continua è quella liquida mentre la fase dispersa è quella vapore (Figura 11.9).
- **Churn Turbolent.** La generazione di vapore è uniforme in tutto il volume di liquido con grande separazione vapore-liquido; la fase continua è sempre quella liquida e la fase dispersa quella gassosa ma quest'ultima si presenta con bolle di maggiore dimensione (Figura 11.9).
- **Omogeneo.** Non si ha separazione tra fase liquida e fase vapore. La velocità di salita delle bolle rispetto al liquido è nulla.

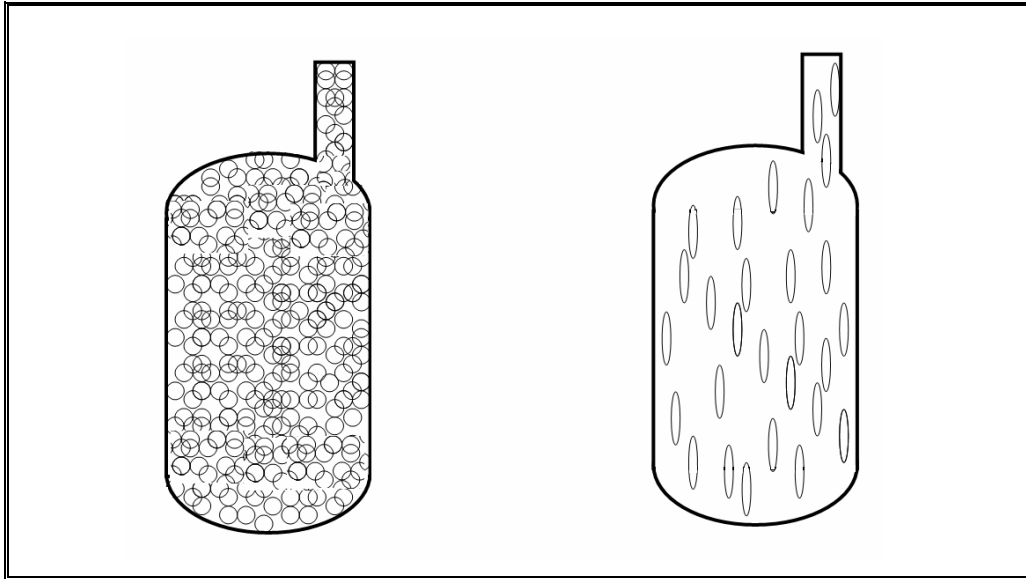


Figura 11.9 Alcuni dei regimi di flusso bifasico liquido-vapore: bubbly e churn-turbulent .

Le correlazioni per il dimensionamento di valvole di sicurezza e dischi di rottura nel caso di efflusso monofasico liquido, gassoso o vapore e bifasico presenti in letteratura sono molto numerose. In bibliografia si riportano le fonti maggiormente accreditate e di riferimento per il mondo scientifico e industriale.

Per uno studio più approfondito dei metodi si rimanda alle pubblicazioni relative, considerato che lo sviluppo e la trattazione di tale materia richiederebbe un intero lavoro espressamente dedicato. In particolare, si consiglia la consultazione del DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems), testo che raccoglie molte delle più utilizzate correlazioni sulla progettazione dei sistemi di sfiato di emergenza.

In Figura 11.10 è evidenziata l'applicabilità di alcuni metodi analitici e semiempirici di dimensionamento, in funzione del regime di flusso, riferibili in particolare a reazioni del tipo volatile/tempered. Per i modelli specifici indicati si rimanda alla bibliografia di dettaglio.

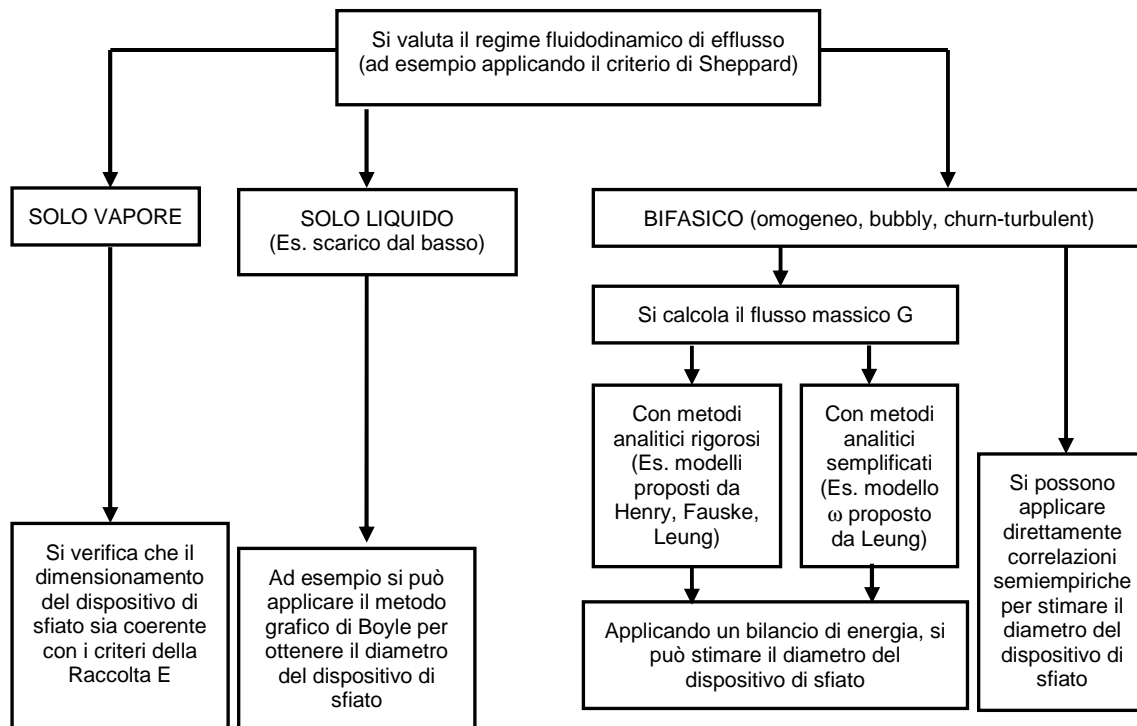


Figura 11.10 Metodologie per il dimensionamento di valvole di sicurezza e dischi di rottura

11.5 Sfiato e trattamento delle emissioni

Molti incidenti in ambito industriale sono avvenuti perché la pressione nel sistema ha continuato a crescere nonostante lo scoppio del disco di rottura, non essendo quest'ultimo correttamente dimensionato in modo da poter smaltire le effettive portate volumiche massime istantanee risultanti in caso di innesco di reazioni *runaway*. In genere, a pressioni elevate iniziano a cedere i primi elementi strutturali di un reattore, ad esempio boccaporti, connessioni flangiate, tubi esterni in materiale plastico trasparente utilizzati impropriamente come indicatori di livello, ecc.... La fuoriuscita incontrollata della massa reagente attraverso queste "aperture di fortuna" verso l'ambiente che si trova a pressione atmosferica è quindi favorita da una certa spinta propellente.

Anche per limitare la violenza del fenomeno, conviene perciò scegliere la pressione di scoppio del disco di rottura (o di apertura della valvola di sicurezza) in modo che non sia molto più elevata di quella operativa. Questo criterio è particolarmente consigliato se il fluido ha una viscosità elevata, come un polimero: poiché la viscosità della massa cresce all'aumentare della conversione del monomero, se lo sfiato inizia quando la pressione (e quindi la temperatura in un sistema *vapor-tempered*) è ancora relativamente bassa, le perdite di carico per attrito nella tubazione di blow-down sono minori. In ogni

caso, se il fluido è viscoso, bisogna progettare il condotto di sfiato in modo da minimizzarne la lunghezza.

11.5.1 Sistemi di contenimento e abbattimento emissioni

Nel corso di uno sfiato bifasico, l'estrazione dal reattore di una parte di fase liquida in cui i reagenti non sono ancora completamente esauriti, pone il problema del suo trattamento in sicurezza. Infatti non è ammissibile uno scarico diretto nell'ambiente, in particolare quando sono coinvolte sostanze di cui è nota la pericolosità.

D'altra parte, nel corso di una reazione *runaway*, si possono raggiungere temperature inaspettatamente elevate, che rendono incerta la previsione del tipo di sostanze che possono formarsi (come ad esempio in occasione degli incidenti di Seveso e Bhopal): perciò il principio di precauzione consiglia comunque di considerare come potenzialmente tossiche le sostanze rilasciate. Tale ipotesi comporta necessariamente l'adozione di un sistema di contenimento e abbattimento delle emissioni, per quanto bassa possa essere stimata la frequenza di accadimento dello scarico di emergenza dal reattore.

E' piuttosto diffusa la pratica di collegare ad un sistema di trattamento comune i condotti di sfiato di reattori diversi: può però trattarsi di una soluzione inadeguata se l'analisi dei rischi ha individuato cause comuni di guasto che inducono l'innescò contemporaneo di una reazione *runaway* in più di un reattore, a meno di dimensionare su quest'ipotesi l'impianto di convogliamento e successivo abbattimento.

Si osserva che gli studi sull'argomento hanno ricevuto in genere minore considerazione rispetto alla ricerca di equazioni per il progetto dei dispositivi di sfiato; nel seguito si richiamano brevemente le soluzioni possibili, rimandando alla letteratura specializzata per ulteriori approfondimenti; anche in questo caso le equazioni per il dimensionamento sono spesso di natura semiempirica.

11.5.1.1 Separatori di liquido

In genere, immediatamente a valle del dispositivo di sfiato, occorre installare un separatore di liquido (*dump tank* oppure *catch tank* oppure *knock-out drum*), che ha la funzione di trattenere le gocce trascinate dalla corrente gassosa (Figura 11.11). Tali dispositivi possono essere a gravità oppure utilizzare forze centrifughe, a seconda che la tubazione d'ingresso si inserisca ortogonalmente, oppure tangenzialmente.

Una regola generale di buona tecnica piuttosto seguita negli impianti *multipurpose* è quella di dimensionare questo apparecchio in modo che abbia

un volume almeno doppio rispetto alla massima capacità di esercizio del reattore più grande che vi è connesso.

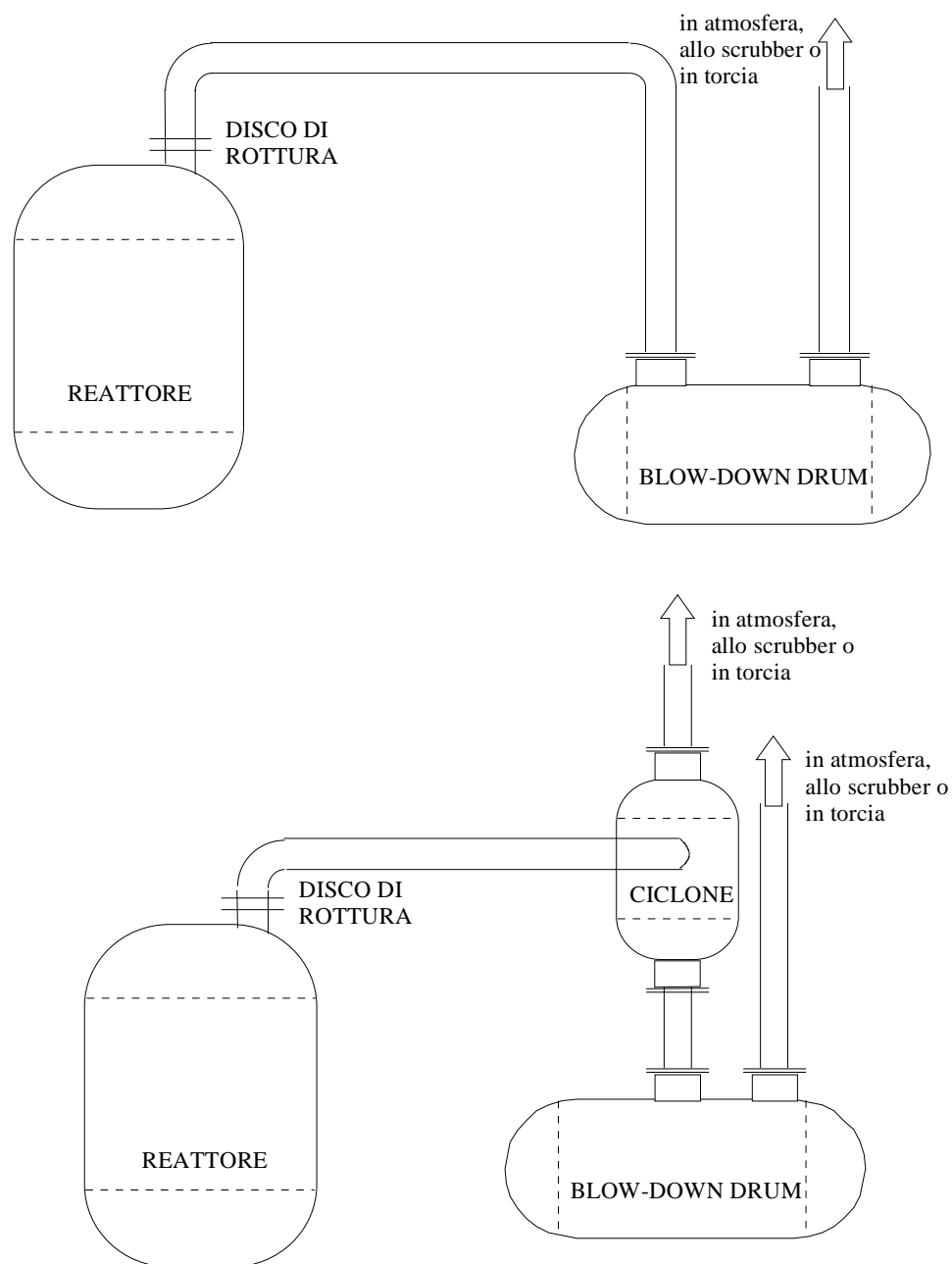


Figura 11.11 Alcune configurazioni di knock-out drum

11.5.1.2 Vasche di quenching passivo

Si tratta di apparecchiature alternative alle precedenti, in cui la corrente bifasica espulsa dal reattore è convogliata in modo da venire direttamente a contatto con una fase liquida che svolge le funzioni di raffreddamento, diluizione

della massa di reazione e condensazione dei vapori (Figura 11.12). Si intuisce come l'aspetto più delicato di questi sistemi sia la realizzazione di condizioni ottimali per un'uniforme distribuzione della corrente bifasica nel liquido di quench, che influisce anche sul trasporto locale di calore.

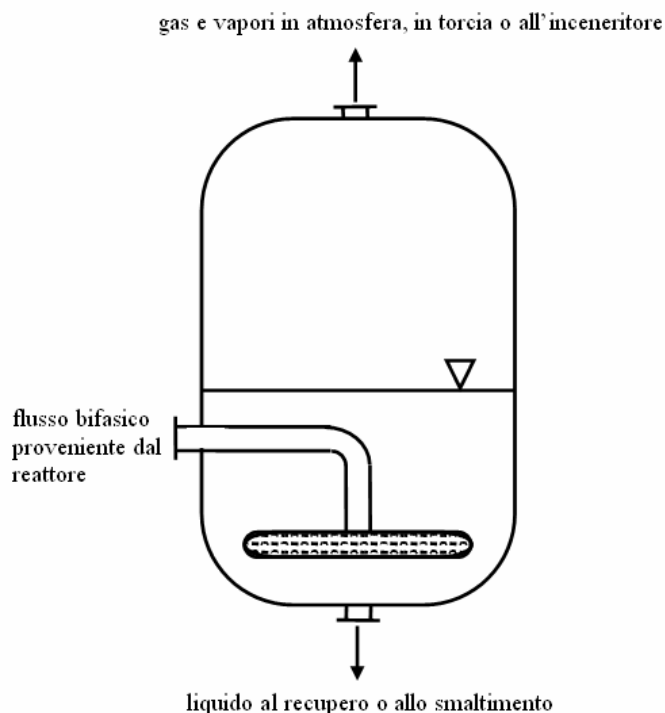


Figura 11.12 Schema di quencher passivo dei vapori, con separazione del liquido

11.5.1.3 Scrubber e torce

Sono dispositivi installati a valle del separatore di liquido per trattare la corrente gassosa mediante assorbimento con reazione chimica, oppure combustione ad alta temperatura dei vapori tossici e infiammabili.

Gli scrubber possono essere di tipo statico (in cui la corrente gassosa gorgoglia al di sotto di un certo battente di liquido in quiete), oppure dinamici (in essi il liquido è nebulizzato da opportuni ugelli iniettori all'interno del condotto in cui fluiscono i gas da trattare). In entrambi i casi il liquido utilizzato per l'assorbimento degli sfiati è rappresentato da una soluzione acquosa di un acido o di una base forte che reagisce con la corrente gassosa in ingresso neutralizzandola.

Tra i criteri di progettazione dell'abbattitore occorre considerare che:

- la quantità e il titolo di liquido neutralizzante sia commisurata alla massima portata di scarico, alla durata ed alla concentrazione di efflusso, anche in

caso di sfiato contemporaneo da apparecchiature diverse collegate per cause comuni di guasto;

- la reazione di neutralizzazione può comportare un progressivo innalzamento della temperatura del liquido di assorbimento e conseguente riduzione dell'efficienza di abbattimento.

Rispetto ai sistemi statici, gli abbattitori dinamici dovrebbero garantire in generale un'efficienza di assorbimento superiore per effetto della nebulizzazione della soluzione neutralizzante nella corrente gassosa a trattare. Tuttavia essi presentano problematiche gestionali connesse con il loro funzionamento, come ad esempio la manutenzione periodica delle pompe di ricircolazione del liquido o l'intasamento degli ugelli con sali incrostanti. Inoltre, occorre valutare se privilegiare il funzionamento in continuo piuttosto che l'attivazione in emergenza, che può penalizzare l'effettiva disponibilità su domanda.

Il sistema di torcia è costituito da un insieme di componenti che permettono di smaltire per combustione effluenti aeriformi infiammabili, innescati da parte di fiamme pilota che devono essere sempre mantenute accese durante il servizio, per assicurarne la disponibilità in caso di emergenza. Nel caso di scarichi bifasici è necessario che sia prevista la separazione della fase liquida in modo che possa arrivare al collettore di torcia solamente la fase vapore. Infatti, se potessero essere presenti apprezzabili trascinamenti di liquido, si potrebbe verificare un fenomeno di "pioggia di fuoco" dalla torcia con potenziali gravi conseguenze per operatori ed impianti limitrofi.

Tra i criteri fondamentali che presiedono alla progettazione di una torcia si ricordano i seguenti:

- *potenzialità*: il sistema deve essere progettato per la combustione del massimo carico verificabile in ogni ipotesi di emergenza generalizzabile o comunque controllante;
- *sicurezza*: il sistema deve garantire l'innescio da parte delle fiamme pilota e deve essere dotato di una protezione contro la possibilità di un ritorno di fiamma verso il collettore e le apparecchiature a monte (es. guardia idraulica)
- *altezza*: l'altezza della torcia e la sua collocazione nell'ambito dell'impianto deve essere valutata sia in funzione dell'irraggiamento termico che si può sviluppare per effetto della massima portata di gas bruciati e delle condizioni atmosferiche al contorno, ad esempio il vento, sia in funzione dell'accettabilità di eventuali forme di inquinamento in seguito a formazione di fumo, rumore, prodotti di combustione nocivi o maleodoranti.

PARTE TERZA

Strumenti di verifica della sicurezza del sistema

La terza parte della presente linea guida contiene strumenti e metodologie che possono consentire la verifica della corretta applicazione dei criteri per l'individuazione del livello di criticità del sistema reagente (presentati nella prima parte) e l'adozione di idonee misure di prevenzione e protezione (descritti nella seconda parte) sia a livello impiantistico che tecnico-gestionale.

Gli strumenti proposti possono essere di supporto per il valutatore pubblico incaricato di verificare la corretta applicazione dei criteri di prevenzione e protezione a livello impiantistico e tecnico-gestionale, nell'ambito ad esempio degli approfondimenti discendenti dall'istruttoria tecnica del Rapporto di Sicurezza e delle verifiche ispettive sul Sistema di Gestione della Sicurezza di stabilimenti soggetti al D.Lgs. 334/99 e s.m.i. che siano caratterizzati da produzioni condotte in reattori di tipo batch o dalla presenza di sostanze termicamente instabili.

Viene proposta una metodologia di indagine pratica e speditiva (*Capitolo 12 "Metodologie per la stima della stabilità termica di sostanze e processi"*) organizzata sotto forma di diagramma di flusso, per l'individuazione del grado di criticità sia di sostanze termicamente instabili che di reazioni chimiche potenzialmente divergenti.

Nel *Capitolo 13 "Valutazione della sicurezza del sistema"* è presentata una proposta di metodologia da applicare nel suo complesso a processi a cui è stato attribuito un livello di criticità elevato sulla base dei criteri illustrati nella prima parte della linea guida. Essa è strutturata come un percorso guidato di approfondimenti successivi e si configura come sintesi degli aspetti teorici e pratici che sono già stati anticipati nelle due parti della linea guida, armonizzandoli in un flusso logico unitario. Vengono presi in considerazione gli

aspetti che definiscono le caratteristiche intrinseche della pericolosità di un processo e le anomalie che possono essere causa di perdita di controllo in modo da metterli in relazione con le dotazioni impiantistiche da adottare per ridurre il rischio associato alla dinamica runaway. Per la maggior parte delle domande da porsi e per le quali formulare una risposta, positiva o negativa, sono presentati dei paragrafi di approfondimento che contengono alcuni richiami ai concetti più significativi già esposti nei capitoli precedenti e alcuni dati che possono costituire un riferimento indicativo e di primo orientamento per il valutatore.

Nel *Capitolo 14 “Lista di controllo per il reattore discontinuo”* è presentata una lista di controllo che ripercorre in sequenza le diverse domande già formulate nel capitolo precedente evidenziando la corrispondenza con la sezione della linea guida in cui viene trattato l’argomento specifico e con i punti della lista di controllo utilizzata in ambito di verifiche ispettive sul Sistema di Gestione della Sicurezza.

Capitolo 12

Metodologie per la stima della stabilità termica di sostanze e processi

Nel presente capitolo viene proposta una metodologia speditiva, organizzata sotto forma di diagramma di flusso, per identificare i casi in cui una particolare sostanza o una reazione chimica possono presentare rischi di stabilità termica tali da giustificare e richiedere studi ed approfondimenti mirati per la completa caratterizzazione del processo.

Come detto, si tratta non di un percorso volto alla valutazione del sistema in termini assoluti, bensì di una possibile “proposta” metodologica per orientare l’analista di rischio in un campo in cui attualmente non sono ancora diffusi strumenti “operativi” direttamente utilizzabili per la valutazione della potenziale criticità associata alla divergenza di reazioni chimiche esotermiche.

Attraverso un percorso logico e sistematico, lo schema di flusso operativo proposto può per esempio aiutare il verificatore dell’ente di controllo nella valutazione degli studi di sicurezza condotti dal gestore ed individuare le situazioni di maggiore criticità che possono necessitare di informazioni e indagini più approfondite.

Il gran numero di procedure di indagine sulla stabilità termica di sostanze e processi disponibili in letteratura (alcuni esempi sono raccolti in Appendice B) testimonia già di per sé l’infondatezza della sola applicazione di “metodi speditivi” per la determinazione aprioristica del grado di pericolosità di un sistema. D’altra parte è provato sperimentalmente, come già ricordato nella prima parte della linea guida, che le caratteristiche di pericolosità di una reazione chimica cambiano addirittura con il variare della “ricetta”, delle modalità e delle condizioni operative del processo.

In questo contesto, la metodologia speditiva proposta può fornire una stima di massima del livello di criticità di un sistema evidenziando le situazioni di eventuale pericolo intrinseco che necessitano di approfondimenti, anche di tipo sperimentale, anche a fronte di una scarsa sensibilità con cui tali problematiche sono state in genere affrontate negli studi di sicurezza.

Pur necessitando di una fase di adeguamento e “taratura” sulla base delle diverse realtà impiantistiche, il flusso proposto si pone l’obiettivo di contestualizzare le valutazioni sulla termodinamica del processo, desumibili in termini generali anche dagli studi presenti in letteratura, nell’ambito del sistema specifico, in termini di scelte processistiche, progettuali e operative discendenti e correlate alle suddette valutazioni.

La metodologia adottata per la valutazione del livello di criticità del processo è presentata, con il medesimo approccio, anche per la verifica della stabilità termica di una singola sostanza; infatti, come indicato al Capitolo 2, i pericoli di instabilità termica non sono solo limitati alla conduzione della reazione chimica, ma si possono manifestare in tutte le diverse fasi del ciclo di vita di una sostanza, dal momento del suo ingresso in stabilimento via via fino al suo smaltimento.

Si osservi che un’indagine esaustiva riguardo al rischio di esplosione del reattore non dovrebbe trascurare altre situazioni di rischio, come ad esempio l’eventuale formazione di atmosfere contenenti vapori o polveri infiammabili; in questa sede comunque, dati gli obiettivi dello studio, si è concentrata l’attenzione solo sugli aspetti derivanti dalla possibile divergenza della reazione chimica.

12.1 Stabilità termica della sostanza

La determinazione della stabilità termica della singola sostanza è molto importante non solo all’interno del processo, dove è presente come reagente, intermedio o prodotto di reazione in miscela con altri composti, ma anche nelle fasi di stoccaggio e di movimentazione. In particolare, le caratteristiche di una sostanza termicamente instabile possono avere ricadute rilevanti in termini di sicurezza in quei processi in cui alcune materie prime o preparati stazionano a lungo in serbatoi intermedi prima di partecipare alla reazione vera e propria.

Nell’Appendice C dedicata all’analisi storica sono riportati alcuni casi di incidenti riguardanti l’innesco non voluto di decomposizioni o polimerizzazioni esotermiche, tra i quali l’incidente storico occorso a Seveso nel luglio 1976.

Come già richiamato al Capitolo 2, la valutazione della stabilità termica di una sostanza o di un composto deve necessariamente passare attraverso la conoscenza di alcune grandezze caratteristiche che condizionano la scelta delle condizioni operative, tra le quali in particolare le seguenti:

- **struttura molecolare:** la formula di struttura serve per verificare la presenza di gruppi funzionali ad elevato contenuto energetico che possono conferire alla molecola particolari caratteristiche di instabilità;
- **temperatura di decomposizione:** è la temperatura a cui la sostanza in esame si decompone in molecole più semplici sviluppando calore;
- **temperatura massima:** è la massima temperatura raggiungibile dal fluido di scambio termico impiegato per il riscaldamento della miscela di reazione.

Il confronto tra la temperatura di decomposizione e la temperatura massima raggiungibile dal fluido di riscaldamento serve a verificare l'esistenza di un margine di sicurezza accettabile rispetto al verificarsi di condizioni di anomale. Ad esempio, in caso di riscaldamento del serbatoio di stoccaggio o del reattore con vapore saturo laminato a bassa pressione, al verificarsi di un guasto alla valvola di laminazione tale vapore potrebbe raggiungere una pressione e quindi una temperatura superiori a quelle di normale esercizio.

La conoscenza completa di ogni singolo reagente in termini di proprietà chimico-fisiche permette di definire in maniera puntuale la scelta ottimale delle condizioni di processo in relazione al livello di criticità intrinseco delle sostanze impiegate, individuando l'insieme delle misure di protezione e prevenzione da mettere in atto.

12.1.1 Diagramma di flusso per la singola sostanza

Per percorrere il diagramma di flusso rappresentato in Figura 12.1 è necessario conoscere la formula chimica di struttura della sostanza in esame e il valore della massima temperatura raggiungibile dal fluido di scambio termico.

La prima porta decisionale riguarda, infatti, la possibile presenza all'interno della sostanza di gruppi che notoriamente possono conferire instabilità termica; un elenco piuttosto ampio ma non esaustivo di questi gruppi è riportato nella Tabella 2.6 del Capitolo 2. In caso di risposta negativa, è comunque consigliabile, prima di abbandonare il diagramma di flusso, calcolare l'indice di rischio per la sostanza con uno dei metodi predittivi teorici proposti in letteratura (Capitolo 4).

Se nella molecola vi è la presenza di gruppi reattivi, si prosegue nel diagramma di flusso, acquisendo il valore della temperatura di inizio decomposizione; tale dato può essere reperito in letteratura oppure determinato sperimentalmente. La sperimentazione può consistere in un'analisi di tipo termico (per esempio calorimetria differenziale a scansione, più raramente analisi termica differenziale) o in un'analisi calorimetrica adiabatica, in genere ARC (Accelerating Rate Calorimeter). Poiché il valore della temperatura di onset (ovvero la temperatura a cui lo strumento di analisi "osserva" l'inizio della decomposizione termica della sostanza) ottenuto attraverso i due metodi ha un grado di approssimazione diverso in funzione delle diverse condizioni sperimentali (Capitolo 5), si assume un margine di sicurezza diverso nei due casi: per l'analisi termica si può ragionevolmente impiegare un fattore di correzione di 100 K, mentre per la calorimetria adiabatica esso è pari a 25 K. La T_{onset} va confrontata con quella massima raggiungibile dal fluido di riscaldamento in condizioni anomale di esercizio; dal confronto emergono due livelli di criticità diversi, a seconda che risulti maggiore oppure minore.

Un ulteriore passaggio riguarda il TMR_{ad} (Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions), cioè il tempo necessario perché il fenomeno di decomposizione termica raggiunga la massima velocità. Dal confronto tra questo dato ed il tempo massimo di permanenza della sostanza ad una determinata temperatura possono essere adottate misure atte a prevenire fenomeni di tipo divergente.

Per le situazioni che risultano più critiche, si deve porre particolare attenzione alle conseguenze di scenari incidentali, anche di origine esterna, che prevedano per esempio il verificarsi di incendi con conseguente irraggiamento termico dei serbatoi in cui sono contenute le sostanze pericolose. Inoltre si deve verificare l'esistenza di procedure per ridurre i tempi di permanenza di queste sostanze a temperature prossime a quella critica, ad esempio in quei processi in cui è previsto il loro stazionamento in serbatoi intermedi prima di partecipare alla reazione vera e propria.

12.1.2 Situazioni di criticità per la singola sostanza

Se dall'applicazione del diagramma risulta che $T_{\text{dec}} \geq T_{\text{max}}$ devono ovviamente essere presi provvedimenti atti a risolvere la situazione di criticità. Se dall'applicazione risulta che $T_{\text{dec}} < T_{\text{max}}$, non possono essere comunque escluse da un'analisi approfondita ulteriori verifiche sulla possibilità che fenomeni degradativi si inneschino anche a temperatura inferiore alla T_{dec} ,

tanto più quanto la temperatura di stazionamento (di stoccaggio o di “attesa” in caso di intermedi di reazione) si avvicina alla medesima T_{dec} .

Con riferimento allo stoccaggio di una sostanza instabile (analoghe considerazioni possono essere estese a situazioni di stazionamento in generale) possono essere individuate le seguenti temperature:

Massima temperatura di stoccaggio: è la temperatura al di sotto della quale il prodotto può essere mantenuto in condizioni di sicurezza, ma alla quale può perdere stabilità se vi permane per lungo tempo. Infatti in una sostanza reattiva potrebbero innescarsi fenomeni degenerativi anche al di sotto della sua temperatura di decomposizione (Figura 12.1). Il calore generato in condizioni di accumulo, benché di piccola entità, può portare all'aumento localizzato di temperatura nella massa e all'innescio del fenomeno di decomposizione che si propaga, più o meno velocemente, all'intero volume. In questi casi è importante poter stimare il TMR per avere margini di sicurezza ed adottare le conseguenti azioni preventive.

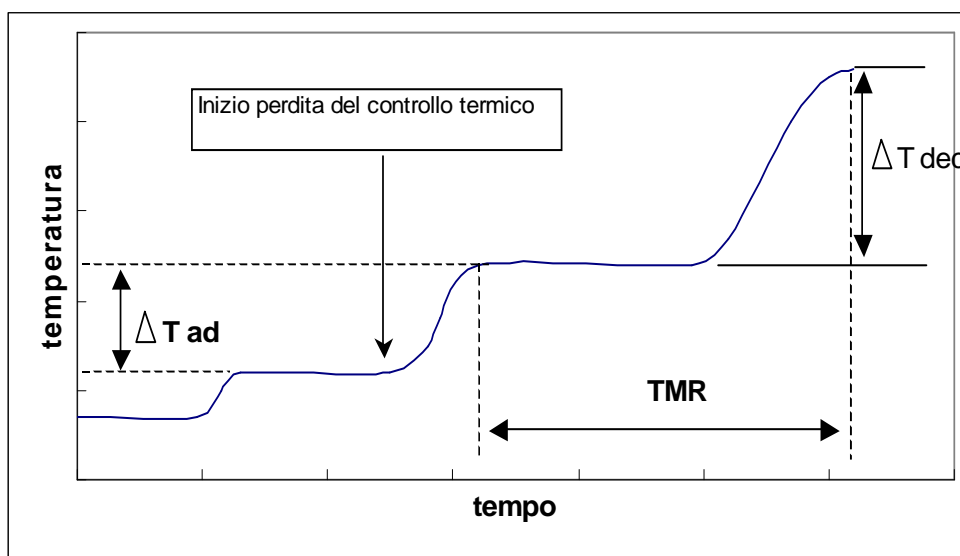


Figura 12.1 Andamento della temperatura nel tempo in condizioni di accumulo del calore

Minima temperatura di stoccaggio: è la temperatura al di sopra della quale il prodotto può essere stoccato in condizioni di sicurezza e sotto alla quale fenomeni di cristallizzazione, congelamento o separazione di fase (ad esempio di un perossido dal suo diluente o di un monomero dal suo inibitore) potrebbero generare una situazioni di pericolo.

Temperatura ideale di stoccaggio: è la temperatura consigliata per lo stoccaggio in condizioni di sicurezza per lungo tempo.

SADT (Self Accelerating Decomposition Temperature): è la temperatura alla quale la sostanza è in grado di decomporsi liberando energia con una cinetica

in grado di autosostenere il processo e che, in assenza di misure di contrasto, può degenerare in una reazione di tipo runaway non più controllabile.

Si tratta di un dato di assoluta rilevanza ai fini della sicurezza perché strettamente connesso alla stabilità della sostanza. Essa dovrebbe essere sempre specificata in relazione alla tipologia ed al volume dell'imballaggio (Figura 12.2), essendo la SADT una grandezza il cui valore dipende sia dalle particolari caratteristiche di reattività/instabilità della sostanza, sia dal volume e dalla forma del contenitore, condizioni queste che non consentono un'agevole smaltimento del calore dalla massa e ne provocano quindi un lento e progressivo autoriscaldamento fino alla decomposizione completa (cfr. paragrafo 9.1.2).

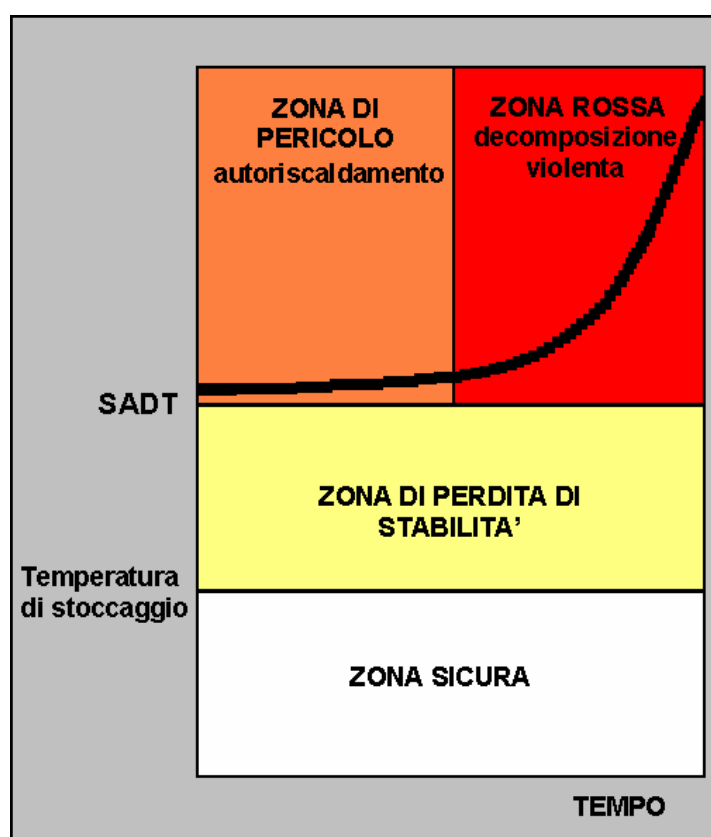


Figura 12.2 Stabilità di una sostanza in funzione della temperatura di stoccaggio e del tempo

Legenda

Tmax: massima temperatura raggiungibile dal fluido di scambio termico

Tonset: temperatura alla quale lo strumento di analisi osserva l'inizio di decomposizione termica della sostanza

TMRad: tempo per il raggiungimento della massima velocità di sviluppo di calore in condizioni adiabatiche

Tdec: temperatura di inizio decomposizione corretta con un margine di sicurezza che tiene conto dell'incertezza del dato sperimentale

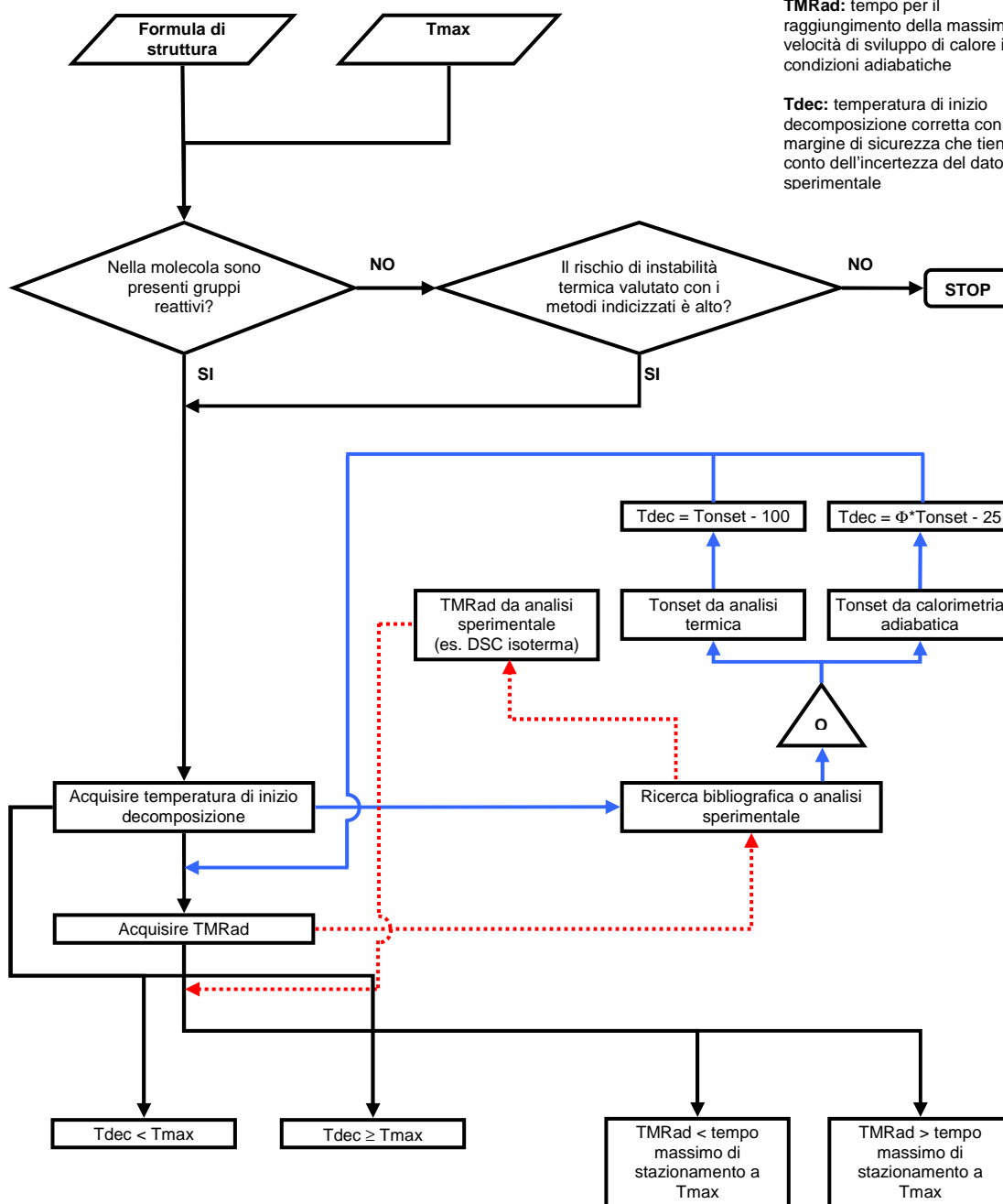


Figura 12.1 Diagramma di flusso per valutare la stabilità termica di una sostanza

12.2 Stabilità termica del processo

Il diagramma di flusso proposto in Figura 12.2 si propone di arrivare alla definizione del livello di criticità di un processo.

Sulla base dei livelli di criticità definiti al Capitolo 7, il diagramma di flusso si propone di mettere in relazione gli aspetti connessi alla pericolosità intrinseca della reazione chimica (Parte Prima) con i suggerimenti di tipo impiantistico connessi alla progettazione, alla conduzione e al controllo del processo (Parte Seconda).

Per l'applicazione del diagramma di flusso è necessario conoscere elementi tecnici (ad esempio la tipologia del processo, alcune grandezze termodinamiche, le caratteristiche impiantistiche) che, nel caso di approfondimenti condotti in sede istruttoria da parte degli organi di controllo, devono essere richiesti al gestore, qualora non già desumibili dal rapporto di sicurezza.

Dalla valutazione integrata di diversi parametri è possibile attribuire ad un determinato processo (corrispondente ad una certa ricetta condotta in un particolare reattore a determinate condizioni operative) un livello di criticità in riferimento al quale identificare e suggerire eventuali soluzioni mitigative del rischio, agendo ad esempio sugli aspetti strettamente impiantistici (ad esempio, migliorare l'efficacia dei sistemi di scambio termico) oppure su quelli di processo (ad esempio, passare da un processo discontinuo ad uno semicontinuo).

Con riferimento alla Figura 12.2, l'utente deve seguire il flusso decisionale articolato secondo un percorso che "pretende" una risposta ad ogni domanda: infatti, dal momento che le richieste fanno riferimento ad aspetti determinanti per la conoscenza del processo e, quindi, per la sicurezza, un loro mancato riscontro non consentirebbe di concludere positivamente l'accertamento.

Naturalmente, se l'utente dello schema di flusso è il verificatore dell'ente di controllo, egli dovrà accertarsi che, a sua volta, il gestore lo abbia effettivamente percorso ai fini della definizione del livello di criticità del sistema o che, perlomeno, abbia affrontato le problematiche in esso considerate.

A questo proposito va detto che, ai fini di un procedimento istruttorio, si manifesta spesso la difficoltà di reperire informazioni sufficientemente accurate per l'utilizzo della metodologia proposta. Ad esempio, in merito al processo il gestore fornisce spesso dati sperimentali desunti da letteratura o da prove non specifiche, a fronte del fatto che la caratterizzazione termodinamica della reazione in esame dovrebbe invece essere effettuata sulla "ricetta" specifica e con strumenti di laboratorio che possano garantire la riproducibilità delle prove con un elevato grado di fiducia.

Se il gestore non è in grado di fornire gli elementi tecnici indispensabili per la valutazione con questa metodologia del grado di criticità del processo, dimostrandone peraltro scarsa conoscenza, il valutatore è di fatto costretto ad interrompere il percorso; in tali casi, si suggerisce di procedere all'adozione dei sistemi impiantistici e processistici più cautelativi che possano mitigare gli eventuali (sconosciuti perché indeterminati) effetti indesiderati di una reazione divergente, in attesa che il gestore dia eventualmente corso agli studi necessari a rispondere ai quesiti la cui mancata risposta ha determinato l'interruzione del flusso logico.

Tale accorgimento metodologico postula così la richiesta di realizzare interventi migliorativi o di adottare condizioni ritenute minime sino a quando non siano colmate le lacune conoscitive. Potrebbe così risultare che le misure di sicurezza stabilite in questa situazione di incertezza non siano ancora sufficienti o che, piuttosto, superino le reali necessità.

Una simile impostazione trae un coerente presupposto dal principio, peraltro riscontrato ampiamente dalla casistica degli incidenti riportati nell'Appendice C dedicata all'indagine storica, secondo la quale una delle cause più frequenti di incidente in campo chimico è la conoscenza piuttosto scarsa e lacunosa dei processi. Ne consegue come, senza informazioni di dettaglio che possano suffragare l'accettabilità della situazione impiantistica adottata per condurre il processo, il valutatore non possa responsabilmente ritenere che i requisiti minimi di sicurezza siano garantiti e che, quindi, il processo possa continuare ad essere gestito in tale condizione d'incertezza.

12.2.1 Diagramma di flusso per il processo

Nel seguito si fornisce una descrizione della sequenza e delle relazioni tra i passaggi logici del flusso, per favorirne la comprensione e la sua prima applicazione.

Analogamente al precedente diagramma in Figura 12.1, i box decisionali (rombi) presentano due possibili uscite verso i box (rettangoli) che contengono le azioni conseguenti, la definizione dei parametri per il confronto e le posizioni relative di tali elementi per la definizione dei livelli di criticità. I possibili percorsi alternativi in uscita dai box decisionali sono individuati da porte OR.

12.2.1.1 La reazione primaria

La sequenza decisionale del diagramma di flusso rappresentato in Figura 12.2 inizia con la richiesta di alcune informazioni preliminari, o dati di input, la

cui conoscenza è necessaria per l'individuazione del livello di criticità del sistema [box 1]. Si tratta di grandezze chimico-fisiche e termodinamiche che possono essere reperite in letteratura oppure determinate con analisi sperimentali dedicate:

- **C_p calore specifico medio** della miscela reagente: si considera il valore medio rispetto alla temperatura e alla composizione della massa di reazione, costituita inizialmente solo dai reagenti e al termine solo dai prodotti, ipotizzando che la reazione non sia di equilibrio e che la conversione sia completa;
- **ΔH_r entalpia di reazione**: applicando la legge di Hess, si può calcolare l'entalpia di reazione standard conoscendo quella di formazione di reagenti e prodotti;
- **T_{eb} temperatura di ebollizione** della miscela reagente nelle normali condizioni operative;
- **T_{op} temperatura operativa** di condizione del processo.

Ai fini della valutazione della criticità potenziale di un processo non è fondamentale conoscere nei dettagli l'entalpia di ogni reazione intermedia, desiderata o indesiderata, che si può sviluppare, ma interessa il valore globale di entalpia associato alla reazione condotta, alle diverse condizioni di temperatura. Questo termine è definito come il calore generato dal sistema di reazione in cui i reagenti sono convertiti in prodotti e sottoprodotti mediante una o più reazioni parallele.

L'entalpia di reazione globale è piuttosto difficile da calcolare, non essendo noti in molti casi gli intermedi di reazione, ma è valutabile sperimentalmente simulando le condizioni che si realizzano nel processo in esame. Il valore ottenuto sperimentalmente, naturalmente, include il calore svolto dalla reazione desiderata e da tutte le altre indesiderate che si sviluppano nelle condizioni operative selezionate.

Le velocità globali di produzione di calore e di svolgimento di gas devono essere note abbastanza accuratamente perché le soluzioni processistiche ed impiantistiche adottate consentano la conduzione in sicurezza del processo.

Queste velocità dipendono dalle cinetiche di reazione, che sono funzioni di variabili come la temperatura, la concentrazione dei reagenti, l'ordine di reazione, la concentrazione del catalizzatore ed il trasporto di materia. Le cinetiche sono spesso determinate su scale differenti, per esempio durante lo sviluppo dei prodotti nei test di laboratorio in combinazione con analisi chimiche o durante prove in impianti pilota. Questi test forniscono importanti informazioni nei confronti dei requisiti per la capacità di raffreddamento e il controllo della reazione.

Procedendo nello schema di flusso, è richiesto se la reazione primaria in esame appartenga a quelle notoriamente caratterizzate da esotermia [box 2]. La Tabella 3.1 contiene un elenco non esaustivo di reazioni caratterizzate da gradi diversi di esotermia che, come risulta anche dall'analisi storica, hanno generalmente un livello di pericolosità non trascurabile.

Nel caso in cui la reazione non rientri tra quelle in elenco di Tabella 3.1 e non sia esotermica [box 3], si prevede l'uscita dal flusso attraverso i "consigli di prudenza". Anche in caso di reazione endotermica non si esclude infatti un approfondimento, dal momento che in questo caso la criticità potrebbe essere connessa con la potenziale instabilità dei prodotti di reazione.

In caso di reazione esotermica, si procede nel flusso con la richiesta di acquisire il valore di ΔT_{ad} che rappresenta il massimo incremento di temperatura che si può realizzare nella miscela di reazione in condizioni adiabatiche per effetto dell'esotermia della reazione medesima [box 4].

Per acquisire il valore di ΔT_{ad} si possono percorrere alternativamente la strada dell'indagine sperimentale ovvero quella del calcolo teorico, tenendo presente che in questo secondo caso talvolta le approssimazioni possono essere talmente grossolane da richiedere necessariamente un approfondimento e una verifica sperimentale (per esempio, per i composti organometallici nelle reazioni di Grignard).

Nel caso si intenda percorrere la strada del calcolo teorico a partire dall'entalpia di reazione della miscela reagente e dal suo calore specifico [box 13], si assume un valore di ΔT_{ad} calcolato pari a 50 K quale valore discriminante per valutare se è necessario procedere o meno anche all'indagine sperimentale [box 14]. In particolare, se dal calcolo risulta il $\Delta T_{ad} > 50$ si ritiene di dover ricorrere all'indagine sperimentale per conoscerne il valore con un grado maggiore di precisione [box 5]. Dal punto di vista sperimentale, è possibile effettuare in via preliminare un'analisi termica [box 6] oppure direttamente un'analisi più approfondita di calorimetria adiabatica [box 7] o di calorimetria di reazione [box 8]. Queste ultime sono comunque consigliate se il risultato ottenuto con una prova di analisi termica risulta maggiore di 50 K [box 9].

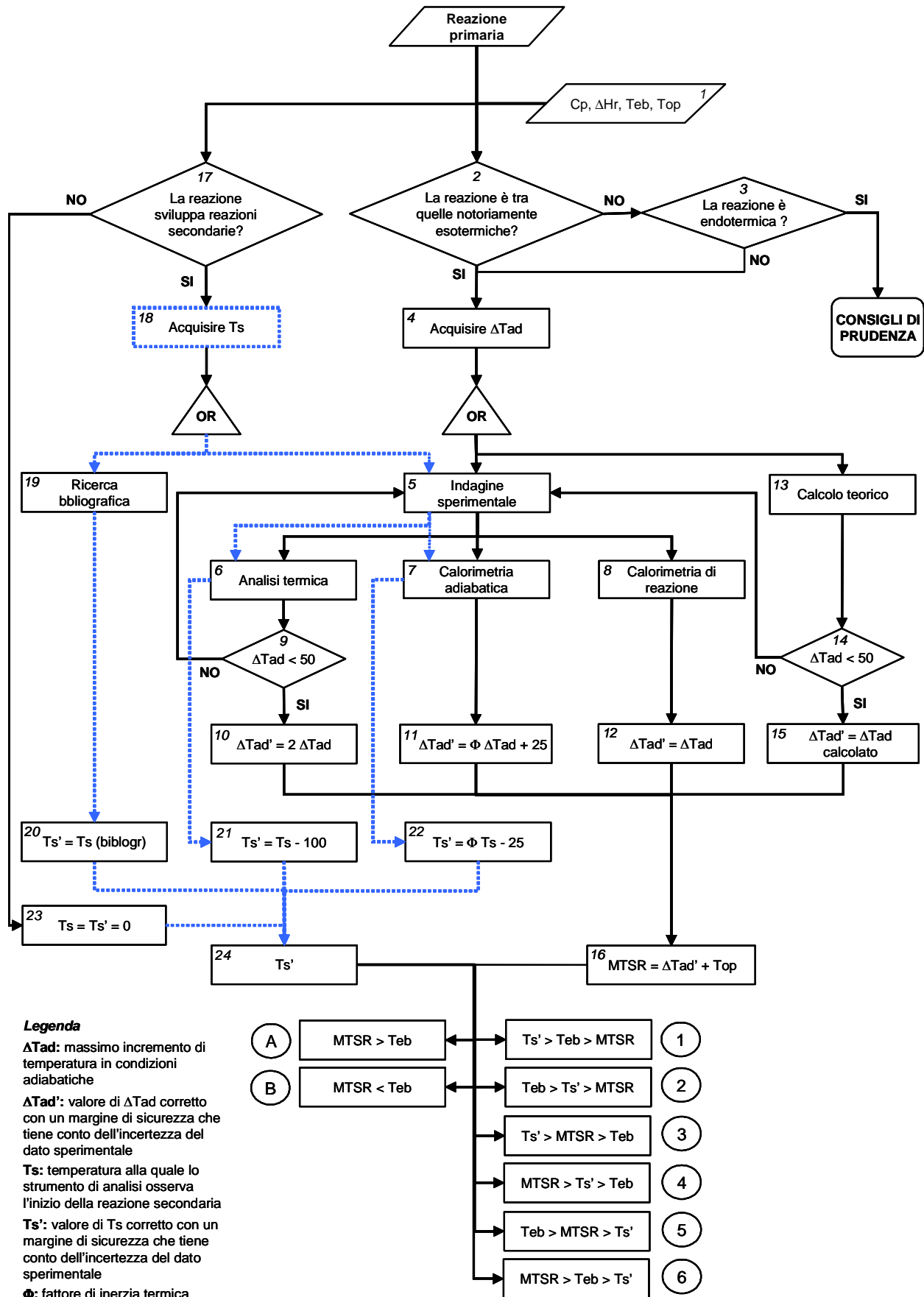


Figura 12.2 Diagramma di flusso per valutare la stabilità termica di un processo

In ogni caso, i dati ottenuti dalle prove sperimentali dovranno essere opportunamente corretti per tenere conto dell'incertezza associate alle misure condotte e alle stesse tecniche applicate (si indica con $\Delta T_{ad}'$ il valore di ΔT_{ad} corretto). In particolare, nel caso in cui il ΔT_{ad} derivante dall'analisi termica sia minore di 50K, si consiglia di raddoppiare il valore misurato per tenere conto dell'incertezza piuttosto ampia del risultato, che dipende dalla tecnica sperimentale [box 10].

Nel caso in cui il ΔT_{ad} derivi da prove di calorimetria adiabatica, si suggerisce invece di correggere il dato con il valore dell'inerzia termica del dispositivo sperimentale incrementato di 25 K, per tenere conto anche in questo caso dell'incertezza sperimentale [box 11].

Infine, nel caso in cui il ΔT_{ad} derivi da prove di calorimetria di reazione, si ritiene di poter accettare il risultato del test senza ulteriori correzioni [box 12], essendo questa tecnica di analisi quella potenzialmente più accurata.

Una volta stimato il valore di $\Delta T_{ad}'$ occorre definire MTSR (Maximum Temperature Self Reachable), come somma di $\Delta T_{ad}'$ e della temperatura operativa del processo [box 16].

12.2.1.2 La reazione secondaria

Per procedere o meno nell'indagine occorre considerare se la miscela reagente sviluppa reazioni secondarie [box 17]. In caso negativo, lo studio si può considerare terminato: non si osserva la T_s [box 23] e si attribuisce al processo un livello di criticità (A o B) che dipende dal valore assunto dalla temperatura di ebollizione della miscela e dalla massima temperatura che può essere raggiunta dal sistema in condizioni adiabatiche (MTSR).

Diversamente, è necessario caratterizzare il sistema definendo l'intervallo di temperatura all'interno del quale si può sviluppare la reazione secondaria [box 18]. La conoscenza della temperatura di inizio della reazione secondaria è fondamentale e può essere ricavata sia dalla letteratura specializzata sia da indagine sperimentale. Se si procede all'acquisizione del dato tramite ricerca bibliografica [box 19], è importante che risulti nota anche la modalità sperimentale utilizzata per la determinazione. Per via sperimentale invece [box 5], questo dato può essere ottenuto dalla stessa prova di analisi termica [box 6] o di calorimetria adiabatica [box 7] effettuata per stimare l'incremento adiabatico di temperatura, impostandone opportunamente il campo di indagine.

Il valore della temperatura di inizio della reazione secondaria T_s ottenuto attraverso i due metodi sperimentali ha un livello di accuratezza diverso, nel senso che le condizioni sperimentali si avvicinano a quelle reali con un grado di

precisione diverso. Per questo motivo il valore di T_s deve essere corretto con un margine di sicurezza che si suggerisce diverso nei due casi, ovvero incrementato di 100 per l'analisi termica [box 21] e corretto con il valore dell'inerzia termica del dispositivo sperimentale incrementato di 25 per la calorimetria adiabatica [box 22], come in precedenza.

Qualora il valore di T_s' desunto dall'analisi termica sia minore di MTSR, è auspicabile approfondire ulteriormente ricorrendo a prove sperimentali più accurate, come ad esempio la calorimetria adiabatica.

12.2.2 Livelli di criticità per il processo

Come illustrato al Capitolo 7, dal confronto tra T_s , MTSR e T_{eb} (temperatura di ebollizione del sistema reagente), si possono definire sei diversi livelli di criticità:

$T_s > T_{eb} > \text{MTSR}$	Livello di criticità 1
$T_{eb} > T_s > \text{MTSR}$	Livello di criticità 2
$T_s > \text{MTSR} > T_{eb}$	Livello di criticità 3
$\text{MTSR} > T_s > T_{eb}$	Livello di criticità 4
$T_{eb} > \text{MTSR} > T_s$	Livello di criticità 5
$\text{MTSR} > T_{eb} > T_s$	Livello di criticità 6

Ad ognuno dei sei casi, elencati in ordine crescente di criticità, corrisponderanno requisiti di tipo impiantistico, di modalità di gestione e controllo del processo modulati sulla base della criticità specifica.

Evidentemente se nei campi di temperatura ai quali ordinariamente sono condotte le analisi sperimentali non si osserva la T_s , i livelli di criticità applicabili si riducono a due:

$\text{MTSR} < T_{eb}$	Livello di criticità A
$\text{MTSR} > T_{eb}$	Livello di criticità B

Per tali sistemi la criticità è legata alla differenza tra la temperatura di ebollizione della miscela e l'MTSR. Si tenga presente che il livello di criticità cresce con l'aumentare del ΔT_{ad} .

Capitolo 13

Valutazione della sicurezza del sistema

Come noto, il pericolo di innesco di una reazione runaway diventa concreto quando la velocità di generazione del calore supera la capacità di dissipazione da parte dell'apparecchiatura in cui la reazione chimica sta avvenendo. Le principali cause iniziatrici di una reazione runaway, già discusse in precedenza, sono richiamate sinteticamente:

- diminuzione della capacità di raffreddamento;
- preriscaldamento eccessivo;
- flusso di calore dall'esterno;
- accumulo di reagenti non convertiti;
- dosaggio di reagenti e catalizzatore a temperatura troppo alta;
- miscelazione di fluidi incompatibili;
- presenza di zone più calde nel reattore che possono favorire l'innesco di decomposizioni termiche (hot spots);
- presenza di impurezze e contaminanti, inadeguata pulizia o bonifica del reattore.

Al di là delle necessarie misure di prevenzione di dinamiche runaway sostanzialmente associate alla capacità del sistema di rimuovere il calore generato, qualora si perda il controllo della reazione, per evitare che l'innalzamento di pressione causato dall'aumento di temperatura provochi il cedimento del reattore, è necessario che siano adottate idonee misure di protezione. Per evitare conseguenze, anche gravi, legate al rilascio diretto degli sfianti in atmosfera (si ricordano ad esempio le drammatiche conseguenze degli storici incidenti di Seveso e di Bhopal) è necessario inoltre prevedere idonei

sistemi di convogliamento e abbattimento in grado di neutralizzare la pericolosità (dal punto di vista tossico e/o infiammabile) delle sostanze rilasciate.

Se in linea di principio la prevenzione delle conseguenze di una dinamica di tipo runaway è piuttosto semplice (è sufficiente che i sistemi di smaltimento del calore e di sfogo della pressione siano correttamente dimensionati), l'attuazione di tali criteri coinvolge una serie di problematiche che ne rendono impossibile una soluzione generalizzata. Infatti, l'energia potenzialmente disponibile è direttamente proporzionale alla quantità dei reagenti e di conseguenza alla taglia del reattore; inoltre, a parità di volume disponibile, è maggiore passando da un reattore semibatch ad uno batch, nel quale tutti i reagenti sono caricati all'inizio. D'altra parte, se a seguito di un'anomalia la temperatura operativa diventa troppo bassa rispetto a quella ottimale per la conversione completa, al semibatch è connesso il pericolo dell'accumulo di reagente.

Normalmente il reattore continuo è meno esposto al rischio di innesco di una reazione con dinamica runaway, poiché opera in condizioni stazionarie e quindi è meno soggetto ad operazioni manuali ripetute nel corso del tempo ed a variazioni periodiche di stato. Per questi motivi, nella presente trattazione si è sempre focalizzata l'attenzione sul reattore batch.

Nel Capitolo 7 è stato illustrato come sia possibile attribuire al processo un livello di criticità a partire dalla determinazione dei livelli termici che possono essere raggiunti in funzione della reazione condotta e delle caratteristiche dello specifico impianto (vale a dire massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche per effetto della reazione principale, temperatura di innesco di reazioni esotermiche anomale secondarie o di decomposizione, temperatura di ebollizione del solvente o della miscela reagente).

L'attribuzione del livello di criticità al processo non esaurisce da sola il percorso valutativo volto a verificare la sicurezza del sistema rispetto alla possibilità di sviluppo di reazioni runaway. Infatti, in funzione del livello di criticità del processo, è necessario che siano condotti approfondimenti via via crescenti per verificare l'idoneità delle misure di tipo impiantistico e di carattere gestionale adottate. Tale percorso di verifica ed approfondimento deve essere condotto dal valutatore in modo sistematico ed analitico in sede di istruttoria tecnica, mentre in un contesto più generale, come quello per esempio delle verifiche sul sistema di gestione della sicurezza, esso si traduce in un accertamento dei criteri e delle modalità con cui il gestore si è fatto carico di affrontare le diverse problematiche.

In ogni caso, l'analisi dei rischi del gestore non potrà comunque prescindere da valutazioni approfondite che dimostrino l'adeguatezza delle misure tecnico-gestionali preventive e protettive adottate in relazione al pericolo specifico di innesco di una reazione runaway.

L'analisi dei rischi dovrà approfondire in prima battuta le problematiche considerando le "condizioni operative usuali", per cercare di comprendere quali siano i margini di sicurezza entro cui viene condotto il processo. In seguito, ad esempio con l'aiuto di tecniche come l'Hazop, occorre che siano esaminati anche gli scenari potenziali derivanti dalle singole deviazioni del processo (cfr. paragrafo 9.2).

13.1 Percorso guidato di verifica

Si propone nel seguito un percorso guidato per la valutazione della sicurezza del sistema ovvero del processo in relazione all'assetto impiantistico. La metodologia è articolata in quattro fasi, la prima delle quali consiste proprio nella definizione del livello di criticità (Capitolo 7). Nel caso le valutazioni condotte portino ad individuare un processo non intrinsecamente sicuro (livello di criticità > 2) occorre procedere approfondendo le valutazioni volte a verificare le caratteristiche degli impianti per la conduzione in sicurezza del processo.

Il percorso di valutazione può procedere quindi attraverso le seguenti verifiche:

- verifica dell'adeguatezza dei sistemi di rimozione dell'energia,
- verifica dell'adeguatezza dei sistemi di protezione,
- verifica dell'adeguatezza dei sistemi di scarico in atmosfera.

A valle della individuazione del livello di criticità del processo, la metodologia prevede sostanzialmente una verifica dell'adeguatezza dei sistemi per la rimozione dell'energia e quindi per la prevenzione di una dinamica di tipo divergente, sulla base delle condizioni caratterizzanti il processo e dei criteri di prevenzione adottati a livello tecnico-gestionale. Giunti a questo punto della valutazione si è in grado di apprezzare l'effettiva possibilità che si instauri nel reattore esaminato una dinamica runaway e verificare se e come si possa intervenire sul piano della prevenzione adottando soluzioni migliorative per ridurre il livello di criticità del sistema.

In ogni caso, il successivo stadio di analisi consiste nella verifica dell'adeguatezza dei sistemi di protezione, sia attiva sia passiva, adottati per la mitigazione delle conseguenze legate al procedere di una dinamica di tipo

runaway, innescatasi per esempio per anomalia e/o malfunzionamento tecnico e/o errore umano e fallimento delle misure preventive. Il flusso logico degli approfondimenti si conclude con la verifica dell'idoneità dei sistemi adottati per rendere innocuo l'efflusso scaricato durante l'emergenza.

Si ribadisce che il grado di approfondimento della valutazione secondo la metodologia proposta è comunque in stretta relazione con il livello di criticità attribuito in accordo con i criteri illustrati nel Capitolo 7 della linea guida.

Si evidenzia inoltre che nelle valutazioni occorre tenere conto del fatto che un processo batch è costituito da una successione di stadi durante i quali la miscela di reazione può essere portata a livelli termici differenti e variare di composizione e di massa, sia per effetto della trasformazione dei reagenti nei prodotti di reazione, sia a causa dell'eventuale aggiunta di ulteriori reagenti o catalizzatori, sia per la rimozione di sottoprodotti (come ad esempio la distillazione parziale dell'acqua di reazione) o per l'introduzione di aliquote di solvente per la diluizione dei prodotti prima di svuotare il reattore.

Dunque, nel corso di un processo batch, le apparecchiature dell'impianto sono sottoposte a condizioni operative variabili: il primo passo per la verifica della sicurezza del sistema consiste proprio nell'individuare l'inizio e la fine di ciascuno stadio in cui la massa del sistema si mantiene costante.

Oltre alla massa, a rigore occorrerebbe considerare anche l'omogeneità del sistema dal punto di vista fisico: in certi processi infatti si possono creare le condizioni per la formazione di fasi segregate (il solido si separa dal liquido, oppure alcuni componenti liquidi stratificano) per effetto di variazioni della temperatura o della composizione della miscela. Quest'aspetto andrebbe indagato per rendere completa l'analisi, poiché potrebbero verificarsi condizioni alle quali la stabilità termica di certe specie (reagenti, intermedi di reazione o prodotti) viene compromessa.

Normalmente, nelle valutazioni si fa riferimento a valori medi per le proprietà fisiche, come ad esempio il calore specifico e la densità. Si ricorda che l'operazione di media deve considerare sia le variazioni di composizione, sia quelle di temperatura e basarsi su dati di letteratura (in questo senso sono di supporto pubblicazioni come ad esempio Daubert et al., 1997), oppure acquisiti sperimentalmente per via diretta.

FASE A. Stima del livello di criticità del processo

Il percorso di valutazione prende avvio dalla stima del livello di criticità del processo attraverso la sua caratterizzazione dal punto di vista cinetico e termodinamico. L'attribuzione del livello di criticità può avvenire in accordo, per

esempio, con la metodologia proposta al Capitolo 12 e può includere già una prima verifica dei criteri di mitigazione adottati (o da adottare) nella definizione delle condizioni operative del processo per ridurre il livello di criticità.

FASE B. Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di rimozione dell'energia

Gli studi condotti sull'entità del calore generato dal processo conducono ad una verifica dell'adeguatezza dei sistemi di rimozione dell'energia (agitazione e scambio termico) sia in condizioni normali di processo che in condizioni di anomalia. La verifica terrà conto, principalmente, dei seguenti aspetti:

- tipo di fluido di scambio termico, in modo da scongiurare problemi di incompatibilità in caso di eventuali trafilamenti,
- superficie di scambio termico e soprattutto coefficiente globale di scambio del calore, per i problemi che può comportare una sua diminuzione (figura 3.7) ad esempio causata da un eventuale blocco dell'agitazione,
- temperatura in ingresso (e in uscita) del fluido di scambio termico per i problemi che può comportare un suo incremento (figura 3.8) nell'efficienza dello scambiatore,
- strumentazione di controllo e regolazione, per il monitoraggio delle variabili che possono essere indicatori di incipienti anomalie del processo.

FASE C. Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di protezione

Gli studi condotti sul regime fluidodinamico che si può instaurare nel reattore sia in condizioni normali che anomale e sulla caratterizzazione dell'eventuale efflusso sono orientati alla verifica dell'adeguatezza dei sistemi di protezione attiva e passiva, compresi i criteri di dimensionamento dei dispositivi di scarico della pressione.

FASE D. Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di convogliamento e abbattimento

Un'ulteriore verifica che va condotta concerne le conseguenze che comporta l'apertura di un dispositivo di scarico della pressione in emergenza, pur correttamente dimensionato, in modo che lo scarico in atmosfera possa avvenire solamente dopo che le eventuali caratteristiche pericolose

dell'efflusso, tossicità e/o infiammabilità, siano state neutralizzate e portate ad un livello accettabile, che non comporta più rischi per le persone, gli impianti limitrofi e l'ambiente circostante.

Pertanto, sulla base degli studi condotti per la caratterizzazione dell'efflusso in termini di composizione (evidenziando eventuale pericolosità dovuta a infiammabilità o tossicità), portata, temperatura, fase, ecc. si procede a verificare il corretto dimensionamento dei sistemi di convogliamento e abbattimento dell'efflusso dal dispositivo di sfiato.

13.2 L'influenza del fattore tempo sulla sicurezza del sistema

Dalla metodologia proposta, in particolare dalla verifica di adeguatezza dei sistemi di rimozione dell'energia e di sfogo della sovrappressione, si evidenzia come l'analisi complessiva della sicurezza del processo in cui sono coinvolte reazioni che hanno livelli di criticità elevati non possa prescindere dalla valutazione temporale; infatti non è sufficiente confrontare semplicemente fra loro valori di temperatura, oppure gli stati iniziale e finale del sistema, bensì occorre tenere in considerazione le velocità ovvero il fattore tempo. L'adeguatezza dei sistemi di scambio termico in termini di capacità di rimozione del calore deve infatti essere valutata anche in relazione alla velocità di generazione dell'energia. La capacità di sfogo della pressione dai sistemi di sfiato è strettamente connessa alla velocità di incremento della pressione rispetto alle condizioni di temperature instauratesi.

Anche l'analisi storica dimostra che sono proprio i transitori temporali le situazioni più critiche per l'innescare di dinamiche runaway. Si tratta dell'aspetto probabilmente più difficile da determinare, per il quale sono di supporto valutazioni sperimentali dettagliate accompagnate da un'approfondita analisi teorica.

Dapprima occorre infatti ipotizzare un meccanismo di reazione (tipo Arrhenius, oppure catalitico – omogeneo o eterogeneo – oppure autocatalitico). Sviluppato il modello cinetico, bisogna determinare il valore dei suoi parametri a partire da misure sperimentali; ad esempio nel caso del più semplice meccanismo di reazione del primo ordine rispetto alla concentrazione di un solo reagente secondo Arrhenius occorre conoscere il fattore preesponenziale e l'energia di attivazione.

Per utilizzare i dati acquisiti per via sperimentale, bisogna tuttavia procedere con cautela: ad esempio un errore del 10% in più o in meno nella stima dell'energia di attivazione, che a prima vista può sembrare poco rilevante in termini assoluti e quasi fisiologico in una determinazione analitica di questo

genere, si ripercuote invece drammaticamente sulla previsione dell'evoluzione temporale del fenomeno. Infatti, considerato il ruolo della variabile "energia di attivazione" nella formulazione analitica derivata per il TMR "Time to Maximum Rate" (cfr. paragrafo 3.6.3), nel caso di reazioni con meccanismo cinetico molto semplice del primo ordine, esso può variare tra le centinaia di ore e i pochi minuti.

Percorso guidato di verifica

La metodologia proposta nel presente capitolo ed esplicitata nel seguito è strutturata come un percorso guidato di approfondimenti successivi e si configura come sintesi degli aspetti teorici e pratici che sono stati presentati nelle parti prima e seconda della presente linea guida, armonizzati in un flusso logico unitario. Per la maggior parte delle domande da porsi e per le quali formulare una risposta, sono presentati commenti di approfondimento e applicativi che contengono alcuni richiami ai concetti più significativi già esposti nei capitoli precedenti e alcuni dati che possono costituire un riferimento indicativo e di primo orientamento per il valutatore.

FASE A. Stima del livello di criticità del processo

Si raccolgono e si valutano congiuntamente le informazioni sulle sostanze coinvolte come materie prime, prodotti, intermedi, sulla reazione primaria e sulle eventuali reazioni secondarie per la valutazione del livello di criticità del processo.

A.1 Rischi connessi alle sostanze

A.1.1 Sono note le caratteristiche delle sostanze e dei preparati coinvolti nel processo, come materie prime, prodotti o intermedi?

A.1.1.1 Sono note le proprietà generali chimico-fisiche delle sostanze e dei preparati coinvolti nel processo, come materie prime, prodotti o intermedi?

Le principali proprietà generali chimico-fisiche delle diverse sostanze utilizzate che è importante conoscere sono punto di fusione, punto di ebollizione, calore latente di vaporizzazione, tensione di vapore alle diverse temperature, calore specifico, stato fisico alle diverse condizioni di temperatura e pressione, ecc...

A.1.1.2 Sono note le caratteristiche di infiammabilità/esplosività?

E' essenziale che siano note le eventuali caratteristiche di infiammabilità/esplosività delle diverse sostanze: punto di infiammabilità, temperatura di autoignizione, limiti di infiammabilità, limiti di esplosività, ecc...

A.1.1.3 Sono note le caratteristiche di reattività e instabilità?

In via preliminare, occorre verificare se ci sono gruppi funzionali particolarmente reattivi nelle molecole. Infatti, esistono gruppi funzionali caratteristici che sono responsabili dell'instabilità o dell'esplosività della sostanza. La presenza di tali gruppi all'interno della molecola di uno o più dei reagenti può far direttamente presumere che le energie in gioco siano elevate e che perciò siano da attendersi fenomeni di decomposizione termica con rapidi rilasci di energia. Alcuni di questi gruppi sono elencati nella tabella seguente. Maggiori informazioni sono raccolte nel capitolo 2 della linea guida.

Composti con legame N-N e N-O			
Azocomposti	-N=N-	Alchil/acil nitriti	-C-O-NO
Sali di diaconio	-N≡N ⁺	Alchil/acil nitrati	-C-O-NO ₂
Nitrocomposti	-NO ₂	Fulminati metallici	-C=N ⁺ -O ⁻
N-nitrocomposti	-N-NO ₂	Azidi	-N≡N≡N
Nitrosocomposti	-N=O	Triazeni	-N-N=N-
N-nitrosocomposti	-N-NO	Tetrazoli	-N=N-N=N-
Composti con legame O-X			
Ipoalogenuri	-O-X	Peralogenati	-O-X-O ₃
Ossidi di alogeno	-O-X-O	Clorati	-O-Cl-O ₂
Altri composti			
Perossidi	-O-O-	Alogeno-ammine	-NX, -NX ₂ , -NX ₃
Peracidi	-COOOH	Alchini	-C≡C-
Ozonici	-O-O-O-	Organometallici	-C-M

Inoltre è importante considerare se alcune delle sostanze impiegate hanno tendenza alla polimerizzazione spontanea. Si tratta di un fenomeno che può avvenire con monomeri piuttosto reattivi, come ad esempio quelli dell'acido acrilico, quando le condizioni di stoccaggio si allontanano da quelle ottimali: ad esempio se l'inibitore di polimerizzazione perde di efficacia a causa dell'invecchiamento, oppure se la temperatura di stoccaggio è superiore a quella consigliata.

A.1.2 Sono previsti nel sistema di gestione aziendale specifici criteri per l'acquisizione delle caratteristiche di pericolosità delle sostanze ed il loro tempestivo aggiornamento?

Ad esempio: schede di sicurezza (acquisizione, aggiornamento, emissione), accesso a banche dati, utilizzo di metodi teorici predittivi (flowchart, tavole di compatibilità, bilancio di ossigeno, ecc.), possibilità di approfondimenti sperimentali, ecc...

A.1.3 Sono adottati criteri e procedure gestionali per salvaguardare la stabilità delle sostanze in ambito di movimentazione e stoccaggio?

- Avviene il controllo della loro qualità e purezza all'ingresso in stabilimento?
- Avviene l'identificazione e il riconoscimento delle sostanze utilizzate nel processo?
- Si evita la contaminazione con sostanze incompatibili (anche sotto forma di impurezze, come ad esempio ruggine, aria, acqua, olio, metalli)?
- Avviene il corretto immagazzinamento per evitare rischi di confusione tra sostanze e presenza di quelle tra loro non compatibili?
- La movimentazione tra depositi e reparti di produzione avviene in sicurezza?

A.1.4 Sono adottati criteri e procedure gestionali per ridurre i rischi associati allo stoccaggio e movimentazione di sostanze pericolose?

- gli stoccaggi sono strettamente commisurati alle reali necessità di gestione del processo?
- Il numero e le dimensioni dei serbatoi sono quelli effettivamente necessari?
- Il processo e le apparecchiature sono progettati per ridurre al minimo gli stoccaggi pericolosi?

- Le sostanze pericolose solide possono essere movimentate come tali anziché in soluzione?
- E' prevista la riduzione al minimo dello stoccaggio di prodotti intermedi pericolosi?
- Sono previsti criteri temporali per lo stazionamento massimo di sostanze termicamente instabili? è noto il TMR?
- In caso di sostanze termicamente instabili è nota la SADT?

A.2 Rischi generali connessi alla reazione chimica e al processo

A.2.1 E' nota o valutata sperimentalmente l'esotermia della reazione?

A.2.1.1 La reazione globale (primaria) appartiene ad una delle famiglie che sono più note per la loro esotermia?

La tabella seguente contiene un elenco di famiglie di reazioni scelte a campione caratterizzate da gradi di esotermicità piuttosto diversificati. Si tratta di valori medi, a volte indicati come intervalli, che forniscono l'ordine di grandezza delle energie potenzialmente in gioco. Come si può notare, per un criterio di universalità, le energie pubblicate in letteratura sono generalmente riferite all'unità molare del reagente chiave, essendo riconducibili alle energie di legame tra gli atomi; tuttavia ciò che più interessa per le valutazioni in atto è conoscere l'energia chimica potenzialmente disponibile riferita all'unità di massa, che può essere molto diversa a seconda delle formulazioni e della concentrazione dei reagenti. Per confronto tra misure sperimentali effettuate con DSC, è stata derivata in letteratura la tesi ormai consolidata secondo cui se il calore liberato è minore di 100 J/g, la reazione in gioco non presenta pericoli apprezzabili di reazioni runaway. Come termine di paragone, si osserva che il tritolo ha un'energia di decomposizione di circa 5000 J/g e che il software CHETAH attribuisce il livello "lieve" di pericolo di runaway per le sostanze che hanno come parametro di soglia il valore di 1200 J/g di energia di decomposizione. Per ulteriori approfondimenti, si può consultare il Capitolo 3 della linea guida.

Reazione	Entalpia a 25°C [J / mol]
Ossidazione: idrocarburi → alcoli	- 170.000
Ossidazione: alcoli → aldeidi	- 190.000
Ossidazione: aldeidi → acidi	- 285.000
Idrogenazione	- 125.000
Nitrazione	- 84.000 ÷ - 146.000
Alchilazione	- 84.000
Solfonazione	- 63.000 ÷ - 125.000
Alogenazione	- 40.000 ÷ - 160.000
Esterificazione	- 5.000

Fonte: Rigamonti, 1987

A.2.1.2 E' noto il calore di reazione ?

Per definizione, come reazione chimica s'intende la trasformazione di sostanze, i reagenti, in altri composti, i prodotti, attraverso la rottura e la formazione di legami chimici. La formazione o la trasformazione delle strutture molecolari determina nella generalità dei casi uno scambio di calore con l'ambiente esterno: il calore di reazione è quindi la quantità totale di energia termica liberata o assorbita durante una reazione chimica. Nel caso delle reazioni esotermiche, il calore di reazione è ceduto dal sistema verso l'ambiente esterno e, in condizioni adiabatiche,

incrementa la temperatura del sistema stesso. Nel seguito, a titolo esemplificativo e di confronto, si presentano alcune reazioni specifiche in cui l'esotermia è significativamente rilevante:

Reazione	Entalpia a 25°C [J/mol]
Ossidazione del toluene per la produzione di fenolo	- 680.000
Ossidazione del metanolo per la produzione di formaldeide	- 156.000
Idrogenazione del benzene per la produzione di cicloesano	- 206.000
Nitrazione del benzene per la produzione del nitrobenzene	- 117.000
Alchilazione del benzene con etilene per la produzione di etilbenzene	- 90.000
Clorurazione del metano per la produzione di clorometano	- 103.000
Clorurazione dell'acido acetico per la produzione di acido monocloroacetico	- 125.000

Fonte: Pasquon, 1997

A.2.1.3 E' disponibile un valore sperimentale del calore di reazione riferito all'unità di massa della miscela di reazione?

Per alcune tipologie di reazione, ad esempio nel caso di polimerizzazioni, una stima teorica con i metodi descritti nel capitolo 4 è resa più difficile dalla distribuzione dei prodotti di reazione, che può variare con la scelta delle condizioni di reazione. In questo caso, la determinazione sperimentale ricorrendo a una delle tecniche descritte nel capitolo 5, come ad esempio la calorimetria di reazione, fornisce sicuramente dati più accurati.

A.2.2 Sono noti o sono stati valutati sperimentalmente i parametri chimico-fisici della miscela di reazione?

A.2.2.1 Quanto vale la temperatura di ebollizione della miscela reagente a pressione ambiente?

Una stima di prima approssimazione può essere ottenuta assumendola pari alla temperatura di ebollizione più bassa tra quelle dei singoli componenti che costituiscono la miscela; nel caso di significativi fenomeni di non idealità (ad esempio azeotropi, oppure soluzioni saline piuttosto concentrate), questa ipotesi può essere troppo conservativa, per cui è consigliabile una misura sperimentale diretta sulla miscela esaminata, oppure l'impiego di formule specifiche basate sulle proprietà termodinamiche dei singoli componenti (ad esempio la correlazione di Riedlich-Kuong-Soave).

A.2.2.2 Quanto vale il calore specifico medio della miscela?

Il calore specifico di una sostanza corrisponde alla quantità di energia che occorre fornire a una massa unitaria per aumentarne di un grado la temperatura; dal punto di vista della sicurezza nei confronti di una dinamica runaway è chiaro quindi che più alto è questo valore, maggiore sarà la capacità del sistema di assorbire l'energia generata, funzionando come un pozzo di calore. Il valore in termini assoluti cresce lievemente aumentando la temperatura, come si può verificare nella tabella seguente, in cui si riporta per alcuni solventi il calore specifico calcolato a due temperature diverse. Si osservi come quello dell'acqua sia sensibilmente più alto (in certi casi è quasi doppio) rispetto a quello dei più comuni liquidi organici.

Sostanza	Cp [J/g K] a 20°C	Cp [J/g K] a 120 °C
Acetone	2,16	2,61
Acqua	4,19	4,25
Dimetilammina	3,05	3,82
Etanolo	2,40	3,62
Isobutanolo	2,40	3,72
n-esano	2,26	2,75
Stirene	1,73	2,08
Toluene	1,69	2,04
Vinilacetato	1,97	2,45

Fonte: Daubert, 1997

A.2.2.3 Quanto vale il calore latente di evaporazione?

Il calore latente di evaporazione corrisponde all'energia che l'unità di massa del liquido sottrae al sistema per evaporare; aumentando la temperatura, esso diminuisce in valore assoluto, come si può osservare nella tabella seguente, in cui si raccolgono i valori calcolati per alcune sostanze d'impiego comune nell'industria chimica. Poiché per i sistemi vapor-tempered la sovrappressione all'interno del reattore è determinata dal quantitativo dei vapori che si accumulano, si tratta di un parametro che consente di stimare la severità del fenomeno di evaporazione e accumulo dei vapori, severità che a parità di altre condizioni sarà maggiore quanto più λ è basso. Si noti come il valore relativo all'acqua sia mediamente cinque o sei volte superiore a quello dei solventi organici.

Sostanza	λ [J/g] a 20°C	λ [J/g] a 120°C
Acetone	546	446
Acqua	2458	2223
Dimetilammina	569	363
Etanolo	931	779
Isobutanolo	722	554
n-esano	372	295
Stirene	433	369
Toluene	414	359
Vinilacetato	407	331

Fonte: Daubert, 1997

A.2.3 Sono valutati i massimi livelli termici associabili alla reazione primaria durante la conduzione del processo?

A.2.3.1 Qual è la temperatura operativa massima raggiunta in condizioni normali?

Per condizioni normali, si intendono quelle in cui i sistemi di agitazione e di raffreddamento sono correttamente funzionanti e la formulazione sia quella da ricetta.

A.2.3.2 E' stato valutato sperimentalmente il valore di ΔT adiabatico?

La perdita del controllo termico, per esempio per indisponibilità del sistema di raffreddamento, di un reattore chimico di grandi dimensioni (pari ad un volume di alcuni m³) può determinare l'evoluzione termica del sistema in condizioni che possono essere approssimate come

adiabatiche. Il calore che una massa di rilevanti dimensioni riesce a scambiare con l'aria circostante con meccanismi di convezione naturale è infatti assolutamente trascurabile: come riferimento indicativo, si ricorda ad esempio che la temperatura di una massa di 10 tonnellate impiega almeno 1 ora per scendere di circa 1°C.

L'incremento adiabatico di temperatura è un valore prevedibile in prima approssimazione con il calcolo del calore di reazione, nell'ipotesi che sia noto il suo meccanismo ed il calore specifico della miscela. Può essere misurato sperimentalmente con alcuni degli strumenti che sono stati descritti in precedenza nel capitolo 5 e l'approfondimento sperimentale ha il vantaggio di riuscire ad evidenziare eventuali fenomeni esotermici che la sola stima teorica potrebbe non evidenziare, imputabili ad esempio a reazioni sconosciute, oppure a impurezze presenti nel campione analizzato. Anche in questo caso le valutazioni possono essere condizionate dalle circostanze di prova, come appare dai dati che sono stati raccolti in Appendice D.

Analogamente a quanto è stato precisato in merito al calore di reazione, poiché il calore specifico per i liquidi organici è normalmente dell'ordine dei 2 J/g, ad un'energia di decomposizione di circa 100 J/g (propria di sostanze per le quali il pericolo di reazioni runaway può essere considerato lieve in linea teorica) corrispondono incrementi adiabatici di temperatura fino a 50°C.

Si precisa tuttavia che il valore del ΔT adiabatico non deve essere valutato disgiuntamente da altri parametri, come il calore specifico della miscela di reazione, il suo calore latente di evaporazione, la temperatura operativa e quella di ebollizione della stessa. Per questo è utile riferirsi al criterio proposto nei Capitoli 7 e 11.

A.2.3.3 E' disponibile un tracciato sperimentale? E' possibile ricavare informazioni sull'andamento della reazione nelle effettive condizioni operative scelte per il processo industriale?

Da una prova di calorimetria adiabatica di cui siano noti i valori iniziali di temperatura e concentrazione, si ottengono i seguenti parametri: dT/dt in funzione della durata dell'esperimento, ΔT adiabatico, T_s e la temperatura massima registrata durante il test per effetto delle eventuali reazioni secondarie. Nell'ipotesi di un reattore batch adiabatico e cinetica di ordine n rispetto ad un solo reagente, il bilancio termico si può porre nella forma:

$$\frac{dT}{dt} = K \left(\frac{C_i}{\Delta T} \right)^{n-1} \cdot (T_i + \Delta T - T)^n$$

Si osserva che:

$$\ln K = \ln \left(\frac{dT/dt}{\left(\frac{C_i}{\Delta T} \right)^{n-1} \cdot (T_i + \Delta T - T)^n} \right)$$

essendo:

$$K = K_r \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Diagrammando $\ln(K)$ in funzione di $1/T$ per diversi valori di n , per regressione si può individuare una retta da cui si può stimare il valore per E (energia di attivazione) e K_r (costante di reazione alla temperatura di riferimento, scelta a piacere). Noti: ΔT corretto per Φ ($\Delta T^* = \Phi \Delta T$), la

temperatura iniziale T_i , n (tra i valori ipotizzati di n si sceglie quello per cui la regressione risulta migliore) e una coppia di valori di E e di Kr , si può procedere all'integrazione numerica di:

$$\frac{dT}{dt} = K \left(\frac{C_i}{\Delta T^*} \right)^{n-1} \cdot (T_i + \Delta T^* - T)^n$$

ottenendo il profilo di temperatura del reattore in funzione del tempo nel caso di reazione runaway in condizioni adiabatiche, derivato dal valore sperimentale di dT/dt .

Come si è cercato di chiarire in precedenza, non sempre l'approccio sperimentale è "risolutivo" e consente di ricavare tutte le informazioni che si desidererebbe acquisire per un'analisi compiuta. Ci si può imbattere infatti in tracciati sperimentali che risultano parzialmente incompleti, oppure dal cui andamento possono evidenziarsi fenomeni complessi, che non sono direttamente riconducibili a schemi di reazione semplici come quello appena ricordato.

A.2.3.4 E' stata valutata la massima temperatura raggiungibile (MTSR) in condizioni adiabatiche, vale a dire in assenza di scambi di calore con l'esterno?

A.2.3.5 E' stato stimato il TMR?

Il Time to Maximum Rate (TMR) è definito come il tempo necessario al sistema in condizioni adiabatiche per raggiungere la massima velocità di autoriscaldamento provocata da reazioni secondarie o di decomposizione. Nell'ipotesi che la cinetica sia di ordine zero rispetto alla concentrazione di un solo reagente, si può ricavare la seguente espressione:

$$TMR = \frac{C_p R T_{OP}^2}{Q E}$$

essendo:

C_p = calore specifico della miscela reagente (kJ / kg K);

R = costante dei gas perfetti (kJ / mol K);

T_{OP} = temperatura operativa (K);

Q = calore complessivamente generato (kJ / kg s);

E = energia di attivazione (kJ / mol).

Dal punto di vista sperimentale il TMR diventa tanto più breve, quanto più è elevata la temperatura iniziale di riscaldamento del campione. A livello europeo, gli esperti del settore raccomandano di scegliere opportune condizioni operative a cui condurre il processo, in modo che TMR non sia inferiore alle 24 ore: il TMR infatti può anche essere considerato come il tempo minimo di intervento che è stimato compatibile per intraprendere e concludere le necessarie azioni correttive che prevengono l'evoluzione fuori controllo della reazione chimica.

Le 24 ore corrispondono infatti alla pausa produttiva del weekend, durante la quale piccole quantità di prodotto rimangono ferme nei corpi pompa, oppure in buffer intermedi. Nel caso invece di produzioni a ciclo continuo, può essere accettato un valore di TMR pari alla durata di un turno lavorativo, e cioè 8 ore: si tratta evidentemente di un'assunzione meno cautelativa.

A.2.4 Sono note o sono state individuate sperimentalmente eventuali reazioni secondarie e/o di decomposizione?

A.2.4.1 La reazione secondaria porta alla formazione di prodotti termicamente instabili?

A.2.4.2 La reazione di decomposizione porta alla formazione di specie gassose?

A.2.5 Sono noti o sono stati valutati sperimentalmente i seguenti parametri della reazione secondaria?

A.2.5.1 E' stata valutata sperimentalmente la T_{onset} di innesco di eventuali reazioni secondarie esotermiche?

Come è stato illustrato, questo parametro deriva da analisi sperimentali e rappresenta la minima temperatura alla quale lo strumento analitico utilizzato, normalmente a livello di screening, inizia a percepire un effetto esotermico imputabile alla reazione chimica. Si tratta di un valore che può essere condizionato, oltre che dalla sensibilità e accuratezza dello strumento di misura, anche dalle condizioni sperimentali. In Appendice F sono stati raccolti alcuni dati pubblicati recentemente nella letteratura scientifica, che possono fornire una prima base di approfondimento per alcune sostanze piuttosto diffuse.

A.2.5.2 E' stata valutata sperimentalmente la T_{onset} di inizio formazione di specie gassose?

In alcune situazioni possono innescarsi reazioni di decomposizione con formazione di specie gassose incondensabili o scarsamente solubili nella fase liquida (ad esempio ossigeno, azoto, anidride carbonica, ossido di carbonio, idrocarburi semplici a basso peso molecolare): questi sistemi sono chiamati gassy; anche in questo caso, grazie ad opportuni strumenti di prova che misurano la pressione nel campione, è possibile stimare la temperatura di inizio dei fenomeni. I gas che si sviluppano possono determinare infatti incrementi anomali di pressione nei reattori che operano in ciclo chiuso. Nel caso di reazioni esotermiche, non può nemmeno essere trascurato l'effetto che la temperatura esercita sull'aumento del volume dei gas e conseguentemente sulla loro pressione a volume costante.

A.2.5.3 E' stato valutato sperimentalmente l'incremento adiabatico di temperatura conseguente alla reazione secondaria di decomposizione?

A.3 Valutazione del livello di criticità del processo

A.3.1 Stima del livello di criticità del processo

Si applica il criterio descritto nel capitolo 7 per l'attribuzione del livello di criticità

Si tratta di un criterio quantitativo che mette a confronto la temperatura massima che può essere raggiunta in condizioni adiabatiche per effetto della reazione nota con le condizioni operative e quindi dà indicazioni sulla quantità di vapori potenzialmente generati che causerebbero sovrappressione nel reattore, ipotizzato come un recipiente chiuso. Si precisa che questo criterio non fornisce indicazioni sull'eventuale velocità di incremento della pressione, poiché non confronta tra loro flussi di calore, ma semplicemente le temperature che possono essere raggiunte. La maggior parte delle considerazioni sono già state raccolte nel capitolo 7, al quale si rimanda per eventuali approfondimenti.

Riassumendo brevemente, i parametri da confrontare tra loro sono quattro:

- la temperatura operativa di processo, cioè quella alla quale si innesca il malfunzionamento (T_{op});*
- la temperatura che si può raggiungere in condizioni adiabatiche per il calore generato dalla sola reazione di sintesi ($MTSR = T_{\text{op}} + \Delta T_{\text{ad}}$);*
- la temperatura di ebollizione della massa di reazione (T_{eb});*

- *la temperatura di onset di un'eventuale reazione secondaria di decomposizione (T_s)*

A.3.2. Verifica dei possibili criteri di mitigazione

Si prendono in considerazione i possibili criteri di mitigazione da adottare nella definizione delle condizioni operative del processo, per ridurre il livello di criticità.

A.3.2.1 La scelta di temperature e pressioni operative di processo è stata fatta in modo da lavorare nelle condizioni più blande, compatibilmente con le esigenze di una buona conversione?

La scelta delle condizioni operative di processo è di fondamentale importanza sia per la buona resa produttiva sia per poter affrontare consapevolmente le diverse circostanze legate al controllo ed alla gestione dei transitori che ci si può trovare a dover risolvere in situazioni anomale. Si rimanda al paragrafo 9.2.1 per la discussione delle problematiche connesse.

A.3.2.2 Nella scelta di sostanze (esclusi i reagenti) è stato tenuto conto della loro temperatura di vaporizzazione, in modo che essa sia superiore a quelle massime raggiungibili nel corso del processo?

A.3.2.3 Nella scelta di sostanze (esclusi i reagenti) è stato tenuto conto della loro temperatura di vaporizzazione, in modo che essa sia inferiore a quella di decomposizione delle sostanze presenti?

A.3.2.4 Nella scelta dei parametri operativi si è operato in modo da mantenere i vapori al di fuori dei limiti di infiammabilità?

A.3.2.5 Nella scelta dei fluidi di scambio termico si è operato in modo che la loro temperatura non possa superare la temperatura di decomposizione delle sostanze presenti?

A.3.2.6 In caso di livelli di criticità elevati, è possibile il dosaggio continuo di almeno uno dei reagenti?

A.3.2.7 In caso di livelli di criticità elevati è possibile prevedere una fase reagente molto diluita per operare con elevato volume termico?

A.3.2.8 Le condizioni di reazione (temperatura, pressione) potrebbero essere meno severe con l'ausilio di catalizzatori o con aumenti delle portate di riciclo?

FASE B. Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di rimozione dell'energia

Si valutano le caratteristiche del reattore e la capacità di rimozione dell'energia da parte dell'impianto in termini di adeguatezza dei sistemi di agitazione e di scambio termico.

B.1 Rischi connessi al reattore

B.1.1 Caratteristiche costruttive ed aspetti generali

B.1.1.1 Il reattore è del tipo multi-purpose, oppure è dedicato a una reazione specifica, che viene condotta secondo una formulazione sempre identica?

B.1.1.2 I materiali di costruzione del reattore e delle apparecchiature sono stati scelti, oltre che per la loro resistenza alla corrosione, anche per la loro inattitudine ad influire sulla reazione?

Naturalmente occorre anche verificare la compatibilità di tenute meccaniche delle pompe, guarnizioni, tubazioni flessibili, giunti e raccorderia metallica che sono a contatto con i fluidi di processo (paragrafo 8.1.2)

B.1.1.3 Il reattore e le apparecchiature connesse sono stati progettati con volumi ridotti in relazione al tenore esotermico della reazione?

B.1.1.4 Il reattore e le apparecchiature connesse sono progettati per resistere alla sovrappressione massima che si può determinare in condizioni anomale di esercizio?

B.1.1.5 Il reattore e le apparecchiature impiegati sono stati costruiti per operare anche a pressioni superiori a quelle abituali di processo?

B.1.2 Grado di riempimento del reattore

B.1.2.1 Il reattore è dotato di indicatore di livello, collegato ad allarme per alto livello, per prevenire sovrariempimenti accidentali?

B.1.2.2 Il massimo grado di riempimento del reattore tiene conto di:

- *suscettibilità allo schiumeggiamento della massa reagente?*
- *necessità di prevedere l'annegamento del reattore in emergenza (quenching attivo)?*
- *necessità di lasciare spazio libero per evitare efflusso bifasico in caso di rilascio da dispositivo di sfiato?*

B.1.3 Carico del reattore e dosaggio dei reagenti

B.1.3.1 Se il dosaggio dei reagenti è discontinuo:

- *la precisione nella misurazione della quantità in peso caricata nel reattore è affidabile?*
- *E' installato un sistema di arresto automatico quando il peso richiesto è stato raggiunto?*

B.1.3.2 Se il dosaggio dei reagenti è semicontinuo:

- *è connesso ad un sistema di controllo delle portate collegato ad almeno un parametro fisico? (T, P, pH, livello,...)?*
- *E' presente un indicatore di portata sulla tubazione di adduzione dei reagenti?*
- *E' presente un sistema di blocco dell'adduzione dei reagenti in caso di arresto dell'agitatore?*
- *E' presente un sistema di blocco dell'adduzione dei reagenti in caso di temperatura eccessiva?*

B.1.3.3 Se sono caricate sostanze infiammabili all'interno del reattore, può verificarsi l'immissione di aria durante l'esercizio?

E' previsto un sistema di inertizzazione della fase vapore?

B.1.3.4 Se all'interno del reattore sono caricate polveri, esse sono caricate con un sistema dedicato (es. tramoggia di carico, trasporto pneumatico...)?

- *Se sono caricate manualmente attraverso il boccaporto, è prevista una preventiva sequenza di inertizzazione? Sono previsti dei sistemi che rivelino la presenza di ossigeno nell'atmosfera ritenuta inerte?*

B.1.3.5 Se è prevista l'aggiunta di catalizzatori, essa è realizzata in continuo, oppure in dosi distinte, oppure in una dose unica?

B.1.3.6 La sequenza operativa di carico dei reagenti prevede come prima fase il caricamento a freddo del solvente?

B.1.3.7 Durante il dosaggio di reagenti o dei catalizzatori si controlla che l'agitatore funzioni?

B.1.3.8 Se i reagenti sono caricati quando la temperatura è già idonea all'avvio della reazione, quali azioni tecnico-gestionali sono adottate per evitare partenze ritardate o partenze dopo riscaldamenti prolungati?

B.1.3.9 Esistono fogli di marcia procedurati che dettagliano la sequenza di carico di solvente, reagenti e prodotti ausiliari?

B.1.4 Aspetti generali sulla conduzione e il controllo del processo

B.1.4.1 Durante la conduzione del processo è possibile controllare il pH?

- *Il controllo del pH avviene mediante campionamenti saltuari o in continuo mediante sonda dedicata?*
- *E' possibile effettuare una correzione del pH durante lo svolgimento del processo? Come?*

B.1.4.2 E' possibile controllare la concentrazione della specie chimica più reattiva durante il processo?

- *Come avviene il controllo?*
- *E' possibile effettuare una correzione di tale concentrazione?*

B.1.4.3 Se durante il processo si forma schiuma, esiste un sistema meccanico per il suo abbattimento?

B.1.4.4 Gli strumenti di indicazione, regolazione, allarme e blocco sono normalmente e facilmente visibili dagli operatori ed accessibili ad essi?

B.1.4.5 Quale esperienza di processo è presente nello stabilimento e nella Società di appartenenza?

C'è una esperienza industriale di base? La Società è associata con gruppi con cui può condividere le esperienze di prodotti o processi particolari o gli insegnamenti derivanti da eventuali incidenti?

B.2 Rischi connessi al sistema di agitazione

B.2.1 Aspetti generali ed identificazione dei pericoli

B.2.1.1 L'avviamento dell'agitatore è manuale oppure in automatico, ad esempio con interblocco sull'inizio del dosaggio delle materie prime nel reattore?

B.2.1.2 Come avviene la trasmissione della rotazione tra il motore e l'asta girante?

Ad esempio tramite riduttori meccanici, oppure cinghie di trasmissione, oppure il motore elettrico è munito di inverter?

B.2.1.3 È stata svolta un'analisi sistematica dei fattori che possono determinare l'insorgere di una reazione divergente?

Ad esempio la rottura/fermata dell'agitatore in un reattore agitato e raffreddato, per l'aumento eccessivo di temperatura o di pressione oppure la rottura/fermata dell'agitatore in un reattore riscaldato e incamiciato, per i surriscaldamenti localizzati sulla superficie a contatto con il liquido.

B.2.2 Affidabilità del sistema di agitazione

B.2.2.1 Sono presenti allarmi collegati ai sistemi di miscelazione/agitazione?

Ad esempio un amperometro su agitatori meccanici, elettrodinamici o oleodinamici, che fornisca allarme per alto o basso assorbimento, oppure il contagiri sull'albero dell'agitatore.

B.2.2.2 Esistono dei sistemi di agitazione ausiliari della massa di reazione quali quelli a fluido gorgogliante nella massa di reazione (aria, gas inerte, etc...)?

Se sì, su tali sistemi sono installati dei rilevatori di presenza del flusso?

B.2.2.3 Sono individuate e valutate le cause e le conseguenze dei potenziali malfunzionamenti dell'agitatore?

- *Blocco improvviso per guasti elettromeccanici al sistema di comando (rottura del riduttore, delle cinghie o del giunto di trasmissione, dei cuscinetti, mancanza di energia o altro)*
- *Fermata non prevista e successivo riavviamento manuale*
- *Avviamento in ritardo*
- *Rotazione più veloce o più lenta del previsto*
- *Rotazione in senso contrario*
- *Arresto meccanico*

B.2.2.4 Possono essere causa della riduzione della capacità dell'agitazione:

- *Sovraccarico nel riempimento del reattore*
- *Carenza del solvente*
- *Eccessivo transitorio termico*
- *Aumento della viscosità della miscela*

B.3 Rischi connessi al sistema di scambio termico

B.3.1 Aspetti generali ed identificazione dei pericoli

B.3.1.1 I circuiti di raffreddamento e riscaldamento sono indipendenti?

Si ricorda che un importante criterio di prevenzione rispetto all'innescò di reazioni runaway per riscaldamento eccessivo si realizza quando il sistema di raffreddamento e quello di riscaldamento non hanno circuiti in comune, ma sono fisicamente separati.

B.3.1.2 Se i circuiti di riscaldamento e raffreddamento non sono indipendenti, sono comunque installati affidabili dispositivi di intercettazione che impediscano il riflusso del fluido riscaldante nel circuito di quello refrigerante?

B.3.2 Adeguatezza del sistema di scambio termico

B.3.2.1 Le superfici di scambio sono in grado sottrarre la quantità di calore sviluppata dal sistema nelle condizioni più sfavorevoli, ossia alla massima velocità di reazione?

Il flusso di calore generato dalla reazione chimica che può essere dissipato dal sistema dipende in generale da un coefficiente di scambio termico, dall'area disponibile per lo scambio e dal salto di temperatura tra il fluido refrigerante e la miscela reagente. Alcuni valori orientativi dei coefficienti di scambio termico sono riportati in Tabella 8.5 al Capitolo 8.

La scelta costruttiva e progettuale dei componenti d'impianto è in relazione con il flusso di calore che deve essere smaltito. Se il flusso è relativamente modesto, solitamente si utilizzano circuiti di scambio interni al reattore (ad esempio serpentine), oppure semitegoli esterni. Una regola empirica orientativa, che dipende dalle caratteristiche geometriche dei sistemi, è che al volume del reattore espresso in m³ corrisponde una analoga superficie espressa in m².

Quando il flusso di calore è maggiore, si può ricorrere a scambiatori di calore esterni (del tipo a fascio tubiero, oppure a piastre) che non hanno limitazioni geometriche per quanto riguarda la superficie.

Un discorso a parte riguarda il meccanismo stesso di scambio termico, che è molto più efficiente nel caso di vapori condensanti rispetto all'interazione liquido-liquido e aria-liquido, per cui a parità di superficie di contatto può essere dissipato un flusso di calore molto maggiore condensando i vapori.

Infine, a parità di altre condizioni, il flusso termico che può essere dissipato diminuisce riducendo la differenza di temperatura tra i due fluidi.

B.3.2.2 E' noto il valore del coefficiente globale di scambio termico che è stato assunto in condizioni di progetto e a seguito dello sporcamento delle pareti?

La prestazione del sistema di rimozione del calore può peggiorare nel corso del tempo in seguito ad incrostazioni sulle superfici che ostacolano il flusso di calore. Nell'ambito della valutazione degli aspetti gestionali di sicurezza, sarebbe utile approfondire la frequenza della manutenzione periodica effettuata e chiarire quale sia la capacità di sporcamento del fluido stesso, anche in relazione alla geometria dei sistemi (elevata durezza dell'acqua di raffreddamento, oppure trascinarsi di prodotti liquidi incrostanti dal lato di condensazione dei vapori).

B.3.2.3 Se il fluido di scambio termico è sporcante, si effettua la pulizia periodica delle superfici di scambio?

Come si effettua la pulizia? La sua periodicità è commisurata alla tendenza allo sporcamento?

B.3.2.4 Nel caso di scambiatore a fascio tubiero, i vapori incrostanti provenienti dal reattore attraversano lo scambiatore dal lato tubi, per favorirne la manutenzione, oppure dal lato mantello?

B.3.2.5 Il condensatore è inclinato, per favorire il riflusso nel reattore del liquido condensato?

B.3.3 Stadio di riscaldamento

B.3.3.1 E' possibile regolare la portata di fluido riscaldante?

B.3.3.2 Come avviene la regolazione?

Essa viene regolata in modo automatico, ad esempio in base alla temperatura della miscela reagente o alla sua derivata nel tempo, oppure manualmente?

B.3.3.3 Il sistema di regolazione della temperatura del fluido riscaldante garantisce che questo non possa superare la temperatura di innesco della decomposizione delle sostanze presenti?

B.3.3.4 Esistono sistemi di interblocco per impedire di iniziare il riscaldamento del reattore se non è stata completata in modo corretto e completo la sequenza di caricamento del solvente e di tutti i reagenti?

B.3.3.5 La fase di riscaldamento è interrotta a temperature congruamente più basse rispetto a quelle più favorevoli al raggiungimento delle condizioni a cui si può innescare una dinamica divergente?

B.3.3.6 Esistono sistemi di interblocco per interrompere il riscaldamento quando si raggiunge una temperatura predefinita di allarme?

B.3.4 Stadio di raffreddamento

B.3.4.1 Sono disponibili una pluralità di risorse per il raffreddamento?

Ad esempio sistemi alternativi di approvvigionamento del fluido refrigerante; riserve idriche indipendenti, dotate di allarme di basso livello; pompe di ricircolazione in ridondanza.

B.3.4.2 E' nota e misurata la temperatura del fluido refrigerante in ingresso e in uscita dal reattore?

Se si tratta di acqua di pozzo, oppure proveniente da un sistema di torri evaporative, si può considerare la temperatura ambiente all'ingresso, tenendo conto anche delle eventuali variazioni stagionali. Misurare la temperatura in uscita fornisce un'indicazione della quantità di calore che è stato scambiato e quindi costituisce un valido criterio per verificare la funzionalità del sistema stesso. Risulta molto utile anche un controllo incrociato tra la temperatura della miscela di reazione all'interno del reattore e quella del liquido refrigerante in uscita.

B.3.4.3 E' nota e misurata la portata del fluido refrigerante in uscita dal reattore?

Purtroppo si tratta di un aspetto che spesso è trascurato e che dall'analisi storica risulta essere un fattore predisponente all'innesco di reazioni runaway. Misurare la portata del refrigerante in uscita dal reattore fornisce infatti l'indicazione diretta del funzionamento o meno del sistema di raffreddamento.

B.3.4.4 La fase di raffreddamento è avviata a temperature congruamente più basse rispetto alle condizioni favorevoli al raggiungimento delle condizioni a cui si più innescare una dinamica divergente?

B.4 Rischi connessi ai sistemi di regolazione, controllo, allarme e blocco

B.4.1 Affidabilità dei sistemi di controllo della temperatura

B.4.1.1 Sono installati indicatori di temperatura?

Della massa in reazione, dei vapori in testa al reattore, del fluido refrigerante.

B.4.1.2 Esiste ridondanza dei rilevatori, in particolare dello strumento per la misurazione della temperatura della massa reagente nel reattore?

B.4.1.3 Il sistema di rilevazione può misurare la temperatura della massa reagente ad ogni livello e grado di riempimento del reattore?

B.4.1.4 L'indicazione è anche segnalata a posizione remota oltre che in locale?

B.4.1.5 Esiste un registratore in continuo della temperatura della miscela in reazione?

B.4.1.6 Gli strumenti di rilevazione della temperatura sono protetti da incrostazioni, stress meccanico, corrosione che ne possono alterare la precisione di misura? Come?

B.4.1.7 Esistono allarmi per alta temperatura che inviano il segnale ottico e/o acustico in luogo presidiato, oltre che in locale?

B.4.1.8 I segnali di allarme fanno intervenire in automatico i sistemi di protezione attiva?

L'adeguatezza di questi ultimi è valutata al successivo punto C.1.

B.4.1.9 Un controllo insufficiente della temperatura può condurre a condizioni di esplosione termica?

B.4.1.10 Il controllo della temperatura di reazione è reso affidabile da sistemi di rilevazione, regolazione, allarme e blocco?

B.4.2 Affidabilità dei sistemi di controllo della pressione

B.4.2.1 Sono installati indicatori di pressione?

Sul reattore, sul condensatore dei vapori in testa al reattore, sulle linee dei fluidi di scambio termico.

B.4.2.2 Esiste ridondanza dei rilevatori, in particolare dello strumento per la misurazione della pressione del reattore?

B.4.2.3 L'indicazione è anche segnalata a posizione remota oltre che in locale?

B.4.2.4 Gli strumenti di rilevazione della pressione sono protetti da incrostazioni, stress meccanico, corrosione che ne possono alterare la precisione di misura? Come?

B.4.2.5 Esistono allarmi per alta pressione che inviano il segnale ottico e/o acustico in luogo presidiato, oltre che in locale?

B.4.2.6 I segnali di allarme fanno intervenire in automatico i sistemi di protezione attiva?

L'adeguatezza di questi ultimi è valutata al successivo punto C.1.

B.4.3 Disponibilità dei sistemi di controllo

B.4.3.1 I sistemi di controllo possono denunciare il proprio guasto prima che esso abbia effetti sugli impianti?

B.4.3.2 Il sistema di controllo è stato progettato con un approccio di tipo fail-safe, cioè in caso di anomalie l'impianto di predispone a una situazione di maggiore sicurezza?

Ad esempio le valvole di regolazione dell'acqua di raffreddamento si aprono completamente se è in atto la reazione, etc.

B.4.3.3 Esiste un loop di monitoraggio dello stato di corretto funzionamento del sistema di controllo?

Ad esempio nel caso di una logica DCS.

B.4.3.4 Esiste un sistema gestionale di programmazione e registrazione delle attività di manutenzione e taratura dei dispositivi di regolazione, controllo, allarme e blocco?

B.5 Disponibilità delle utilities e delle reti dei servizi ausiliari

B.5.1 Gruppo elettrogeno di emergenza

B.5.1.1 Esiste un gruppo elettrogeno di soccorso?

B.5.1.2 E' dedicato alle utenze critiche per la sicurezza del reattore (sistemi di agitazione e di pompaggio dell'acqua di raffreddamento)?

B.5.1.3 E' ad inserimento automatico tramite sistema di continuità?

B.5.1.4 Se l'avviamento del gruppo è manuale, i tempi di attivazione sono congruamente minori del tempo di raggiungimento delle condizioni di divergenza?

B.5.2 Dispositivi pneumatici

B.5.2.1 E' presente un polmone di aria compressa per la continuità dei servizi?

B.5.2.2 Esiste un sistema di riduzione della pressione lungo la linea di distribuzione dell'aria?

B.5.2.3 Un guasto del sistema predispone il processo in condizioni di sicurezza?

B.5.3 Sistema di distribuzione di gas inerti

B.5.3.1 Esiste un sistema di riduzione della pressione lungo la linea?

B.5.3.2 La rottura predispone il processo in condizioni di sicurezza e determina l'arresto del flusso?

B.5.3.3 Esistono sistemi di rilevazione della presenza del flusso?

B.5.4 Sistemi di estinzione di incendi nella zona di reazione

B.5.4.1 Sono state individuate le cause potenziali di un incendio esterno?

B.5.4.2 Considerato che un incendio esterno può determinare la divergenza del sistema reagente, l'impianto antincendio ha tempi di intervento ristretti?

B.5.4.3 Gli eventuali liquidi infiammabili rilasciati accidentalmente sono facilmente convogliabili e allontanabili dalla zona di reazione?

B.5.4.4 Sono previsti versatori di schiuma presso la zona di reazione?

B.5.5 Pericoli derivanti da indisponibilità di utilities e servizi ausiliari

B.5.5.1 È stata svolta un'analisi sistematica dei pericoli che possono derivare dal mancato funzionamento di ciascun impianto di servizio?

Ad esempio: alimentazione elettrica; vapore ad alta, media e bassa pressione, aria strumenti, gruppo elettrogeno, gas inerti, olio o gas combustibile, gas naturale, impianto aria compressa, fluido di raffreddamento.

FASE C. Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di protezione

Si valuta l'idoneità dei sistemi di protezione attiva e passiva installati per prevenire lo scoppio del reattore in seguito alla sovrappressione.

C.1 Sistemi di protezione attiva

C.1.1 E' stato previsto l'annegamento rapido della massa in reazione (quenching attivo)?

C.1.1.1 Il fluido utilizzato per l'annegamento presenta idonee caratteristiche?

Per garantire che l'intervento sia efficace e sicuro, il fluido di quench deve essere scelto nel rispetto dei seguenti requisiti: compatibilità con le sostanze già presenti all'interno del reattore, capacità termica relativamente elevata, temperatura di ebollizione superiore a quella di ebollizione del sistema, perfetta miscibilità con le sostanze e le fasi presenti nel sistema al momento in cui è prevista l'aggiunta.

C.1.1.2 Prima di iniziare il quenching attivo si verifica il corretto funzionamento dei sistemi di agitazione?

C.1.1.3 Le condizioni alle quali viene effettuata l'operazione di annegamento rispettano le necessarie cautele?

Affinché l'intervento sia efficace, la temperatura del reattore alla quale si attiva l'annegamento deve essere adeguatamente inferiore a quella di ebollizione del sistema reagente. Inoltre, la temperatura del fluido di annegamento deve essere sufficientemente bassa in modo da garantire l'azione di raffreddamento, senza causare immiscibilità o stratificazione della massa. Infine è indispensabile che la quantità di fluido di annegamento possa essere contenuta nello spazio lasciato libero del reattore e che l'aggiunta dell'intera quantità di fluido di annegamento prevista sia effettuata in tempo molto breve in modo da consentire l'effettivo arresto della reazione.

C.1.2 E' stato previsto lo scarico rapido della massa in reazione (quenching passivo)?

C.1.2.1 L'operazione è avviata immediatamente al manifestarsi delle condizioni di incapacità di controllo termico del sistema ovvero dopo quanto tempo?

C.1.2.2 Le condizioni alle quali viene effettuata l'operazione di svuotamento rispettano le necessarie cautele?

Il tempo di svuotamento deve essere inferiore rispetto al tempo necessario al sistema reagente per raggiungere le condizioni di divergenza, ovvero la portata di trasferimento deve essere adeguatamente elevata. Per questo lo svuotamento rapido deve avvenire mediante pompa dimensionata a tale scopo, oltre che per le normali operazioni di scarico. Infine l'impianto deve essere già predisposto all'operazione senza la necessità di ulteriori manovre preventive all'effettuazione dello scarico rapido, come ad esempio il collegamento di tubazioni mobili.

C.1.2.3 Se lo scarico è effettuato in vasca o in serbatoio con collegamento aperto all'atmosfera, è previsto un sistema di convogliamento ed abbattimento dei vapori eventualmente tossici?

C.1.2.4 Se lo scarico avviene in ambiente chiuso o in altro contenitore, il recettore è agitato e garantisce adeguato scambio termico?

C.1.2.5 Sono previsti sistemi per la raccolta di eventuali spanti attorno al reattore, ad esempio di sostanze infiammabili?

C.1.3 Sono previsti sistemi di intervento automatico e di interblocco?

C.1.3.1 Esistono sistemi di interblocco per impedire il dosaggio dei reagenti nelle diverse situazioni?

- *Per impedire il dosaggio dei reagenti e del catalizzatore se il sistema di agitazione non è operativo?*
- *Per impedire il dosaggio dei reagenti e del catalizzatore se la necessaria quantità di acqua, solvente o altra sostanza che agisca da volano termico non è preventivamente stata caricata?*
- *Per impedire il riscaldamento del reattore se non è stata completata in modo corretto la sequenza di caricamento?*

C.1.3.2 Esistono sistemi di intervento su parametri predefiniti?

- Interruzione della fase di riscaldamento al raggiungimento di una temperatura limite identificata come soglia di allarme?
- Avvio dell'erogazione della massima capacità di raffreddamento al raggiungimento di una temperatura di allarme?
- Arresto del dosaggio per alta temperatura?
- Arresto del dosaggio per mancata agitazione?

C.1.3.3 L'impianto è progettato con logica fail safe, ossia è in grado di raggiungere autonomamente le condizioni di sicurezza al determinarsi di eventi esterni?

Per esempio, guasti ad apparecchiature o ad organi di intervento, mancanza di energia elettrica, mancanza di aria strumenti, malfunzionamento degli strumenti di controllo.

C.2 Sistemi di protezione passiva

C.2.1 Aspetti generali

C.2.1 Qual è la pressione di bollo del reattore?

C.2.2 Qual è la pressione massima di progetto del reattore?

C.2.3 Sono installati dispositivi di protezione passiva?

C.2.4 Sono installati altre valvole o dischi di rottura a protezione dalle reazioni divergenti, oltre alla valvola finalizzata a proteggere il reattore e i diversi componenti dalle sovrappressioni statiche?

C.2.5 È stato scelto di installare dispositivi di protezione passiva anche se le condizioni operative non prevedono di lavorare a pressione diversa da quella atmosferica?

C.2.6 Qual è la pressione di intervento dei dispositivi di sfiato della pressione?

Il parametro chiave da considerare quando si valutano le caratteristiche tecniche dei dispositivi di sfiato della pressione è la scelta della loro pressione d'intervento, a cui non devono corrispondere condizioni troppo severe. Nel caso di una reazione esotermica di tipo vapor-tempered infatti, a una pressione minore corrisponde anche un livello termico inferiore e di conseguenza la dinamica di generazione del calore è più blanda, per via della cinetica più moderata. Inoltre, vi è comunque un margine di sicurezza più ampio di sovrappressione tollerabile dal reattore, rispetto a quella massima consentita dai calcoli di progetto. Infine, quanto più la pressione di apertura è bassa, tanto più la portata di vapore generato (ovvero la sezione di passaggio necessaria per evacuarla) si riduce.

La pressione di apertura dei dispositivi di sfiato deve essere scelta inferiore a quella a cui potrebbe avvenire la rottura di punti strutturalmente più deboli (ad esempio specule di vetro, indicatori di livello in materiale plastico trasparente, chiusure mobili di portelli e boccaporti sul cielo del reattore), al fine di evitare emissioni incontrollate di specie infiammabili (monomeri, oppure vapori di solventi) in ambienti chiusi, come il capannone produttivo, con il conseguente rischio di esplosioni confinate.

C.2.2 Disco di rottura

C.2.2.1 Il disco è installato in testa al reattore senza ulteriori interposizioni?

C.2.2.2 Il disco è installato ad una distanza sufficiente dal reattore per evitare sporcamenti ed incrostazioni che ne potrebbero compromettere l'apertura alla pressione prefissata?

C.2.2.3 Il disco è sottoposto a revisioni e controlli per verificarne l'integrità e lo stato di pulizia, secondo una periodicità che tenga conto della tendenza dei vapori a depositarsi o polimerizzare dando incrostazioni?

C.2.2.4 Se all'interno del reattore sono usate sostanze corrosive, esistono due dischi di rottura in serie?

C.2.2.5 Se il disco di rottura è installato in serie a protezione della valvola di sicurezza:

- *C'è un indicatore di pressione tra il disco di rottura e la valvola di sicurezza?*
- *Con quale frequenza è letta la pressione del manometro?*
- *Può essere installato un meccanismo di allarme nell'intercapedine che segnali un eccesso di pressione tra disco di rottura e valvola di sicurezza?*

C.2.2 Valvola di sicurezza

C.2.3.1 La valvola è installata in testa al reattore senza ulteriori interposizioni e a monte dell'eventuale condensatore dei vapori?

C.2.3.2 La valvola è installata in posizione tale da evitare sporcamenti ed incrostazioni che ne potrebbero compromettere l'apertura alla pressione prefissata?

C.2.3.3 La valvola è sottoposta a revisioni e controlli per verificarne l'integrità e lo stato di pulizia, indipendentemente dalle periodicità stabilite dalle norme di legge sul controllo degli apparecchi a pressione?

C.2.3.4 La valvola è installata in parallelo con altri sistemi di protezione?

C.2.3.5 Se all'interno del reattore sono usate sostanze corrosive, sporcanti o tendenti alla polimerizzazione, è installato un disco di rottura in serie alla valvola tarato a pressione minore?

C.2.4 Criteri di dimensionamento

C.2.4.1 Quali sono i criteri e gli scenari considerati per il dimensionamento del sistema di sfogo della pressione?

- *intercettazione dello sfiato dei vapori durante il carico dei reagenti*
- *espansione termica del liquido*
- *reazione divergente*
- *irraggiamento del reattore per incendio esterno*
- *malfunzionamento dei servizi ausiliari*

Si tratta di una prima verifica di coerenza tra le conclusioni a cui si è giunti con l'analisi dei rischi e le caratteristiche tecniche dell'impianto in cui è condotto il processo esaminato.

C.2.4.2 Qual è lo stato fisico ipotizzato per l'efflusso?

- Sfiato di solo vapore
- Efflusso bifasico (vapore + liquido trascinato)
- Durante il processo si forma schiuma?

La maggior parte della tecnologia e della teoria applicabile allo studio degli sfiati bifasici deriva dalle ricerche condotte a partire dagli Anni Sessanta e inerenti fluidi e condizioni operative di interesse in ambito nucleare. Nel 1976 negli Stati Uniti d'America è stato costituito un consorzio sotto gli auspici dell'AIChE (American Institution of Chemical Engineers) tra 29 delle maggiori società chimiche, petrolchimiche e assicurative mondiali: il Design Institute for Emergency Relief Systems (DIERS).

In caso di efflusso bifasico, l'area disponibile dev'essere orientativamente superiore di un ordine di grandezza rispetto a quella che sarebbe sufficiente per sfiatare solo gas e vapori. Si rimanda alla letteratura tecnica specializzata per la discussione delle equazioni che possono essere impiegate per il dimensionamento e quali sono i campi d'impiego.

Poiché la presenza di liquido trascinato causa un brusco aumento delle perdite di carico per effetto dell'attrito, la portata volumica massima si può ridurre anche di un ordine di grandezza. Il criterio per un corretto dimensionamento dei sistemi di scarico della pressione è infatti un bilancio tra la "volumetric generation rate" e la "volumetric discharge rate". L'effetto conseguente alla presenza di liquido trascinato è quello di aumentare la portata massica, ma contemporaneamente di diminuire quella volumica.

C.2.4.3 E' stato verificato se l'efflusso bifasico è plausibile?

Se il grado di riempimento del reattore è mantenuto a un valore modesto (ad esempio il 70% o 80% del volume geometrico), è probabile che, anche a seguito del rigonfiamento della massa indotto dalle bolle di vapore generate per l'innesco della reazione runaway, il pelo libero del liquido non riesca a raggiungere l'imbocco del condotto di sfiato e che perciò l'efflusso sia costituito solo da vapore.

Anche l'ipotesi di stato pseudo-stazionario alla base dei modelli che possono essere impiegati per lo svolgimento dei calcoli è quindi verosimile, poiché il livello del liquido diminuisce piuttosto lentamente, in ragione della sola massa evacuata sotto forma di vapore. Ipotizzando che il dispositivo di sfiato sia installato sulla sommità del reattore, il valore massimo teorico di riempimento del reattore affinché non si abbia efflusso bifasico è quindi circa 0,67 nel modello churn-turbulent e 0,83 in quello bubbly. Ne consegue che, se il reattore è stato riempito oltre questi due valori limite, è molto probabile che lo sfiato sia bifasico.

C.2.4.4 La superficie di sfogo nel caso di apertura dei dispositivi di sfiato tiene conto che la pressione nel reattore tende ad aumentare anche dopo la rottura del disco o l'apertura della valvola?

L'area di sfiato dev'essere sufficientemente ampia per impedire che la pressione continui ad aumentare in seguito all'esotermia della reazione stessa al di sopra del limite di resistenza meccanica delle pareti del reattore anche dopo lo scoppio del disco di rottura o l'apertura della valvola di sicurezza.

C.2.4.5 E' stata valutata la velocità di incremento della pressione?

Nel caso dei sistemi vapor-tempered, è sufficiente conoscere la correlazione semi-empirica tra temperatura e tensione di vapore del liquido per effettuare il calcolo analiticamente; nel caso di sistemi ibridi oppure gassy è necessario avere delle indicazioni di carattere sperimentale sulla cinetica di formazione delle specie gassose ed – eventualmente – di come varia la loro solubilità nella fase liquida all'aumentare della temperatura e al variare della pressione parziale.

FASE D. Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di convogliamento e abbattimento

Si valuta l'idoneità dei sistemi installati per rendere innocuo l'efflusso scaricato dai sistemi di sfogo della sovrappressione.

D.1 Sistemi di convogliamento

D.1.1.1 Qual è lo stato fisico del fluido sfiato (solo gas e vapori; vapori misti a liquido; specie solide trascinate)?

D.1.1.2 E' noto quali sono le sostanze che compongono lo sfianto a seguito di decomposizione termica della miscela reagente?

D.1.1.3 Quali sono le proprietà tossicologiche acute e croniche delle sostanze contenute nello sfianto (IDLH e LC50, TLV)?

L'incidente di Seveso, come quello di Bophal, ha dimostrato che, anche se la progettazione dei sistemi di sfianto consente di prevenire lo scoppio del reattore per cedimento meccanico, le conseguenze di un rilascio incontrollato sono drammatiche se le specie sono tossiche.

D.1.1.4 Gli sfiati presentano caratteristiche di infiammabilità?

Nel caso di componenti liquidi infiammabili, occorre confrontare la loro temperatura di infiammabilità con quella a cui in situazioni di emergenza avverrebbe l'eventuale sfianto di vapori dal reattore; l'analisi storica evidenzia infatti situazioni nelle quali la gravità delle conseguenze di evoluzioni runaway della reazione chimica è stata esacerbata da esplosioni e o incendi dei vapori infiammabili rilasciati con violenza all'interno dei reparti produttivi dopo l'apertura dei dispositivi di sfianto della pressione.

D.1.1.5 Dalle considerazioni precedenti, risulta l'esigenza di un convogliamento dello sfianto?

D.1.2 Linee di convogliamento degli sfiati e blow down

D.1.2.1 Lo scarico proveniente dai sistemi di protezione è convogliato a blow down?

Il sistema di blow-down è da considerarsi come una misura di sicurezza passiva. Nell'ambito del procedimento di verifica dell'analisi dei rischi, qualora il circuito di blow-down sia comune a più reattori, occorre prestare attenzione alla capacità dello stesso di accogliere lo sfianto contemporaneo da questi ultimi, nel caso lo scenario risulti credibile per effetto di cause comuni di guasto.

D.1.2.2 Il sistema di convogliamento e le linee sono dimensionate per la portata di scarico desiderata e per il salto di pressione ipotizzato?

D.1.2.3 Se il flusso rilasciato è bifasico, esiste un impianto di calmaggio inerziale a valle del disco di rottura o della valvola di sicurezza?

D.1.2.4 Le linee di convogliamento sono compatibili con le sezioni e gli accoppiamenti flangiati dei dispositivi di scarico?

– *I diametri nominali delle linee sono gli stessi degli organi di protezione?*

- *In nessun punto delle linee a monte e a valle dei dispositivi esistono restringimenti di sezione?*

D.1.2.5 Cosa è stato fatto per prevenire colpi d'ariete nella tubazione?

D.1.2.6 Le tubazioni di scarico sono sorrette in modo indipendente?

D.1.2.7 Le tubazioni di scarico sono protette contro gli accumuli di liquido?

D.1.2.8 Le tubazioni sono state progettate per ridurre al minimo la lunghezza e le curve?

D.1.2.9 Come viene rimossa l'eventuale condensa che si è accumulata nella tubazione di scarico?

D.1.2.10 E' possibile iniettare vapore nella tubazione di scarico, in modo da spegnere incendi o rimuovere occlusioni?

D.1.2.11 Le tubazioni di scarico sono sufficientemente spurgate e protette dal gelo?

D.1.2.12 Come si previene la formazione di tappi solidi nella tubazione?

In caso di condotti di blow-down particolarmente tortuosi occorre verificare che le perdite di carico e la presenza di liquidi viscosi e solidi trascinati non ostruisca lo scarico.

D.1.2.13 C'è un sistema di spurgo o di circuito inverso?

D.2 Sistemi abbattimento

D.2.1 Scrubber

D.2.1.1 Se le sostanze emesse sono tossiche, è stato previsto a valle del sistema di blow-down un idoneo sistema di abbattimento chimico prima dell'emissione in atmosfera?

D.2.1.2 La portata della soluzione di abbattimento è stata calcolata in modo tale da essere congrua anche con la corrente gassosa proveniente dallo sfiato contemporaneo delle diverse utenze asservite (cause comuni di guasto in caso di collegamento di diverse apparecchiature allo stesso sistema)?

D.2.1.3 Nell'ambito del SGS sono state procedurate le modalità e le periodicità del reintegro della soluzione di abbattimento e, nel caso di abbattitori dinamici, della pulizia degli ugelli?

D.2.1.4 E' installato un pH-metro per la verifica delle caratteristiche della soluzione di abbattimento ai fini della sua efficacia?

D.2.1.5 Le pompa di ricircolazione dispone di un'altra pompa di riserva?

D.2.1.6 Le pompe di ricircolazione sono asservite a gruppo elettrogeno, che garantisca la continuità del servizio?

D.2.1.7 E' installato un allarme per bassa portata di ricircolo della soluzione di abbattimento ovvero un allarme per basso livello del liquido di abbattimento?

D.2.1.8 La temperatura del liquido di abbattimento viene monitorata?

D.2.1.9 In caso di reazione di neutralizzazione esotermica è installato un allarme di massima temperatura tarato in corrispondenza dell'eventuale riduzione dell'efficienza di abbattimento per effetto termico?

D.2.2 Torcia

D.2.2.1 Se la sostanza è infiammabile è previsto un idoneo sistema di combustione in torcia?

D.2.2.2 Sono indicate tutte le apparecchiature dei diversi impianti i cui sfiati sono convogliati alla torcia?

D.2.2.3 Sono note le portate degli sfiati convogliati alla torcia sia in condizioni normali sia di emergenza?

D.2.2.4 Sono disponibili i criteri di dimensionamento della torcia in relazione alle portate massime convogliate in condizioni normali e di emergenza?

D.2.2.5 Sono state effettuate valutazioni in merito al massimo irraggiamento al suolo in condizioni di massima portata scaricata?

D.2.2.6 E' garantita l'affidabilità del sistema di innesco tramite fiamme pilota?

Capitolo 14

Lista di controllo per il reattore discontinuo

Lo scopo di una guida tecnica è quello di proporre un compendio delle problematiche principali connesse ad una determinata tematica senza, tuttavia, avere la pretesa di surrogare un'esperienza che può essere sviluppata solo sul campo attraverso l'approfondimento maturato anche avvalendosi di strumenti specifici.

In ambito generale di analisi di rischio uno strumento piuttosto diffuso è rappresentato dalle liste di controllo che hanno lo scopo di orientare il valutatore nel porsi le domande necessarie all'acquisizione di tutti gli elementi che consentano di poter accertare il livello di sicurezza del processo e dell'impianto, anche nell'ottica di prevenzione e di mitigazione del rischio.

Le liste di controllo, com'è facile intuire, non esauriscono il novero delle domande da porsi rispetto agli elementi che incidono sulla sicurezza di un sistema, ma rappresentano comunque uno strumento utile a delineare un quadro d'insieme degli aspetti essenziali che devono essere considerati ed indagati con diverso grado di approfondimento rispetto alla peculiarità del caso in esame.

Tale precisazione è importante in quanto, giova ricordarlo, la risposta ad un quesito non implica aver immediatamente chiarito l'aspetto specifico; al contrario, ogni risposta richiede comunque una successiva analisi che pretende, per essere efficace, un adeguato livello di comprensione delle fenomenologie ed una approfondita conoscenza impiantistica.

In questo capitolo il percorso di valutazione già illustrato e commentato nel precedente Capitolo 13 viene riproposto in modo unitario nella forma di lista di controllo per la verifica del pericolo di reazioni runaway nel caso dei reattori batch. È stata volutamente focalizzata l'attenzione unicamente su quegli aspetti

che costituiscono le finalità della presente trattazione: tutti gli aspetti di sicurezza riguardanti altre problematiche (ad esempio potere corrosivo delle sostanze, schiumeggiamento, atmosfere infiammabili, esplosioni da polveri) necessitano senz'altro di altrettanta attenzione, ma esulano dal campo di interesse del presente lavoro e meritano quindi una trattazione a parte.

14.1 Criteri di applicazione della lista di controllo

La lista di controllo si articola in una sequenza di domande formulate in maniera tale da indurre l'utente a farsi carico di determinate problematiche qualora non adeguatamente affrontate, orientandolo eventualmente nell'individuazione di soluzioni migliorative. A tale proposito, occorre precisare che tale strumento non sostituisce un'analisi sistematica di dettaglio né tanto meno rappresenta una norma tecnica rispetto alla quale formulare prescrizioni, diffide, provvedimenti. L'approccio da tenere in caso di risposta negativa non è definibile a priori ma è da valutarsi volta per volta, in quanto i singoli punti della lista di controllo non possono ritenersi contemporaneamente applicabili all'intero spettro delle situazioni di processo e di impianto riscontrabili nel panorama industriale corrente. Pertanto l'adozione di soluzioni tecnico-gestionali migliorative individuate a valle dell'applicazione della lista di controllo implica comunque una fase ragionata di disamina e confronto tra il valutatore e il gestore, comunque in termini relativi e non assoluti.

Fatte le doverose precisazioni sulla valenza non assoluta della lista di controllo, si ritiene opportuno fornire alcune indicazioni di carattere operativo per la sua lettura ed applicazione. Se nel precedente capitolo il percorso di valutazione è stato guidato con commenti nell'intento di aiutare a meglio comprendere alcuni aspetti e problematiche rimandando alla linea guida per una loro trattazione più esaustiva, nella lista di controllo di questo capitolo il medesimo percorso viene ora presentato in maniera sequenziale con l'indicazione dei riferimenti ai contenuti della linea guida e alla lista di controllo utilizzata in ambito di verifiche sul Sistema di Gestione della Sicurezza.

Se è evidente l'intento di indirizzare l'utente alla migliore comprensione delle problematiche attraverso il richiamo ai capitoli e ai paragrafi della linea guida in cui determinati argomenti vengono trattati, si ritiene necessaria una precisazione in merito alla scelta di proporre a riferimento anche i contenuti del SGS.

Come già evidenziato, sono essenzialmente due i contesti in cui il valutatore si trova a dover considerare la sicurezza di un sistema rispetto al pericolo di reazioni runaway, ovvero l'istruttoria tecnica del Rapporto di

Sicurezza e la verifica ispettiva sul SGS. Ovviamente, a seconda del contesto, il percorso di disamina e valutazione della medesima problematica si dovrà concretizzare secondo un approccio diverso in quanto diverse sono le finalità dei due procedimenti.

La medesima lista di controllo, quale possibile strumento di supporto al valutatore nel percorso di disamina di pericoli di reazione runaway, potrà quindi essere utilizzata secondo approcci differenti. In particolare, se in corso di istruttoria tecnica si auspica un'applicazione sistematica della lista di controllo finalizzata ad evidenziare, ancorché in modo non assoluto ed esaustivo, l'adeguatezza delle scelte processistiche e delle soluzioni impiantistiche adottate dal gestore per prevenire e mitigare le conseguenze derivanti da dinamiche runaway, in corso di verifica SGS la valenza della lista di controllo consiste invece nel portare all'attenzione della commissione ispettiva le problematiche rispetto alle quali ricercare i riscontri dell'attuazione del sistema di gestione.

In questo ambito quindi il punto di vista del valutatore sarà spostato dal particolare al generale, nell'intento di verificare non tanto l'adeguatezza dei sistemi di prevenzione e protezione rispetto ai pericoli di quel determinato contesto (processo e impianto) quanto l'adeguatezza dei criteri con cui il gestore ha affrontato le medesime problematiche nell'ambito del proprio sistema di gestione.

14.2 Esempi di applicazione della lista di controllo

Per maggiore chiarezza rispetto a quanto già esposto al paragrafo precedente, si propone nel seguito una esemplificazione dell'applicazione della lista di controllo nei due ambiti, istruttoria tecnica e verifica ispettiva sul SGS.

14.2.1 Applicazione in ambito di istruttoria tecnica

La verifica dell'adeguatezza dell'impianto rispetto ai pericoli associati a possibili dinamiche di tipo runaway rappresenta certamente l'aspetto nodale nell'ambito degli approfondimenti in sede di istruttoria tecnica. L'analisi dei rischi condotta dal gestore in ambito di Rapporto di Sicurezza dovrebbe contenere analisi specifiche (quali HAZOP, what if, ecc...) volte all'identificazione delle apparecchiature e delle strumentazioni critiche che, in caso di anomalia funzionale, potrebbero essere causa di innesco di evoluzioni pericolose del processo.

L'adeguatezza del sistema dal punto di vista impiantistico in termini di sistemi di prevenzione, sistemi di controllo, interblocchi o ridondanze adottati con l'obiettivo di ridurre gli eventi iniziatori della spirale che conduce alla divergenza dovrebbe essere sostenuta dal gestore alla luce della caratterizzazione cinetica e termodinamica del processo. Notevole rilevanza assumono anche gli studi per la caratterizzazione del regime fluidodinamico che si può instaurare in condizioni normali e in condizioni anomale, per la valutazione dell'adeguatezza dei dispositivi di scarico.

L'esperienza maturata nell'ambito delle istruttorie dei Rapporti di Sicurezza consente ad oggi di affermare che solitamente ad oggi il problema delle reazioni runaway è affrontato al limite dal punto di vista della probabilità di accadimento dell'evento senza valutare le conseguenze dello scenario se non in casi estremamente particolari. L'attenzione del valutare dovrà pertanto essere orientata prioritariamente ad accertare l'adeguatezza e la coerenza delle ipotesi assunte nell'ambito ad esempio dell'albero dei guasti per verifica della stima della frequenza di tale tipologia di scenari. Le successive valutazioni, se ritenute opportune, dovranno necessariamente tenere conto in modo sistematico della situazione impiantistica e la lista di controllo illustrata nel seguito può costituire un valido supporto.

14.2.2 Applicazione in ambito di verifica sul SGS

Il controllo degli aspetti correlati alla conduzione in sicurezza dei reattori industriali rispetto ai pericoli di reazioni runaway assume un ruolo essenziale nell'ambito di una verifica ispettiva sul Sistema di Gestione della Sicurezza condotta ai sensi dell'art. 25 del D.Lgs. 334/99 e s.m.i.

Le questioni sollevate dalla lista di controllo proposta nel seguito hanno infatti ricadute su tutti gli elementi fondamentali del SGS definiti dal D.M. 9 agosto 2000 e possono essere lo spunto, per la commissione di verifica, per la ricerca di riscontri dell'attuazione di un sistema di gestione che si fa concretamente carico delle problematiche del contesto specifico.

A titolo esemplificativo e facendo riferimento alla lista di controllo adottata per le verifiche ispettive, partendo dai fondamenti del SGS, vale a dire l'identificazione e valutazione dei pericoli, è evidente che un sistema di acquisizione ed aggiornamento delle informazioni di base (**3.i – Identificazione delle pericolosità di sostanze e processi e definizione di criteri e requisiti di sicurezza**) che prevede di procedere anche ad approfondimenti sperimentali qualora i dati di letteratura non siano sufficientemente affidabili dà garanzie sul

corretto approccio alle problematiche di stabilità termica connesse a sostanze e processi.

ESEMPIO 1

Durante la verifica ispettiva SGS si apprende che è stata sviluppata in stabilimento una procedura che prevede l'utilizzo di strumentazione specifica, in parte disponibile presso il laboratorio di ricerca e sviluppo dello stabilimento. Per i casi particolari ci si avvale di strutture specialistiche del gruppo collocate in un altro Paese europeo.

L'attività è svolta prioritariamente per caratterizzare la stabilità termica delle materie prime, degli intermedi di reazione e dei prodotti finiti nel caso dei processi nuovi ancora in fase di sviluppo. Inoltre una parte delle risorse è dedicata ad approfondire gli aspetti di sicurezza relativi a reazioni condotte già da molti anni e per le quali, all'entrata in produzione degli impianti, questo tipo di studi non era stato svolto.

L'analisi dei rischi condotta dal gestore (**3.ii Identificazione dei possibili eventi incidentali e analisi di sicurezza**) dovrà contenere analisi specifiche (quali HAZOP, what if, ecc...) volte all'identificazione delle apparecchiature e strumentazioni critiche sulle quali condurre un programma di controlli e verifiche (**4.i Identificazione degli impianti e delle apparecchiature soggette ai piani di verifica**) al fine di assicurare la loro efficienza nel tempo.

Inoltre l'identificazione di eventuali stadi critici consente di intervenire sull'impianto (**3.iii – Pianificazione degli adeguamenti impiantistici e gestionali per la riduzione dei rischi ed aggiornamento**) prevedendo interblocchi o ridondanze oppure automatizzando le operazioni che, condotte manualmente, potrebbero rivelarsi evento iniziatore della spirale che conduce alla divergenza.

Gli studi approfonditi per l'individuazione delle potenziali criticità hanno ricadute impiantistiche in termini di progettazione, in caso di nuovo impianto dedicato ad una determinata produzione, o in termini di gestione delle modifiche (**5.i Modifiche tecnico-impiantistiche, procedurali, organizzative**) in caso di impianti multipurpose, come nel caso ad esempio delle industrie farmaceutiche in cui i reattori vengono adattati al processo da condurre in funzione della campagna di produzione.

ESEMPIO 2

La gestione delle modifiche tecniche o gestionali è un aspetto molto delicato. Durante la verifica ispettiva SGS si apprende che, per una razionalizzazione dei serbatoi di stoccaggio e una complessiva riduzione delle tipologie di sostanze pericolose, in un reattore di produzione è stato cambiato il solvente di reazione. La dimetilformammide, che ha una temperatura di ebollizione di circa 150°C ed è stata utilizzata per anni, dalla formula zione iniziale del processo, è stata sostituita con una miscela di toluene ed esano, la cui temperatura di ebollizione è di 90°C.

Sarebbe utile, nel confronto con l'Azienda per la valutazione dei vari aspetti del SGS, approfondire se sono state considerate le ricadute che questa modifica ha sulla problematica di reazione runaway. Ad esempio possono variare le caratteristiche di scambio termico, la temperatura operativa a cui si conduce la reazione, la viscosità del sistema e quindi il fabbisogno di potenza per l'agitazione, etc...

L'iter per la realizzazione dei lavori deve seguire un percorso documentato da riscontri oggettivi, che possano fornire al verificatore una prova della consapevolezza dei responsabili aziendali nei confronti delle problematiche di stabilità termica delle sostanze. Si partirà in questo caso dalle motivazioni che hanno portato all'individuazione della necessità della modifica e di conseguenza alla sua richiesta formale, fino alla gestione di tutta la documentazione connessa, aggiornamento di P&I, emissione di permessi di lavoro, verifica dell'esecuzione e collaudo dell'impianto, aggiornamento di istruzioni operative in condizioni di marcia normale ed al verificarsi di anomalie, formazione degli addetti in reparto con motivazioni e sensibilizzazione del personale, ecc...

Tutti gli aspetti connessi all'organizzazione aziendale hanno ricadute su una gestione corretta delle problematiche connesse alla conduzione in sicurezza del processo rispetto alla prevenzione di situazioni che possono far insorgere reazioni runaway. Ad esempio devono essere espressamente nominati i responsabili (**2.i – Definizione delle responsabilità, delle risorse e della pianificazione delle attività**) dell'acquisizione e dell'aggiornamento delle informazioni necessarie sulla sicurezza di sostanze e processo, della conduzione e dell'aggiornamento delle analisi preliminari ed approfondite del pericolo associato a sostanze e processi, della stesura ed aggiornamento delle procedure ed istruzioni operative per la conduzione del processo in sicurezza, con l'individuazione di azioni correttive al verificarsi di anomalie, dell'esecuzione degli interventi impiantistici e/o gestionali individuati per la riduzione del rischio, ecc... Se tali aspetti sono importanti nella gestione di qualsiasi tipologia di stabilimento industriale, risultano essenziali nelle realtà in cui vengono condotti processi che potenzialmente possono portare alla divergenza e all'esplosione del reattore.

I programmi di informazione al personale devono ricomprendere le informazioni sulla pericolosità connessa alla stabilità di sostanze e processi (**2.ii Attività di informazione**) mentre i corsi di formazione ed aggiornamento (**2.iii – Attività di formazione ed addestramento**) devono essere volti alla presentazione dei pericoli associati alle sostanze ed ai processi, alle risultanze dell'analisi dei pericoli condotta, ai motivi che portano alla necessità di modifiche per la conduzione del processo ad un maggiore livello di sicurezza, all'addestramento in campo in seguito a modifiche impiantistiche o operative di conduzione del processo, sulle possibili conseguenze delle anomalie che si possono verificare, in modo da rendere gli operatori consapevoli delle potenziali ricadute di uno scostamento dall'istruzione operativa assegnata (**2.iv – Fattori umani, interfacce operatore e di impianto**) e minimizzare gli errori operativi.

Le procedure operative (**4.iii – Procedure operative e istruzioni nelle condizioni normali e di emergenza**) dovranno contenere, oltre alle modalità di conduzione degli impianti in condizioni normali, chiari riferimenti ai valori limite dei parametri operativi che possono essere considerati indicatori di una situazione anomala che potrebbe portare alla divergenza del processo e le relative azioni per riportare il processo nelle normali condizioni operative o per intervenire a mettere in sicurezza il reattore con azioni di protezione attiva (inibizione, quenching, ...).

ESEMPIO 3

Esaminando le procedure operative sviluppate per un impianto la cui conduzione è prevalentemente manuale, si nota che sono stati stabiliti dei valori limite per la temperatura che può essere raggiunta dal sistema di reazione in caso di anomalie.

Si riscontra positivamente che ad ogni valore individuato sono associate una serie di istruzioni operative, come ad esempio l'apertura di una valvola sulla linea dell'acqua di raffreddamento, pensate per cercare di riprendere il controllo del reattore.

Dalla verifica in campo si riscontra positivamente che le valvole sulla linea dell'acqua di raffreddamento, così come l'eventuale circuito dell'acqua di raffreddamento di emergenza, sono colorate in modo diverso dalle altre e facilmente identificabili a un primo colpo d'occhio.

Le azioni da porre in essere al verificarsi di una deviazione del processo faranno parte del piano di emergenza interno (**6 - Pianificazione di emergenza**) e saranno oggetto di specifiche esercitazioni periodiche registrate e documentate.

La raccolta dell'esperienza operativa dello stabilimento ha sempre una grande importanza, ma assume un ruolo strategico nel caso di stabilimenti in cui vengono condotti processi chimici.

Dall'esame sistematico di incidenti, quasi incidenti, anomalie verificatisi in stabilimento (**7.ii – Analisi degli incidenti e dei quasi incidenti**), condotto ad esempio con l'ausilio di tecniche strutturate di analisi quali quelle presentate nella *Linea Guida APAT "Analisi post-incidentale nelle attività a rischio di incidente rilevante" n. 33/2005*, emerge quanto il sistema di gestione della sicurezza sia costruito ed attuato in modo consapevole per prendersi carico dei pericoli connessi alla pericolosità delle sostanze detenute e dei processi condotti e possono essere individuati gli ambiti che necessitano di azioni di miglioramento.

Tra gli indicatori individuati ai fini del controllo delle prestazioni del sistema (**7.i – Valutazione delle prestazioni**) devono essere ricompresi anche parametri che diano riscontro di quanto il processo è "tenuto sotto controllo": ad esempio anche anomalie strumentali sugli indicatori di temperatura o errori di dosaggio possono essere significativi, anche se non hanno comportato conseguenze gravi sull'impianto, per individuare azioni di miglioramento, tempi più idonei per le verifiche periodiche, istruzioni operative espresse più chiaramente.

In sintesi, tutti i punti della lista di controllo utilizzata per le verifiche ispettive sul sistema di gestione della sicurezza possono essere caricati di profondo significato se contestualizzati in uno stabilimento in cui si conducono processi esotermici in reattori di tipo batch ed i riscontri che il verificatore può raccogliere possono essere innumerevoli ed ovviamente non generalizzabili per l'originalità e la peculiarità di ciascun processo industriale e dello specifico sistema di gestione della sicurezza che lo prende in carico.

Lista di controllo per il reattore discontinuo

	Linea Guida	Check list SGS
A.1 Rischi connessi alle sostanze	Capitoli 2-4-5	3.i
A.1.1 Sono note le caratteristiche delle sostanze e dei preparati coinvolti nel processo, come materie prime, prodotti o intermedi?		
A.1.1.1 Proprietà generali chimico-fisiche <ul style="list-style-type: none"> – <i>Temperatura di fusione</i> – <i>Temperatura di ebollizione</i> – <i>Calore latente di vaporizzazione</i> – <i>Tensione di vapore alle diverse temperature raggiunte durante il processo</i> – <i>Calore specifico</i> – <i>Stato fisico alle diverse condizioni di temperatura e pressione alle quali è condotto il processo</i> 	Tabella 2.1 pag.13	
A.1.1.2 Infiammabilità/esplosività <ul style="list-style-type: none"> – <i>Temperatura di infiammabilità</i> – <i>Temperatura di autoignizione</i> – <i>Limiti di infiammabilità</i> – <i>Limiti di esplosività</i> – <i>Numero di pericolo Nf attribuito da NFPA</i> – <i>Bilancio di ossigeno</i> – <i>Reazioni di ossidazione esplosiva</i> – <i>Diagrammi di stato sistemi ternari</i> 	Paragrafo 2.1, 2.2 Paragrafo 4.4 Paragrafo 4.6 Paragrafo 2.2 Paragrafo 2.2.1	
A.1.1.3 Reattività e instabilità <ul style="list-style-type: none"> – <i>Struttura molecolare e gruppi caratteristici instabili</i> – <i>Sostanze incompatibili</i> – <i>Tendenza alla polimerizzazione spontanea</i> – <i>Numero di pericolo Nr attribuito da NFPA</i> – <i>Temperatura di inizio decomposizione (Tdec)</i> – <i>Principali prodotti di decomposizione</i> 	Paragrafo 2.4 Paragrafo 2.4.1 Paragrafo 4.2 Paragrafo 4.4	

	Linea Guida	Check list SGS
1.1.4 Tossicità acuta e cronica <ul style="list-style-type: none"> – Dose letale, LD50 – Tossicità acuta per inalazione, LC50 e IDLH – Tossicità cronica per inalazione, TLV e ERPG – Numero di pericolo Nt attribuito da NFPA 	Paragrafo 2.3 Paragrafo 2.3.1 Paragrafo 4.4	
1.1.5 Ecotossicità	Paragrafo 2.3.2	
A.1.2 Sono previsti nel sistema di gestione aziendale specifici criteri e strumenti per l'acquisizione delle caratteristiche di pericolosità delle sostanze ed il loro tempestivo aggiornamento? Ad esempio:	Capitolo 4	
A.1.2.1 Schede di sicurezza, classificazione ed etichettatura	Paragrafo 2.5	
A.1.2.2 Metodi di screening preliminare (es. flowchart, tavole di compatibilità)	Paragrafo 4.1, 4.2	
A.1.2.3 Programmi software e banche dati	Paragrafo 4.3, 4.9	
A.1.2.4 Metodi predittivi teorici (es. bilancio di ossigeno, indice di Stull, CHETAH)	Paragrafo 4.6, 4.7, 4.8	
A.1.3 Sono adottati criteri e procedure gestionali per salvaguardare la stabilità delle sostanze in ambito di movimentazione e stoccaggio?		4 iii, 4 v
A.1.3.1 Sono adottati criteri e procedure gestionali per: <ul style="list-style-type: none"> – l'identificazione e il riconoscimento delle sostanze? – il loro corretto immagazzinamento (evitando rischi di confusione)? – la loro movimentazione in sicurezza tra depositi, serbatoi di stoccaggio e reparti di produzione? 		
A.1.3.2 Viene effettuato il controllo qualità delle sostanze in ingresso allo stabilimento (ad esempio il titolo della materia prima, oppure la concentrazione di impurezze)?	Paragrafo 3.8.6	
A.1.3.3 Sono adottati accorgimenti per prevenire la contaminazione con ruggine, aria, acqua, olio, metalli e altre sostanze?	Paragrafo 3.8.6	

	Linea Guida	Check list SGS
A.1.4 Sono adottati criteri e procedure gestionali per ridurre i rischi associati allo stoccaggio e movimentazione di sostanze pericolose?		4 iii
A.1.4.1 Gli stoccaggi di sostanze pericolose sono strettamente commisurati alle reali necessità di gestione del processo?		
A.1.4.2 Il numero e le dimensioni dei serbatoi sono quelli effettivamente necessari?		
A.1.4.3 Il processo e le apparecchiature sono progettati per ridurre al minimo gli stoccaggi pericolosi?		
A.1.4.4 Le sostanze pericolose solide possono essere movimentate come tali anziché in soluzione?		
A.1.4.5 E' prevista la riduzione al minimo dello stoccaggio di prodotti intermedi pericolosi?		
A.1.4.6 La pressione di alimentazione dei materiali base può essere mantenuta inferiore alla pressione di esercizio dei vessel che li ricevono?		
A.1.4.7 Le fasi del processo possono essere realizzati in una serie di recipienti distinti e in cascata per ridurre la complessità e la portata di alimentazione, dei servizi e dei sistemi ausiliari?		
A.2 Rischi generali connessi alla reazione chimica e al processo	Capitoli 3-4-5	3 i
A.2.1 E' nota o valutata sperimentalmente l'esotermia della reazione?		
A.2.1.1 La reazione globale (primaria) appartiene ad una delle famiglie che sono più note per la loro esotermia?	<i>Tabella 3.1</i>	
A.2.1.2 E' noto il calore di reazione (entalpia della reazione ΔH_r)?	<i>Paragrafo 3.2</i>	
A.2.1.3 E' disponibile un valore sperimentale del calore di reazione riferito all'unità di massa della miscela di reazione?		
A.2.2 Sono noti o sono stati valutati sperimentalmente i principali parametri chimico-fisici della miscela di reazione?	Capitolo 5	3 i
A.2.2.1 E' nota la temperatura di ebollizione della miscela reagente a pressione ambiente?		
A.2.2.2 E' noto il calore specifico medio della miscela di reazione?		
A.2.2.3 E' noto il calore latente di evaporazione?		

	Linea Guida	Check list SGS
A.2.3 Sono noti o sono stati valutati sperimentalmente i massimi livelli termici associabili alla reazione primaria durante la conduzione del processo?		3 i
A.2.3.1 E' nota la temperatura operativa massima raggiunta in condizioni normali di processo?		
A.2.3.2 E' stato valutato sperimentalmente il valore di ΔT adiabatico?	<i>Paragrafo 3.6.1</i>	
A.2.3.3 E' disponibile un tracciato sperimentale? E' possibile ricavare informazioni sull'andamento della reazione nelle effettive condizioni operative scelte per il processo industriale?		
A.2.3.4 E' nota la massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche (MTSR)?	<i>Paragrafo 3.6.2</i>	
A.2.3.5 E' noto il tempo occorrente per raggiungere la massima velocità di reazione in condizioni adiabatiche a partire dalle condizioni di processo ordinarie (TMR)?	<i>Paragrafo 3.6.3</i>	
A.2.3.6 E' nota la velocità di reazione alla temperatura massima raggiungibile in condizioni adiabatiche (MTSR)	<i>Paragrafo 3.6.4</i>	
A.2.3.7 E' nota la velocità di reazione alla normale temperatura di processo	<i>Paragrafo 3.6.3, 3.4</i>	
A.2.4 Sono note o sono state individuate sperimentalmente eventuali reazioni secondarie e/o di decomposizione?	Paragrafo 3.7	3 i
A.2.4.1 La reazione secondaria porta alla formazione di prodotti termicamente instabili?		
A.2.4.2 La reazione di decomposizione porta alla formazione di specie gassose?		
A.2.5 Sono noti o sono stati valutati sperimentalmente i seguenti parametri della reazione secondaria?	Paragrafo 3.7	3 i
A.2.5.1 E' stata valutata sperimentalmente la T_{onset} di innesco di eventuali reazioni secondarie esotermiche?	<i>Paragrafo 5.1</i>	
A.2.5.2 E' stata valutata sperimentalmente la T_{onset} di inizio formazione di specie gassose?	<i>Paragrafo 5.1</i>	
A.2.5.3 E' stato valutato sperimentalmente l'incremento adiabatico di temperatura conseguente alla reazione secondaria di decomposizione?	<i>Paragrafo 5.2</i>	

	Linea Guida	Check list SGS
A.2.6 Il processo è stato progettato adottando qualcuno dei seguenti criteri di mitigazione?		3iii, 4 iii
2.6.1 Scelta di temperature e pressioni di processo il più possibile ridotte e vicine alle condizioni ambientali	<i>Paragrafo 9.2.1</i>	
2.6.2 Scelta di sostanze (esclusi i reagenti, quindi ad esempio i solventi di reazione) che iniziano ad evaporare a temperature superiori a quelle massime raggiungibili	<i>Paragrafo 10.1.2</i>	
2.6.3 Scelta di sostanze (esclusi i reagenti, quindi ad esempio i solventi di reazione) che iniziano ad evaporare a temperature inferiori a quelle di decomposizione delle sostanze presenti	<i>Paragrafo 10.1.2</i>	
2.6.4 Scelta di parametri operativi atti a mantenere i vapori al di fuori dei limiti di infiammabilità		
2.6.5 Scelta di fluidi di scambio termico la cui temperatura massima, anche in caso di anomalie, non possa superare quella di decomposizione delle sostanze presenti		
2.6.6 Dosaggio continuo di almeno uno dei reagenti, la cui portata è determinata in base alla velocità di reazione alla temperatura di processo, per evitare gli accumuli		
2.6.7 La miscela reagente è diluita, in modo che si operi con volano termico elevato		
2.6.8 Condizioni di reazione (temperatura, pressione) meno severe con l'ausilio di catalizzatori o con aumenti delle portate di riciclo		
B.1 Rischi specifici connessi al reattore (per i sistemi di agitazione e scambio termico, controllo temperatura e pressione si rimanda ai paragrafi specifici)		
B.1.1 Caratteristiche costruttive ed aspetti generali	Capitolo 8	5.i
B.1.1.1 Il reattore è del tipo multi purpose oppure è dedicato a una reazione specifica che viene condotta secondo una formulazione sempre identica?		
B.1.1.2 I materiali di costruzione del reattore e delle apparecchiature sono stati scelti, oltre che per la loro resistenza alla corrosione, anche per la loro inattitudine ad influire sulla reazione?	<i>Paragrafo 8.1.2</i>	

	Linea Guida	Check list SGS
B.1.1.3 Il reattore e le apparecchiature connesse sono stati progettati avendo minimizzato i volumi in relazione al tenore esotermico della reazione?		
B.1.1.4 Il reattore e le apparecchiature connesse sono progettati per resistere alla sovrappressione massima che si può determinare in condizioni anomale di esercizio?		
B.1.1.5 Il reattore e le altre apparecchiature impiegate sono in grado di operare anche a pressioni superiori a quelle abituali di processo?		
B.1.2 Grado di riempimento del reattore	<i>Paragrafo 10.1.1</i>	
B.1.2.1 Il reattore è dotato di indicatore di livello, per prevenire sovrariempimenti accidentali? – <i>L'indicatore di livello è collegato ad un allarme di tipo acustico e/o ottico?</i> – <i>La segnalazione di allarme avviene in luogo presidiato (in locale, in sala controllo, ecc.)?</i>		
B.1.2.2 Il massimo grado di riempimento del reattore tiene conto di: – <i>capacità e caratteristiche dei sistemi di scambio termico?</i> – <i>suscettibilità allo schiumeggiamento della massa reagente?</i> – <i>necessità di contenere il liquido usato per l'annegamento del reattore in emergenza</i>		
B.1.3 Carico del reattore e dosaggio dei reagenti		
B.1.3.1 Se il dosaggio dei reagenti è discontinuo, la precisione nella misurazione della quantità in peso caricata nel reattore è affidabile? E' installato un sistema di arresto automatico quando il peso richiesto è stato raggiunto?	<i>Paragrafo 10.1.3, 3.8.2</i>	
B.1.3.2 Se il dosaggio dei reagenti è semicontinuo, è connesso ad un sistema di controllo delle portate collegato ad almeno un parametro fisico? (T, P, pH, livello,...)? E' presente un indicatore di portata sulla tubazione di adduzione dei reagenti? E' presente un sistema di blocco dell'adduzione dei reagenti in caso di arresto dell'agitatore? E' presente un sistema di blocco dell'adduzione dei reagenti in caso di temperatura eccessiva?	<i>Paragrafo 10.1.3</i>	
B.1.3.3 Se sono caricate sostanze infiammabili all'interno del reattore, può verificarsi l'immissione di aria durante l'esercizio? E' previsto un sistema di inertizzazione della fase vapore?		4 iii

	Linea Guida	Check list SGS
B.1.3.4 Se all'interno del reattore sono caricate polveri, esse sono caricate con un sistema dedicato (es. tramoggia di carico, trasporto pneumatico...)? Se sono caricate manualmente attraverso il boccaporto, è prevista una preventiva sequenza di inertizzazione? Sono previsti dei sistemi che rivelino la presenza di ossigeno nell'atmosfera ritenuta inerte?	<i>Paragrafo 2.2.2</i>	
B.1.3.5 Se è prevista l'aggiunta di catalizzatori, essa è realizzata in continuo, oppure in dosi distinte, oppure in una unica dose?	<i>Paragrafo 3.3, 3.8.2</i>	
B.1.3.6 La sequenza operativa di carico dei reagenti prevede come prima fase il caricamento a freddo del solvente?		
B.1.3.7 Durante il dosaggio di reagenti o dei catalizzatori si controlla che l'agitatore funzioni?	<i>Paragrafo 8.2</i>	
B.1.3.8 Se i reagenti sono caricati quando la temperatura è già idonea all'avvio della reazione, quali azioni tecnico-gestionali sono adottate per evitare partenze ritardate o partenze dopo riscaldamenti prolungati?		
B.1.3.9 Esistono fogli di marcia procedurati che dettagliano la sequenza di carico di solvente, reagenti e prodotti ausiliari?		
B.1.4 Aspetti generali sulla conduzione e il controllo del processo	Paragrafo 8.7	4 iii
B.1.4.1 Durante la conduzione del processo è possibile controllare il pH? – <i>Il controllo del pH avviene mediante campionamenti saltuari o in continuo mediante sonda dedicata?</i> – <i>E' possibile effettuare una correzione del pH durante lo svolgimento del processo? Come?</i>		
B.1.4.2 E' possibile controllare la concentrazione della specie chimica più reattiva durante il processo? – <i>Come avviene il controllo?</i> – <i>E' possibile effettuare una correzione di tale concentrazione?</i>		
B.1.4.3 Se durante il processo si forma schiuma, esiste un sistema meccanico per il suo abbattimento?		

	Linea Guida	Check list SGS
B.1.4.4 Gli strumenti di indicazione, regolazione, allarme e blocco sono normalmente e facilmente visibili dagli operatori ed accessibili ad essi?		
B.1.4.5 Quale esperienza di processo è presente nello stabilimento e nella Società di appartenenza? <ul style="list-style-type: none"> – C'è una esperienza industriale di base? – La Società è associata con gruppi con cui può condividere le esperienze di prodotti o processi particolari o gli insegnamenti derivanti da eventuali incidenti? 		
B.1.5 Anomalie di processo riferite al reattore		3 ii
B.1.5.1 E' stata svolta un'analisi sistematica dei pericoli che possono derivare da una delle seguenti anomalie di processo? <ul style="list-style-type: none"> – Pulizia o bonifica non adeguata del reattore – Errore nella sequenza del caricamento – Eccesso o diminuzione di reagente chiave – Presenza di impurezze – L'avvio ritardato di una reazione a batch durante la carica dei reagenti – Sviluppo di punti caldi – Immissione di aria nel reattore durante l'esercizio – Contatto accidentale tra la massa di reazione e il fluido di scambio termico 	Paragrafo 9.2.2	
B.1.5.2 L'eventuale fermata del reattore determina anche quella di altri impianti dello stabilimento?		
B.1.6 Termine del processo e scarico del reattore		4 iii
B.1.6.1 La reazione si arresta dopo i tempi stabiliti dal processo? Come?		
B.1.6.2 Lo scarico del reattore avviene a mezzo pompe? Le pompe hanno una portata sufficiente a permettere lo svuotamento rapido del reattore in emergenza?		
B.1.6.3 Lo scarico del reattore avviene mediante vuoto? Il reattore può essere sottoposto ad un grado di vuoto eccessivo?		
B.1.6.4 Le valvole di scarico sono servoassistite, motorizzate e comandabili a distanza?		
B.1.6.5 È previsto lo scarico rapido in vasca di annegamento nel caso di anomalie?		

	Linea Guida	Check list SGS
B.2 Rischi specifici connessi al sistema di agitazione	Paragrafo 8.2	3 ii
B.2.1 Aspetti generali ed identificazione dei pericoli	Paragrafo 9.2.2	
B.2.1.1 L'avviamento dell'agitatore è manuale oppure in automatico, ad esempio con interblocco sull'inizio del dosaggio delle materie prime nel reattore?		
B.2.1.2 Come avviene la trasmissione della rotazione tra il motore e l'asta girante? Ad esempio tramite riduttori meccanici, oppure cinghie di trasmissione, oppure il motore elettrico è munito di inverter?		
B.2.1.3 È stata svolta un'analisi sistematica dei fattori che possono determinare l'insorgere di una reazione divergente? Ad esempio: <ul style="list-style-type: none"> – <i>La rottura/fermata dell'agitatore in un reattore agitato e raffreddato, per l'aumento eccessivo di temperatura o di pressione</i> – <i>La rottura/fermata dell'agitatore in un reattore riscaldato e incamiciato, per i surriscaldamenti localizzati sulla superficie a contatto con il liquido</i> 		
B.2.2 Affidabilità del sistema di agitazione	Paragrafo 8.2	3 ii,4 i
B.2.2.1 Sono presenti allarmi collegati ai sistemi di miscelazione/agitazione? <ul style="list-style-type: none"> – <i>Amperometro su agitatori meccanici elettrodinamici o oleodinamici</i> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Fornisce allarme per alto assorbimento? ▪ Fornisce allarme per basso assorbimento? – <i>Contagiri sull'albero dell'agitatore</i> – <i>Rivelatori di flusso su sistemi di agitazione a fluido (aria, gas inerte, etc...)</i> 		
B.2.2.2 Esistono dei sistemi di agitazione ausiliari della massa di reazione quali quelli a fluido gorgogliante nella massa di reazione (aria, gas inerte, etc...)? <ul style="list-style-type: none"> – <i>Se sì, su tali sistemi sono installati dei rilevatori di presenza del flusso?</i> 		

	Linea Guida	Check list SGS
<p>B.2.2.3 Sono individuate e valutate le cause e le conseguenze dei potenziali malfunzionamenti dell'agitatore?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Blocco improvviso per guasti elettromeccanici al sistema di comando (rottura del riduttore, delle cinghie o del giunto di trasmissione, dei cuscinetti, mancanza di energia o altro)</i> – <i>Fermata non prevista e successivo riavviamento manuale</i> – <i>Avviamento in ritardo</i> – <i>Rotazione più veloce o più lenta del previsto</i> – <i>Rotazione in senso contrario</i> – <i>Arresto meccanico</i> 		
<p>B.2.2.4 Possono essere causa della riduzione della capacità dell'agitazione:</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Sovraccarico nel riempimento del reattore</i> – <i>Carenza del solvente</i> – <i>Eccessivo transitorio termico</i> – <i>Aumento della viscosità della miscela</i> 		
B.3 Rischi connessi ai sistemi di scambio termico		3 ii,4 i
B.3.1 Aspetti generali ed identificazione dei pericoli		
B.3.1.1 I circuiti di raffreddamento e riscaldamento sono indipendenti?		
B.3.1.2 Se no, sono comunque installati affidabili dispositivi di intercettazione che impediscano il riflusso del fluido riscaldante nel circuito di quello refrigerante?		
<p>5.1.2 La durata delle fasi di riscaldamento e di raffreddamento è chiaramente indicata e registrata su fogli di lavorazione?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Accanto a quella prevista dal foglio di lavorazione, l'operatore può annotare la durata effettivamente impiegata e farne un confronto?</i> 		
5.1.3 Sono in atto procedure per il controllo periodico delle incrostazioni delle superfici di scambio termico?	Paragrafo 3.8.1	

	Linea Guida	Check list SGS
5.1.4 Gli operatori sono istruiti ed addestrati sull'importanza del controllo della temperatura per mitigare la velocità della reazione ai fini della sicurezza?		
5.1.5 Possono svilupparsi "punti caldi"?		
5.4.2 È stata svolta un'analisi sistematica dei fattori che possono determinare l'insorgere di una reazione divergente? Ad esempio: <ul style="list-style-type: none"> – Una anomalia nel circuito di raffreddamento? (diminuzione della capacità di raffreddamento, invio del fluido refrigerante a temperatura più elevata del normale, flusso di calore dall'esterno) – Una anomalia nel circuito di riscaldamento? 	<p><i>Paragrafo 3.8.1</i> <i>Figura 3.7</i> <i>Figura 3.8</i></p>	
B.3.2 Adeguatezza del sistema di scambio termico	Paragrafo 8.3	
B.3.2.1 Le superfici di scambio sono in grado sottrarre la quantità di calore sviluppata dal sistema nelle condizioni più sfavorevoli, ossia alla massima velocità di reazione?	<i>Paragrafo 3.8.1</i>	
B.3.2.2 E' noto il valore del coefficiente globale di scambio termico che è stato assunto in condizioni di progetto e a seguito dello sporcamento delle pareti?	<i>Paragrafo 3.8.1</i>	
B.3.2.3 Se il fluido di scambio termico è sporcante, si effettua la pulizia periodica delle superfici di scambio? <ul style="list-style-type: none"> – <i>Come si effettua la pulizia?</i> – <i>La periodicità è commisurata alla tendenza allo sporcamento?</i> 		4.i, 4iv
B.3.2.4 Nel caso di scambiatore a fascio tubiero, i vapori incrostanti provenienti dal reattore attraversano lo scambiatore dal lato tubi, per favorirne la manutenzione, oppure dal lato mantello?		4.i, 4iv
B.3.2.5 Il condensatore è inclinato, per favorire il riflusso nel reattore del liquido condensato?		
B.3.3 Stadio di riscaldamento		
B.3.3.1 E' possibile regolare la portata di fluido riscaldante?		
B.3.3.2 Come avviene la regolazione? <ul style="list-style-type: none"> – <i>Regolazione manuale</i> – <i>Regolazione automatica, ad esempio in base alla temperatura della miscela reagente o alla sua derivata rispetto al tempo</i> 		

	Linea Guida	Check list SGS
B.3.3.3 Il sistema di regolazione della temperatura del fluido riscaldante garantisce che questo non possa superare la temperatura di innesco della decomposizione delle sostanze presenti?		
B.3.3.4 Esistono sistemi di interblocco per impedire di iniziare il riscaldamento del reattore se non è stata completata in modo corretto e completo la sequenza di caricamento del solvente e di tutti i reagenti?		
B.3.3.5 La fase di riscaldamento è interrotta a temperature congruamente più basse rispetto a quelle più favorevoli al raggiungimento delle condizioni a cui si può innescare una dinamica divergente?		
B.3.3.6 Esistono sistemi di interblocco per interrompere il riscaldamento quando si raggiunge una temperatura predefinita di allarme?		
B.3.4 Stadio di raffreddamento		
<p>B.3.4.1 Sono disponibili una pluralità di risorse per il raffreddamento?</p> <ul style="list-style-type: none"> – Sono adottati più sistemi alternativi di approvvigionamento del fluido di raffreddamento – Esistono più riserve idriche indipendenti – La riserva è dotata di regolatore e allarme di basso livello – Esiste ridondanza di sistemi di circolazione <ul style="list-style-type: none"> ▪ Doppio sistema di pompaggio ▪ Motopompa di riserva ▪ Gruppo elettrogeno dedicato ▪ Alimentazione per caduta 		
B.3.4.2 E' nota e misurata la temperatura del fluido refrigerante in ingresso e in uscita dal reattore?		
B.3.4.3 E' nota e misurata la portata del fluido refrigerante in uscita dal reattore?		
B.3.4.4 La fase di raffreddamento è avviata a temperature congruamente più basse rispetto alle condizioni favorevoli al raggiungimento delle condizioni a cui si può innescare una dinamica divergente?		

	Linea Guida	Check list SGS
B3.4.5 E' nota e misurata la temperatura del fluido refrigerante in ingresso e in uscita dal condensatore?		
B.3.4.6 Sul circuito di raffreddamento sono installati indicatori di flusso ed allarmi di flusso mancante o insufficiente?		
B.4 Rischi connessi ai sistemi di regolazione, controllo, allarme e blocco		3 ii,4 i, 4 iv
B.4.1 Affidabilità dei sistemi di controllo della temperatura		
B.4.1.1 Sono installati indicatori di temperatura? – <i>Della massa in reazione</i> – <i>Dei vapori in testa al reattore</i> – <i>Del fluido refrigerante</i>		
B.4.1.2 Esiste ridondanza dei rilevatori, in particolare dello strumento per la misurazione della temperatura della massa reagente nel reattore?		
B.4.1.3 Il sistema di rilevazione può misurare la temperatura della massa reagente ad ogni livello e grado di riempimento del reattore?		
B.4.1.4 L'indicazione è anche segnalata a posizione remota oltre che in locale?		
B.4.1.5 Esiste un registratore in continuo della temperatura della miscela in reazione?		
B.4.1.6 Gli strumenti di rilevazione della temperatura sono protetti da incrostazioni, stress meccanico, corrosione che ne possono alterare la precisione di misura? Come?		
B.4.1.7 Esistono allarmi per alta temperatura che inviano il segnale ottico e/o acustico in luogo presidiato, oltre che in locale?		
B.4.1.8 I segnali di allarme fanno intervenire in automatico i sistemi di protezione attiva?		
B.4.1.9 Un controllo insufficiente della temperatura può condurre a condizioni di esplosione termica?		
B.4.1.10 Il controllo della temperatura di reazione è reso affidabile da sistemi di rilevazione, regolazione, allarme e blocco?		

	Linea Guida	Check list SGS
B.4.2 Affidabilità dei sistemi di controllo della pressione		
B.4.2.1 Sono installati indicatori di pressione? – <i>Sul reattore</i> – <i>Sul condensatore dei vapori in testa al reattore</i> – <i>Sulle linee dei fluidi di scambio termico</i>		
B.4.2.2 Esiste ridondanza dei rilevatori, in particolare dello strumento per la misurazione della pressione del reattore?		
B.4.2.3 L'indicazione è anche segnalata a posizione remota oltre che in locale?		
B.4.2.4 Gli strumenti di rilevazione della pressione sono protetti da incrostazioni, stress meccanico, corrosione che ne possono alterare la precisione di misura? Come?		
B.4.2.5 Esistono allarmi per alta pressione che inviano il segnale ottico e/o acustico in luogo presidiato, oltre che in locale?		
B.4.2.6 I segnali di allarme fanno intervenire in automatico i sistemi di protezione attiva?		
B.4.3 Disponibilità dei sistemi di controllo		
B.4.3.1 I sistemi di controllo possono denunciare il proprio guasto prima che esso abbia effetti sugli impianti?		
B.4.3.2 Il sistema di controllo è stato progettato con un approccio di tipo fail-safe, cioè in caso di anomalie l'impianto di predispone a una situazione di maggiore sicurezza (ad esempio le valvole di regolazione dell'acqua di raffreddamento si aprono completamente se è in atto la reazione, etc.)		
B.4.3.3 Esiste un loop di monitoraggio dello stato di corretto funzionamento del sistema di controllo, ad esempio nel caso di una logica DCS?		
B.4.3.4 Esiste un sistema gestionale di programmazione e registrazione delle attività di manutenzione e taratura dei dispositivi di regolazione, controllo, allarme e blocco?		
B.5 Disponibilità delle utilities e delle reti dei servizi ausiliari		6 iii
B.5.1 Gruppo elettrogeno di emergenza		
B.5.1.1 Esiste un gruppo elettrogeno di soccorso?		

	Linea Guida	Check list SGS
B.5.1.2 E' dedicato alle utenze critiche per la sicurezza del reattore (sistemi di agitazione e di pompaggio dell'acqua di raffreddamento)?		
B.5.1.3 E' ad inserimento automatico tramite sistema di continuità?		
B.5.1.4 Se l'avviamento del gruppo è manuale, i tempi di attivazione sono congruamente minori del tempo di raggiungimento delle condizioni di divergenza?		
B.5.2 Dispositivi pneumatici		
B.5.2.1 E' presente un polmone di aria compressa per la continuità dei servizi?		
B.5.2.2 Esiste un sistema di riduzione della pressione lungo la linea di distribuzione dell'aria?		
B.5.2.3 Un guasto del sistema predispone il processo in condizioni di sicurezza?		
B.5.3 Sistema di distribuzione di gas inerti		
B.5.3.1 Esiste un sistema di riduzione della pressione lungo la linea?		
B.5.3.2 La rottura predispone il processo in condizioni di sicurezza e determina l'arresto del flusso?		
B.5.3.3 Esistono sistemi di rilevazione della presenza del flusso?		
B.5.4 Sistemi di estinzione di incendi nella zona di reazione		
B.5.4.1 Sono state individuate le cause potenziali di un incendio esterno?		
B.5.4.2 Considerato che un incendio esterno può determinare la divergenza del sistema reagente, l'impianto antincendio ha tempi di intervento ristretti?		
B.5.4.3 Gli eventuali liquidi infiammabili rilasciati accidentalmente sono facilmente convogliabili e allontanabili dalla zona di reazione?		
B.5.4.4 Sono previsti versatori di schiuma presso la zona di reazione?		

	Linea Guida	Check list SGS
B.5.5 Pericoli derivanti da indisponibilità di utilities e servizi		
<p>B.5.5.1 È stata svolta un'analisi sistematica dei pericoli che possono derivare dal mancato funzionamento di ciascun impianto di servizio? Ad esempio:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Alimentazione elettrica – Vapore ad alta, media e bassa pressione – Aria strumenti – Gruppo elettrogeno – Gas inerti – Olio o gas combustibile – Gas naturale – Impianto aria compressa – Fluido di raffreddamento 		
C.1 Sistemi di protezione attiva		6 iii, 2 iii
C.1.1 E' stato previsto l'annegamento rapido della massa di reazione (quenching attivo)?	Paragrafo 10.2.2	
<p>C.1.1.1 Il fluido utilizzato per l'annegamento presenta idonee caratteristiche?</p> <ul style="list-style-type: none"> – È compatibile con le sostanze già presenti all'interno del reattore – Ha una capacità termica relativamente elevata – Ha una temperatura di ebollizione superiore a quella di ebollizione del sistema – E' perfettamente miscibile con le sostanze e le fasi presenti nel sistema al momento in cui è prevista l'aggiunta 		
C.1.1.2 Prima di iniziare il quenching attivo si verifica il corretto funzionamento dei sistemi di agitazione?		

	Linea Guida	Check list SGS
<p>C.1.1.3 Le condizioni alle quali viene effettuata l'operazione di annegamento rispettano le seguenti cautele?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>La temperatura del reattore alla quale si attiva l'annegamento è adeguatamente inferiore a quella di ebollizione del sistema reagente?</i> – <i>La temperatura del fluido di annegamento è sufficientemente bassa in modo da garantire l'azione di raffreddamento, senza causare immiscibilità o stratificazione?</i> – <i>La quantità di fluido di annegamento può essere contenuta nello spazio lasciato libero del reattore?</i> – <i>L'aggiunta dell'intera quantità di fluido di annegamento prevista è effettuata in tempo molto breve in modo da consentire l'effettivo arresto della reazione?</i> 		
C.1.2 E' stato previsto lo scarico rapido della massa in reazione (quenching passivo)?	Paragrafo 10.2.3	
<p>C.1.2.1 L'operazione è avviata immediatamente al manifestarsi delle condizioni di incapacità di controllo termico del sistema ovvero dopo quanto tempo?</p>		
<p>C.1.2.2 Le condizioni alle quali viene effettuata l'operazione di svuotamento rispettano le necessarie cautele?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Il tempo di svuotamento è inferiore (ovvero la portata di trasferimento è adeguatamente elevata) rispetto al tempo necessario al sistema reagente per raggiungere le condizioni di divergenza?</i> – <i>Lo svuotamento rapido avviene mediante pompa centrifuga dimensionata a tale scopo, oltre che per le normali operazioni di scarico?</i> – <i>L'impianto è già predisposto all'operazione senza la necessità di ulteriori manovre preventive all'effettuazione dello scarico rapido, come ad esempio il collegamento di tubazioni mobili?</i> 		
<p>C.1.2.3 Se lo scarico è effettuato in vasca o in serbatoio con collegamento aperto all'atmosfera, è previsto un sistema di convogliamento ed abbattimento dei vapori?</p>		
<p>C.1.2.4 Se lo scarico avviene in ambiente chiuso o in altro contenitore, il recettore è agitato e garantisce adeguato scambio termico?</p>		

	Linea Guida	Check list SGS
C.1.2.5 Sono previsti sistemi per la raccolta di eventuali spanti attorno al reattore, ad esempio di sostanze infiammabili?		
C.1.3 Sono previsti sistemi di intervento automatico e di interblocco?		
<p>C.1.3.1 Esistono sistemi di interblocco per impedire il dosaggio dei reagenti nelle seguenti situazioni?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Per impedire il dosaggio dei reagenti e del catalizzatore se il sistema di agitazione non è operativo?</i> – <i>Per impedire il dosaggio dei reagenti e del catalizzatore se la necessaria quantità di acqua, solvente o altra sostanza che agisca da volano termico non è preventivamente stata caricata?</i> – <i>Per impedire il riscaldamento del reattore se non è stata completata in modo corretto la sequenza di caricamento?</i> 		
<p>C.1.3.2 Esistono sistemi di intervento su parametri predefiniti?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Interruzione della fase di riscaldamento al raggiungimento di una temperatura limite identificata come soglia di allarme?</i> – <i>Avvio dell'erogazione della massima capacità di raffreddamento al raggiungimento di una temperatura di allarme?</i> – <i>Arresto del dosaggio per alta temperatura?</i> – <i>Arresto del dosaggio per mancata agitazione?</i> 		
<p>C.1.3.3 L'impianto è progettato con logica fail safe, ossia è in grado di raggiungere autonomamente le condizioni di sicurezza al determinarsi di eventi esterni?</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>Guasti ad apparecchiature o ad organi di intervento</i> – <i>Mancanza di energia elettrica</i> – <i>Mancanza di aria strumenti</i> – <i>Malfunzionamento degli strumenti di controllo</i> 		

	Linea Guida	Check list SGS
C.2 Sistemi di protezione passiva	Capitolo 11	3ii, 5i, 6iii
C.2.1 Aspetti generali		
C.2.1 Qual è la pressione di bollo del reattore?		
C.2.2 Qual è la pressione massima di progetto del reattore?		
C.2.3 Sono installati dispositivi di protezione passiva?		
C.2.4 Sono installati altre valvole o dischi di rottura a protezione dalle reazioni divergenti, oltre alla valvola finalizzata a proteggere il reattore e i diversi componenti dalle sovrappressioni statiche?		
C.2.5 È stato scelto di installare dispositivi di protezione passiva anche se le condizioni operative non prevedono di lavorare a pressione diversa da quella atmosferica?		
C.2.6 Qual è la pressione di intervento dei dispositivi di sfogo della pressione?	Paragrafo 11.2	
C.2.2 Disco di rottura		
C.2.2.1 Il disco è installato in testa al reattore senza ulteriori interposizioni?		
C.2.2.2 Il disco è installato ad una distanza sufficiente dal reattore per evitare sporcamenti ed incrostazioni che ne potrebbero compromettere l'apertura alla pressione prefissata?		
C.2.2.3 Il disco è sottoposto a revisioni e controlli per verificarne l'integrità e lo stato di pulizia, secondo una periodicità che tenga conto della tendenza dei vapori a depositarsi o polimerizzare dando incrostazioni?		
C.2.2.4 Se all'interno del reattore sono usate sostanze corrosive, esistono due dischi di rottura in serie?		
C.2.2.5 Se il disco di rottura è installato in serie a protezione della valvola di sicurezza: <ul style="list-style-type: none"> – C'è un indicatore di pressione tra il disco di rottura e la valvola di sicurezza? – Con quale frequenza è letta la pressione del manometro? – Può essere installato un meccanismo di allarme nell'intercapedine che segnali un eccesso di pressione tra disco di rottura e valvola di sicurezza? 		

	Linea Guida	Check list SGS
C.2.3 Valvola di sicurezza	Paragrafo 11.1	
C.2.3.1 La valvola è installata in testa al reattore senza ulteriori interposizioni e a monte dell'eventuale condensatore dei vapori?		
C.2.3.2 La valvola è installata in posizione tale da evitare sporcamenti ed incrostazioni che ne potrebbero compromettere l'apertura alla pressione prefissata?		
C.2.3.3 La valvola è sottoposta a revisioni e controlli per verificarne l'integrità e lo stato di pulizia, indipendentemente dalle periodicità stabilite dalle norme di legge sul controllo degli apparecchi a pressione?		
C.2.3.4 La valvola è installata in parallelo con altri sistemi di protezione?		
C.2.3.5 Se all'interno del reattore sono usate sostanze corrosive, sporcanti o tendenti alla polimerizzazione, è installato un disco di rottura in serie alla valvola tarato a pressione minore?		
C.2.4 Criteri di dimensionamento		
C.2.4.1 Quali sono i criteri e gli scenari considerati per il dimensionamento del sistema di sfogo della pressione? <ul style="list-style-type: none"> – <i>intercettazione dello sfiato dei vapori durante il carico dei reagenti</i> – <i>espansione termica del liquido</i> – <i>reazione divergente</i> – <i>irraggiamento del reattore per incendio esterno</i> – <i>malfunzionamento dei servizi ausiliari</i> 		
C.2.4.2 Qual è lo stato fisico ipotizzato per l'efflusso? <ul style="list-style-type: none"> – <i>Sfiato di solo vapore</i> – <i>Efflusso bifasico (vapore + liquido trascinato)</i> – <i>Durante il processo si forma schiuma?</i> 		
C.2.4.3 E' stato verificato se l'efflusso bifasico è plausibile?		

	Linea Guida	Check list SGS
C.2.4.4 La superficie di sfogo nel caso di apertura dei dispositivi di sfianto tiene conto che la pressione nel reattore tende ad aumentare anche dopo la rottura del disco o l'apertura della valvola?		
C.2.4.5 E' stata valutata la velocità di incremento della pressione?		
C.2.4.6 Il sistema è dimensionato sulla portata di fluido evacuata alla massima velocità di reazione?		
C.2.4.7 La depressurizzazione del reattore è stata considerata nel calcolo del sistema di sfianto?		
C.2.4.8 Il dimensionamento prende in considerazione le perdite di carico lungo l'intero complesso, ivi compreso il sistema eventuale di blow down?		
C.2.4.9 La pressione di apertura totale della valvola è congruamente inferiore alla pressione di progetto dell'apparecchiatura protetta per tenere conto della eventuale contropressione?		
C.2.5 Criteri generali di installazione		
C.2.5.1 Esiste la possibilità tecnica di intercettare le linee a monte e a valle dei dispositivi di protezione quando il reattore è in esercizio?		
C.2.5.2 Il dispositivo è installato su una linea dedicata e distinta, ad esempio, da quella di adduzione dei vapori di reazione al condensatore?		
C.2.5.3 L'ingresso del sistema di scarico è protetto dalla formazione di occlusioni?		
C.2.5.4 È stato verificato e documentato che il reattore non possa rimanere intercettato determinando una sovrappressione in una regione non protetta da valvole di sfogo?		
C.2.5.5 Se sono state apportate modifiche che incidono sui dispositivi di sfianto, è stato preliminarmente verificato che le modifiche non vanifichino l'efficacia dei sistemi?		
C.2.5.6 Nel caso di cambiamenti del processo, sono stati riesaminati i calcoli effettuati per dimensionare il sistema di scarico?		
C.2.5.7 È stato accertato che nessuna apparecchiatura non protetta da valvola di scarico lavori sotto pressione o possa essere sottoposta a pressurizzazione durante una anomalia di esercizio?		

	Linea Guida	Check list SGS
D.1 Sistemi di convogliamento	Paragrafo 11.5	3ii, 5i, 6iii
D.1.1 Caratteristiche di pericolosità degli sfiati		
D.1.1.1 Qual è lo stato fisico del fluido sfiato (solo gas e vapori; vapori misti a liquido; specie solide trascinate)?		
D.1.1.2 E' noto quali sono le sostanze che compongono lo sfiato a seguito di decomposizione termica della miscela reagente?		
D.1.1.3 Quali sono le proprietà tossicologiche acute delle sostanze contenute nello sfiato (IDLH e LC50, TLV)?		
D.1.1.4 Gli sfiati presentano caratteristiche di infiammabilità?		
D.1.1.5 Dalle considerazioni precedenti, risulta l'esigenza di un convogliamento dello sfiato?		
D.1.2 Linee di convogliamento degli sfiati e blow down		
D.1.2.1 Lo scarico proveniente dai sistemi di protezione è convogliato a blow down?		
D.1.2.2 Il sistema di convogliamento e le linee sono dimensionate per la portata di scarico desiderata e per il salto di pressione ipotizzato?		
D.1.2.3 Se il flusso rilasciato è bifase, esiste un impianto di calmaggio inerziale a valle del disco di rottura o della valvola di sicurezza?		
D.1.2.4 Le linee di convogliamento sono compatibili con le sezioni e gli accoppiamenti flangiati dei dispositivi di scarico? <ul style="list-style-type: none"> - <i>I diametri nominali delle linee sono gli stessi degli organi di protezione?</i> - <i>In nessun punto delle linee a monte e a valle dei dispositivi esistono restringimenti di sezione?</i> 		
D.1.2.5 Cosa è stato fatto per prevenire colpi d'ariete nella tubazione?		
D.1.2.6 Le tubazioni di scarico sono sorrette in modo indipendente?		
D.1.2.7 Le tubazioni di scarico sono protette contro gli accumuli di liquido?		
D.1.2.8 Le tubazioni sono state progettate per ridurre al minimo la lunghezza e le curve?		
D.1.2.9 Come viene rimossa l'eventuale condensa che si è accumulata nella tubazione di scarico?		

	Linea Guida	Check list SGS
D.1.2.10 E' possibile iniettare vapore nella tubazione di scarico, in modo da spegnere incendi o rimuovere occlusioni?		
D.1.2.11 Le tubazioni di scarico sono sufficientemente spurgate e protette dal gelo?		
D.1.2.12 Come si perviene alla formazione di tappi solidi nella tubazione di ingresso e di uscita?		
D.1.2.13 C'è un sistema di spurgo o di circuito inverso?		
D.2 Sistemi di abbattimento		3ii, 5i, 6iii
D.2.1 Scrubber	Paragrafo 11.5.1.3	
D.2.1.1 Se le sostanze emesse sono tossiche, è stato previsto a valle del sistema di blow down un idoneo sistema di abbattimento chimico prima dell'emissione in atmosfera?		
D.2.1.2 La portata della soluzione di abbattimento è stata calcolata in modo tale da essere congrua anche con la corrente gassosa proveniente dallo sfiato contemporaneo delle diverse utenze asservite (cause comuni di guasto)?		
D.2.1.3 Nell'ambito del SGS sono state procedurate le modalità e le periodicità del reintegro della soluzione di abbattimento e, nel caso di abbattitori dinamici, della pulizia degli ugelli?		
D.2.1.4 E' installato un phmetro per la verifica delle caratteristiche della soluzione di abbattimento ai fini della sua efficacia?		
D.2.1.5 Le pompa di ricircolazione dispone di un'altra pompa di riserva?		
D.2.1.6 Le pompe di ricircolazione sono asservite a gruppo elettrogeno, che garantisca la continuità del servizio?		
D.2.1.7 E' installato un allarme per bassa portata di ricircolo della soluzione di abbattimento ovvero un allarme per basso livello del liquido di abbattimento?		
D.2.1.8 La temperatura del liquido di abbattimento viene monitorata?		
D.2.1.9 In caso di reazione di neutralizzazione esotermica è installato un allarme di massima temperatura tarato in corrispondenza dell'eventuale riduzione dell'efficienza di abbattimento per effetto termico?		

	Linea Guida	Check list SGS
D.2.2 Torcia	Paragrafo 11.5.1.3	
D.2.2.1 Se la sostanza è infiammabile è previsto un idoneo sistema di combustione in torcia?		
D.2.2.2 Sono indicate tutte le apparecchiature dei diversi impianti i cui sfiati sono convogliati alla torcia?		
D.2.2.3 Sono note le portate degli sfiati convogliati alla torcia sia in condizioni normali sia di emergenza?		
D.2.2.4 Sono disponibili i criteri di dimensionamento della torcia in relazione alle portate massime convogliate in condizioni normali e di emergenza?		
D.2.2.5 Sono state effettuate valutazioni in merito al massimo irraggiamento al suolo in condizioni di massima portata scaricata?		
D.2.2.6 E' garantita l'affidabilità del sistema di innesco tramite fiamme pilota?		

Appendice A

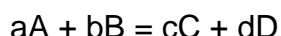
Metodi indiretti per la determinazione di entalpia e calore specifico

Per una prima determinazione dell'entalpia di reazione e del calore specifico si può ricorrere a metodi indiretti; una valutazione di questo tipo è però applicabile a sistemi con basso grado di complessità e fornisce in genere risultati puramente indicativi che dovrebbero essere poi validati attraverso indagini di tipo sperimentale. Di seguito saranno descritti alcuni metodi per la stima dell'entalpia di formazione e del calore specifico di composti organici nello stato di gas ideali.

L'entalpia di formazione è definita come la variazione di entalpia in condizioni isoterme associata alla reazione di sintesi della sostanza a partire dagli elementi nello stato standard ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$).

Nota l'entalpia di formazione di tutte le specie che partecipano ad una reazione chimica è possibile determinare l'entalpia di reazione.

Per una generica reazione:



la variazione di entalpia associata alla formazione dei prodotti C e D a partire da A e B in rapporto stechiometrico quando reagenti e prodotti sono puri a $T = 298 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$ è data da:

$$\Delta H^0 = c \Delta H_f^0(\text{C}) + d \Delta H_f^0(\text{D}) - a \Delta H_f^0(\text{A}) - b \Delta H_f^0(\text{B})$$

A 298 K , se A, B, C e D sono elementi nella loro configurazione più stabile, il valore dell'entalpia di formazione è uguale a zero.

Solitamente le entalpie di formazione sono riferite alla temperatura di 298 K; l'espressione che fornisce il valore dell'entalpia di formazione alla generica temperatura T è la seguente:

$$\Delta H_f^0(T) = \Delta H_f^0(298K) + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

dove ΔC_p^0 rappresenta la somma dei calori specifici delle sostanze nello stato standard ciascuno moltiplicato per l'appropriato coefficiente stechiometrico ν_j :

$$\Delta C_p^0 = \sum_j \nu_j C_{pj}^0$$

L'espressione dell'entalpia di reazione alla generica temperatura T può essere quindi riscritta come.

$$\Delta H^0(T) = \sum_j \nu_j \Delta H_{fj}^0(298K) + \sum_j \int_{298}^T \nu_j C_{pj}^0 dT$$

dove ν_j è il moltiplicatore stechiometrico della reazione di sintesi (negativo per i reagenti e positivo per i prodotti).

Per determinare l'entalpia di reazione è quindi necessario conoscere sia l'entalpia di formazione sia il calore specifico di ciascuna sostanza partecipante alla reazione. Tutti i metodi che saranno di seguito descritti si basano sul criterio dell'additività dei contributi di gruppo.

A.1 Metodo di Joback

Le espressioni per la stima dell'entalpia di formazione e del calore specifico sono le seguenti:

$$\Delta H_f^0(298K) = 68,29 + \sum_j n_j \Delta_H$$

$$C_p^0 = \left(\sum_j n_j \Delta_a - 37,93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b + 0,210 \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta_c - 3,91E - 4 \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta_d + 2,06E - 7 \right) T^3$$

dove l'entalpia di formazione è espressa in kJ/mol, il calore specifico in J/(mol K), la temperatura in gradi Kelvin, n_j è il numero di gruppi del tipo j-esimo e i Δ sono i contributi del j-esimo gruppo desunti dalle Tabelle A.1, A.2, A.3.

Tabella A.1 Contributi di gruppo di Joback

	Δ_H [kJ/mol]	Δ_a [J/mol K]	Δ_b [J/mol K]	Δ_c [J/mol K]	Δ_d [J/mol K]
Non-ring					
-CH3	-76.45	1.95E+1	-8.08E-3	1.53E-4	-9.67E-8
>CH2	-20.64	-9.09E+1	9.50E-2	-5.44E-5	1.19E-8
>CH-	29.89	-2.30E+1	2.04E-1	-2.65E-4	1.20E-7
>C<	82.23	-6.62E+1	4.27E-1	-6.41E-4	3.01E-7
=CH2	-9.63	2.36E+1	-3.81E-2	1.72E-4	-1.03E-7
=CH-	37.97	-8.00	1.05E-1	-9.63E-5	3.56E-8
=C<	83.99	-2.81E+1	2.08E-1	-3.06E-4	1.46E-7
=C=	142.14	2.74E+1	-5.57E-2	1.01E-4	-5.02E-8
≡CH	79.30	2.45E+1	-2.71E-2	1.11E-4	-6.78E-8
≡C-	115.51	7.87	2.01E-2	-8.33E-6	1.39E-9
Ring					
-CH2-	-26.80	-6.03	8.45E-2	-8.00E-6	-1.80E-8
>CH-	8.67	-2.05E+1	1.62E-1	-1.60E-4	6.24E-8
>C<	79.72	-9.09E+1	5.57E-1	-9.00E-4	4.69E-7
=CH-	2.09	-2.14	5.74E-2	-1.64E-6	-1.59E-8
=C<	46.43	-8.25	1.01E-1	-1.42E-4	6.78E-8

Tabella A.2 Contributi di gruppo di Joback

	Δ_H [kJ/mol]	Δ_a [J/mol K]	Δ_b [J/mol K]	Δ_c [J/mol K]	Δ_d [J/mol K]
Alogeni					
-F	-251.92	2.65E+1	-9.13E-2	1.91E-4	-1.03E-7
-Cl	-71.55	3.33E+1	-9.63E-2	1.87E-4	-9.96E-8
-Br	-29.48	2.86E+1	-6.49E-2	1.36E-4	-7.45E-8
-I	21.06	3.21E+1	-6.41E-2	1.26E-4	-6.87E-8
Contenenti O					
-OH (alcoli)	-208.04	25.7	-6.91E-2	17.7E-5	-9.88E-8
-OH (fenoli)	-221.65	-2.81	1.11E-1	-11.6E-5	4.94E-8
-O- (nonring)	-132.22	25.5	-6.32E-2	11.1E-5	-5.48E-8
-O- (ring)	-138.16	12.2	-1.26E-2	6.03E-5	-3.86E-8
>C=O (nonring)	-133.22	6.45	6.7E-2	-3.57E-5	0.29E-8
>C=O (ring)	-164.50	30.4	-8.29E-2	23.6E-5	-13.1E-8
O=CH- (aldeidi)	-162.03	30.9	-3.36E-2	16E-5	-9.88E-8
-COOH (acidi)	-426.72	24.1	4.27E-2	8.04E-5	-6.87E-8
-COO- (esteri)	-337.92	24.5	4.02E-2	4.02E-5	-4.52E-8
=O	-247.61	6.82	1.96E-2	1.27E-5	-1.78E-8

Tabella A. 3 Contributi di gruppo di Joback

	Δ_H [kJ/mol]	Δ_a [J/mol K]	Δ_b [J/mol K]	Δ_c [J/mol K]	Δ_d [J/mol K]
Contenenti azoto					
-NH ₂	-22.02	26.9	-4.12E-2	16.4E-5	-9.76E-8
>NH (nonring)	53.47	-1.21	7.62E-2	-4.86E-5	1.05E-8
>NH (ring)	31.65	11.8	-2.30E-2	10.7E-5	-6.28E-8
>N- (nonring)	123.34	-31.1	22.7E-2	-32E-5	14.6E-8
-N= (nonring)	23.61	-	-	-	-
-N= (ring)	55.52	8.83	-0.38E-2	4.35E-5	-2.6E-8
=NH	93.7	5.69	-0.41E-2	12.8E-5	-8.88E-8
-CN	88.43	36.5	-7.33E-2	18.4E-5	-10.3E-8
-NO ₂	-66.57	25.9	-0.37E-2	12.9E-5	-8.88E-8
Contenenti zolfo					
-SH	-17.33	35.3	-75.8E-3	18.5E-5	-10.3E-8
-S- (nonring)	41.87	19.6	-5.61E-3	4.02E-5	-2.76E-8
-S- (ring)	39.1	16.7	4.81E-3	2.77E-5	-2.11E-8

A.2 Metodo di Yoneda

Si parte da una molecola *base* e poi si modifica la struttura sostituendo gli altri gruppi per arrivare alla struttura finale. I contributi di gruppo per ciascuna sostituzione effettuata vengono sommati per calcolare quello finale.

Le espressioni per la stima dell'entalpia di formazione e del calore specifico sono le seguenti:

$$\Delta H_f^0(298K) = \sum_j n_j \Delta_H$$

$$C_p^0 = \left(\sum_j n_j \Delta_a \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta_c \right) T^2$$

dove l'entalpia di formazione è espressa in kcal/mol, il calore specifico in cal/(mol K), la temperatura in gradi Kelvin, n_j è il numero di gruppi del tipo j -esimo e i Δ sono i contributi del j -esimo gruppo.

Innanzitutto si sceglie il gruppo base dal quale poi sintetizzare la molecola desiderata. I gruppi base, indicati in Tabella A.4, sono:

- metano
- ciclopentano
- cicloesano
- benzene
- naftalene

Tabella A.4 Contributi di gruppo di Yoneda per i gruppi base

Gruppo-base	Δ_H [kcal/mol]	Δ_a	$\Delta_b E3$	$\Delta_c E6$
Metano	-17.89	3.79	16.62	-3.24
Ciclopentano	-18.46	-9.02	109.28	-40.23
Cicloesano	-29.43	-11.53	139.65	-52.02
Benzene	19.82	-4.2	91.3	-36.63
Naftalene	35.4	3.15	109.4	-34.79

Scelto il corretto gruppo base, si procede secondo le fasi seguenti.

1. La struttura desiderata si costruisce per sostituzione degli atomi di idrogeno con gruppi $-CH_3$. La prima sostituzione sul gruppo base è chiamata

sostituzione primaria con metile (avviene su un carbonio primario). Per il metano, per esempio, è possibile solo un tipo di sostituzione primaria per avere esano. Per strutture cicliche come gruppo base, si possono avere diversi tipi di sostituzioni primarie. Per esempio, se la molecola finale è l'1,3-*trans* dimetilcicloesano, è necessaria una prima sostituzione primaria con metile ed una seconda sostituzione primaria del tipo 1,3 *trans*. Tutte queste sostituzioni vanno fatte prima di ogni sostituzione secondaria con metile. I contributi per le sostituzioni primarie sono riportati in Tabella A.5.

2. Si continua a sostituire gli atomi di idrogeno con ulteriori gruppi -CH₃, si eseguono cioè tutte le *sostituzioni secondarie con metile* (tabella A.6). I contributi dipendono sia dall'atomo di carbonio sul quale la sostituzione viene fatta sia dal tipo di atomi di carbonio adiacenti. L'atomo di carbonio sul quale viene fatta la sostituzione secondaria è designato con la lettera A, la lettera B identifica l'atomo di carbonio del tipo con il numero più alto. I tipi di atomo di carbonio ed i relativi numeri sono i seguenti:

1	2	3	4	9
-CH ₃	-CH ₂ -	>CH-	>C<	C in anello aromatico

I contributi per le sostituzioni secondarie sono elencati in Tabella A.6.

Tabella A.5 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione primaria con metile

Gruppo-base	Δ_H	Δ_a	Δ_bE3	Δ_cE6
Metano	-2.5	-2	23.2	-9.12
Ciclopentano				
Prima sostituzione	-7.04	1.87	17.55	-6.68
Seconda sostituzione				
→1,1	-7.55	-0.67	24.29	-10.21
→1,2 cis	-5.46	-0.01	22.69	-9.46
→1,2 trans	-7.17	0.28	21.97	-9.18
→1,3 cis	-6.43	0.28	21.97	-9.18
→1,3 trans	-6.97	0.28	21.97	-9.18
Cicloesano				
Prima sostituzione sul C primario	-8.04	2.77	19.4	-9.46
Seconda sostituzione sul C primario				
→1,1	-6.27	-2.14	25.69	-10.09
→1,2 cis	-4.16	-0.65	22.19	-8.84
→1,2 trans	-6.03	-0.06	22.59	-2.56
→1,3 cis	-7.18	-0.34	21.49	-7.95
→1,3 trans	-5.21	0.29	19.29	-7.23
→1,4 cis	-5.23	0.29	19.29	-7.23
→1,4 trans	-7.13	-0.72	23.79	-9.91
Naftalene				
Prima sostituzione				
Posizione 1	-8.15	1.52	8.93	-7.67
Posizione 2	-8.33	2.55	14.76	-4.82
Seconda sostituzione				
→1,2	-6.3	3.12	15.48	-5.87
→1,3	-6.5	1.34	19.01	-7.70
→1,4	-8	1.45	17.94	-6.87
→2,3	-6.31	3.12	15.48	-5.87

Tabella A.6 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione secondaria con metile

A	B	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
1	1	-21.10	-3.68	98.22	-42.29
1	2	-20.60	1.47	81.48	-31.48
1	3	-15.37	-0.96	91.69	-38.98
1	4	-15.37	-0.96	91.69	-38.98
1	9	-19.68	1.55	88.59	-37.68
2	1	-28.76	-2.09	95.75	-41.70
2	2	-26.59	-0.63	90.73	-37.70
2	3	-22.23	-4.90	97.68	-41.66
2	4	-20.68	-1.21	92.11	-38.02
2	9	-24.37	-3.18	90.43	-36.34
3	1	-31.48	-2.76	107.77	-49.28
3	2	-28.64	-6.91	111.79	-51.71
3	3	-20.77	-6.91	129.62	-51.75
3	4	-23.70	-4.19	90.43	-66.36
3	9	-26.13	-3.18		-36.34

Si consideri per esempio il 2-metilbutano. Gli steps da seguire saranno:

1. Gruppo base \rightarrow metano
2. Sostituzione primaria con metile \rightarrow etano
3. Sostituzione secondaria con metile
 - A = 1, B = 1 \rightarrow propano
 - A = 1, B = 2 \rightarrow n-butano
 - A = 2, B = 2 \rightarrow 2-metilbutano
- 3 In seguito si inseriscono tutti i necessari legami multipli nella molecola (tabella A.7).

Tabella A.7 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di legami singoli con legami multipli

Tipo di legame	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
1=1	137.08	0.50	-32.78	3.73
1=2	126.23	3.81	-50.95	16.33
1=3	116.98	12.81	-71.43	27.93
2=2 (cis)	118.49	-6.41	-37.60	11.30
2=2 (trans)	114.51	9.17	-67.57	26.80
2=3	114.72	-1.05	-54.09	21.23
3=3	115.97	5.90	-95.92	57.57
1≡1	311.62	19.18	-98.81	22.99
1≡2	290.98	16.54	-117.15	40.74
2≡2	274.40	12.85	-127.11	51.71
Doppi legami adiacenti	41.41	9.76	-7.79	2.14
Doppi legami coniugati	-15.32	-6.70	37.30	-27.51
Doppi legami coniugati con anello aromatico	-7.20	5.36	-9.09	5.19
Tripli legami coniugati con anello aromatico	8.79	-3.77	4.61	0.42
Tripli legami coniugati	17.58	3.35	14.65	-14.65
Tripli e doppi legami coniugati	13.82	12.56	22.19	9.63

I contributi per ogni sostituzione di legami semplici con legami multipli dipendono anche dal tipo di atomi di carbonio coinvolti. Per esempio, per il 2-metil-2-butene, bisognerà prima costruire il 2-metilbutano e poi inserire un doppio legame di tipo 2=3.

Attraverso gli steps sino ad ora descritti si possono sintetizzare gli idrocarburi e quindi valutarne le proprietà termodinamiche.

Per le molecole non idrocarburiche bisogna prima preparare l'idrocarburo adatto e poi sostituire i gruppi funzionali con i gruppi $-CH_n-$. I gruppi funzionali sono di tre tipi ciascuno caratterizzato da uno, due e tre legami. Si considerino, per esempio, $-Br$, $-O-$ e $>N-$; nel primo caso il $-Br$ sostituisce un gruppo $-CH_3$, nel secondo caso il $-O-$ sostituisce un $-CH_2-$, nel terzo caso il $>n-$ sostituisce un $>CH-$. Un gruppo $=O$ (aldeide o chetone) sostituisce due gruppi $-CH_3$ (tabelle A.8, A.9, A.10, A.11).

Ci sono, inoltre, due contributi ulteriori che possono essere necessari per la sintesi di molecole non idrocarburiche. Questi termini correttivi sono mostrati nelle tabelle A.12, A.13, A.14 e A.15 e sono di seguito descritti.

Correzione per il tipo di atomo di carbonio. Questa correzione se un gruppo funzionale è legato ad un anello aromatico, ad esempio quando $-Cl$ sostituisce il gruppo $-CH_3$ nel toluene per formare clorobenzene. Negli altri casi le regole generali da seguire sono le seguenti:

1. Completare tutte le sostituzioni dei gruppi funzionali
2. Per ogni gruppo funzionale individuare gli atomo di carbonio legati al gruppo funzionale. Per ciascun atomo di carbonio legato contare il numero di quelli adiacenti ad eccezione dell'idrogeno; la somma ottenuta va moltiplicata per la correzione per *tipo di atomo di carbonio* in tabella. Se il gruppo funzionale ha legami multipli si ripete la procedura per ciascun legame singolo.

Correzioni multiple. Se alcuni gruppi funzionali sono legati allo stesso atomo di carbonio bisogna correggere con i coefficienti riportati in tabella.

Tabella A.8 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 $\Delta_b E3$	4.18 $\Delta_c E6$
=O (aldeide)	-10.13	17.12	-214.20	84.32
=O (chetone)	-29.68	6.32	-148.59	36.68
-OH	-119.07	7.29	-65.73	24.45
*-OH	-146.58	12.02	-49.82	24.28
-O-	-85.54	13.27	85.37	38.60
*-O-	-97.85	18.00	-69.50	38.10
-OOH	-103.41	-	-	-
-OO-	-21.86	-	-	-
-COOH	-350.39	7.91	29.22	-26.67
*-COOH	-337.87	-8.04	25.20	-4.56
-COO-	-306.14	-17.58	1.26	7.95
*-COO-	-317.90	-17.58	1.26	7.95
*-OOC-	-310.33	-	-	-
-COOCO-	-470.26	-5.28	124.72	-69.29
-COO2CO-	-392.30	-	-	-
-OOCH	-276.04	7.91	29.22	-26.67
-CO3-	-490.57	-	-	-

Tabella A.9 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
-F	-154.28	4.23	-76.62	24.58
*-F	-165.34	6.49	-59.54	18.38
*-F (orto)	-143.36	5.90	-78.92	32.45
-COF	-355.71	14.24	-18.00	4.61
*-COF	-351.69	-	-	-
-Cl	2.05	7.45	-64.90	14.95
*-Cl	9.88	10.72	-83.40	31.07
-COCl	-159.35	22.65	-23.57	-2.43
*-COCl	-155.41	-	-	-
-Br	49.57	11.14	-49.95	13.06
*-Br	57.61	12.31	-70.38	28.93
-COBr	-105.80	20.93	-43.54	9.21
*-COBr	-98.56	-	-	-
-I	101.19	11.39	-72.56	18.30
*-I	115.18	12.56	-92.95	34.33
-COI	-38.00	23.45	-33.08	9.63
*-COI	-30.98	-	-	-

Tabella A.10 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
-SH	60.37	14.40	-65.98	28.43
*-SH	64.14	12.14	-42.45	19.43
-S-	69.67	17.12	-83.65	46.05
*-S-	71.01	15.07	-60.29	38.64
-SS-	79.88	35.63	-58.45	20.43
-SO-	-43.17	-	-	-
*-SO-	-39.77	-	-	-
-SO2-	-280.10	-	-	-
*-SO2-	-276.66	-	-	-
-SO3H	1183.61	--	-	-
-OSO2-	-379.78	-	-	-
-OSO3-	-583.56	-	-	-

Tabella A.11 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione di gruppi CHn

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
-NH2	61.50	7.49	-37.68	13.19
*-NH2	39.44	8.83	-14.40	4.40
-NH-	87.00	1.38	-24.62	7.75
*-NH-	57.61	2.51	-1.26	-0.84
-N<	110.74	0.04	-18.59	4.40
*-N<	80.72	1.26	4.61	-4.19
=N- (cheto)	187.15	-	-	-
-N=N-	266.28	-	-	-
-NHNH2	170.15	-	-	-
*-NHNH2	153.61	-	-	-
-N(NH2)-	187.86	-	-	-
*-N(NH2)-	171.24	-	-	-
-NHNH-	195.86	-	-	-
*-NHNH-	179.20	-	-	-
-CN	172.66	14.32	-53.42	14.70
*-CN	171.49	17.79	-47.60	20.18
-NC	235.05	17.58	-47.73	20.10
=NOH	92.11	-	-	-
-CONH2	-153.74	15.07	23.86	-12.56
*-CONH2	-141.22	-	-	-
-CONH-	-128.12	-	-	-
*-NHCO-	-158.39	-	-	-
-CON<	87.92	-	-	-
-NO2	11.51	4.77	4.65	-14.57
*-NO2	18.00	6.61	4.61	-14.65
-ONO-	20.68	10.34	6.32	-16.08
-ONO2	-36.72	17.25	31.86	-29.14
-NCS	234.46	-	-	-

Tabella A.12 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
=O (aldeide)	-22.69	-3.60	6.74	-4.81
=O (chetone)	-13.82	6.66	-47.31	34.37
-OH	-11.10	0.42	0	-0.42
-O-	-9.55	2.14	-5.02	3.31
*-O-	-11.76	2.09	-5.02	3.35
-OOH	8.37	-	-	-
-OO-	-10.47	-	-	-
-COOH	6.45	0	0	0
←-COO-	-5.07	0	0	0
←-OOC-	-11.72	2.09	-5.02	3.35
*-COO-	7.49	2.09	-5.02	3.35
-COOCO-	-5.07	0	0	0
-COO2CO-	-21.35	-	-	-
-OOCH	33.45	2.09	-5.02	3.35
-CO3-	-1.21	-	-	-

Tabella A.13 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 Δ_bE3	4.18 Δ_cE6
-F	-6.15	1.59	-0.54	1.59
-F, -F	-15.37	-2.01	-0.75	-1.76
-F, -Cl	11.01	7.20	-13.98	18.34
-F, -Br	17.54	4.14	-16.79	4.40
-F, -I	17.25	7.03	-6.49	4.23
-COF	1.67	-	-	-
-Cl	-2.60	3.77	-12.56	8.04
-Cl, -Cl	17.79	-2.60	6.49	-3.77
-Cl, -Br	21.52	7.24	-29.10	12.64
-Cl, -I	20.52	7.03	-27.59	18.92
-COCl	1.88	-	-	-
-Br	-7.24	1.63	-26.59	9.67
-Br, -Br	17.63	4.69	-35.96	19.68
-Br, -I	20.52	-1.59	-32.41	16.08
-COBr	1.67	-	-	-
-I	-4.31	2.76	-10.13	7.29
-I, -I	23.40	0.50	0.75	-1.51
-COI	1.67	-	-	-

Tabella A.14 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 $\Delta_b E3$	4.18 $\Delta_c E6$
-SH	-1.13	1.47	-1.21	-1.59
-S-	-3.56	-0.17	4.52	-3.77
*-S-	-1.17	-0.42	4.61	-3.77
-SS-	-3.43	-1.76	11.14	-9.59
-SO-	-8.25	-	-	-
*-SO-	-8.37	-	-	-
-SO2-	-1.13	-	-	-
*-SO2-	25.87	-	-	-
-SO3H	-11.72	-	-	-
-OSO2-	-11.76	-	-	-
-OSO3-	-10.76	-	-	-

Tabella A.15 Contributi di gruppo di Yoneda per sostituzione per tipo di atomo di carbonio e multiple

Gruppo funzionale	4.18 Δ_H	4.18 Δ_a	4.18 $\Delta_b E3$	4.18 $\Delta_c E6$
-NH2	-5.44	0.67	1.97	-2.55
-NH-	-9.76	0.84	2.09	-2.51
*-NH-	-8.71	0.84	2.09	-2.51
-N<	-7.12	0.84	2.09	-2.51
*-N<	-4.19	0.84	2.09	-2.51
←=N-	0.84	-	-	-
←-N=	-3.77	-	-	-
-N=N-	-3.77	-	-	-
-NHNH2	-5.44	-	-	-
-N(NH2)-	-5.44	-	-	-
*-N(NH2)-	-5.44	-	-	-
-NHNH-	-5.44	-	-	-
*-NHNH-	-5.44	-	-	-
-CN	-12.90	4.27	-20.43	18.76
-NC	-12.98	4.19	-20.52	18.84
=NOH	0.84	-	-	-
-CONH2	0.13	0	0	0
←-CONH-	-5.02	-	-	-
←-NHCO-	-9.63	-	-	-
*-NHCO-	-5.02	-	-	-
-NO2	-9.46	0	0	0
-ONO-	-26.54	0	0	0
-ONO2	-10.34	-1.55	3.43	-2.30
-NCS	-3.77	-	-	-

A.3 Metodo di Benson

La suddivisione in gruppi è effettuata identificando un atomo centrale e gli atomi ad esso legati. Per esempio C-(C)(H)₃ rappresenta un atomo di carbonio legato ad un atomo di carbonio e a tre di idrogeno, vale a dire -CH₃.

In tabella A.16 sono riportati i valori di entalpia di formazione e di calore specifico a diverse temperature per i gruppi idrocarburici.

C_d rappresenta un atomo di carbonio legato ad un altro carbonio con un doppio legame. Tale carbonio è bivalente. Il 2-pentene CH₃-CH=CH-CH₂-CH₃, per esempio, sarà composto dai gruppi:

- 1 C-(C_d)(H)₃
- 2 C_d-(C)(H)
- 1 C-(C_d)(H)₂
- 1 C(C)(H)₃.

C_t rappresenta un atomo di carbonio legato ad un altro atomo di carbonio con un triplo legame. E' considerato monovalente. Per esempio, il propino, CH≡C-CH₃ sarà composto dai gruppi:

- 1 C_t-(H)
- 1 C_t-(C)
- 1 C-(C_t)(H)₃.

C_B rappresenta un atomo di carbonio appartenente ad un anello aromatico. E' considerato monovalente. Per esempio, il p-etiltoluene sarà composto dai gruppi:

- 1 C-(C)(H)₃
- 1 C-(C_B)(C)(H)₂
- 1 C-(C_B)(H)₃
- 2 C_B-(C)
- 4 C_B-(H).

C_a rappresenta il gruppo allile >C=C=C<; i carboni terminali sono considerati normali atomi di carbonio C_d. Per esempio, l'1,2-butadiene sarà composto dai gruppi

- 1 C_a
- 1 C_d-(H)₂
- 1 C_d-(C)(H)
- 1 C-(C_d)(H)₃.

C_{BF} rappresenta un atomo di carbonio a livello del quale due o tre anelli aromatici si fondono. Per esempio, il benzopirene sarà composto da

- 12 $C_B(H)$
- 4 $C_{BF}(C_B)2(C_{BF})$
- 2 $C_{BF}(C_B)(C_{BF})2$
- 2 $C_{BF}(C_{BF})3$

In tabella A.17 sono riportate le correzioni da applicare ai composti ciclici e a quelli simmetrici.

Tabella A.16 Contributi di Benson per gruppi idrocarburici

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
C-(C)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)2(H)2	-20.72	23.03	29.10	34.54	39.15	46.35	51.67
C-(C)3(H)	-7.95	19.01	25.12	30.02	33.70	38.98	42.08
C-(C)4	2.09	18.30	25.67	30.81	34.00	36.72	36.68
Cd-(H)2	26.21	21.35	26.63	31.44	35.59	42.16	47.19
Cd-(C)(H)	35.96	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
Cd-(C)2	43.29	17.17	19.30	20.89	22.02	24.28	25.46
Cd-(Cd)(H)	28.39	18.67	24.24	28.26	31.07	34.96	37.64
Cd-(Cd)(C)	37.18	(18.42)	(22.48)	(24.83)	(25.87)	(27.21)	(27.72)
Cd-(Cd)2	19.26						
Cd-(CB)(H)	28.39	18.67	24.24	28.26	31.07	34.96	37.64
Cd-(CB)(C)	36.17	(18.42)	(22.48)	(24.83)	(25.87)	(27.21)	-(27.72)
Cd-(CB)2	33.49						
Cd-(Ct)(H)	28.39	18.67	24.24	28.26	31.07	34.96	37.64
Cd-(Ct)(C)	35.71	18.42	22.48	24.83	25.87	27.21	27.72
C-(Cd) (H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(Cd)2(H)2	-17.96	(19.68)	(28.47)	(35.17)	(40.14)	(47.31)	(52.75)
C-(Cd)(C)2	4.86	14.95	25.04	31.44	35.04	37.68	37.76
C-(Cd)(C)3	7.03	(25.29)	(31.11)	(34.58)	(37.35)	(37.51)	
C-(Cd)(C)(H)2	19.93	22.69	28.72	34.83	39.73	46.98	52.25
C-(Cd)(C)2(H)	-6.20	(17.42)	(24.74)	(30.73)	34.29	(39.61)	(42.66)
C-(Cd)2(C)(H)	-5.19	15.66	24.49	30.65	34.75	39.94	43.17

Tabella A.16 (continua) Contributi di Benson per gruppi idrocarburici

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
C-(Ct)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(Ct)(C)(H)2	-19.80	20.72	27.47	33.20	38.02	45.47	51.04
C-(Ct)(C)2(H)	-7.20	(16.71)	(23.49)	(28.68)	(32.57)	(38.10)	(41.45)
C-(CB)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(CB)(C)(H)2	-20.35	24.45	31.86	37.60	41.91	48.11	52.50
C-(CB)(C)2(H)	-4.10	(20.43)	(27.88)	(33.08)	(36.63)	(40.74)	(42.91)
C-(CB)(C)3	11.76	(18.30)	(28.43)	(33.87)	(36.76)	(38.48)	(37.51)
C-(CB)2(C)(H)	-5.19	15.66	24.49	30.65	34.75	39.94	43.17
C-(CB)2(C)	-4.86	14.95	25.04	31.44	35.04	37.68	37.76
C-(CB)(Cd)(H)2	-17.96	(19.68)	(28.47)	(35.17)	(40.19)	(47.31)	(52.75)
Ct-(H)	112.75	22.06	25.08	27.17	28.76	31.28	33.33
Ct-(C)	115.35	13.10	14.57	15.95	17.12	19.26	20.60
Ct-(Cd)	122.25	(10.76)	(14.82)	(14.65)	(20.60)	(22.36)	(23.03)
CB(H)	13.82	13.57	18.59	22.86	26.38	31.57	35.21
CB-(C)	23.07	11.18	13.15	15.41	17.38	20.77	22.78
CB-(Cd)	23.78	15.03	16.62	18.34	19.76	22.1	23.49
CB-(Ct)	23.86	15.03	16.62	18.34	19.76	22.11	23.49
Ca	143.19	16.33	18.42	19.68	20.93	22.19	23.03
CBF-(Cb)2(CBF)	20.10	12.52	15.32	17.67	19.43	21.90	23.24
CBF-(CB)(CBF)2	15.49	12.52	15.32	17.67	19.43	21.90	23.24
CBF-(CBF)3	6.07	8.71	11.93	14.65	16.87	19.89	21.52

Tabella A.17 Contributi di Benson per gruppi idrocarburici. Correzioni da applicare ai composti ciclici e a quelli simmetrici

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
Alcano gauche	3.35						
Alchene gauche	2.09						
Cis	4.19	-5.61	-4.56	-3.39	-2.55	-1.63	-1.09
Ortho	2.39	4.69	5.65	5.44	4.90	3.68	2.76
Ciclopropano (6)	115.56	-12.77	-10.59	-8.79	-7.95	-7.41	-6.78
Ciclopropene (2)	224.83						
Ciclobutano (8)	109.69	-19.30	-16.29	-13.15	-11.05	-7.87	-5.78
Ciclobutene (2)	124.77	-10.59	-9.17	-7.91	-7.03	-6.20	-5.57
Ciclopentano (10)	26.38	-27.21	-23.03	-18.84	-15.91	-11.72	-7.95
Ciclopentene (2)	24.70	-25.04	-22.40	-20.47	-17.33	-12.27	-9.46
Ciclopentadiene	25.12	-18.00					
Cicloesano (6)	0	-24.28	-17.17	-12.14	-5.44	4.61	9.21
Cicloesene (2)	5.86	-17.92	-12.73	-8.29	-5.99	-1.21	0.33
Cicloeptano (1)	26.80						
Cicloottano (8)	41.45						

Le tabelle A.18, A.19 e A.20 riportano i valori dei contributi di gruppo per gruppi contenenti ossigeno.

Tabella A.18 Contributi di Benson per gruppi contenenti ossigeno

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
CO-(CO)(C)	-122.26	22.86	26.46	29.98	32.95	37.68	40.86
CO-(O)(Cd)	-136.07	25.00	28.05	31.02	33.58	37.14	39.19
CO-(O)(Cb)	-136.07	9.13	11.51	16.66	21.06	26.33	29.56
CO-(O)(C)	-146.96	25.00	28.06	30.98	33.58	37.14	39.19
CO-(O)(H)	-134.40	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(Cd)(H)	-132.72	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(CB)2	-159.52	22.02	28.34	32.11	35.50	40.28	41.24
CO-(CB)(C)	-129.37	23.78	28.97	32.24	35.00	39.31	40.86
CO-(CB)(H)	-144.86	26.80	32.32	37.30	41.24	48.11	50.62
CO-(C)2	-131.47	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
CO-(C)(H)	-121.84	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(H)2	-108.86	35.46	39.27	43.79	48.23	55.98	62.01
O-(CB)(CO)	-136.07	8.62	11.30	13.02	14.32	16.24	17.50
O-(CO)2	-213.11	-1.72	7.45	13.40	16.75	21.48	24.49
O-(CO)(O)	-79.55	15.49	15.49	15.49	15.49	17.58	17.58
O-(CO)(Cd)	-196.36	6.03	12.48	16.66	18.80	20.80	21.77
O-(CO)(C)	-185.48	16.33	15.11	17.54	19.34	20.89	20.18
O-(CO)(H)	-243.25	15,95	20.85	24.28	26.54	30.10	32.45
O-(O)(C)	(-18.84)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(17..58)	(17.58)
O-(O)2	(-79.55)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(15.49)	(17..58)	(17.58)
O-(O)(H)	-68.12	21.65	24.24	26.29	27.88	29.94	31.44
O-(Cd)2	-137.33	14.24	15.49	15.49	15.91	18.42	19.26
O-(Cd)(C)	-133.56	14.24	15.49	15.49	15.91	18.42	19.26
O-(CB)2	-88.34	4.56	5.11	6.28	8.33	11.93	14.70
O-(CB)(C)	-94.62	14.24	15.49	15.49	15.91	18.42	19.26

Tabella A.19 Contributi di Benson per gruppi contenenti ossigeno

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
O-(C)(H)	-158.68	18.13	18.63	20.18	21.90	25.20	27.67
Cd-(CO)(O)	37.68	23.40	29.31	31.32	32.45	33.58	34.04
Cd-(CO)(C)	39.36	15.62	18.76	21.02	22.61	24.91	26.67
Cd-(CO)(H)	35.59	15.87	20.52	24.45	27.80	32.66	36.59
Cd-(O)(Cd)	37.26	(18.42)	(22.48)	(24.83)	(25.87)	(27.21)	(27.72)
Cd-(O)(C)	43.12	17.17	19.30	20.89	22.02	24.28	25.46
Cd-(O)(H)	36.01	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
CB-(CO)	40.61	11.18	13.15	15.41	17.38	20.77	22.78
CB-(O)	-3.77	16.33	22.19	25.96	27.63	28.89	28.89
C-(CO)2(H)2	-31.82	23.45	29.52	35.13	40.53	48.48	53.88
C-(CO)(C)2(H)	-7.54	26.00	31.65	33.49	34.37	38.43	40.32
C-(CO)(C)(H)2	-21.77	25.96	32.24	36.43	39.77	46.47	51.08
C-(CO)(C)3	6.70	21.23	28.81	32.70	34.62	36.84	36.09
C-(CO)(H)3	-42.29	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(O)2(C)2	-77.87	6.66	16.54	25.96	30.94	31.90	35.50
C-(O)2(C)(H)	-68.24	21.19	30.48	37.81	39.40	43.17	45.01
C-(O)2(H)2	-63.22	11.85	21.19	30.48	37.81	43.21	47.27
C-(O)(CB)(H)2	-33.91	15.53	26.25	34.67	40.99	49.36	55.27
C-(O)(CB)(C)(H)	-25.46	21.52	30.56	36.97	39.48	42.83	44.38
C-(O)(Cd)(H)2	-28.89	19.51	29.18	36.22	41.37	48.32	53.30
C-(O)(C)3	-27.63	18.13	25.92	30.35	32.24	34.33	34.50
C-(O)(C)2(H)	-30.14	20.10	27.80	33.91	36.55	41.07	43.54
C-(O)(C)(H)2	-33.91	20.89	28.68	34.75	39.48	46.52	51.62
C-(O)(H)3	-42.29	25.92	32.82	39.36	45.18	54.55	61.84

Tabella A.20 Contributi di Benson per gruppi contenenti ossigeno. Correzioni da applicare

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
Eteri terziari	32,7	-16.50	-23.61	-29.94	-36.97	-50.41	-62.38
Ossido di etilene	115.6	-8.4	-11.7	-12.6	-10.9	-9.6	-9.6
Ossido di trimetilene	110.5	-19.3	-20.9	-17.6	-14.7	-10.9	0.8
Tetraidrofurano	28.1	-17.8	-19.01	-17.04	-14.86	-12.94	-10.93
Tetraidropirano	9.2	-17.92	-12.73	-8.29	-5.99	-1.21	0.33
1,3-Diossano	3.8	-10.51	-12.06	-9.55	-6.24	-1.09	2.34
1,4-Diossano	22.6	-17.42	-19.13	-13.02	-7.87	-4.56	-1.97
1,3,5-Triossano	21.4	7.49	2.34	-2.55	-2.72	-5.02	-10.17
Furano	-24.3	-17.54	-15.20	-12.23	-10.01	-8.33	-7.20
Diidropirano	5.0	-18.59	-13.40	-6.53	-1.88	1.76	2.76
Ciclopentanone	21.8	-35.71	-30.10	-22.23	-15.57	-9.46	-5.11
Cicloesano	9.2	-33.91	-27.51	-17.75	-8.00	2.93	8.25
Anidride succinica	18.8	-33.08	-25.20	-18.80	-14.99	-14.08	-12.81
Anidride glutarica	3.3	-33.20	-25.29	-18.84	-15.03	-14.03	-12.85
Anidride maleica			-21.44	-14.15	-8.46	-9.17	-1.55

In tabella A.21 e A.22 sono riportati i valori dei contributi di gruppo per gruppi contenenti azoto.

N_I rappresenta un azoto imminico.

$N_I-(C_B)$ rappresenta un azoto piridinico.

N_A rappresenta un azoto legato con un doppio legame.

Tabella A.21 Contributi di Benson per gruppi contenenti azoto.

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
C-(N)(C)(H)	-27.6	21.98	28.89	34.57	39.31	46.43	51.67
C-(N)(C)2(H)	-21.8	19.55	26.46	31.99	35.13	40.03	42.83
C-(N)(C)3	-13.4	18.21	25.79	30.61	33.12	35.55	35.59
N-(C)(H)2	20.1	23.95	27.26	30.65	33.79	39.40	43.84
N-(C)2(H)	64.5	17.58	21.81	25.67	28.60	33.08	36.22
N-(C)3	102.2	14.57	19.09	22.73	25.00	27.47	27.93
N-(N)(H)2	47.7	25.54	30.90	35.29	38.81	44.13	48.23
N-(N)(C)(H)	87.5	20.18	24.28	27.21	29.31	32.66	34.75
N-(N)(C)2	122.3	6.53	10.47	13.86	16.20	19.34	20.89
N-(N)(CB)(H)	92.5	13.73	16.96	19.89	22.23	26.29	28.93
NI-(H)	(68.2)	12.35	19.18	27.00	32.28	38.23	41.53
NI-(C)	89.2	10.38	13.98	16.54	17.96	19.22	19.26
NI-(CB)	69.9	10.89	13.48	15.95	17.67	20.05	21.44
NA-(H)	105.1	18.34	20.47	22.78	24.87	28.34	31.07
NA-(C)	136.1	11.30	17.17	20.60	22.36	23.82	23.91
N-(CB)(H)2	20.1	23.95	27.26	30.65	33.79	39.40	43.84
N-(CB)(C)(H)	62.4	15.99	20.47	23.91	26.29	30.10	32.36
N-(CB)(C)2	109.7	2.60	8.46	13.69	17.29	21.90	23.40
N-(CB)2(H)	68.2	9.04	13.06	17.29	21.35	28.30	32.99
CB-(N)	-2.1	16.54	21.81	24.87	26.46	27.34	27.47
NA-(N)	96.3	8.88	17.50	23.07	28.34	28.72	29.52
CO-(N)(H)	-123.9	29.43	32.95	36.93	40.53	46.72	51.08
CO-(N)(C)	-137.3	22.48	25.83	29.60	32.07	40.28	46.85
N-(CO)(H)	-62.4	17.04	24.03	29.85	34.71	41.70	46.98
N-(CO)(C)(H)	-18.4	16.20	21.27	24.91	28.30	28.76	27.38
N-(CO)(C)2	19.7	7.66	15.87	21.94	25.92	29.77	31.07
N-(CO)(CB)(H)	1.7	12.69	16.37	19.26	23.36	26.08	26.46
N-(CO)2(H)	-77.5	15.03	23.19	28.05	30.94	33.29	34.29
N-(CO)2(C)	-24.7	4.48	12.98	18.05	20.93	22.94	27.09
N-(CO)2(C)2	-2.1	4.10	12.81	17.71	20.31	22.11	22.15
C-(CN)(C)(H)2	94.2	46.47	56.10	64.90	72.01	82.5	89.18
C-(CN)(C)2(H)	108.0	46.05	53.17	59.03	64.48	72.43	77.87
C-(CN)(C)3	121.4	36.22	46.72	53.97	58.82	64.94	67.78
C-(CN)2(C)2		61.63	74.78	83.74	90.48	99.56	104.50
CD-(CN)(H)	156.6	41.03	48.89	55.68	60.71	68.24	72.43
CD-(CN)(C)	163.91	40.78	47.23	52.25	55.52	60.50	62.51

Tabella A.21 (continua) Contributi di Benson per gruppi contenenti azoto.

CD-(CN) ₂	352.1	56.94	69.29	78.21	84.78	93.53	98.77
CD-(NO) ₂ (H)		51.5	63.2	72.9	80.4	90.4	97.1
CB-(CN)	149.9	41.0	46.9	51.5	54.9	59.5	62.4
Ct-(CN)	267.1	43.12	47.31	50.66	53.17	56.94	59.87
C-(NO ₂) ₂ (H) ₂	-63.2	52.71	66.24	77.54	86.50	99.60	108.44
C-(NO ₂) ₂ (H)	-66.2	50.20	63.68	74.19	82.10	92.86	99.23
C-(NO ₂) ₃		41.41	55.85	66.40	73.77	81.27	87.34
C-(NO ₂) ₂ (H)	-62.4	72.52	95.54	113.34	126.48	143.82	154.20
O-(NO) ₂	-24.7	38.10	43.12	46.9	50.2	55.7	58.2
O-(NO ₂) ₂	-81.2	39.94	48.32	55.52	65.31	68.62	72.77

Tabella A.22 Contributi di Benson per gruppi contenenti azoto. Correzioni da applicare ai composti ciclici

Gruppo	ΔH_f^0 298 K [kJ/mol]	C_p^0 300 K J/mol K	C_p^0 400 K J/mol K	C_p^0 500 K J/mol K	C_p^0 600 K J/mol K	C_p^0 800 K J/mol K	C_p^0 1000 K J/mol K
Etilenenimina	116.0	-8.67	-9.13	-9.09	-8.58	-8.12	-7.87
Azetidina	109.7	-19.80	-18.92	-17.08	-15.11	-11.14	0.04
Pirrolidina	28.5	-25.83	-23.36	-20.10	-16.75	-12.02	-9.09
Piperidina	4.2	-2.34	1.55	4.52	6.53	7.16	-1.93
Succinimide	35.6	9.04	17.08	25.71	33.54	38.14	40.91

Nelle tabelle A.23, A.24, A.25, A.26 sono riportati i valori dei contributi di gruppo per gruppi contenenti alogeni e zolfo.

Tabella A.23 Contributi di Benson per gruppi contenenti alogeni

C-(F)3©	-663.2	53.2	62.8	68.7	74.9	80.8	83.7
C-(F)2(H)©	-457.6	41.4	50.2	57.4	63.2	69.9	74.5
C-(F)(H)2©	-215.6	33.9	41.8	50.2	54.43	63.6	69.5
			7				
C-(F)2©2	-406.1	41.4	49.4	56.5	60.3	67.4	69.5
C-(F)(H)©2	-205.2	30.56	37.8	43.84	48.40	54.85	58.664
			5				
C-(F)©3	-203.1	28.47	37.1	42.71	46.72	52.04	53.26
			0				
C-(F)2(C1)©	-445.1	57.4	67.4	73.3	77.9	82.9	85.4
C-(Cl)3©	-86.7	68.2	75.4	80.0	82.9	86.2	87.9
C-(Cl)2(H)©	(-79.1)	50.7	58.6	64,5	69.1	74.9	78.3
C-(Cl)(H)2©	-69.1	37.3	44.8	51.5	56.1	64.1	69.9
C-(C1)2©2	-92.1	51.1	62.3	66.78	69.00	71.01	71.26
			0				
C-(Cl)(H)©2	-62.0	37.7	41.4	44.0	46.9	58.2	61.1
C-(Cl)©3	-53.6	38.9	44.0	46.1	47.3	51.9	53.2
C-(Br)3©	-	69.9	75.4	78.7	81.2	83.3	85.0
C-(Br)(H)2©	-22.6	38.1	46.1	52.8	57.4	64.9	70.3
C-(Br)(H)©2	-14.2	37.39	44.6	50.07	53.76	58.82	61.63
			3				
C-(Br)©3	-1.7	38.9	46.1	48.1	51.5	55.7	55.7
C-(I)(H)2©	33.5	38.5	46.1	54.0	58.2	66.2	72.0
C-(I)(H)©2	44.0	38.5	45.6	51.1	54.4	59.5	62.0
C-(I)©(Cd)(H)	55.77	34.04	41.9	44.49	52.8	58.6	62.4
			5				
C-(I)(CD)(H)2	34.29	36.93	45.6	54.30	58.78	66.78	72.60
			8				
C-(I)©3	54.4	41.16	49.1	54.09	56.31	57.74	56.94
			9				
C-(Cl)(Br)(H)©	-	51.9	58.6	65.3	68.2	74.9	79.5
N-(F)2©	-32.7	34.54	42.4	48.23	53.59	60.16	62.72
			1				
C-(Cl)©(O)(H)	-90.4	41.24	43.5	46.26	48.44	52.13	55.01
			0				
C-(1)2©(H)	(108.9)	53.13	61.8	67.87	71.68	76.66	79.67
			8				
C-(I)(O)(H)2	15.9	34.42	43.9	51.20	56.73	64.27	69.38
			2				
Cd-(F)2	-324.5	40.6	46.1	50.2	53.2	57.8	60.7
Cd-(C1)2	-7.5	47.7	52.3	55.7	58.2	61.1	62.8
Cd-(Br)2	-	51.5	55.3	58.2	59.9	62.4	63.6
Cd-(F)(Cl)	-	43.1	49.0	52.8	55.7	59.5	61.5

Tabella A.23 (continua) Contributi di Benson per gruppi contenenti alogeni

Cd-(F)(Br)	-	45.2	50.2	53.6	56.5	59.9	61.5
Cd-(Cl)(Br)	-	50.7	53.2	56.5	69.0	61.5	61.5
Cd-(F)(H)	-157.4	28.5	35.2	39.8	44.0	49.4	53.2
Cd-(Cl)(H)	-5.0	33.1	38.5	43.1	46.9	51.5	54.8
Cd-(Br)(H)	46.1	33.9	39.8	44.4	47.7	51.9	55.3
Cd-(I)(H)	102.6	36.8	41.9	45.6	48.6	52.8	55.7
Cd-(C)(Cl)	-8.8	33.5	35.2	35.6	37.7	38.5	39.4
Cd-(C)(I)	98.8	37.3	38.5	38.1	39.4	39.8	40.2
Cd-(Cd)(Cl)	-14.91	34.8	38.5	39.4	41.4	41.4	41.4
Cd-(Cd)(I)	92.70	38.5	41.4	41.9	43.1	43.1	42.3
Ct-(Cl)	-	33.1	35.2	36.4	37.7	39.4	40.2
Ct-(Br)	-	34.8	36.4	37.7	38.5	39.8	40.6
Ct-(I)	-	35.2	36.8	38.1	38.9	40.2	41.0
CB-(F)	-179.20	26.4	31.8	35.6	38.1	41.0	42.7
CB-(Cl)	-15.9	31.0	35.2	38.5	40.6	42.7	43.5
CB-(Br)	44.8	32.7	36.4	39.4	41.4	43.1	44.0
CB-(I)	100.5	33.5	37.3	40.2	41.4	43.1	44.0
C-(CB)(F)3	-681.2	52.3	64.1	72.0	77.5	84.2	87.9
C-(CB)(Br)(H)2	-28.9	38.90	46.47	52.51	57.32	65.27	69.96
C-(CB)(1)(H)2	35.2	40.95	48.40	54.01	58.95	66.49	70.80
C-(C1)2(CO)(H)	-74.5	53.6	61.76	66.36	69.71	75.07	77.71
C-(C1)3(CO)	-82.1	71.2	78.50	81.85	83.53	86.37	87.34
CO-(Cl)(C)	-126.4	37.14	39.52	42.87	46.39	52.46	56.90

Tabella A.24 Contributi di Benson per gruppi contenenti alogeni. Correzioni

Orto (F)(F)	20.9	-	0	0	0	0	0	0
Orto (C1)(Cl)	9.2	-	-2.09	-1.84	-2.30	-2.22	-1.17	-0.08
Orto (alcano)(alogeno)	2.5	-	1.76	1.84	1.17	0.80	0.50	0.59
Cis (alogeno)(alogeno)	1.3	-	-0.75	-0.04	-0.13	-0.71	0	-0.13
Cis (alogeno)(alcano)	-3.3	-	-4.06	-2.93	-2.22	-1.97	-1.00	-0.54

Tabella A.25 Contributi di Benson per gruppi contenenti zolfo

□C-(H)3(S)	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)(H)2(S)	-23.66	22.52	29.64	36.01	41.74	51.33	59.24
C-(C)2(H)(S)	-11.05	20.31	27,26	32.57	36.38	41.45	44.25
C-(C)3(S)	-2.30	19.13	26.25	31.19	34.12	36.51	33.91
C-(CB)(H)2(S)	-19.80	17.21	28.26	36.43	42.50	49.95	54.85
C-(Cd)(H)2(S)	-27.00	20.93	29.27	36.30	42.16	51.91	59.83
CB-(S)	-7.5	16.33	22.19	25.96	27.63	28.89	28.89
Cd-(H)(S)	35.84	17.42	21.06	24.33	27.21	32.03	35.38
Cd-(C)(S)	45.76	14.65	14.95	16.04	17.12	18.46	20.93
S-(C)(H)	19.34	24.53	25.96	27.26	28.39	30.56	32.28
S-(CB)(H)	50.07	21.44	22.02	23.32	25.25	29.27	32.82
S-(C)2	48.19	20.89	20.77	21.02	21.23	22.65	23.99
S-(C)(Cd)	41.74	17.67	21.27	23.28	24.16	24.58	24.58
S-(Cd)2	-19.01	20.05	23.36	23.15	26.33	33.24	40.74
S-(CB)(C)	80.22	12.64	14.19	15.53	16.91	19.34	20.93
S-(CB)2	108.44	8.37	8.42	9.38	11.47	15.91	19.72
S-(S)(C)	29.52	21.90	22.69	23.07	23.07	22.52	21.44
S-(S)(CB)	60.7	12.10	14.19	15.57	17.38	20.01	21.35
S-(S)2	12.73	19.7	20:9	21.4	21.8	22.2	22.6
C-(SO)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)(SO)(H)2	-32.32	19.05	26.88	33.29	38.35	48.85	51.16
C-(C)3(SO)	-12.77	12.81	19.18	20.26	27.63	31.53	33.33
C-(Cd)(SO)(H)2	-30.77	18.42	26.63	29.06	38.73	45.93	51.29
CB-(SO)	9.6	11.18	13.15	15.41	17.38	20.77	22.78
SO(C)2	-60.33	37.18	41.99	43.96	45.18	45.97	46.77
SO(CB)2	-50.2	23.95	38.06	40.61	47.94	47.98	47.10
C-(SO2)(H)3	-42.20	25.92	32.82	39.36	45.18	54.51	61.84
C-(C)(SO2)(H)2	-32.15	22.52	29.64	36.01	41.74	51.33	35.66
C-(C)2(SO2)(H)	-10.97	18.51	26.17	31.65	35.50	40.36	43.12
C-(C)3(SO2)	-2.65	9.71	18.34	23.86	27.17	30.44	31.23
C-(Cd)(SO 2)(H)2	-29.89	20.93	29.27	36.30	42.16	51.96	59.83
C-(CB)(SO2)(H)2	-23.19	15.53	27.51	34.57	40.99	49.78	55.27
CB-(SO2)	9.6	11.18	13.15	15.41	17.33	20.77	22.78

Tabella A.25 (continua) Contributi di Benson per gruppi contenenti zolfo

Cd-(H)(SO ₂)	52.46	12.73	19.56	24.83	28.64	32.95	36.30
Cd-(C)(SO ₂)	60.58	7.75	13.02	16.66	19.26	22.32	23.74
SO ₂ -(Cd)(CB)	-287.13	41.41	48.15	55.89	61.17	65.82	66.65
SO ₂ -(Cd) ₂	-308.06	48.23	50.12	55.89	59.79	64.39	66.49
SO ₂ -(C) ₂	-291.99	42.62	49.15	54.09	57.65	63.35	66.99
SO ₂ -(C)(CB)	-302.66	41.62	48.15	56.31	60.75	65.40	66.65
SO ₂ -(CB) ₂	-287.13	35.00	46.18	56.73	62.55	66.40	66.82
SO ₂ -(SO ₂)(CB)	-319.24	41.07	48.15	56.61	61.67	65.77	67.11
CO-(S)(C)	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
S-(H)(CO)	-5.90	31.95	33.87	34.00	34.21	35.59	34.50
C-(S)(F) ₃		41.37	54.47	62.09	68.54	76.07	80.01
CS-(N) ₂	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
N-(CS)(H) ₂	53.51	25.41	30.48	34.25	37.30	42.24	45.97
S-(S)(N)	-20.52		15.5	15.5	15.5	15.5	17.6
N-(S)(C) ₂	125.19	16.62	21.65	26.00	29.06	30.94	38.69
SO-(N) ₂	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
N-(SO)(C) ₂	66.99	17.58	24.62	25.62	27.34	28.60	34.92
SO ₂ -(N) ₂	-132.14	23.40	26.46	29.68	32.49	37.22	40.24
N-(SO ₂)(C) ₂	-85.41	25.20	26.59	31.57	34.46	37.81	38.48

Tabella A.26 Contributi di Benson per gruppi contenenti zolfo. Correzioni

□Tioirano (2)	74.11	-11.93	-10.84	-11.14	-12.64	-18.09	-24.37
Trimetilen solfuro (2)	81.10	-19.22	-17.50	-16.37	-16.37	-19.26	-23.86
Tetraidrotiofene(2)	7.24	-20.52	-19.55	-15.41	-15.32	-18.46	-23.32
Tiocicloesano (2)	0	-26.04	-17.84	-9.38	-2.89	3.60	5.40
Tiocicloeptano (2)	16.29	-32.45	-20.60	-5.11	10.84	20.05	19.30
3-Tiociclopentene (2)	21.23	-26.96	-17.75	-17.71	-17.50	-20.10	-24.95
2-Tiociclopentene (1)	21.2	-26.96	-17.75	-17.71	-17.50	-10.10	-24.45
Tiofene (2)	7.24	-20.52	-19.55	-15.41	-15.32	-18.46	-23.32

Appendice B

Procedure d'indagine sulla stabilità termica

Nel seguito sono presentati alcuni schemi di approccio allo studio dei sistemi potenzialmente divergenti. Essi, desunti dalla letteratura specializzata, presentano in generale una struttura a cascata che, partendo dalla determinazione di alcune proprietà termodinamiche, individua quali sono le sostanze che si possono rivelare più problematiche e rispetto alle quali condurre analisi via via più sofisticate.

Questo approccio si inserisce bene nell'ottica dell'analisi del rischio, che prevede la definizione di una scala di criticità e quindi di una gerarchia di intervento sulle situazioni a rischio maggiore.

Lo studio delle reazioni divergenti richiede una approfondita conoscenza del processo e delle caratteristiche delle sostanze coinvolte nello stesso, cosa non sempre facilmente acquisibile. Pertanto, per ottimizzare le risorse e i tempi di lavoro è opportuno operare una selezione dei processi "a rischio" con metodi semplici e veloci ed in seguito eseguire indagini approfondite sui sistemi risultati più critici.

Si vuole comunque ribadire ancora una volta l'importanza della sistematicità e della completezza delle indagini, quali caratteristiche fondamentali di un'analisi di rischio, che non si conclude con l'applicazione di metodi speditivi, ma si avvale di questi ultimi solo come punto di partenza per studi successivi.

Di seguito sono riportati alcuni schemi presentati in letteratura che riguardano sia lo studio della stabilità termica di una singola sostanza sia quello dell'intero sistema in reazione.

B.1 Kohlbrand (1987)

Lo schema di Kohlbrand considera non tanto la reazione chimica inserita in un dato processo bensì la stabilità termica di una singola sostanza. E' noto infatti come possano originarsi incidenti anche gravi in semplici serbatoi di stoccaggio e quindi come sia importante la caratterizzazione chimico-fisica delle sostanze non solo ai fini del processo, ma anche ai fini della prevenzione degli incidenti in fase di movimentazione e deposito.

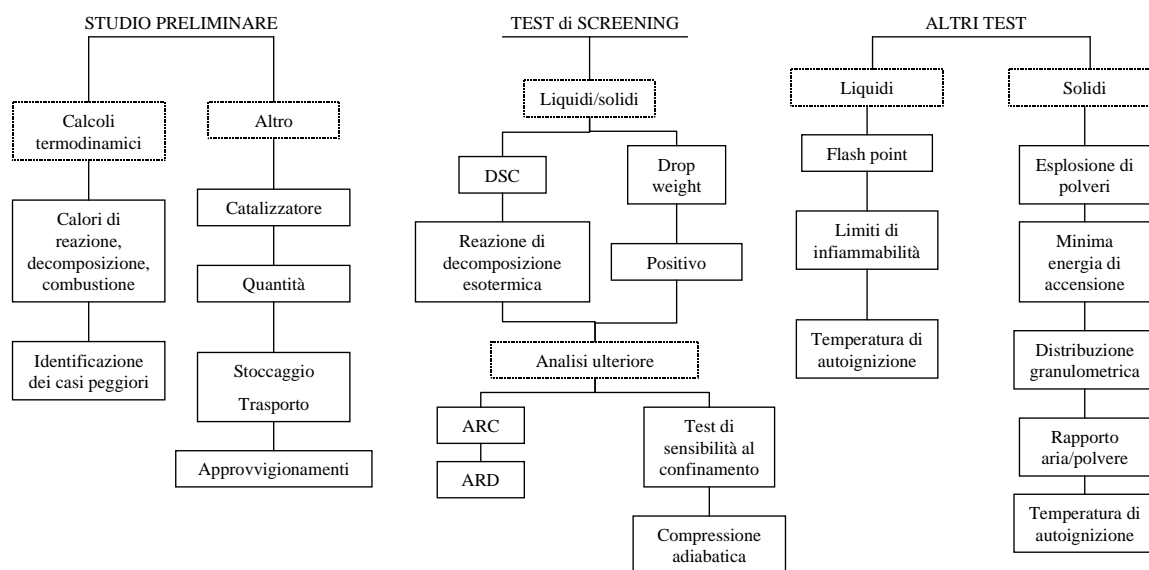


Figura B.1 Schema di flusso di Kohlbrand

Lo schema prevede tre successive fasi di approfondimento:

- lo studio preliminare
- il test di screening
- altri test.

Nello studio preliminare vengono stimati, attraverso consultazione di dati di letteratura o semplici valutazioni analitiche, i parametri termodinamici di interesse, relativi alle sostanze oggetto di indagine per l'identificazione del caso peggiore.

Vengono presi in considerazione anche altri fattori, quali ad esempio la presenza di eventuali catalizzatori di reazioni indesiderate, la quantità della sostanza, le modalità di trasporto e immagazzinamento, al fine di identificare eventuali criticità. La quantità di sostanza da trattare è una grandezza importante in quanto proporzionale al quantitativo di energia potenzialmente rilasciabile. La presenza di possibili catalizzatori di reazione deve essere

attentamente valutata, così come l'influenza sulla stabilità del composto di contaminanti o impurezze che possono entrare in contatto con lo stesso.

Una volta che attraverso l'indagine preliminare sono state identificate la sostanza o le sostanze ritenute più pericolose, si passa alla fase di studio sperimentale (test di screening). Nel caso in cui l'analisi termica differenziale a scansione (DSC) rilevi la possibilità di sviluppo di una reazione esotermica, lo schema prevede l'esecuzione di analisi sperimentali più fini, quali ad esempio l'ARC. La validità e l'utilità delle analisi sperimentali termiche e di calorimetria adiabatica sono evidenti: i risultati di questi test sono il cuore del processo di indagine sul pericolo connesso all'uso di sostanze o allo sviluppo di reazioni.

L'altro ambito di indagine riguarda lo studio delle caratteristiche di infiammabilità ed esplosività delle sostanze: se si tratta di liquidi si procede alla determinazione dei limiti di infiammabilità, del flash point e della temperatura di autoignizione; per i solidi invece occorre conoscere il minimo quantitativo di energia sufficiente a causare l'innesco delle polveri, la granulometria delle particelle, il rapporto aria/polvere e la temperatura di autoignizione.

B.2 Cronin, Nolan, Barton (1987)

Questo schema, sicuramente più completo del precedente, considera sia gli aspetti relativi all'esplosività, sia quelli connessi con il pericolo di decomposizione, sia quelli relativi alla massima temperatura di immagazzinamento delle sostanze.

Si presenta sotto forma di flow sheet e fornisce indicazioni quantitative di massima sulle temperature di sicurezza, che richiedono comunque validazione sperimentale. In esso, infatti, viene introdotta la regola dei 100°C, intervallo che viene assunto come la differenza di temperatura minima di sicurezza tra quella massima raggiungibile dal sistema e quella di inizio della decomposizione.

La prima fase dello studio consiste in una ricerca sulle proprietà chimico-fisiche della sostanza attraverso metodi di indagine non sperimentali; per esempio, attraverso l'analisi della struttura chimica della sostanza si identifica la presenza di gruppi funzionali aventi caratteristiche di reattività e si calcola il bilancio di ossigeno onde verificare in maniera approssimativa la stabilità della sostanza.

I calori di combustione e di decomposizione, le temperature di autoignizione, di fusione ed ebollizione, il flash point, la tensione di vapore in funzione della temperatura sono dati di solito reperibili in letteratura o calcolabili in maniera speditiva attraverso l'ausilio di software, quali per esempio il

CHETAH. Un ulteriore parametro da individuare è la potenziale tossicità dei prodotti di decomposizione.

Se, dall'indagine preliminare condotta, la sostanza risulta essere suscettibile di propagare una detonazione o una deflagrazione, sarà necessario eseguire analisi sperimentali adeguate che porteranno alla definizione delle condizioni operative per una gestione in sicurezza del composto. Se, invece, non si evidenzia alcuna tendenza alla detonazione e all'esplosione, si valuta attraverso test sperimentali la stabilità termica della sostanza in termini di potenziale sviluppo di una reazione di decomposizione esotermica, con un occhio di riguardo alla presenza di contaminanti o impurezze che possono modificarne il comportamento.

In questo diagramma di flusso non vengono indicati in maniera puntuale le tipologie di analisi sperimentale cui ricorrere nelle varie fasi di approfondimento sulla stabilità della sostanza. Sappiamo però bene che, quali test di screening preliminare per la valutazione di massima della temperatura di onset di decomposizione esotermica, possono essere efficacemente utilizzate la DSC o la DTA, mentre la quantità di gas liberati durante la decomposizione in funzione della temperatura e l'andamento della pressione nel tempo all'interno del sistema possono essere valutati attraverso un'analisi ARC. Eseguendo prove DSC in condizioni isoterme è possibile poi stimare il tempo di induzione adiabatica.

Come criterio decisionale sulla opportunità di proseguire l'indagine si utilizza la regola dei 100°C: se la differenza tra la massima temperatura raggiungibile in fase di stoccaggio o processo e la temperatura di inizio decomposizione è minore di 100°C, si procede ad un'indagine per la determinazione dell'accumulo di calore all'interno della massa. In particolare, si esegue uno studio sull'eventuale tendenza all'auto riscaldamento della sostanza e sulla sua stabilità a lungo termine. Anche in questo caso gli autori non indicano in maniera precisa gli strumenti sperimentali di indagine; si può comunque dire che a tale scopo possono risultare utili prove DSC in isoterma.

Una differenza di 25°C tra la temperatura di inizio della reazione esotermica di decomposizione e la temperatura massima alla quale si trova la sostanza in esame è ritenuta inaccettabile dal punto di vista della sicurezza: viene quindi suggerita una ridefinizione delle condizioni operative.

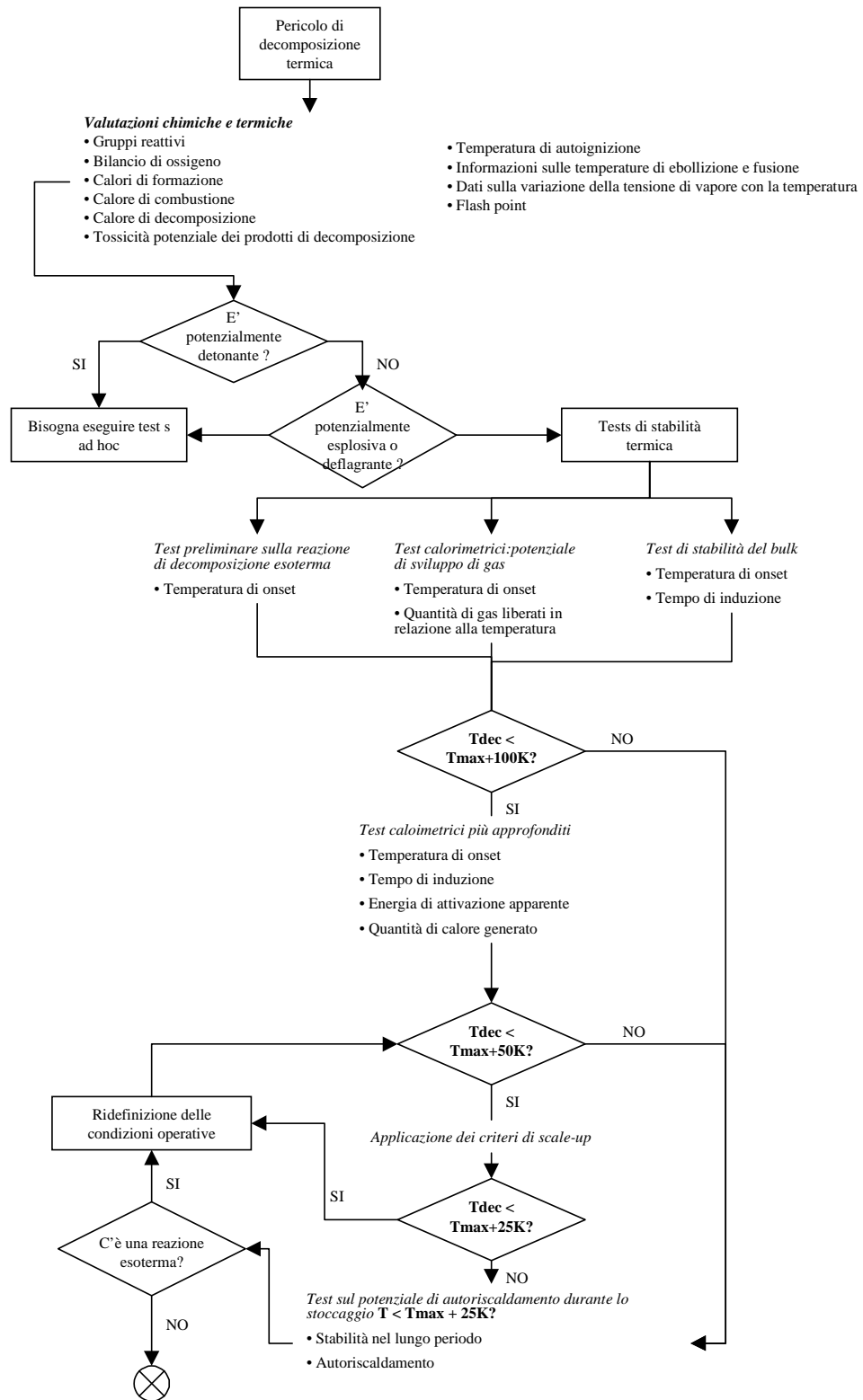


Figura B.2 Schema di flusso di Cronin, Nolan, Barton

B.3 ABPI (1989)

Questo schema di flusso è tratto dalla pubblicazione *Guidelines Reaction Hazard Evaluation* (ABPI, 1989), nella quale sono descritti i principali metodi di indagine sperimentale sulla stabilità termica delle sostanze: DSC, calorimetria isoterma, vasi Dewar, ARC, etc.

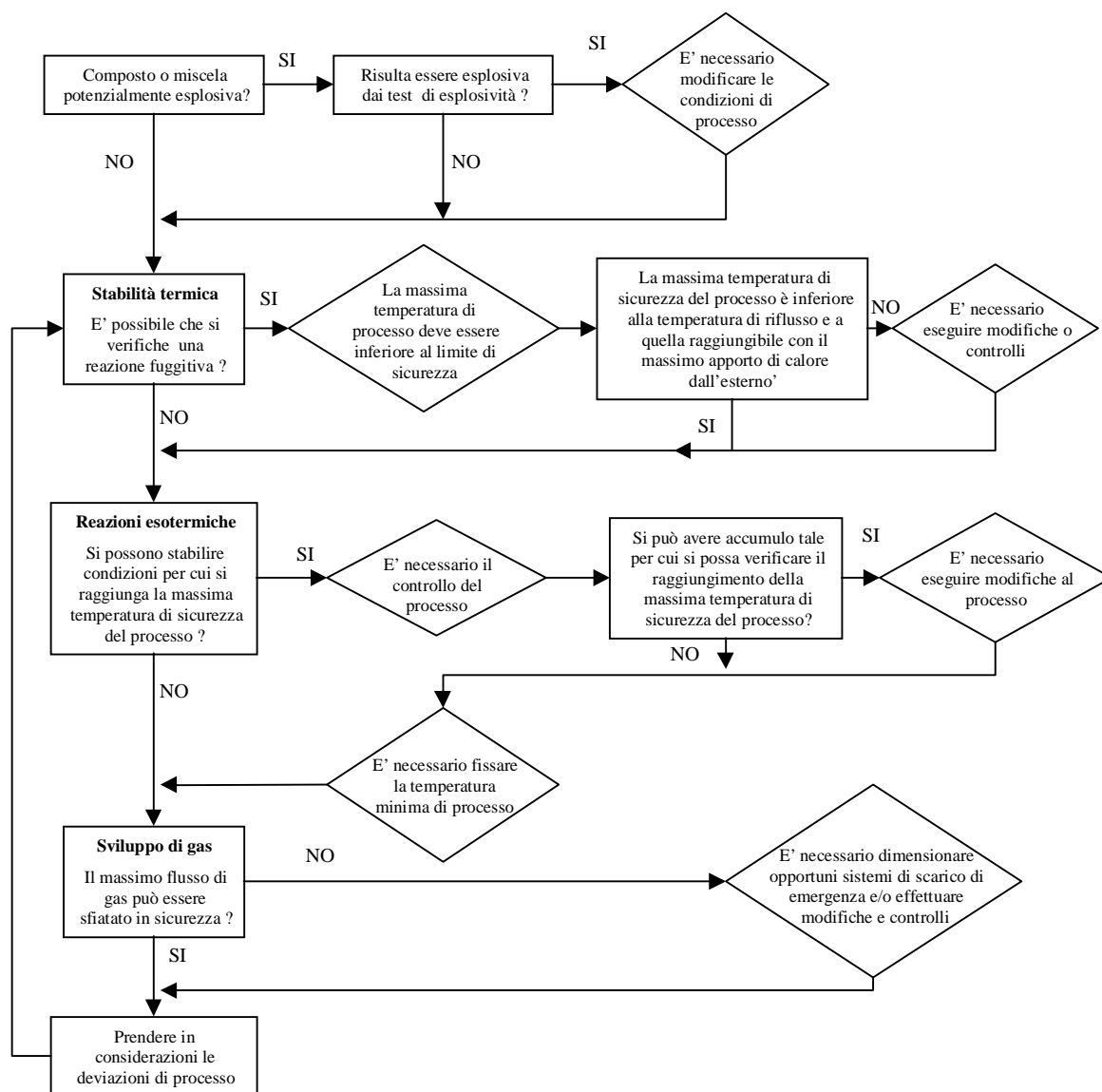


Figura B.3 Schema di flusso proposto da ABPI

La differenza principale che intercorre tra questo schema e i due precedenti consiste nella valutazione di grandezze di tipo più strettamente processistico, quali la massima e la minima temperatura operativa, oltre alla stima della pericolosità intrinseca della sostanza.

Anche in questo caso si tratta di schema a cascata, in cui si passa dalla determinazione dell'esplosività alla valutazione della stabilità termica, alla definizione delle eventuali reazioni esotermiche, allo studio dello sviluppo dei gas all'interno della massa reagente.

Inizialmente si valuta l'esplosività della sostanza o miscela tramite semplici indagini qualitative (presenza di gruppi reattivi, bilancio di ossigeno) ed eventuali test sperimentali; nel caso questi risultino positivi si consiglia di modificare, se possibile, il processo o per lo meno di ridefinire le condizioni operative, in modo da allontanarsi il più possibile da i limiti di esplosività.

Si passa quindi a considerare il potenziale sviluppo di una reazione fuggitiva. Se l'analisi sperimentale ne evidenzia la possibilità di innesco, si dovrà definire la massima temperatura operativa di sicurezza e poi confrontarla con quella di riflusso e con quella raggiungibile per apporto di calore dall'esterno. In caso la temperatura operativa possa essere superata, si dovranno implementare adeguati sistemi di controllo ed eventualmente riconsiderare tutto il processo.

Un'altra variabile da definire è la minima temperatura di processo, alla quale il rallentamento della velocità di reazione non comporti un eccessivo accumulo di reagenti all'interno del sistema; tale accumulo infatti, se successivamente viene innescato, può dare origine a cinetiche troppo veloci, con conseguente raggiungimento di temperature troppo alte.

Infine si affronta lo studio dello sviluppo di prodotti gassosi dalla reazione esotermica indesiderata: in particolare, si dovrà verificare se il rilascio da un eventuale dispositivo di sfiato ad un sistema di abbattimento si attua in maniera sicura e, in caso negativo, si dovranno approntare sistemi di sfiato di emergenza e/o sistemi di controllo più efficienti.

Le valutazioni terminano quando sono state considerate in maniera sistematica tutte le possibili deviazioni di processo.

B.4 Coates e Riddell (1981)

Tale schema di flusso propone in cascata una serie di analisi che vanno dalla caratterizzazione chimico-fisica della miscela di reazione, utilizzando dati bibliografici o metodi speditivi, all'analisi sperimentale sul potenziale autoriscaldamento. Anche in questo caso il criterio decisionale per l'approfondimento dell'analisi si basa sulla regola dei 100°C.

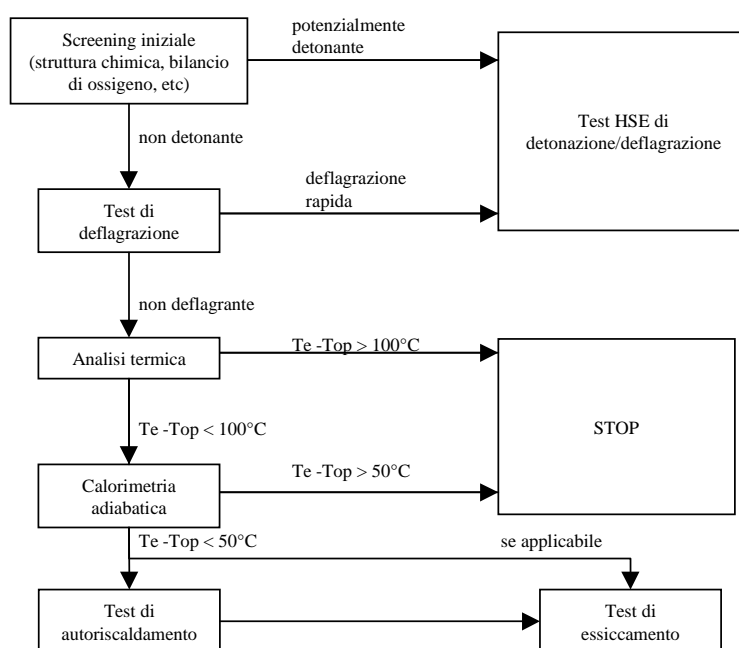


Figura B.4 Schema di flusso di Coates e Riddell

La struttura dello schema è simile a quelle già descritte. Si analizzano dapprima le caratteristiche di stabilità della sostanza o miscela di reazione attraverso metodi speditivi: se si rileva potenzialità di detonazione o deflagrazione si dovranno eseguire indagini sperimentali secondo le modalità previste dall'HSE (Health and Safety Executive).

Se la sostanza o miscela risulta essere non deflagrante o detonante, si procede alla determinazione della temperatura di inizio decomposizione esotermica attraverso l'analisi termica (si determina la più bassa temperatura a cui si ha un fenomeno esotermico, T_e). Le valutazioni si concludono se il margine di sicurezza tra la temperatura operativa T_{op} e la T_e è di almeno 100°C, altrimenti si procede ad una determinazione più di dettaglio della T_e attraverso test di calorimetria adiabatica.

B.5 Gibson, Rogers e Wright (1987)

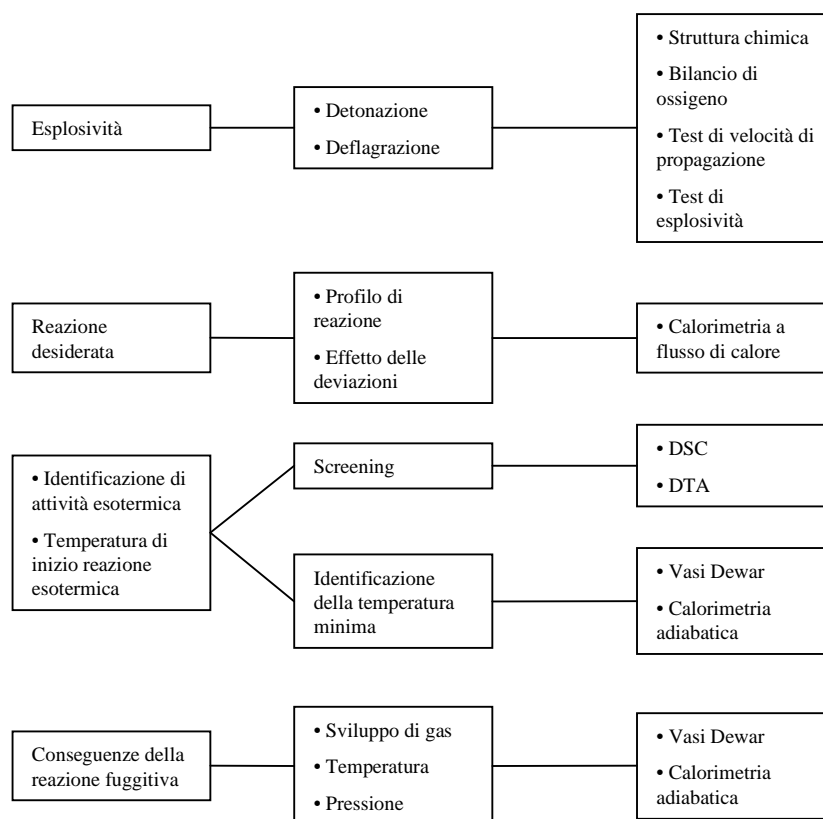


Figura B.5 Schema di flusso di Gibson, Rogers e Wrights

Il diagramma individua il percorso logico e le principali metodologie di analisi teorica e sperimentale per l'investigazione dei possibili pericoli associati ad un processo.

È importante conoscere e caratterizzare il sistema reagente non solo nelle normali condizioni operative, ma anche quando in seguito a deviazioni di processo si stabiliscono condizioni tali da far intervenire i dispositivi di sfiato di emergenza.

Come già sottolineato in precedenza, l'analisi termica (DSC e DTA) non basta da sola a fornire informazioni esaustive e serve solo nella fase iniziale di screening. I test di calorimetria adiabatica permettono invece di avere informazioni più complete e dettagliate sul decorso del sistema che sta divergendo anche perché si svolgono in condizioni termiche molto più vicine a quelle reali.

B.6 O'Brien (1982)

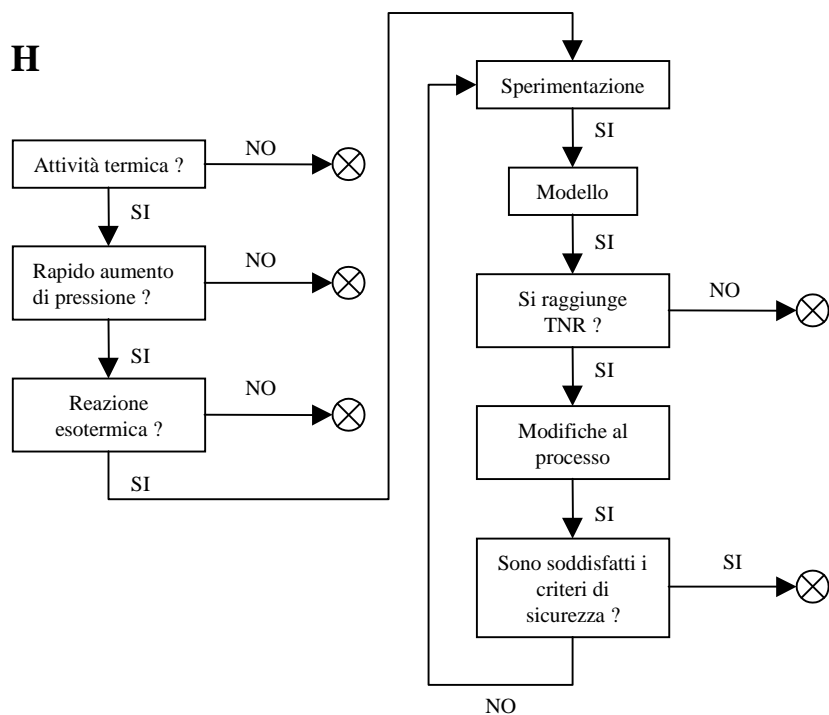


Figura B.6 Schema di flusso di O'Brien

In questo schema la temperatura di non ritorno (TNR) rappresenta la variabile discriminante nella decisione circa l'opportunità di effettuare modifiche sul processo. Rimangono valide anche in questo caso le considerazioni fatte precedentemente.

B.7 Gustin (1993)

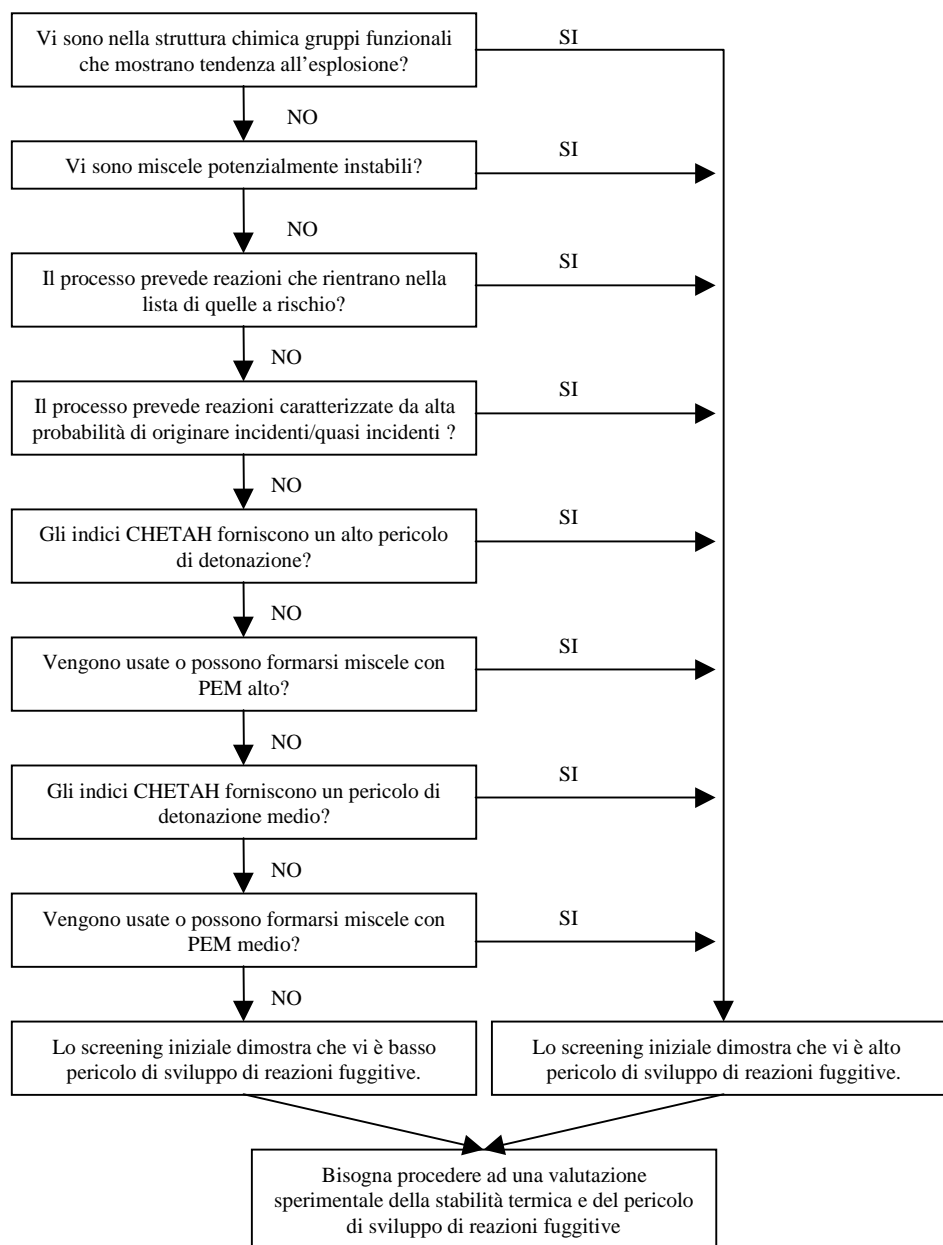


Figura B.7 Schema di flusso di Gustin

In questo schema di flusso sono approfondite le modalità di analisi preliminare sulla pericolosità della reazione e dei singoli composti, precedenti lo screening sperimentale. Viene proposto l'utilizzo del software CHETAH per la valutazione del rischio intrinseco di processo che anche in questo caso non viene ritenuto esaustivo e deve pertanto essere seguito da ulteriori approfondimenti.

B.8 Van Gils (1997)

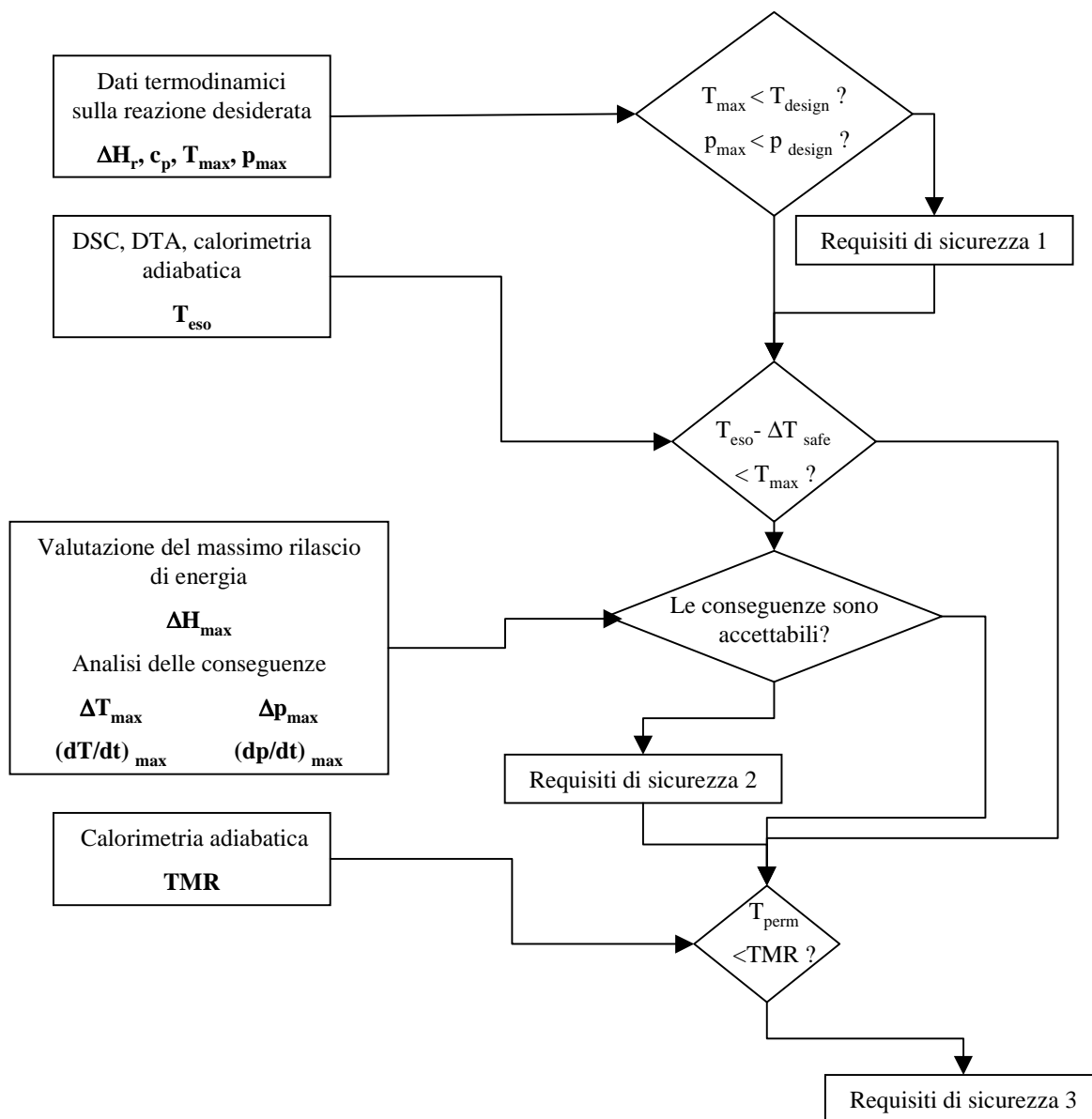


Figura B.8 Schema di flusso di Van Gils

In questo schema van Gils propone come strumento preliminare per la valutazione delle proprietà termodinamiche della reazione desiderata CHETAH. Se la massima temperatura o pressione che possono essere raggiunte sono superiori a quelle di progetto, si pone sin da subito un problema di sicurezza poiché il reattore non è in grado di resistere strutturalmente allo stabilirsi delle condizioni più critiche che si possono verificare durante lo sviluppo della reazione normale. Quale strumento di indagine per lo studio della stabilità termica della miscela di reazione e dell'occorrenza di una decomposizione

esotermica vengono proposte analisi DSC e DTA e se necessario tests di calorimetria adiabatica. Impostando come margine di sicurezza un valore di 100°C la domanda da porsi è se la temperatura di inizio della reazione esotermica indesiderata è maggiore della somma tra la massima temperatura raggiungibile e il margine di sicurezza. Se la risposta è negativa, con l'ausilio dei dati sperimentali ottenuti ed applicando idonei criteri di scale-up, si dovrà verificare l'accettabilità delle conseguenze dell'esplosione termica. Se la risposta è negativa, invece, si passerà al confronto del TMR con il tempo di permanenza della miscela all'interno del reattore.

B.9 Grewer (1994)

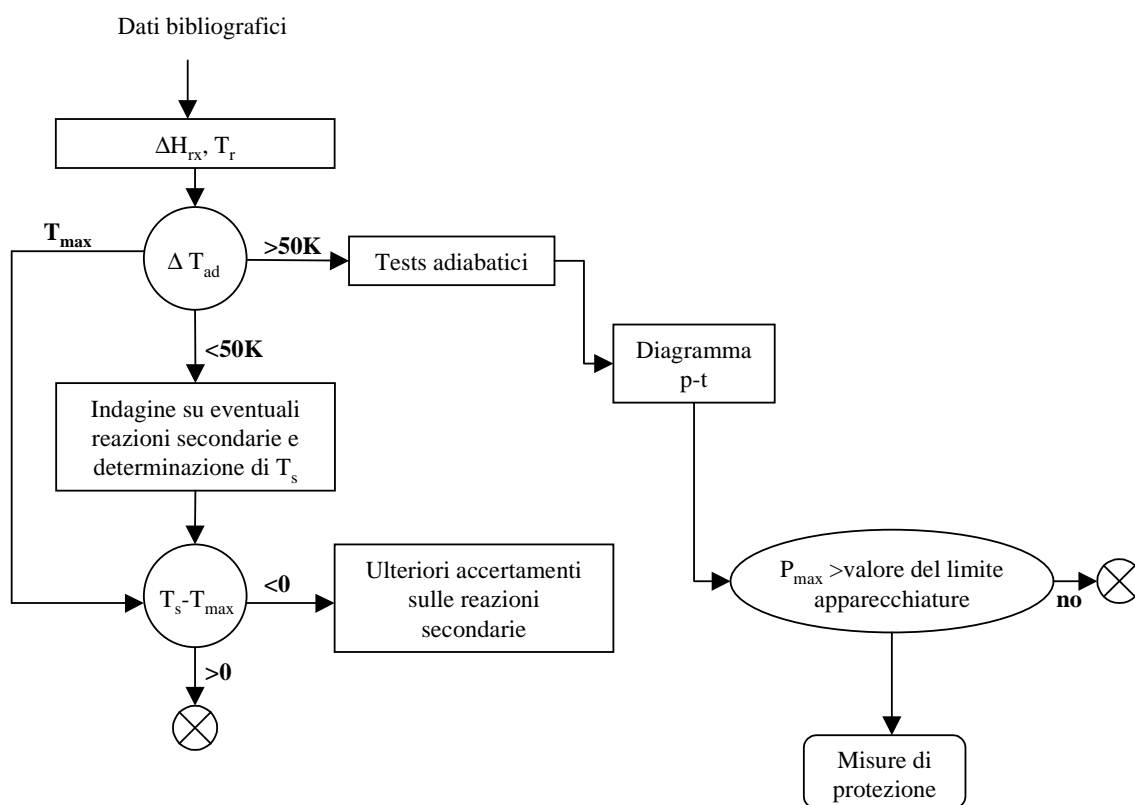


Figura B.9 Schema di flusso di Grewer (schema 1)

Il punto di partenza del percorso di valutazione rappresentato nello schema 1 riportato in Figura B.9 è dato dalla definizione quantitativa dell'incremento adiabatico di temperatura calcolato utilizzando l'entalpia di reazione della reazione desiderata. Un valore di ΔT_{ad} maggiore di 50 K è

ritenuto indice di rischio e presuppone test di calorimetria adiabatica per quantificare la severità della reazione e per valutare il potenziale aumento di pressione all'interno del reattore onde stimare l'entità del danno potenziale al sistema e quindi l'adeguatezza delle misure di protezione adottate. I test di calorimetria adiabatica serviranno poi a stimare non solo il pericolo derivante dalla reazione desiderata in sé, ma anche quello derivante dallo sviluppo di eventuali reazioni indesiderate.

Un valore di ΔT_{ad} minore di 50 K implica comunque un approfondimento che tuttavia potrà essere eseguito utilizzando strumenti di analisi meno sofisticati (test DSC e DTA) che forniranno in output la temperatura di onset della eventuale reazione secondaria indesiderata.

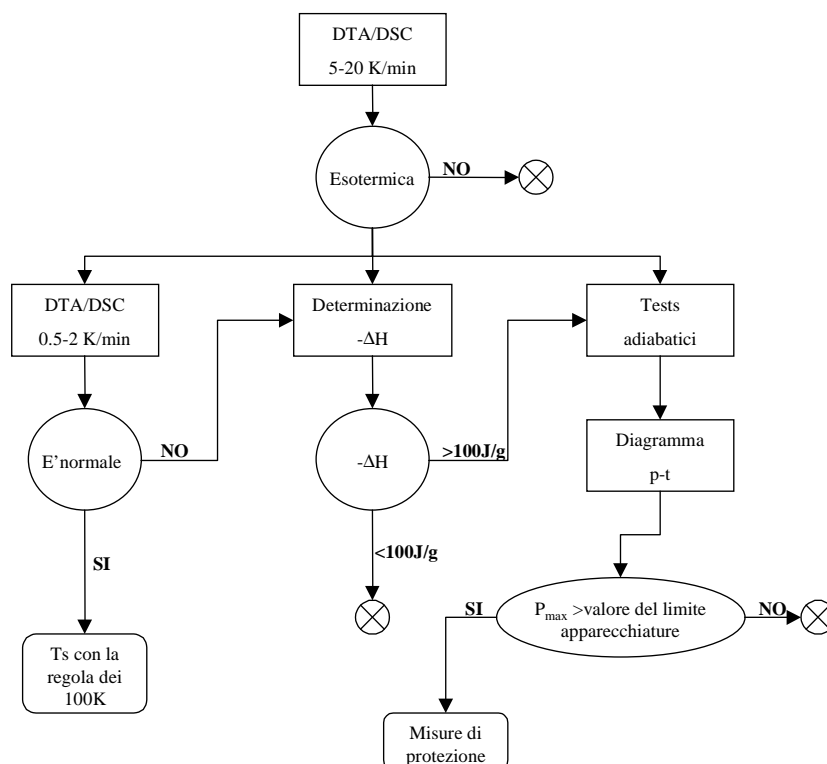


Figura B.10 Schema di flusso di Grever (schema 2)

Utilizzando un margine di sicurezza di 100°C, il valore dato dalla somma tra la temperatura di onset e il margine di sicurezza dovrà essere confrontato con la massima temperatura raggiungibile dal sistema: se la differenza risulterà negativa saranno necessari ulteriori analisi.

Nello schema 2 riportato in Figura B.10, viene descritto un percorso per l'analisi delle reazioni secondarie utilizzando i test di analisi termica che, per una prima indagine di screening, possono essere condotti impostando una

rampa di temperatura dell'ordine di 5-20 K/min: in questo modo l'analisi risulterà abbastanza rapida e fornirà prime indicazioni per il proseguimento delle prove sperimentali. Infatti, se dai risultati dei primi test condotti si evidenziasse l'insorgenza di una reazione esotermica, onde valutarne con più precisione la temperatura di onset, si potrà procedere a condurre le prove di analisi termica con un gradiente di temperatura più basso. Dalla forma del picco si otterranno informazioni sulla cinetica di reazione: nel caso in cui sia rispettata la legge di Arrhenius, il valore ottenuto si potrà utilizzare quale dato di ingresso per l'applicazione dello schema 1. Diversamente, integrando l'area del picco, si dovrà calcolare il valore dell'entalpia di reazione: in caso di risultato maggiore di 100 J/Kg dovranno essere eseguiti test di calorimetria adiabatica.

Lo schema di flusso proposto può sicuramente essere ritenuto valido per la valutazione del pericolo termico della reazione; esso non risulta comunque completo in quanto non tiene conto della temperatura di ebollizione della massa reagente il cui valore è invece importante per definire quanto calore può essere smaltito dal sistema per evaporazione del solvente. Inoltre non considera il tempo di induzione in condizioni adiabatiche che serve a stabilire il tempo di stazionamento in sicurezza all'interno del reattore della massa reagita.

B.10 Stoessel – Metodo Cyba

Tale approccio, conosciuto anche come “metodo Cyba”, si propone di discriminare il grado di pericolosità di un sistema reagente in base alle seguenti grandezze:

- temperatura di processo
- temperatura di ebollizione
- massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche (MTSR)
- temperatura di inizio decomposizione.

In Figura B.11 sono descritte le cinque classi di pericolosità dei sistemi ordinate in base alla posizione relativa dei parametri sopra elencati, mentre in Tabella B.1 è fornita una descrizione puntuale del possibile decorso termico del sistema nelle cinque condizioni identificate.

Una volta collocato il sistema in analisi nella corretta classe di pericolosità, si può procedere alla scelta delle adeguate misure di prevenzione e protezione, anch'esse elencate in Tabella B.1, corrispondentemente alla relativa classe di pericolo.

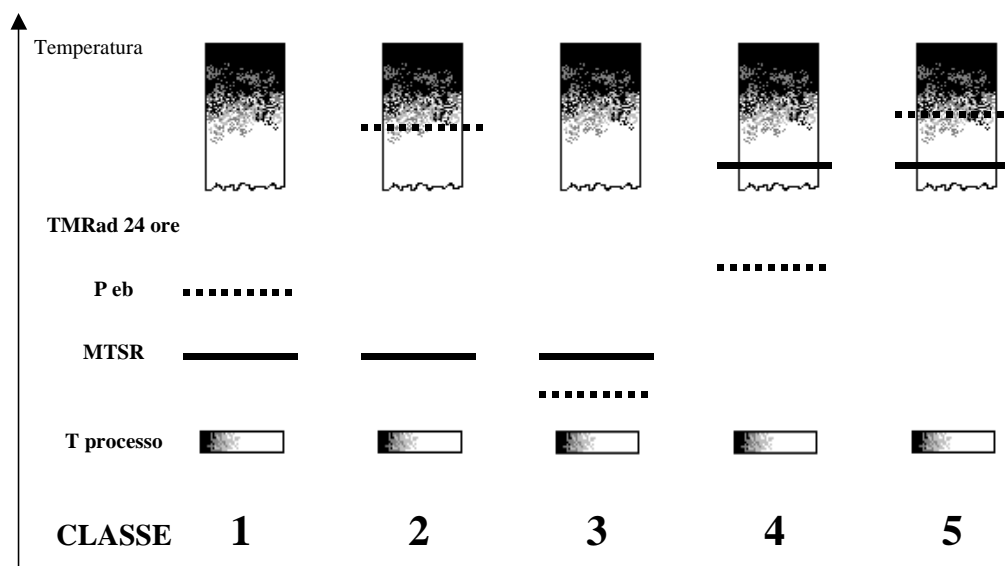


Figura B.11 Diagramma di Stoessel

Tabella B.1 Classi di rischio e misure di sicurezza

Classe di rischio	Misure di prevenzione e protezione
<p>1</p> <p>Dopo la perdita di controllo della reazione non può essere raggiunto né il punto di ebollizione né può essere innescata la reazione di decomposizione. Anche se la massa di reazione viene mantenuta per lungo tempo in condizioni di accumulo e si raggiunge il punto di ebollizione il raffreddamento evaporativo funge da barriera di sicurezza. Il processo è termicamente sicuro</p>	<p>In questa classe di rischio non è richiesta alcuna misura speciale, la massa di reazione, tuttavia, non dovrebbe essere tenuta per tempi prolungati in condizioni di accumulo di calore. Il raffreddamento evaporativo può servire come barriera di sicurezza.</p>
<p>2</p> <p>Dopo la perdita di controllo della reazione non può essere raggiunto né il punto di ebollizione né può essere innescata la reazione di decomposizione. La situazione è molto simile alla classe 1 ma se la massa di reazione viene mantenuta per lungo tempo in condizioni di accumulo, potrebbe essere innescata la reazione di decomposizione e raggiunto il punto di ebollizione. Se la velocità di ebollizione fosse troppo alta, in questo caso, il raggiungimento del punto di ebollizione potrebbe rappresentare un pericolo, per i normali tempi di processo, tuttavia, il processo è da ritenersi termicamente sicuro.</p>	<p>In questa classe di rischio non è richiesta alcuna misura speciale, ma la massa di reazione non dovrebbe essere tenuta per tempi prolungati in condizioni di accumulo di calore. Il raffreddamento evaporativo può servire come barriera di sicurezza.</p>

Classe di rischio	Misure di prevenzione e protezione
<p style="text-align: center;">3</p> <p>Dopo la perdita di controllo della reazione, potrà essere raggiunto il punto di ebollizione ma la reazione di decomposizione non può essere innescata. La sicurezza del processo dipende dalla velocità di rilascio del calore della reazione al punto di ebollizione.</p>	<p>Per il mantenimento della massa di reazione sotto controllo, si sfrutta il raffreddamento evaporativo. Il sistema di distillazione deve essere atto a questo scopo e deve poter funzionare anche in caso di blocco dei servizi. Potrebbero essere utilizzati un sistema di raffreddamento ausiliario, lo scarico di emergenza della massa di reazione o sistemi di raffreddamento immediato. Queste misure dovranno essere adatte allo scopo e in grado di intervenire immediatamente in caso di blocco del normale sistema di raffreddamento.</p>
<p style="text-align: center;">4</p> <p>Dopo la perdita di controllo della reazione, potrà essere raggiunto il punto di ebollizione e la reazione di decomposizione potrebbe essere teoricamente innescata. La sicurezza del processo dipende sia dalla velocità di rilascio del calore della reazione di sintesi sia della reazione di decomposizione al punto di ebollizione. Il raffreddamento evaporativo può servire come barriera di sicurezza.</p>	<p>E' simile alla classe 3, si applicano quindi le stesse misure; bisogna però considerare l'ulteriore rilascio di calore dovuto alla reazione secondaria.</p>
<p style="text-align: center;">5</p> <p>Dopo la perdita di controllo della reazione, la reazione di decomposizione verrà innescata e sarà raggiunta la temperatura di ebollizione durante il runaway della reazione di decomposizione. E' molto improbabile che in questo caso il raffreddamento evaporativo possa servire come barriera di sicurezza. La velocità di rilascio del calore di decomposizione al punto di ebollizione determina la sicurezza termica del processo. E' il più critico di tutti gli scenari.</p>	<p>In questa classe è improbabile che l'ebollizione della massa contenuta nel reattore possa servire come barriera di sicurezza. Per questo motivo gli unici sistemi di protezione utilizzabili sono il raffreddamento immediato o lo scarico della massa di reazione. Poiché in molti casi, la reazione di decomposizione rilascia una grandissima quantità di calore, bisogna prestare particolare attenzione all'implementazione delle misure di sicurezza. Vale la pena considerare una via alternativa al processo per ridurre la gravità delle conseguenze o almeno la probabilità di accadimento.</p>

B.11 HarsBook e HarsMeth (2002)

Si tratta di due tra i risultati più importanti a cui è giunta la rete tematica HarsNet (www.harsnet.de) cioè un vasto forum di esperti a livello europeo all'interno del quale università, centri di ricerca e industrie collaborano a sviluppare e a divulgare le conoscenze basilari che devono essere utilizzate nelle valutazioni della pericolosità di sistemi reattivi, con l'obiettivo di migliorare globalmente la sicurezza nelle industrie chimiche.

HarsBook è una guida per esperti, basata sulle esperienze che i partner del progetto hanno accumulato nel tempo e confrontato tra loro. Descrive i migliori metodi attualmente disponibili per prevedere, stimare e minimizzare i pericoli derivanti dalle reazioni esotermiche, sia a livello teorico, sia sul piano sperimentale. È strutturata in modo da coprire tutti gli aspetti di un processo chimico, dalla ricerca preliminare di informazioni allo stoccaggio di sostanze instabili.

HarsMeth invece è una metodologia, rivolta prevalentemente alle piccole e medie imprese, da utilizzare per valutare i pericoli dei processi chimici. Fornisce un aiuto per la valutazione della sicurezza di processi discontinui e semicontinui in modo semplice, utilizzando metodi e regole fondamentali. La parte principale di HarsMeth è rappresentata da una procedura interattiva in grado di operare on-line, oltre a cui è disponibile lista di controllo riguardante diversi ambiti: la progettazione ingegneristica, l'ingegneria del processo, il processo, la reazione.

La valutazione è basata sui dati di sicurezza introdotti dall'utilizzatore e fornisce, come risultato, suggerimenti di carattere generale sulle condizioni di processi pericolosi.

Appendice C

Incidenti da reazioni runaway

La maggior parte delle reazioni chimiche condotte in modalità batch o semi-batch è esotermica: all'incremento di temperatura consegue un aumento della velocità di reazione e, nel caso in cui il reattore assuma caratteristiche di adiabaticità, il fenomeno si autoesalta, diventando sempre più rapido evolvendo verso la perdita di controllo del sistema di controllo ovvero la reazione *diverge*.

Benché sia la sede d'elezione per il verificarsi di una reazione *runaway*, il reattore chimico batch non è l'unica apparecchiatura esposta a questo rischio in un impianto industriale; si sono infatti verificati con una certa frequenza incidenti anche in altre unità: serbatoi di stoccaggio, colonne di distillazione, semplici tratti di tubazione.

L'analisi storica, attraverso la registrazione e la successiva indagine di esperienze passate, consente di identificare elementi e circostanze comuni dai quali si possono dedurre, in un'ottica di prevenzione, requisiti minimi di sicurezza da applicare con un criterio di estensività a situazioni simili.

Si noti che, purtroppo, quando si analizzano le cause di un incidente recente provocato da una reazione *runaway*, generalmente si scopre come non si tratti di modalità accadute per la prima volta. Inoltre l'impiego di tecniche statistiche fornisce indicazioni in merito alle cause ricorrenti, al tipo di apparecchiature interessate, al genere di reazioni o di specie chimiche coinvolte con maggiore frequenza.

In questa Appendice si riporta dapprima una sintesi dei dati statistici presenti in letteratura su incidenti da reazioni *runaway*, mentre nel seguito sono presentati in forma sintetica alcuni eventi incidentali raggruppati tra loro in

funzione dei fattori più significativi che hanno condotto alla perdita di controllo del sistema.

C.1 Importanza dell'indagine storica

L'analisi storica è un metodo di identificazione dei pericoli, di registrazione delle conseguenze di un determinato evento incidentale e uno strumento di valutazione delle stesse ampiamente utilizzato nell'industria chimica.

Questa tecnica consiste nel cercare, attraverso le esperienze passate, quegli elementi di similitudine che permettono di identificare forme dirette di pericolo in situazioni presenti o future.

Nell'applicazione di questa metodologia alle runaway reaction, è bene ricordare alcuni elementi di similitudine che conviene valutare, con l'obiettivo di poter realizzare confronti utili per la prevenzione degli incidenti:

- operazione in un determinato settore dell'industria che può avere affinità nell'incidentabilità;
- utilizzo di un prodotto chimico in condizioni simili di fase, pressione e temperatura. L'identificazione di strutture chimiche reattive o con tendenza alla decomposizione e la classificazione delle reazioni per tipo o per livello di esotermicità permettono di stabilire gradi di pericolo o rischio equiparabili in relazione alla possibilità di sviluppo di una reazione divergente. Le caratteristiche di infiammabilità e tossicità possono influire sulla gravità della situazione. La classificazione degli incidenti sulla base di criteri specifici quali la struttura chimica, il tipo di reazione o il grado di esotermicità risulta di fondamentale importanza per stabilire una classificazione dei rischi;
- utilizzo di una tecnologia (processo chimico, operazione unitaria o sistema di deposito/trasporto) di simili caratteristiche. Disporre di informazioni sull'incidentabilità dovuta a reazione divergente in differenti operazioni aiuta a determinare il grado di incidenza di questo fenomeno in sistemi diversi dai reattori chimici e permetterà di sviluppare tecniche di identificazioni dei rischi in questo settore. Tali indagini consentono ad esempio di avere notizie su incidenti dovuti a decomposizione dei prodotti nei serbatoi di stoccaggio (prolungato) o in sistemi di trasporto;
- utilizzo di componenti meccanici e di controllo tali per cui l'affidabilità può essere estrapolata da un settore all'altro dell'industria;

- utilizzo di tecniche di operazione e gestione simili a quelle che hanno portato alle situazioni che si intendono evitare (errata procedura, sistemi di protezione inadeguati, ecc.).

Questi dati possono essere chiaramente indicati nel contesto di ogni incidente e permettono di stabilire fattori di penalizzazione e di rischio nei processi che hanno un'impostazione tecnica adeguata, ma in cui non si considera alcun tipo di strategia preventiva.

Va da sé che quanti più elementi in comune si possono trovare tra un impianto da analizzare ed un impianto che ha subito un incidente, tanto più le raccomandazioni che ne possono derivare sono affidabili.

L'analisi storica può portare alla luce i seguenti aspetti.

- Elementi casuali e circostanze comuni in alcune tipologie di incidente che devono essere tenuti in considerazione per l'applicazione delle tecniche di analisi dei rischi. Le metodologie utilizzabili nella identificazione dei pericoli e nella valutazione dei rischi possono chiaramente beneficiare di questi dati.
- Prove qualitative e quantitative su determinati tipi di effetti e portata degli stessi. Questi dati sono molto utili per la determinazione di strategie di prevenzione e di protezione, soprattutto quando la tipologia di un fenomeno o le sue conseguenze possono risultare evidenti o quando si dispone di modelli di calcolo adeguati. Questo tipo di dati è di grande importanza nello sviluppo e validazione dei modelli matematici per l'analisi degli incidenti. In questo campo è molto complicato effettuare prove sperimentali su grande scala. Praticamente l'unica fonte di dati su scala reale in merito agli effetti di radiazioni termiche da incendio, sovrappressioni originate da esplosioni o dispersioni di nubi di tipo tossico è costituita dagli incidenti. Lo stesso si può dire a livello di conseguenze (numeri di morti o feriti).
- Dati statistici sul livello di danno atteso, normalmente espresso in denaro, vittime, feriti. Normalmente è un dato obiettivo del rischio di grande interesse per stabilire il livello di sicurezza di un determinato tipo di installazione.
- L'esperienza sugli incidenti passati è facilmente dimenticata dopo pochi anni. Sfortunatamente, l'analisi storica dimostra che situazioni incidentali simili o con elementi di pericolo comparabili e pertanto facilmente estrapolabili si ripetono con una certa frequenza.
- Spesso esiste un intervallo di tempo tra la produzione di determinati prodotti chimici e la valutazione dei pericoli associati agli stessi. Questo si

può imputare all'utilizzo di alcuni tipi di tecnologie di produzione e quindi al loro tasso di affidabilità.

Da tutto questo si deduce che l'utilità di un'analisi storica ben condotta non è trascurabile, anzi è opportuno considerarla uno strumento per valutare i pericoli connessi con l'utilizzo di sostanze pericolose e alcuni sistemi di regolazione e protezione.

C.2 Risultanze di studi precedenti

La ricerca bibliografica degli studi di carattere specifico sulle runaway reaction ha messo in luce numerosi lavori condotti a partire dagli anni '80 (Haga et al., 1982; Barton e Nolan, 1990; Cardillo, 1988; Marss et al., 1989; Drogaris, 1993; Whetton et al., 1994; Sommer, 1995) dei quali si fornisce nel seguito una sintesi con l'indicazione degli elementi più salienti in essi evidenziati

C.2.1 Principali ambiti in cui si riscontrano incidenti

Dagli studi condotti su 162 incidenti occorsi tra il 1948 e il 1981 nell'industria giapponese [Haga e Naito, 1982] è emerso che la maggior parte degli eventi si è verificata nelle operazioni in cui si conducono reazioni chimiche (27%), sebbene si abbiano elevate percentuali anche in altri ambiti, specialmente nei depositi (18%). In particolare, si nota che un'alta percentuale dei casi studiati è associata ad una instabilità intrinseca dei prodotti manipolati (50%), tra cui spiccano per pericolosità i perossidi (31%).

Barton e Nolan (1990) attraverso successivi lavori hanno presentato e poi aggiornato i risultati ottenuti dall'analisi di numerosi casi di incidenti causati da reazioni fuggitive, utilizzando come fonte di informazione gli archivi dell'HSE (Health and Safety Executive). Qui di seguito, sono riportate le statistiche di sintesi del loro lavoro che ha preso in esame 189 casi di reazioni fuggitive verificatesi nel periodo 1962-1987 e le principali conclusioni che si possono trarre. Dalle analisi retrospettive è risultato che i settori industriali con il maggior rateo di incidentabilità sono:

- chimica fine e prodotti organici intermedi,
- plastiche, gomme e resine,
- produzione di altri prodotti organici

e che i tipi di reazione chimica che più facilmente possono portare ad una reazione divergente sono: polimerizzazioni, nitrazioni, solfonazioni.

Tabella C.1 Incidenti da runaway reaction. Classificazione secondo il tipo di installazione [Haga e Naito, 1982]

	TIPO DI INSTALLAZIONE	%
1	Reazione chimica	27
2	Deposito	18
3	Distillazione	12
4	Manipolazione	12
5	Miscelazione	7
6	Trasporto	7
7	Altre operazioni	17
	Totale	100

Tabella C.2 Incidenti da runaway reaction. Classificazione secondo il tipo di sostanza [Haga e Naito, 1982]

	TIPO DI SOSTANZA INSTABILE	%
1	Perossidi	15,5
2	Monomeri	12
3	Sostanze con gruppi diazo, N N-S, NO	9
4	Altre sostanze instabili	5,5
5	Polinitrocomposti	4
6	Sostanze inorganiche instabili	4
7	Altro	50
	Totale	100

Tabella C.3 Incidenti da runaway reaction. Classificazione per tipo di reazione chimica [Barton e Nolan, 1990]

	TIPO DI REAZIONE CHIMICA	N°	%
1	Polimerizzazione (includendo la	64	33,9
2	Nitrazione	15	7,9
3	Solfonazione	13	6,9
4	Idrolisi	10	5,3
5	Neutralizzazione	8	4,2
6	Alogenazione	8	4,2
7	Alchilazione usando il metodo di Friedel-	5	2,6
8	Ammirazione	4	2,1
9	Diazotazione	4	2,1
10	Ossidazione	2	1,1
11	Esterificazione	1	0,5
12	Incidenti non classificati	55	29,1
	Totale	189	100

Volendo operare una distinzione tra i processi continui e quelli discontinui, in questi ultimi gli errori di procedura (istruzioni non sistematiche o ambigue, ecc.) sono responsabili della maggior parte degli incidenti, nonostante la distribuzione delle categorie degli errori sia abbastanza equilibrata.

Tra le statistiche pubblicate più recentemente, quella dell'HSL (*Health & Safety Laboratory*) evidenzia come, nella sola Gran Bretagna, nel periodo 1991-2002, evoluzioni *runaway* si siano verificate in reattori batch o semibatch mediamente una volta ogni due mesi (69 casi su un campione di 718 incidenti censiti riconducibili a rilasci incontrollati nell'ambiente di sostanze chimiche pericolose che hanno provocato danni a persone) [Collins et al., 2003].

C.2.2 Principali cause di incidente

Il principale fattore tecnico che porta allo sviluppo accidentale di una reazione divergente nei casi studiati è l'esotermicità della reazione a cui si associa, ai fini dell'effettivo determinarsi di un incidente rilevante, la mancata dotazione di sistemi di sicurezza adeguati o il loro mancato intervento [Haga e Naito, 1982].

Tabella C.4 Incidenti da runaway reaction. Classificazione secondo il tipo di causa iniziatrice di natura tecnica [Haga e Naito, 1982].

	CAUSA INIZIATRICE (TECNICA)	%
1	Calore di reazione	41
2	Riscaldamento eccessivo	14
3	Urti	13
4	Incompatibilità	12
5	Ignizione spontanea	7
6	Fiamme libere	2
7	Altro	11
	Totale	100

Tabella C.5 Incidenti da runaway reaction. Classificazione per cause iniziatrici di tipo operativo. [Haga e Naito, 1982]

	CAUSA INIZIATRICE (OPERATIVA)	%
1	Sistemi di protezione inadeguati	51
2	Rispetto tutte le regole di sicurezza	15
3	Inconsapevolezza degli operatori dei potenziali pericoli	12
4	Uso di un prodotto errato o in concentrazione errata	3
5	Altro	19
	Totale	100

Si evidenzia altresì che le cause degli incidenti sono spesso riconducibili alla non piena o insufficiente conoscenza della termodinamica e della cinetica chimica delle reazioni. Tale aspetto si ripercuote direttamente sulla correttezza delle operazioni che sono svolte nel corso della gestione del processo, oltre che sulla progettazione degli impianti.

Tabella C.6 Incidenti da runaway reaction. Classificazione per causa iniziatrice. Periodo 1985-1987 [Barton e Nolan, 1990].

	CAUSA INIZIATRICE	N°	%
1	Errore nell'addizione dei reattivi ^a	14	29,8
2	Termodinamica della reazione non del tutto conosciuta	8	17
3	Manutenzione ^b	6	12,8
4	Agitazione ^c	5	10,6
5	Controllo della qualità della materia prima ^d	5	10,6
6	Guasto o errore nella lettura della temperatura	4	8,5
7	Fattori umani ^e	2	4,3
8	Incidenti non classificati	3	6,4
	Totale	47	100

- a) Sovraccarica di reattivi -in un caso, eccesso di catalizzatore - (4)
 Aggiunta troppo rapida -(3)
 Prodotto errato (4)
 Sequenza delle aggiunte errata (1)
 Aggiunta in difetto (1)
 Controllo inadeguato (2)
- b) Ostruzione di una tubazione di trasferimento (1)
 Blocco di un separatore (1)
 Modifica dell'impianto non autorizzata (1)
 Guasto nel sistema di distribuzione di aria alla strumentazione (1)
 Perdita dalla camicia di raffreddamento (1)
 Chiusura mal fissata (1)
- c) Guasto meccanico (1)
 Mancata messa in marcia dell'agitatore da parte dell'operatore con il risultato di una reazione in massa - o per mancata connessione dell'agitatore o per ritardata connessione dello stesso- (4)
- d) Contaminazione con acqua (3)
 Altre impurezze (2)
- e) L'operatore non ha seguito le istruzioni (1)
 Filtrazione del prodotto ad uno stadio errato del processo (1).

Si giunge così frequentemente alla perdita di controllo della temperatura non solo per cause tecniche (agitatore fermo, guasto sistema di controllo o refrigerazione insufficiente), ma anche per ragioni procedurali e gestionali [Barton e Nolan, 1990], come ad esempio:

- non perfetta conoscenza della chimica/termodinamica del processo,
- presenza di impurezze o prodotti contaminanti,
- errore nell'aggiunta dei reattivi o inosservanza del procedimento operativo.

La mancanza di controllo della temperatura, che costituisce una delle cause principali di incidente, avviene, come si è detto, anche per ragioni tecniche e di progetto [Cardillo, 1988]; tipiche sono le seguenti cause:

- guasto dell'agitatore,
- refrigerazione insufficiente,
- errori nello scale-up.

Tabella C.7 Incidenti da runaway reaction. Classificazione per cause iniziatrici [Cardillo, 1988]

	CAUSA INIZIATRICE	%
1	Non perfetta conoscenza della chimica/termochimica del processo	31
2	Influenza di prodotti contaminati	23
3	Inosservanza del procedimento operativo	10
4	Variazioni delle proporzioni tra i reattivi	7
5	Mancanza di agitazione	4
6	Ricerca bibliografica incompleta	4
7	Refrigerazione insufficiente	3
8	Errore nel cambio di scala	3
9	Fermata dell'agitatore	3
10	Errore nella carica del reattore	3
11	Cambio del reattivo	2
12	Entrata di acqua nel reattore	2
13	Mancanza di controllo del pH	1
14	Separazione di fasi	1
15	Incidente non prevedibile sulla base della termochimica del processo	1
16	Cambio del solvente	1
17	Corrosione	1
	Totale	100

Se si osservano le caratteristiche tecniche, costruttive e strutturali dei reattori che hanno subito incidenti, emergono alcune riflessioni interessanti. Utili indicazioni si possono ricavare dallo studio Marrs e Lees, che per la prima volta raccoglie un'elaborazione statistica non su un campione limitato ma su tutto il parco di reattori del Regno Unito. Gli incidenti sono tutti quelli notificati ufficialmente alle autorità. In questo modo si sono potute elaborare le frequenze di accadimento delle situazioni incidentali e i tassi di guasto di componenti e sistemi.

È bene precisare che gli incidenti analizzati sono in relazione con situazioni di sovrappressione, per cui si incontrano casi che non sono propriamente runaway reaction. In ogni caso la classificazione per cause iniziatrici dimostra chiaramente che, nella maggior parte dei casi, gli incidenti classificati possono essere assimilati alle reazioni fuggitive e pertanto la statistica può essere considerata rappresentativa di questo tipo di incidente.

Per quanto riguarda il sistema di venting, in molti casi non era stato previsto per reattori chiusi, o era inadeguato. Ciò è riconducibile ancora alla mancata conoscenza nel dettaglio dei fenomeni.

Tabella C.8 Incidenti per sovrappressione in reattori chimici. Classificazione secondo il comportamento del sistema di venting [Marrs e Lees, 1989]

	COMPORTAMENTO DEL SISTEMA DI VENTING	N°	%
1	Non c'era	25	36,8
2	Il sistema era installato e non ha funzionato	13	19,1
3	Il sistema era installato e ha funzionato	10	14,7
4	Non classificato	20	29,4
	Totale	68	100

Tabella C.9 Incidenti da sovrappressione nei reattori chimici. Classificazione per tipo di reattore [Marrs e Lees, 1989].

	TIPO DI REATTORE	%
1	Reattore incamiciato	50,8
2	Recipiente di reazione	11,7
3	Recipiente incamiciato	11,3
4	Reattore con serpentino di media canna	6,3
5	Miscelatore incamiciato	5,3
6	Autoclave	2,7
7	Recipiente con serpentino di media canna	1,2
8	Recipiente di miscelazione	0,4
9	Reattore di miscela	0,2
10	Recipiente di miscelazione con serpentino di media canna	0,1
	Totale	100

Dai dati riportati in Tabella C.9 risulta che i reattori incamiciati sono più frequentemente sede di incidente di quelli con serpentino. Da un lato vi è la maggior frequenza di utilizzo di tale soluzione, ma dall'altro si può anche ritenere che il serpentino o il semitubo garantiscano una maggior capacità ed efficienza di scambio termico.

I recipienti che operano a pressioni elevate (autoclavi) presentano una incidentabilità ridotta. Le ragioni possono risiedere nel fatto che probabilmente in tali impianti le operazioni di manutenzione sono eseguite con maggiore frequenza e cura, ma va anche detto che, come si vedrà nella parte dedicata agli ERS, l'adozione di un reattore abilitato ad operare a pressioni elevate o, in ogni caso, a pressioni superiori a quelle effettivamente di processo consente un più ampio margine di sicurezza relativamente alla dimensione dei dispositivi di protezione passiva.

La pratica industriale dimostra che il disco di rottura è il sistema di protezione passiva preferito (16%). Si evidenzia come nella maggior parte dei casi l'incidente sia accaduto anche in presenza di sistemi di protezione (78%), il

che indica come questi siano spesso dimensionati in modo non adeguato o approssimativo.

Gli autori presentano anche un confronto tra le principali cause di incidente, stabilite secondo le percentuali desumibili dallo studio statistico e secondo il “giudizio esperto”. Il risultato può essere riassunto come segue.

Tabella C.10 Incidenti da sovrappressione in reattori chimici. [Marrs e Lees, 1989]

CAUSE INIZIATRICI	%
Carica incorretta	17,2
Reazione esotermica sconosciuta/decomposizione	15,1
Refrigerazione inadeguata	13,1
Reazione esotermica per impurezze	10,6
Agitazione inadeguata	10,1
Riscaldamento eccessivo	9,6
Controllo incorretto delle operazioni di carica	9,1
Catalisi non desiderata	2,5

Va messo in evidenza come per il “giudizio esperto”, l’esotermicità intempestiva della reazione (per carenza di informazioni sulla reazione o per la presenza di impurezze) non è una tra le cause principali di incidente, mentre nello studio statistico la stessa causa “pesa” in modo sostanziale sulle reazioni divergenti. Tutto ciò può essere interpretato con il fatto che le persone con esperienza sul tema considerano che sono reperibili informazioni sufficienti per evitare la maggior parte degli incidenti derivati da queste cause. La statistica dimostra, invece, come queste informazioni non si applichino o non giungano ai responsabili della produzione industriale e, per questo motivo, questa voce appare ai primi posti nel ranking determinato dallo studio statistico.

C.2.3 Principali conseguenze di incidente

Le conseguenze di una reazione divergente possono essere molto differenti: si può avere la formazione di schiuma che inonda la camera del reattore, oppure un aumento sostanziale della temperatura e della pressione che determina la perdita violenta del contenuto con fuga di materiale infiammabile e/o tossico in forma di vapore, di liquido o di aerosol.

Quando, come osservato in diversi casi, sono stati commessi errori di progettazione e dimensionamento dei dispositivi di protezione passiva o non sono stati previsti sistemi di arresto della reazione e le caratteristiche strutturali del reattore non erano tali da consentire di sopportare l’eccessiva pressione, si è giunti al cedimento strutturale ed allo scoppio. La conseguenza può essere

tanto più grave quanto più la miscela rilasciata è composta da sostanze tossiche che, in simili circostanze, vengono istantaneamente proiettate all'esterno e i cui vapori possono raggiungere distanze anche considerevoli.

Onde sostanziare con esempi concreti le risultanze delle indagini storiche effettuate, si reputa utile riportare nel seguito la descrizione sintetica di alcuni eventi significativi registrati nella pratica industriale recente.

C.3 Rassegna storica di incidenti occorsi

L'indagine retrospettiva degli incidenti che si sono verificati in ambito industriale costituisce da sempre un passaggio essenziale nell'analisi dei pericoli connessi con una determinata attività. Infatti gli eventi incidentali accaduti in passato nel corso di processi che coinvolgono tecnologie o sostanze simili a quelli impiegati nell'attività in esame costituiscono un'occasione preziosa per trarre importanti insegnamenti sulle cause che hanno scatenato il processo incontrollato e sulla sua evoluzione fenomenologica e temporale.

Come già detto, dai risultati dell'analisi statistica eseguita da numerosi autori sugli incidenti causati da reazioni chimiche divergenti si evince che l'inaccurata conoscenza della termodinamica e della cinetica del sistema in reazione è stata all'origine di carenze progettuali, inefficienze gestionali e malfunzionamenti delle apparecchiature. Nel seguito, con l'intento di fornire una panoramica concisa delle più frequenti circostanze di perdita di controllo dei processi chimici, si riportano alcuni casi significativi, raggruppati in modo da evidenziare in particolare gli eventi iniziatori che l'indagine retrospettiva ha individuato come responsabili dell'innesco dell'evoluzione divergente.

C.3.1 Mancanza di agitazione

La mancata agitazione della miscela di reazione causata da un errore umano o da un guasto dell'agitatore rappresenta una situazione molto critica in quei reattori in cui sono presenti sostanze non miscibili tra loro o che hanno notevoli differenze di densità, poiché favorisce la stratificazione dei reagenti con basse velocità di reazione e conseguente accumulo dei reagenti nei processi semicontinui, nei quali la portata di uno dei reagenti è regolata in funzione delle condizioni operative e della velocità di reazione. L'improvvisa riattivazione dell'agitazione può comportare l'innesco della reazione in modo violento e incontrollabile e può condurre a esplosioni catastrofiche.

C.3.1.1 Dinitrazione del benzene

Si cita un incidente avvenuto durante la reazione di dinitrazione del benzene (Fritz, 1969). Generalmente il dinitrobenzene è prodotto in due stadi consecutivi in un reattore agitato munito di un serpentino interno per il raffreddamento. La temperatura è controllata automaticamente da un sistema di regolazione della portata dell'acqua di raffreddamento al serpentino, che mantiene la temperatura della massa reagente al di sotto dei 90°C.

L'evento iniziatore più probabile di quest'incidente è la mancata agitazione della miscela di reazione causata da un errore umano o da un guasto dell'agitatore. Nel caso specifico, benché l'impianto fosse equipaggiato con un interblocco che chiudeva la valvola di alimentazione dell'acido in corrispondenza della fermata dell'agitatore, il blocco automatico non interveniva durante l'ultimo stadio del processo, in cui la portata di alimentazione dell'acido nitrante era regolata manualmente dall'operatore. In quell'occasione, in mancanza di agitazione l'acido alimentato si stratificò nella parte inferiore del reattore e quando l'agitatore fu riavviato, quello accumulatosi reagì quasi istantaneamente come in un sistema discontinuo e la velocità di reazione e la temperatura aumentarono fino a generare l'esplosione termica. Le conseguenze dello scoppio furono le seguenti: la testa del reattore, il motore dell'agitatore e il serpentino di raffreddamento furono scagliati a notevole distanza e si sviluppò un fireball seguito da una nube di fumi tossici.

C.3.1.2 Nitrazione del 5-terz-butil-m-xilene

Questo incidente è molto simile al precedente; infatti anche in questo caso all'origine dell'evento c'è stata la fermata temporanea dell'agitatore e il suo successivo riavviamento, a cui è seguita una violenta reazione di decomposizione (Kotoyori, 1991).

Il 2,4,6-trinitro-5-terz-butil-*m*-xilene (TNBX) è ottenuto per nitrazione del 5-terz-butil-*m*-xilene (BX). Il processo è semicontinuo: dapprima la miscela solfonitrica è preparata nel reattore in cui successivamente si dosa molto lentamente il BX mantenendo l'agitazione. La temperatura è mantenuta costante a circa 35°C controllando la portata di acqua di raffreddamento nella camicia esterna del reattore e la velocità di aggiunta del BX.

Il giorno dell'incidente l'agitazione è stata fermata accidentalmente, mentre è proseguita per alcune ore l'aggiunta del BX, che perciò ha cominciato a stratificare sul fondo del reattore senza reagire. Quando l'operatore si accorse dell'agitatore fermo, interruppe l'aggiunta del BX e iniziò ad agitare debolmente la miscela, innescando di fatto l'esplosione.

Le ricerche condotte in seguito hanno evidenziato che la reazione secondaria, che non è una decomposizione ma un'ossidazione ad opera dell'acido nitrico, già a 50°C ha un tempo di induzione dell'ordine del minuto. Poiché la sostanza organica è aggiunta in continuo e in piccola quantità ad una massa di acido relativamente grande, è possibile che subisca l'ossidazione totale con conseguente possibilità di esplosione, soprattutto all'inizio della reazione oppure quando manca l'agitazione o in caso di anomalia del sistema di raffreddamento.

C.3.1.3 Sintesi del polisilicato di etile

Analogo incidente si è verificato durante la sintesi del polisilicato di etile con tetraclorosilano e alcool etilico. La reazione iniziale è endotermica e piuttosto veloce ed è seguita da reazioni di idrolisi e condensazione con sviluppo di acido cloridrico. Il blocco dell'agitatore ha portato alla stratificazione dei reagenti e alla riduzione della velocità di reazione. La debole produzione di acido cloridrico gassoso ha però favorito la miscelazione delle fasi, l'aumento locale della velocità di reazione e la successiva esplosione del reattore.

C.3.2 Accumulo o errato dosaggio reagenti

Un errore nella sequenza di caricamento del reattore oppure l'accumulo di un reagente, imputabili per esempio a errori umani o guasti, possono comportare significative alterazioni della cinetica chimica con innesco di reazioni violente e perdita di controllo del sistema.

C.3.2.1 Preparazione dell'acetato di benzile

In un reattore discontinuo si preparava acetato di benzile a partire da cloruro di benzile, piridina e acetato di sodio (Cardillo, 1998). La carica dei reagenti si effettuava a 70°C e in seguito si riscaldava la massa di reazione prima a 115°C e poi a 135°C per completare la reazione. La mancanza di una quantità sufficiente di piridina, che agisce da stabilizzante e da regolatore della basicità, ha favorito la parziale dissoluzione nella miscela acida del ferro con cui erano realizzate le pareti interne del reattore e la conseguente formazione di cloruro di ferro, che ha agito come catalizzatore di una reazione di policondensazione. La violenza di questa ha portato il reattore a una pressione

superiore alla sua resistenza meccanica, con il conseguente scoppio e rilascio di prodotti tossici nell'ambiente.

C.3.2.2 Produzione di cloruro di cromo

Un incidente di questo tipo si è verificato nella reazione tra triossido di cromo e acido cloridrico in presenza di isopropanolo. L'immissione dell'isopropanolo nel reattore a una temperatura troppo bassa rispetto a quella usuale ne ha comportato l'accumulo e il successivo innesco di una violenta decomposizione quando la temperatura del reattore è stata aumentata, con l'esplosione del reattore e danni notevoli.

C.3.2.3 Amminazione dell'o-nitroclorobenzene

L'incidente è avvenuto durante la produzione della o-nitroanilina da o-nitroclorobenzene con ammoniaca in soluzione acquosa alla temperatura di 160-180°C e alla pressione di 30-40 bar in un'autoclave munita di camicia di raffreddamento. L'o-nitroclorobenzene era pompato nel reattore da un serbatoio in un recipiente in cui se ne misurava il volume; in quell'occasione però l'operatore non si è accorto di aver superato il livello previsto e l'apposita valvola di intercettazione che in tal caso avrebbe dovuto intervenire automaticamente non ha funzionato. Avendo introdotto una quantità eccessiva di o-nitroclorobenzene, l'operatore di sua iniziativa introdusse nel reattore una quantità minore di ammoniaca rispetto alla "ricetta" abituale per evitare un eccessivo grado di riempimento del reattore. La reazione è sfuggita al controllo e l'aumento di pressione ha provocato lo scoppio dell'autoclave (Grewer, 1994).

C.3.3 Contatto tra sostanze incompatibili

Il contatto tra sostanze incompatibili tra loro può degenerare in reazioni esotermiche violente con conseguenze anche catastrofiche. In particolare i due incidenti presentati nel seguito (tra cui la tragedia di Bhopal), oltre che per la rilevanza storica, possono essere ricordati per almeno due degli insegnamenti che se ne possono trarre. In primo luogo, l'acqua è probabilmente la specie chimica più abbondante in uno stabilimento chimico e alla sua ubiquità è connesso il serio pericolo di contaminare altre sostanze che con essa reagiscono violentemente. E' pertanto fondamentale curare la manutenzione e l'efficienza dei sistemi di sicurezza che sono stati previsti, nel caso specifico

quelli di abbattimento degli sfiati, in particolare durante la fermata degli impianti produttivi.

Inoltre, i due casi discussi evidenziano come le reazioni runaway possano avvenire non soltanto nei reattori di produzione, ma anche nei serbatoi di stoccaggio e in recipienti intermedi: quindi anche questi ultimi debbono essere analizzati dal punto di vista della sicurezza nei confronti dell'innesco di dinamiche runaway.

C.3.3.1 Contaminazione di un serbatoio di metilisocianato (Bhopal)

L'incidente si è verificato nel 1984 in un impianto per la produzione di pesticidi di proprietà della multinazionale americana Union Carbide. Il MIC, principale materia prima del pesticida, era prodotto in stabilimento per reazione tra monometilammina e fosgene; a temperatura ambiente è un liquido che bolle a circa 40°C e reagisce violentemente e in modo esotermico con l'acqua, decomponendosi in gas tossici, come il fosgene e l'acido cianidrico. Il MIC era stoccato in tre serbatoi di acciaio inossidabile da 58 m³ ciascuno, due dei quali in esercizio e uno di *blow-down*. Per ridurre i rischi di un rilascio incontrollato i serbatoi tumulati erano refrigerati alla temperatura di 0°C, oltre ad essere muniti di allarmi per alta temperatura e alta pressione. Lo sfiato delle valvole di sicurezza inoltre era convogliato prima a una colonna di abbattimento con soluzione basica e successivamente a una torcia, in modo da bruciare gli eventuali vapori tossici residui.

La crisi economica che coinvolse lo stabilimento indusse la società ad un netta riduzione dei costi che comportò tagli al personale, riduzione dell'attività di manutenzione e vigilanza, lunghe fermate produttive. Per risparmiare, nel giugno 1984 si sospende la refrigerazione del MIC ancora presente nei serbatoi di stoccaggio e in ottobre si ferma l'abbattitore e si spegne la torcia. Si ritiene erroneamente che, essendo sospesa la produzione di MIC, questi impianti di sicurezza non siano necessari a tutela del solo stoccaggio.

La notte dell'incidente, dalla valvola di sicurezza di un serbatoio di stoccaggio contenente 42 tonnellate di metil-isocianato (MIC), fuoriesce una nube tossica che non è abbattuta, poiché i sistemi di protezione previsti in fase di progetto dell'impianto sono fuori servizio ormai da alcuni mesi. I tentativi del personale di utilizzare getti d'acqua frazionata dai monitori più vicini sono inutili, poiché con l'acqua non si riesce a raggiungere la quota del rilascio. I vapori raggiungono una baraccopoli sorta nei pressi dello stabilimento e la vicina città di Bhopal, uccidendo all'istante almeno 2300 persone per edema polmonare e intossicandone decine di migliaia, molte delle quali sono morte

successivamente o rimaste cieche e invalide in modo permanente. Si tratta del più grave disastro mai accaduto nel mondo causato da uno stabilimento chimico.

La causa più verosimile è una reazione *runaway* tra circa 42 tonnellate di MIC stoccate e acqua che è rifluita in uno dei serbatoi nel corso di operazioni di lavaggio delle linee di processo, forse a causa dell'imperfetta tenuta di alcune valvole di intercettazione oppure per l'insufficienza delle istruzioni operative fornite a chi svolgeva l'intervento di manutenzione.

C.3.4 Produzione di TDI biuretizzato

L'incidente si è verificato in un impianto della società TAGOS per la fabbricazione di un prodotto costituito da TDI parzialmente biuretizzato, impiegato industrialmente come iniziatore delle reazioni tra TDI e polialcoli per la formazione di schiume poliuretatiche.

Dopo la sintesi, il prodotto finito (costituito da TDI biuretizzato in miscela con TDI non reagito) deve essere mantenuto a temperature sufficientemente basse (cioè inferiori a 70-80°C), per evitare una sua degradazione spontanea: infatti è di per sé stessa una miscela reattiva, perché costituita da TDI monomero, in cui è però disperso lo stesso iniziatore della polimerizzazione, cioè il TDI biuretizzato. Terminato il processo, era previsto che il liquido fosse trasferito dai reattori in uno stoccaggio temporaneo (volume 7 m³), che raccoglie la produzione di giornata e ha la funzione di ridurre lentamente la temperatura, per convezione naturale con l'aria ambiente. Da qui il prodotto veniva successivamente immesso in discontinuo, normalmente a produzione sospesa, all'inizio del giorno seguente, nel serbatoio finale (volume 40 m³).

La sera dell'incidente (19 luglio 1995), alla fine del turno di lavoro ed in totale assenza di personale, si è verificata una reazione di decomposizione del prodotto con emissione di vapori tossici e fuoriuscita incontrollata di liquido nel bacino di contenimento attraverso la tubazione di "respirazione" del serbatoio di stoccaggio. Poiché lo scarico dei vapori è avvenuto direttamente in atmosfera, senza alcuna possibilità di un loro abbattimento di emergenza, si sono registrati circa 40 intossicati, di cui almeno 10 ricoverati in ospedale per oltre 5 giorni tra i residenti nelle abitazioni più vicine. Oltre 700 persone sono state evacuate e l'ambiente circostante è rimasto contaminato.

E' stato accertato che la notte dell'incidente sono state trasferite nel serbatoio di stoccaggio circa 5 tonnellate di prodotto caldo a oltre 140°C direttamente dai reattori, senza stazionare nel serbatoio di giornata dedicato al raffreddamento.

La causa ritenuta più probabile è l'introduzione nel serbatoio di prodotto troppo caldo e ancora in grado di proseguire le reazioni, forse perché contenente tracce di acqua residua. Va osservato che, a differenza di un altro simile, operativo in Francia, quest'impianto non disponeva di un apparecchio per il raffreddamento rapido della miscela in uscita dal reattore, soluzione impiantistica che avrebbe certamente migliorato la sicurezza complessiva.

Una seconda ipotesi che è stata avanzata riguarda la contaminazione con acqua del prodotto finito, già presente nel serbatoio di stoccaggio, durante il carico in ciclo chiuso di un'autobotte, al cui interno vi sarebbero stati residui di umidità, riconducibili a una precedente operazione di lavaggio.

Dal punto di vista impiantistico, il serbatoio di stoccaggio era provvisto di camicia di raffreddamento nella parte bassa ed era coibentato nella parte più alta. Questa configurazione lo rendeva di fatto più adatto a contenere TDI (da riscaldare) piuttosto che TDI parzialmente biuretizzato (da raffreddare). Infatti, non è esecuzione a regola d'arte quella che preveda il raffreddamento della sola parte bassa di un serbatoio privo di agitazione, mentre la coibentazione è un accorgimento senza un nesso logico con l'eventuale esigenza di raffreddare.

Al momento dell'incidente, le valvole sul circuito dell'acqua di raffreddamento del serbatoio di stoccaggio, privo di alcuno strumento di misura della temperatura, erano chiuse: pertanto, per effetto del calore proveniente dall'interno, la camicia è esplosa.

In ogni caso, la presenza di acqua nel circuito di riscaldamento/raffreddamento di apparecchiature contenenti TDI rappresenta una situazione contraria alle indicazioni di buona tecnica normalmente seguite nel settore, essendo ampiamente nota la reattività del TDI con l'acqua.

L'acqua infatti reagisce esotermicamente con gli isocianati per formare CO₂ gassosa e uree insolubili. In un recipiente chiuso, come ad esempio un serbatoio di stoccaggio, la CO₂ ne aumenta rapidamente la pressione interna, mentre le uree solidificate contribuiscono a ridurre il trasporto di calore all'interno della massa liquida e pertanto possono causare surriscaldamenti localizzati.

Studi sperimentali hanno dimostrato che, nell'intervallo di temperatura compreso tra 100 e 150°C, dopo un periodo d'induzione di circa 2 ore, si verifica una violenta formazione di schiuma per reazione tra TDI e acqua. La temperatura può aumentare fino a livelli tali da provocare la carbonizzazione del prodotto. Infatti l'entalpia di reazione è pari a 2550 Kcal/kg di acqua; dato che il calore specifico del TDI è molto basso per un liquido organico (circa 0,4 Kcal/kg K), è sufficiente 1 solo kg di acqua per incrementare di circa 65 °C in condizioni adiabatiche la temperatura di 100 kg di TDI.

C.3.4 Contaminazione da impurezze

La contaminazione da impurezze, che agiscono da catalizzatori, può provocare reazioni di decomposizione fortemente esotermiche ed autoacceleranti con conseguenze anche catastrofiche.

C.3.4.1 Esplosione di una bombola di ossido di etilene

Una bombola di ossido di etilene è scoppiata in seguito alla contaminazione con tracce di una soluzione di idrossido di sodio. Infatti nel contenitore si è innescata una reazione esotermica di policondensazione che lentamente ha portato il recipiente alla temperatura di 100°C con una conversione di circa il 13% di ossido di etilene. Successivamente la reazione è diventata autoaccelerante e in meno di due minuti la temperatura ha raggiunto i 700°C con una conversione del 28%, causando lo scoppio della bombola.

C.3.4.2 Decomposizione dell'anidride maleica

La contaminazione di un reattore con ioni sodio ha permesso che questi agissero da catalizzatori per la reazione di decomposizione dell'anidride maleica contenuta, con produzione di notevoli quantità di anidride carbonica gassosa; il sottodimensionamento dei dispositivi di sfiato per lo scarico dei gas prodotti ha determinato l'esplosione del reattore.

C.3.5 Modifiche all'impianto e al processo

La realizzazione di modifiche anche temporanee agli impianti e al processo debbono sempre essere valutate attentamente dal punto di vista della sicurezza in quanto la mancata osservanza di criteri e valutazioni di rischio può determinare incidenti dalle conseguenze anche gravose.

C.3.5.1 Produzione di caprolattame per nylon

Un incidente connesso a modifiche temporanee effettuate sull'impianto senza un'analisi di sicurezza preliminare è quello di Flixborough, storico per la sua drammatica rilevanza in termini di conseguenze (28 morti, 36 feriti, distruzione dell'intero impianto), che si è verificato in un impianto per la produzione di caprolattame. Nell'impianto c'erano sei reattori in serie in cui il cicloesano era ossidato con aria, in presenza di un catalizzatore per formare

cicloesano. Per esigenze di interventi di riparazione del reattore numero 5, fu deciso di by-passarlo senza interrompere il processo, connettendo direttamente il reattore numero 4 al numero 6 con una tubazione flessibile. Questa modifica fu effettuata senza osservare una particolare analisi di sicurezza e senza la supervisione di personale tecnico con esperienza specifica. Il giorno del disastro si verificò la rottura della tubazione flessibile e quindi il rilascio di alcune tonnellate di cicloesano che vaporizzò istantaneamente con formazione di una nube di vapori esplosivi; quest'ultima si innescò con conseguenze disastrose e l'incendio che ne seguì coinvolse ingenti quantità di prodotti infiammabili.

C.3.5.2 Produzione di un colorante

La produzione del colorante "Yellow 96 Dye" a partire da orto-nitroclorobenzene e 2-etilesilammina, ha avuto inizio in Inghilterra nel 1986 a livello di impianto pilota, sviluppando un processo di tipo semibatch, data l'elevata esotermia della reazione. Nel 1989 si è avviata la produzione nello stabilimento USA di Peterson, modificando il processo inizialmente proposto in uno completamente discontinuo.

Tra il 1990 e il 1995 la reazione è ripetuta per 24 volte in un'autoclave da 0,5 m³. Durante questo periodo, in almeno sei occasioni si registrano escursioni anomale della temperatura, che tuttavia si riesce sempre a riportare sotto controllo. Successivamente si decide di utilizzare un altro reattore più grande, da circa 1 m³, e di aumentare di circa il 10% la quantità dei reagenti: ciò comporta una riduzione della superficie di scambio termico per unità di massa reagente.

Tra il 1996 e il 1998 si producono altri 8 batch e quasi ogni volta il controllo termico risulta più difficoltoso che in precedenza. Il 18 aprile 1998 infine si inizia la produzione del batch n.33 caricando nel reattore l'orto-nitroclorobenzene, contenuto in fusti provenienti da una "camera calda", senza verificarne preventivamente la temperatura. Quindi, gli operatori procedono al carico della 2-etilesilammina contenuta in un serbatoio interrato e riscaldano il sistema con incrementi graduali di temperatura, ottenuti con brevi impulsi di vapore della durata di pochi minuti, agendo manualmente sulle valvole di regolazione; non vi erano istruzioni scritte sui tempi di applicazione del vapore, lasciati alla discrezione e all'esperienza degli operatori.

Quando la temperatura raggiunge i 90°C, si aprono invece le valvole dell'acqua di raffreddamento. In entrambi i casi, il grado di apertura delle valvole manuali è deciso di volta in volta dall'operatore in base alla propria esperienza. In condizioni normali, l'intera operazione dura da un minimo di sei a un

massimo di otto ore, concludendosi alla temperatura di circa 150-160°C. Non potendo misurare né la temperatura, né la portata dell'acqua di raffreddamento, essendo la linea priva di strumenti, gli operatori si accertano del buon funzionamento del sistema di raffreddamento unicamente in base allo scorrimento nella tubazione di uscita.

Nonostante sia applicata l'acqua di raffreddamento, la temperatura sembra salire molto più rapidamente, superando i 150°C di fondoscala dell'indicatore locale. La situazione sfugge al controllo e la temperatura continua a crescere. L'apertura dei due dischi di rottura in serie (diametro 6" e pressione di scatto 10 psig) sulla tubazione di sfiato del reattore non è sufficiente ad arrestare l'incremento di pressione e di temperatura, che supera quella di inizio decomposizione del prodotto (195°C). La massa liquida, dopo aver provocato il flooding del condensatore dei vapori di testa, ostruisce schiumeggiando tutti i condotti di sfiato, per cui la pressione crescente determinata dai gas prodottisi non trova più sfogo.

Mentre gli operatori si allontanano fuggendo dal reparto, il passo d'uomo sul reattore è scardinato dai supporti e scagliato lontano, seguito da un getto bifasico di sostanze infiammabili, che si incendiano provocando un'esplosione della nube di vapori. Il contraccolpo fa sprofondare il reattore all'interno della struttura impalcata, mentre l'onda d'urto provoca la rottura di alcune vetrate del capannone e danneggia l'impianto fisso antincendio, che non potrà essere usato nelle successive operazioni di spegnimento.

Si contano complessivamente 9 feriti, alcuni colpiti da schegge e frammenti del reattore esplosivo, altri ustionati dal successivo incendio dei prodotti infiammabili di decomposizione sprigionati. Si registrano inoltre impatto sulle matrici ambientali e situazione di disagio per gli abitanti delle aree circostanti.

Si riassumono brevemente le principali cause che possono essere desunte dalla ricostruzione dei fatti.

- L'aumento del quantitativo di materie prime per esigenze di produzione, pur utilizzando un reattore di volume maggiore, ha comportato una diminuzione della superficie di scambio termico disponibile in rapporto all'unità di massa reagente.
- Benché sviluppato con modalità semibatch, il processo è stato tuttavia industrializzato come discontinuo, rendendone più difficile il controllo termico, per almeno due ragioni. Si è infatti passati da un dosaggio graduale di uno dei due reagenti, secondo una sequenza di quantitativi predeterminati in funzione dell'aumento di temperatura registrato, a

impulsi discontinui del calore di riscaldamento applicato complessivamente a tutta la massa di reazione.

- Carenze strutturali e gestionali dell'impianto hanno permesso di iniziare la reazione chimica a un livello termico superiore a quello previsto dalla ricetta e con un quantitativo di reagenti maggiore di quello per il quale si era dimensionata la capacità di raffreddamento del sistema.
- I dispositivi di regolazione e controllo erano piuttosto elementari, oltre che inadeguati a fronteggiare una dinamica di tipo *runaway* della reazione.

I dispositivi di protezione per lo scarico della pressione inoltre erano stati progettati per lo scenario di surriscaldamento derivante da un incendio esterno e non per una reazione con andamento runaway.

C.3.6 Aumento anomalo di temperatura

La conoscenza piuttosto approssimativa del processo e delle condizioni di stabilità termica dei prodotti può ingenerare reazioni indesiderate di decomposizione con andamento esotermico autoaccelerante che possono provocare l'esplosione del reattore. Tipicamente tali reazioni di decomposizione sono innescate da aumenti anomali della temperatura, per guasto al sistema di raffreddamento, errore umano, indisponibilità del sistema di raffreddamento, ecc.

Tra gli incidenti richiamati nel seguito, quello di Seveso, oltre ad avere una profonda valenza storica, ha lasciato almeno due insegnamenti: le sostanze chimiche non possono essere lasciate senza controllo per lungo tempo e ad alta temperatura a meno di preventive e approfondite indagini sperimentali sulla loro stabilità termica in tali condizioni. Inoltre, lo sfiato in emergenza di sostanze chimiche potenzialmente pericolose deve essere sempre convogliato a un sistema di raccolta e abbattimento degli effluenti per mitigare le conseguenze del rilascio.

C.3.6.1 Decomposizione del 2,4,5-triclorofenolo (Seveso)

L'incidente si è verificato presso la ditta ICMESA per decomposizione del 2,4,5-triclorofenolo, intermedio impiegato per la produzione di erbicidi e antisettici rispettivamente utilizzati per la preparazione di diserbanti e defolianti o largamente impiegati come antimicrobici in saponi e preparati cosmetici.

Sabato 10 luglio 1976, pochi minuti dopo mezzogiorno, a seguito dello scoppio del disco di rottura, dall'impianto fuoriesce una nube tossica contenente

prodotti di decomposizione del 2,4,5-triclorofenolo, tra cui un quantitativo di 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-*p*-diossina) stimato nell'ordine di circa 2 kg.

Secondo le testimonianze, l'emissione ha una durata di qualche decina di minuti, comportando il rilascio di alcune tonnellate di sostanze sotto forma di aerosol. Termina per effetto del parziale svuotamento del reattore, del quale nel frattempo è stata attivata la circolazione dell'acqua di raffreddamento nel serpentino esterno al fine di contrastare, almeno in parte, l'incremento di temperatura causato dall'esotermia delle reazioni. La ricaduta sul terreno coinvolge un'area valutata complessivamente in circa 17 km², compresa tra i Comuni di Desio, Cesano Maderno e Seveso. In quest'ultimo, per la prossimità dell'impianto, saranno misurate le concentrazioni maggiori.

La vastità della superficie interessata è riconducibile a una velocità del vento sorprendentemente elevata per la stagione estiva in quella zona, che favorisce una migliore diluizione degli inquinanti. A distanza di due o tre giorni dallo scoppio, si manifestano i primi danni ambientali alla vegetazione e alla fauna. Dopo cinque giorni sono ricoverati in ospedale 14 bambini affetti da ulcerazioni alla pelle del volto e degli arti. La conferma ufficiale della presenza di 2,3,7,8-TCDD si ha solo a partire dal 20 luglio. Il 26 luglio sono evacuati i primi 227 abitanti della zona, seguiti il 2 agosto da altri 506. Ha inizio un imponente studio epidemiologico sugli effetti acuti e cronici della diossina sull'uomo. Tra il 1980 e il 1984 infine si avviano le operazioni di bonifica, asportando lo strato più superficiale del terreno e demolendo gli edifici rimasti abbandonati.

Nonostante la rilevanza internazionale dell'incidente e gli studi compiuti, in letteratura si trovano descrizioni piuttosto carenti, e a volte discordanti, del reattore. Ad esempio la sua capacità è indicata come variabile tra 10 e 15 m³. Del disco di rottura, il cui scoppio alla pressione di 3,5 bar ha consentito la dispersione incontrollata nell'ambiente della diossina, si sa che sfiatava direttamente verso l'esterno, ma non se ne conoscono le dimensioni.

Nel reattore si conduceva la sintesi del 2,4,5-triclorofenolo mediante l'idrolisi alcalina con NaOH dell'1,2,4,5-tetraclorobenzene a una temperatura compresa tra 150°C e 200°C impiegando come solvente il glicole etilenico. In generale si può affermare che i numerosi gruppi di ricerca coinvolti nell'approfondire l'incidente non hanno trovato un accordo sull'evento iniziatore. Vi è tuttavia univocità nel ricondurre l'incidente all'instabilità termica della miscela finale di reazione nelle condizioni di temperatura e composizione a cui è stata lasciata prima del week end. Le concause che hanno contribuito al verificarsi dell'incidente sono riassunte come segue:

- avere interrotto la distillazione del glicole dopo averne rimosso solo il 15% anziché il 50% previsto dalla ricetta;
- avere interrotto l'agitazione della massa, lasciandola senza sorveglianza per lungo tempo (nelle intenzioni: l'intero week-end) alla temperatura di processo (circa 160°C),
- non avere aggiunto l'acqua di diluizione per il raffreddamento della massa fino agli abituali 50-60°C previsti dalla formulazione per lo spegnimento definitivo delle reazioni.

Lasciare il reattore ad elevata temperatura per un lungo periodo di tempo avrebbe consentito al glicole etilenico e alla soda caustica di dare origine, probabilmente, ad una reazione incontrollata con produzione di sufficiente gas da superare il limite di pressione per l'apertura del disco di rottura posto sul reattore. Tale reazione avrebbe inoltre incrementato la temperatura complessiva del reattore fino a 450-500 °C, consentendo la formazione di 2,3,7,8 tetraclorodibenzodiossina.

C.3.6.2 Sintesi di resina fenolica

Generalmente le resine fenoliche sono prodotte in reattori discontinui, a pressione atmosferica e a temperature non superiori a 100°C. Avviato l'agitatore, si procede caricando nel reattore prima il fenolo e la formaldeide, poi il catalizzatore e gli eventuali additivi, quindi si riscalda la miscela fino a circa 60°C, temperatura alla quale la reazione si innesca. Si sospende il riscaldamento, lasciando che la temperatura del reattore cresca fino a circa 75°C in condizioni adiabatiche e regime autotermico, dopo di che si attiva la circolazione dell'acqua di raffreddamento. Durante questo stadio il calore di reazione è rimosso sfruttando l'evaporazione del solvente di reazione e la condensazione dei vapori in un condensatore a riflusso. Dopo la fase di "cottura" in cui la resina raggiunge il giusto grado di viscosità, si utilizza lo stesso reattore come distillatore, facendo il vuoto per allontanare l'acqua. A ciò si accompagna un brusco raffreddamento della miscela di reazione, a causa dell'incremento dell'evaporazione indotto dall'improvvisa depressione, che segna l'arresto delle reazioni ancora in corso.

L'incidente descritto ha coinvolto un reattore discontinuo di volume geometrico di 25 m³, munito di un agitatore, condensatore a ricadere e serpentino interno per il riscaldamento con vapore e il successivo raffreddamento con acqua. Il reattore è dotato di indicatori locali di pressione e di temperatura. La portata dell'acqua refrigerante è regolata con una semplice valvola manuale da parte dell'operatore, senza alcuna indicazione della portata.

Il condensatore, che non dispone di alcun allarme in caso di mancanza di acqua, è a fascio tubiero e il fluido più sporcante passa lato mantello. La verifica del suo funzionamento è effettuata tramite una specula a vista. Il reattore non ha alcuna linea di sfiato diretta; infatti la comunicazione tra il suo interno e l'atmosfera esterna è realizzata attraverso la colonna di adduzione dei vapori al condensatore e dai condotti che da quest'ultimo comunicano con l'atmosfera.

Terminato il caricamento del reattore, la miscela di fenolo, formaldeide e soda caustica è stata riscaldata immettendo vapore nel serpentino. Raggiunta la temperatura di 60°C, l'operatore ha sospeso il riscaldamento, lasciato salire la temperatura fino a circa 70°C, in seguito all'esotermità della reazione stessa, e avviato il raffreddamento. La temperatura tuttavia ha continuato ad aumentare con andamento esponenziale e la reazione chimica è sfuggita al controllo termico. Non disponendo il reattore di alcuna possibilità di quenching o di scarico in emergenza, constatato il rapido e inarrestabile incremento di pressione, gli operatori sono fuggiti prima che il reattore esplodesse.

Preceduti dalla deformazione plastica delle pareti del reattore, si sono verificati: il tranciamento degli oltre 180 bulloni del coperchio flangiato, scagliato a circa 20 metri dal luogo dell'esplosione, l'espulsione del serpentino interno e lo schiacciamento del corpo del reattore all'interno del bacino di contenimento. L'onda d'urto ha provocato la distruzione totale del reparto e lo spargimento del contenuto del reattore per un intorno di 70 metri. Gli accertamenti successivi all'incidente, sia le misure di deformazione sulle strutture, sia le simulazioni riguardanti la termochimica della reazione, hanno condotto a stimare un valore di pressione raggiunta prima dello scoppio compreso tra le 20 e le 30 atmosfere.

Durante l'inchiesta successiva all'incidente è emerso che, a causa di un guasto riconducibile a carente manutenzione, la valvola di intercettazione del vapore era rimasta bloccata aperta, per cui il vapore ha continuato a fluire nel serpentino al posto dell'acqua di raffreddamento, che aveva una pressione di mandata minore di quella del vapore. In particolare, gli accertamenti tecnici hanno appurato che l'otturatore della valvola del vapore è risultato bloccato nella sua sede di scorrimento e che la parte visibile dello stelo è risultata coperta da consistenti incrostazioni superficiali; infine la valvola di non ritorno sulla linea dell'acqua è stata trovata priva del sistema di ancoraggio del piattello di riscontro e della molla di contrasto.

L'eccessivo apporto di calore ha accelerato la cinetica di reazione, che è rapidamente sfuggita al controllo termico, nonostante i tentativi dell'operatore di aumentare al massimo la capacità di raffreddamento. D'altra parte, il reattore non aveva valvole di sicurezza o dischi di rottura, ma solo una tubazione in

collegamento con l'atmosfera a valle del condensatore a riflusso, che è rimasta occlusa di schiuma quando la miscela ha iniziato a bollire.

Da alcune finestre operate sul mantello del condensatore dei vapori di testa, si è rilevato che la resina occupava totalmente lo spazio compreso tra il mantello e il fascio tubero: gli interstizi tra i tubi del fascio sono risultati quasi totalmente ostruiti determinando una sicura compromissione dell'efficienza di scambio termico e dell'efficacia di sfogo dei vapori.

C.3.6.3 Solfonazione del 4-cloronitrobenzene

A causa della bassa velocità della reazione primaria, il processo è condotto a temperature relativamente alte. Generalmente infatti la miscela di 4-cloronitrobenzene fuso e di oleum al 20% è riscaldata fino a circa 75°C, poi il riscaldamento è sospeso. La reazione di solfonazione ha inizio e in condizioni normali la temperatura sale fino a 110-115°C in circa due ore a causa del calore di reazione. In nessun caso però la temperatura deve raggiungere i 120°C, a causa del pericolo di decomposizione spontanea dei prodotti. Per condurre il processo in sicurezza è quindi necessario un controllo molto accurato della temperatura.

La dinamica dell'incidente riportato è stata la seguente (Grewer, 1994): il processo era condotto nella maniera descritta in precedenza, mantenendo per qualche ora la temperatura a circa 115°C; notandone un decremento improvviso, si fece passare del vapore nella camicia di riscaldamento per contrastare l'apparente raffreddamento. Il sistema di regolazione della temperatura non era però sufficientemente accurato e si superò la temperatura limite di 120°C: qualche minuto dopo il reattore esplose in seguito all'innescamento della decomposizione termica dei prodotti.

C.3.6.4 Solfonazione del nitrobenzene

Durante la preparazione di acido nitrobenzensolfonico per solfonazione del nitrobenzene con acido solforico concentrato, si è verificata l'esplosione del reattore. Il semplice mantenimento per alcune ore dell'acido nitrobenzensolfonico a 150°C infatti ha innescato una reazione esotermica autoaccelerante che ha provocato l'esplosione del reattore; il prodotto era mantenuto alla temperatura di 150°C perché si ritenne che la decomposizione avvenisse soltanto a temperature superiori a 200°C, mentre prove analitiche successive e più accurate hanno dimostrato che in certe condizioni si può innescare già a 145°C.

C.3.6.5 Polimerizzazione di un monomero

Si riporta questo caso per evidenziare l'importanza della conoscenza della variazione della tensione di vapore e della temperatura di ebollizione al variare della composizione della miscela liquida presente nel reattore. L'incidente si è verificato in un reattore operante a pressione atmosferica munito di condensatore a riflusso durante la polimerizzazione di un monomero in presenza di solvente (Cardillo, 1998). Era noto che il calore prodotto dalla polimerizzazione non era sufficiente a vaporizzare completamente il solvente e che inoltre il polimero si decomponeva a una temperatura ben al di sopra di quella di ebollizione del solvente, perciò si riteneva di operare in condizioni di apparente sicurezza intrinseca. Non era stato valutato invece sperimentalmente la variazione della temperatura di ebollizione della miscela causata dalla presenza del monomero e dei polimeri.

Un guasto al sistema di raffreddamento ha causato la perdita della capacità di condensazione dei vapori e quindi del riflusso: i vapori del solvente perciò hanno cominciato ad essere sfiatati in atmosfera invece di essere inviati nuovamente all'interno del reattore allo stato liquido. La progressiva perdita di solvente dal reattore con la conseguente variazione della composizione della miscela di reazione ha portato al continuo e graduale incremento della temperatura di ebollizione. Il mancato ripristino della funzionalità del condensatore a riflusso ha portato lentamente il sistema a raggiungere la temperatura di decomposizione del polimero, con il conseguente innesco di una reazione di decomposizione fortemente esotermica, la pressurizzazione del reattore e lo sfiato all'esterno di ingenti quantità di sostanze tossiche.

C.3.6.6 Recupero di solventi esausti

L'incidente è avvenuto in un impianto per il recupero dei solventi dai residui di lavorazione provenienti da attività diverse ed è stato causato probabilmente da una reazione esotermica di decomposizione (Cozzani et al., 1998). I materiali da trattare, liquidi o semiliquidi, erano alimentati ad un reattore agitato e riscaldato con olio diatermico tramite camicia esterna senza alcun controllo preventivo sulla loro stabilità termica; i solventi evaporati erano condensati e inviati allo stoccaggio intermedio. L'impianto operava in discontinuo e il processo, che durava alcune ore, comportava il progressivo innalzamento della temperatura del reattore, conseguente all'evaporazione delle diverse frazioni di solvente. Alla fine del processo, i residui semisolidi erano scaricati fusi dal reattore in un contenitore mobile.

Durante il trattamento di una carica, in seguito all'evaporazione delle varie frazioni di solvente, la temperatura del reattore è aumentata progressivamente fino a circa 150°C in alcune ore e poi, in pochi minuti, ha superato i 200°C, presumibilmente a causa di una reazione esotermica di decomposizione del residuo semisolido in cui erano presenti nitrocomposti. A seguito dell'aumento di temperatura e della formazione di prodotti gassosi causata dalla reazione di decomposizione, la pressione nel reattore è aumentata, il disco di rottura si è aperto e i prodotti fuoriusciti si sono innescati dando luogo ad un flash fire e ad una nube di denso fumo nero.

C.3.6.7 Polimerizzazione del vinilacetato

L'evento iniziatore di quest'incidente è un guasto al sistema di rimozione del calore di reazione. Nella produzione di acetato di polivinile una piccola quantità di monomero e di catalizzatore sono dosati inizialmente nel reattore, preparando un'emulsione che in seguito è riscaldata per innescare la reazione; il monomero è quindi alimentato progressivamente nel reattore mantenuto a una temperatura di circa 70°C. Quasi alla fine dell'aggiunta del monomero, il giorno dell'incidente si verificò un brusco aumento di pressione che provocò la rottura del disco di sicurezza con fuoriuscita di una parte consistente del contenuto del reattore.

L'evento iniziatore più probabile di un altro incidente che si è verificato in un impianto di polimerizzazione in emulsione di acetato di vinile è stato invece il sovraccarico del monomero nella preparazione dell'emulsione iniziale: infatti l'operatore era stato incaricato di prepararne in quantità doppia (sufficiente per due lotti di prodotto), ma di ciò non fu informato l'operatore del turno successivo. Il preparato perciò fu trasferito in un serbatoio dove rimase a lungo prima di essere utilizzato; la prima metà fu poi nuovamente trasferita al reattore e fatta reagire seguendo la procedura abituale. Quando in seguito fu iniziata la lavorazione della seconda metà del preparato, durante la reazione di polimerizzazione la temperatura incrementò in modo anomalo e la pressione superò quella di rottura del disco di sicurezza, con conseguente fuoriuscita della maggior parte del contenuto del reattore. La causa è stata attribuita alla permanenza dell'emulsione per lungo tempo, in assenza di agitazione, nel serbatoio, dove si è verificata una separazione di fase: il secondo lotto è pertanto risultato più concentrato in acetato di vinile, più pesante.

C.3.6.8 Reazione tra anilina ed epicloridrina

Una violenta esplosione si è verificata durante la produzione di un composto i cui reagenti sono anilina ed epicloridrina. La reazione si effettuava riscaldando la miscela fino a circa 60°C in un reattore agitato privo di sfiati di emergenza. Il controllo della temperatura era effettuato con circolazione di acqua nella camicia. L'incidente si è verificato perché la temperatura è aumentata fino a 70°C per un errore dell'operatore; nonostante la regolazione fosse al massimo della capacità di raffreddamento, la temperatura è continuata ad aumentare fino a una violenta esplosione.

C.3.6.9 Polimerizzazione incontrollata di monomeri acrilici

Nel maggio 2001 in uno stabilimento chimico di Taiwan si è verificata una violenta esplosione (Kao et al., 2002). L'onda d'urto conseguente ha provocato la rottura dei vetri di alcuni uffici ubicati nei pressi e il ferimento di oltre 100 impiegati a causa delle schegge. Nessun lavoratore dell'impianto è rimasto vittima.

L'esplosione è stata dovuta al rilascio incontrollato nel reparto produttivo di vapori infiammabili ad alta temperatura da un reattore da 6 m³ utilizzato per la sintesi di resine acriliche e privo di un idoneo sistema di collettamento degli sfiati di emergenza. Il reattore è sfuggito al controllo termico, abitualmente assicurato tramite circolazione di acqua refrigerante in camicia e condensazione dei vapori nel condensatore a riflusso.

L'operatore presente, accortosi che la temperatura proseguiva a crescere con una dinamica anomala e accelerata, ha attivato entrambi i sistemi di raffreddamento di emergenza: un circuito di sprinkler per raffreddare ulteriormente la superficie esterna del reattore e il quenching attivo con acqua di pozzo pompata alla pressione di circa 3 bar. L'intervento tuttavia non è stato efficace, anche perché le procedure di emergenza a disposizione dell'operatore non specificavano quale fosse la temperatura massima raggiunta dai reagenti alla quale il raffreddamento di emergenza sarebbe stato ancora utile per riprendere il controllo della situazione.

Appendice D

Indagini sperimentali di stabilità termica

In questa sezione si illustrano i risultati di un ciclo di analisi sperimentali eseguite con lo strumento TSU, descrivendo l'applicazione delle metodologie di analisi dei dati presentate al Capitolo 6 ed evidenziando altresì le difficoltà d'ordine pratico incontrate e gli accorgimenti adottati durante la sperimentazione.

Esse vengono riportate a titolo esemplificativo della metodologia che può essere adottata per la raccolta delle informazioni relative ad un processo nuovo o di cui non si conoscono le reali problematiche connesse alla stabilità delle sostanze coinvolte ed all'esotermia della reazione da condurre.

La reazione presa in considerazione è quella tra trimetilol-propano (TMP) e difenil-metano-diisocianato (MDI) per la produzione di un tipo di resina con una formulazione usuale che prevede un rapporto molare 1:3 tra i due reagenti.

La caratterizzazione della pericolosità del processo ha avuto inizio con la raccolta delle informazioni disponibili sulle schede di sicurezza dei reagenti e con una ricerca di dati eventualmente presenti in letteratura.

La sperimentazione è stata condotta dapprima singolarmente sui due reagenti, in modo da evidenziare eventuali pericoli di decomposizione nel campo di temperature raggiunte nel corso del processo industriale o in fase di stoccaggio. Successivamente è stata indagata la miscela di reazione nella sua abituale formulazione ed in condizioni tali da simulare un errato dosaggio di uno dei reagenti.

D.1 Analisi sul TMP

Il trimetilol-propano (TMP, CAS 77-99-6) è un polialcol ed è ampiamente utilizzato per la produzione di resine. In Figura D.1 se ne riporta la formula di struttura, in cui sono evidenziati i tre gruppi alcolici della molecola.

A temperatura ambiente si presenta come un solido bianco in scaglie, con punto di solidificazione attorno ai 60°C, facilmente solubile in acqua. Essendo molto igroscopico, lasciate a contatto con l'umidità dell'aria, le scaglie si ammorbidiscono, assumendo una consistenza quasi cerosa. Allo stato fuso, ha una densità lievemente superiore all'acqua.

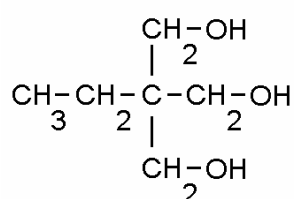


Figura D.1 Formula di struttura del TMP

La sostanza sottoposta ad analisi è stata approvvigionata da due fornitori distinti, allo scopo di evidenziare eventuali effetti sul comportamento termico derivanti ad eventuali impurezze riconducibili, ad esempio, alla produzione e al confezionamento. I principali dati chimico-fisici desunti dalle relative schede di sicurezza sono presentati in Tabella D.1. Dal loro esame si può concludere che, in particolare per alcune caratteristiche, i valori sono piuttosto differenti; in entrambi i casi sono comunque fornite informazioni sulla stabilità termica del prodotto e su sue eventuali reazioni di decomposizione.

Tabella D.1 Dati chimico-fisici del TMP desunti da schede di sicurezza

	Scheda di sicurezza fornitore 1	Scheda di sicurezza fornitore 2
Formula bruta	-	C6H14O3
Peso molecolare (g/mol)	-	134
Densità (kg/l)	1,07	1,084
Temperatura di fusione (°C)	59°C	58°C
Temperatura di ebollizione (°C)	297°C	160°C
Temperatura di infiammabilità (°C)	184°C	179°C
Temperatura di autoaccensione (°C)	375°C	414°C

D.1.1 Prove sperimentali condotte

Sono state condotte numerose prove, sia su campioni diluiti in acqua, sia sulla sostanza pura, sottoponendoli a rampe di temperatura e a test isotermi su intervalli di tempo prolungati. In certi casi lo stesso campione è stato sottoposto ad analisi consecutive. In tabella D.2 si riporta il dettaglio riepilogativo delle prove condotte, indicando la composizione dei campioni, il fattore di inerzia termica e le modalità di analisi. Per ciascun test, nel seguito sono commentati i principali risultati ottenuti, messi a confronto ed analizzati in modo comparato nel paragrafo conclusivo. Per il calcolo del fattore d'inerzia termica sono stati adottati i seguenti valori medi di calore specifico: acqua 4,19 J / g K; acciaio 0,53 J / g K e infine TMP 4,63 J / g K.

Tabella D.2 Analisi svolte sul TMP

<i>Campione</i>	<i>Massa campione</i>	<i>Fattore Φ</i>	<i>Analisi svolta</i>
Campione A	1 g TMP + 4 g H ₂ O	1,65	Test 1 – rampa 2°C/min fino a 220°C
Campione B	2,5 g TMP + 2,5 g H ₂ O	1,46	Test 2 – rampa 2°C/min fino a 300°C
Campione C	3 g TMP	2,00	Test 3 – isoterma a 80°C
Campione D	4 g TMP	1,72	Test 4 – rampa 1°C/min fino a 300°C seguita da isoterma a 300°C

TEST 1 – Soluzione acquosa TMP al 25% wt in acqua

Prima di analizzare direttamente la sostanza allo stato puro, sono state svolte alcune prove su soluzioni, diluite in acqua al 25% e al 50%, di TMP prodotto dal primo fornitore. Si tratta di una precauzione adottata quando si inizia ad analizzare una sostanza nuova per la prima volta e per la quale non si sono reperiti dati sperimentali nella letteratura tecnica consultata: in questo modo è possibile valutare preventivamente l'insorgenza di eventuali fenomeni esotermici comunque mitigati dal solvente.

Questi test, che sono stati anche i primi svolti subito dopo l'installazione dello strumento di analisi, hanno costituito l'occasione per la messa a punto dell'apparecchiatura dopo il collaudo e delle procedure operative per il suo utilizzo. Dal punto di vista strettamente strumentale, alcune anomalie di funzionamento evidenziate durante la conduzione delle prime prove sperimentali e difficilmente riconducibili a fenomeni chimico-fisici effettivamente in corso nel campione sono state risolte mediante un ulteriore settaggio dell'elettronica di controllo.

Dal punto di vista operativo, i risultati dei primi test sono stati condizionati dalle stesse modalità di esecuzione dell'analisi, condotte avendo ancora relativamente poca confidenza con lo strumento. In particolare, la mancata

adozione di alcuni accorgimenti tecnici (poi adottati acquisendo maggiore esperienza) ha inizialmente comportato lievi trafiletti dalla cella campione, sia per effetto delle dilatazioni termiche, sia per effetto del crescere della pressione interna a causa della formazione di vapore, riconoscibili all'esame dei dati.

Proprio perché tale documento non vuol porsi come semplice raccolta di "rapporti di prova", ma si pone l'obiettivo di fornire elementi di riflessione a coloro che a vario titolo si trovano a dover valutare aspetti di questo tipo, si ritiene utile menzionare anche i risultati "impropri", nell'intento che essi forniscano utilmente alcune indicazioni per riconoscere la correttezza di un'analisi sperimentale e discriminare tra fenomeni chimico-fisici effettivi e solo apparenti.

In Figura D.2 si riporta il profilo di temperatura relativo ad un campione di 5 grammi di soluzione acquosa al 25% di TMP (campione A) contenuto in una cella di acciaio con attacco da 1/4" di massa a vuoto pari a 26,3 grammi e sottoposto a una rampa di temperatura con velocità di riscaldamento del forno 2 °C/min fino a 400°C. Nelle condizioni esaminate, è stato calcolato un fattore di inerzia termica pari a circa 1,65. Si osserva che, quando il campione raggiunge la temperatura di circa 150°C, la pendenza della sua curva di riscaldamento, che in teoria essa dovrebbe accompagnare con regolarità la crescita di temperatura delle pareti del forno secondo il programma impostato, diminuisce. Ciò è probabilmente riconducibile all'evaporazione dell'acqua e alla fuoriuscita parziale dei suoi vapori, che quindi contrasta l'andamento crescente della temperatura nel campione con il proprio effetto endotermico.

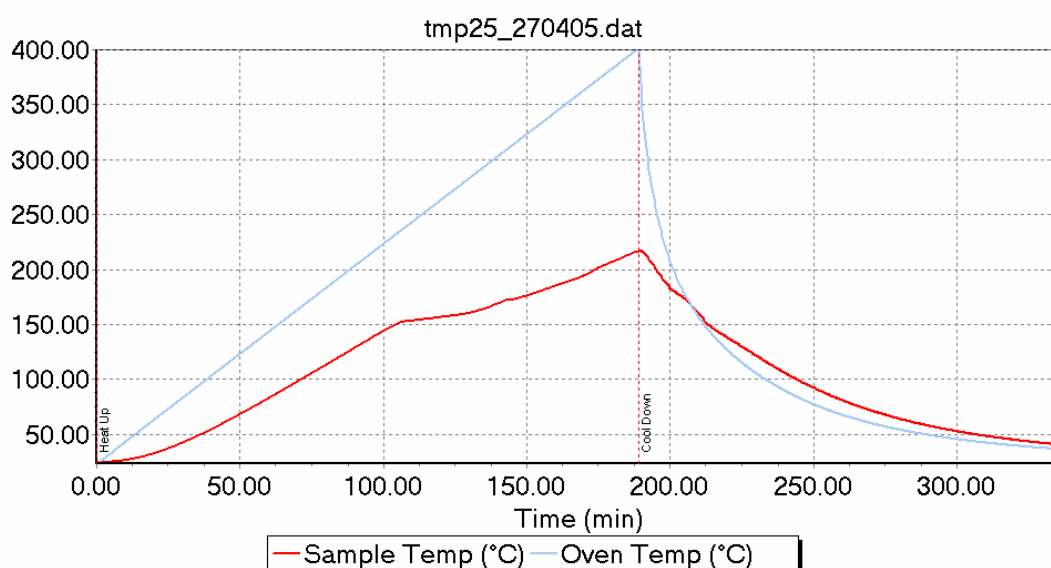


Figura D.2 Campione A: anomalie del profilo di temperatura in funzione del tempo

Questo fenomeno è ancora più evidente esaminando il diagramma che riporta la derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura stessa del campione (Figura D.3). Si osserva che il tracciato presenta fluttuazioni e irregolarità marcate; la flessione in corrispondenza alla temperatura di circa 150°C è tuttavia ben riconoscibile. Si avanza l'ipotesi che all'effetto endotermico registrato contribuisca l'inizio dell'evaporazione del TMP, trattandosi di una miscela liquida bicomponente, che potrebbe presentare fenomeni marcati di non idealità (si è accennato in premessa alla notevole igroscopicità del TMP solido).

Un'ulteriore possibile interpretazione di andamenti di questo tipo, più comuni quando si utilizzano celle con attacco di diametro maggiore (1/4" anziché 1/8") potrebbe risiedere nei fenomeni di condensazione a rugiada sullo stelo della termocoppia provocati dall'inerzia termica del coperchio del fornello che, a differenza delle pareti esterne del forno, non è riscaldato direttamente. In casi di questo genere, è consigliabile ripetere le analisi con celle con attacco da 1/8", per le quali è più ridotta la luce di passaggio tra la termocoppia e il collo della cella di prova. L'utilizzo della cella da 1/8", di peso circa 6 o 7 grammi inferiore rispetto a quella da 1/4", ha inoltre il vantaggio di permettere la conduzione dei test con Φ più bassi.

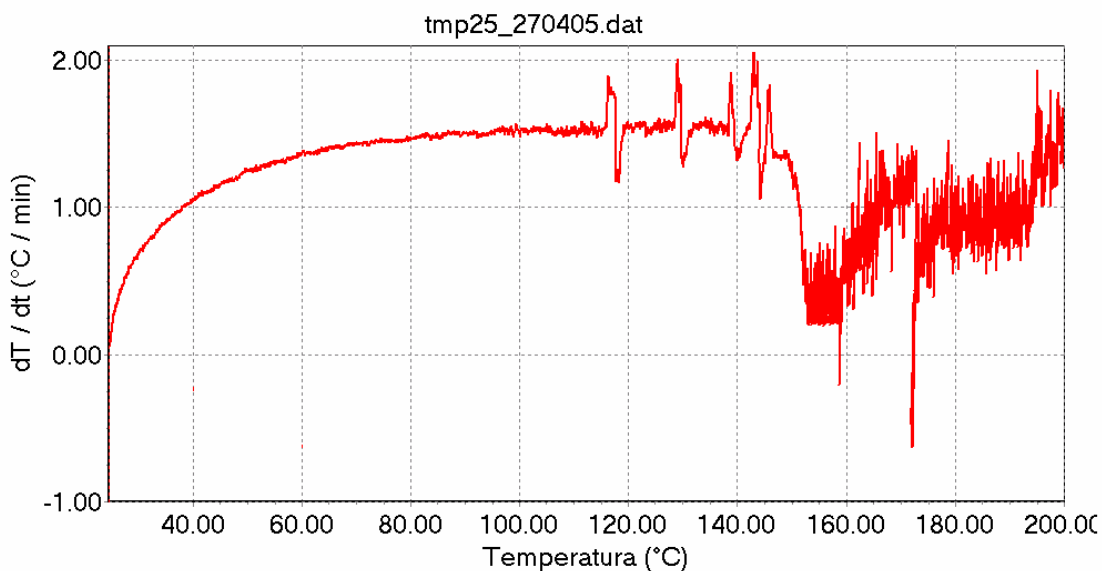


Figura D.3 Campione A: derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura

TEST 2 – Soluzione acquosa TMP al 50% wt in acqua

Considerato che il TMP in soluzione acquosa al 25% in peso non ha evidenziato fenomeni esotermici riconducibili ad instabilità termica nel campo di

temperature indagato, si è proceduto ad analizzare un campione più concentrato, cioè 5 grammi di soluzione acquosa al 50% (campione B). E' stata utilizzata una cella in acciaio con attacco da 1/8" e massa a vuoto 19,1 g, a cui corrisponde un fattore Φ di inerzia termica pari a 1,46. Anche in questo test il campione è stato sottoposto a una rampa di temperatura di 2 °C/min, fino a circa 300°C.

Nelle Figure D.4 e D.5 si riportano i principali risultati. Si osserva che, rispetto al test effettuato nelle condizioni precedenti (ovvero da 1/4"), la flessione della curva di riscaldamento del campione e lo scostamento dall'andamento pseudo-lineare sono molto meno marcati. Attorno alla temperatura di circa 150°C continua comunque ad essere individuabile un fenomeno, verosimilmente di natura fisica e non chimica, riconducibile all'equilibrio liquido-vapore della miscela.

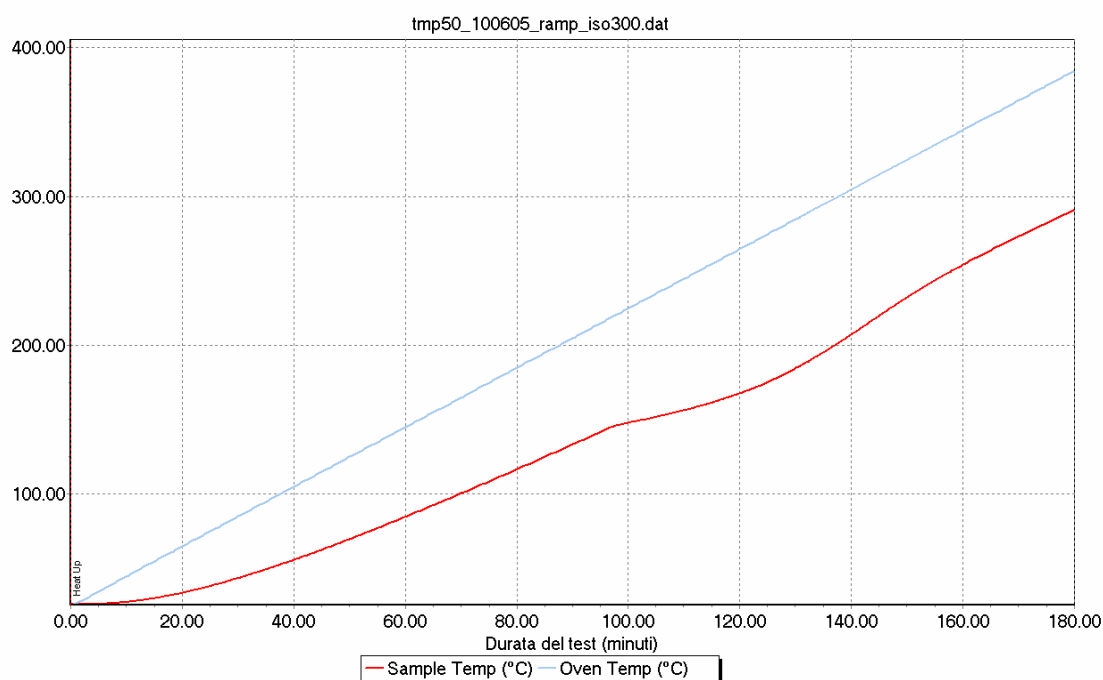


Figura D.4 Campione B: incremento di temperatura del forno e del campione

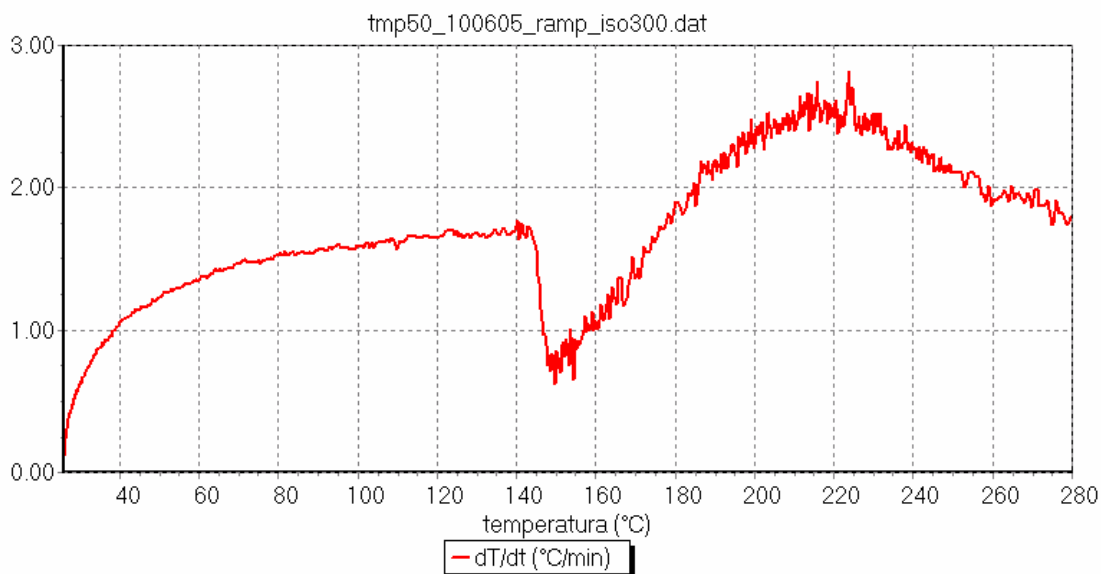


Figura D.5 Campione B: derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura campione

In figura D.6 si mette a confronto la tensione di vapore misurata del campione B con quella del vapor acqueo, diagrammata in funzione della temperatura: si nota come la prima sia minore, coerentemente con il fatto che quella sottoposta ad analisi è una miscela bicomponente costituita da acqua e una specie più altobollente (la temperatura di ebollizione del TMP è superiore a 100°C, anche se i valori forniti dalla due schede di sicurezza riportati in Tabella D.1 sono piuttosto discordanti tra loro). Dall'esame dei tracciati, si può comunque affermare che, anche in concentrazione al 50%, fino alla temperatura di 300°C non si evidenziano fenomeni di decomposizione del TMP.

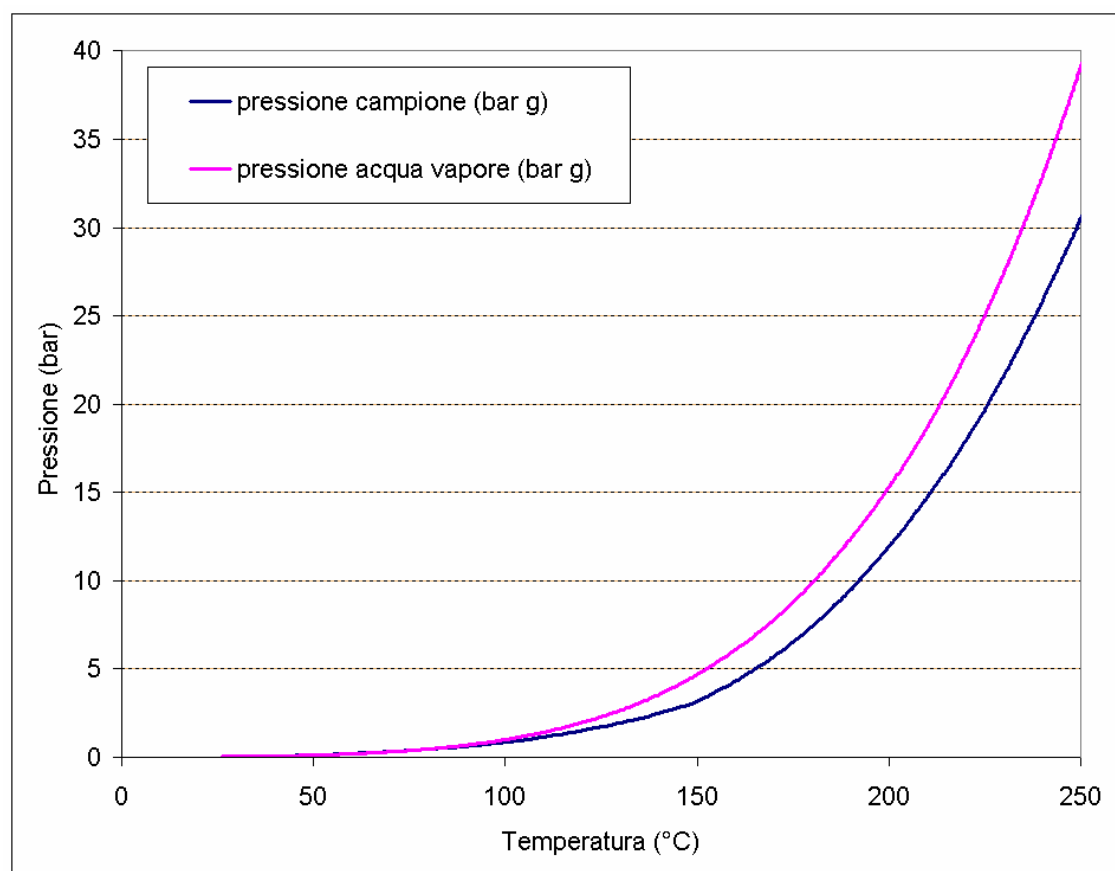


Figura D.6 Confronto tra la tensione di vapore del campione B e quella dell'acqua pura

TEST 3 – TMP puro (isoterma)

Prima di sottoporre il TMP puro a una rampa di temperatura, è stato svolto un test isoterma a 80°C per una durata di circa 24 ore su 3 g di campione di TMP puro (campione C) in cella in acciaio con connessione da 1/4". In questo caso è stato necessario poter disporre di una imboccatura maggiore per l'introduzione del solido in scaglie, anche a parziale discapito del fattore Φ : nelle condizioni esaminate, il fattore d'inerzia termica calcolato è pari a 2,00.

In Figura D.7 si riporta il tracciato della temperatura del campione e di quella del forno registrato nel corso della prova: durante l'analisi non si sono rilevati fenomeni apprezzabili di degradazione termica. Ciò è confermato dal tracciato dell'andamento della pressione in funzione del tempo, che non presenta variazioni significative.

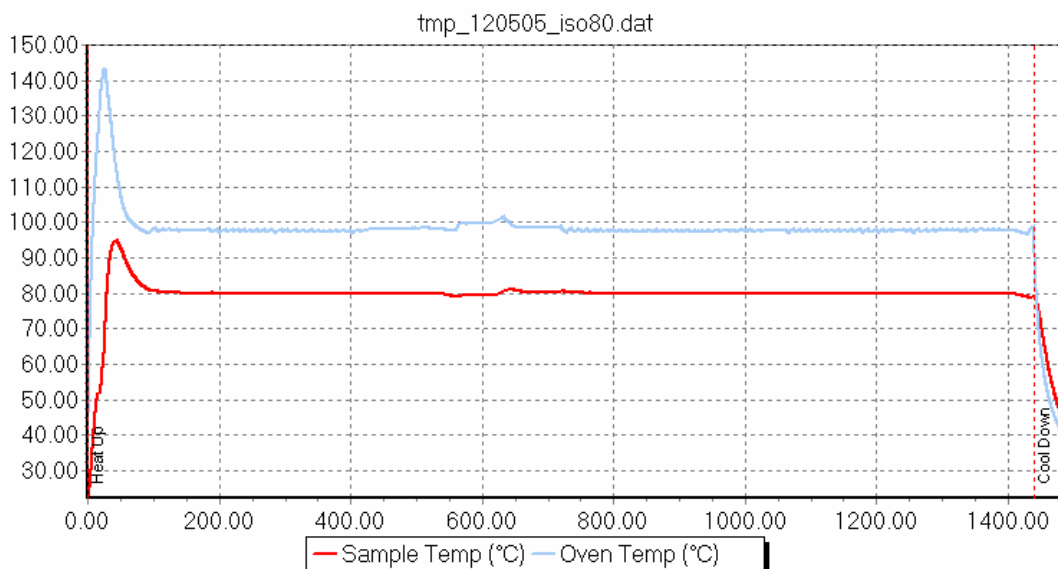


Figura D.7 Campione C: test isoterma su TMP puro

Dal grafico di Figura D.7 si evidenzia anche un modesto surriscaldamento fino a circa 95°C per un paio d'ore, dovuto alle modalità di funzionamento dello strumento. Nel caso di test isotermi, infatti, il forno inizia a riscaldarsi con velocità molto elevate e ciò comporta normalmente un temporaneo surriscaldamento del campione rispetto alla temperatura impostata: per evitare questo fenomeno, si può adottare la modalità di riscaldamento a doppia rampa di temperatura. In Figura D.8 si riporta un particolare dell'andamento della velocità di incremento della temperatura in funzione della temperatura stessa, da cui si riesce ad evidenziare con buona approssimazione l'intervallo di temperatura in cui avviene la fusione, collocato tra 50°C e 60°C.

Elaborando i dati, risulta tuttavia difficile determinare con sufficiente precisione la T_{onset} : una possibile spiegazione del fenomeno è riconducibile ad esempio alla presenza di isomeri nel campione. Inoltre, la velocità di incremento della temperatura imposta dallo strumento è piuttosto elevata (circa 10 °C/min) e ciò provoca una maggiore imprecisione nel cogliere fenomeni relativamente lenti come una transizione di fase.

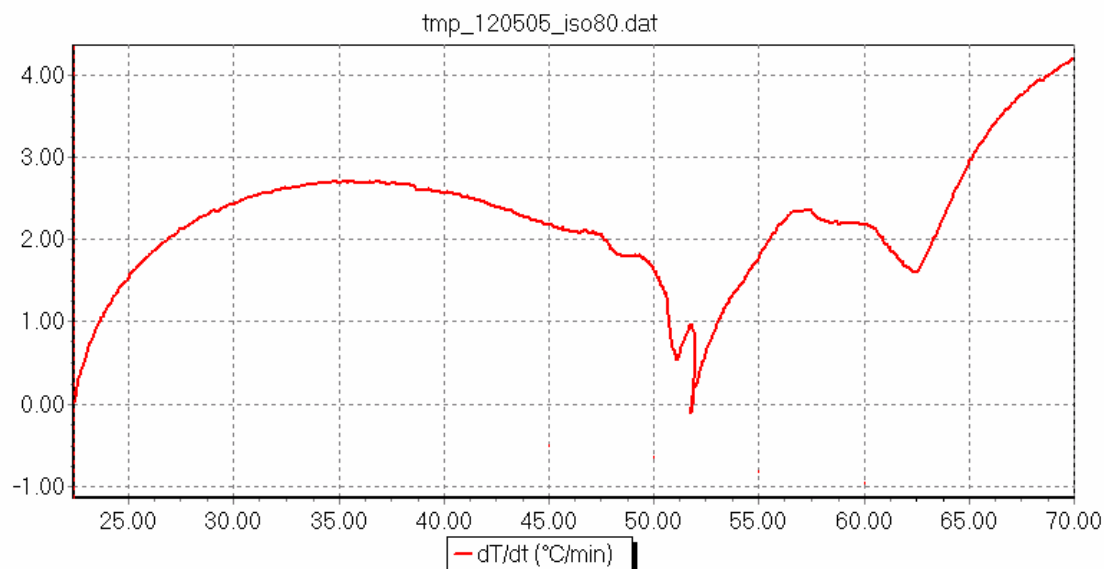


Figura D.8 Particolare dell'intervallo di temperatura in cui si completa la fusione del TMP

TEST 4 – TMP puro (rampa)

In questo test è stata applicata una rampa di temperatura con velocità di riscaldamento 1 °C/min a un campione di 4 g TMP (campione D). È stata utilizzata una cella nuova in acciaio da $1/4''$, la cui massa a vuoto è stata misurata pari a 25,5 g: il fattore Φ si è così ridotto a 1,72. Il campione è stato riscaldato fino alla temperatura di 300 °C , estendendo quindi il campo d'indagine di altri 50 °C rispetto al limite fino ad ora raggiunto con i test precedenti.

Già direttamente dal grafico in Figura D.9 (che riporta la derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura stessa del campione) si evidenzia nuovamente con chiarezza la fusione del solido a partire da circa 55 °C che, come nel caso precedente, sembra essere un fenomeno in più stadi.

Esaminando il tracciato, si riconosce che è stata imposta al forno una rampa di temperatura molto lenta, con l'obiettivo di riuscire a cogliere con precisione il fenomeno della fusione: quando la temperatura del campione ha raggiunto i 40 °C , il riscaldamento progressivo si è stabilizzato a circa $0,6\text{ °C/min}$. Continuando a riscaldare il campione, a T_{onset} circa 50 °C si può rilevare l'inizio dell'assorbimento di calore da parte del solido che fonde, con un meccanismo in almeno due stadi. A T_{onset} pari a 65 °C , si osserva invece un picco piuttosto ripido, che sembra corrispondere a un fenomeno esotermico immediatamente successivo alla fusione. Come già spiegato descrivendo in termini generali il funzionamento dello strumento, si tratta di un'esotermia soltanto apparente, connessa al temporaneo aumento della differenza di

temperatura tra forno e campione stesso che sta fondendo. Raggiunti i 100°C, la progressione del riscaldamento si stabilizza su un valore asintotico (circa 0,8°C), lievemente inferiore a quella del forno.

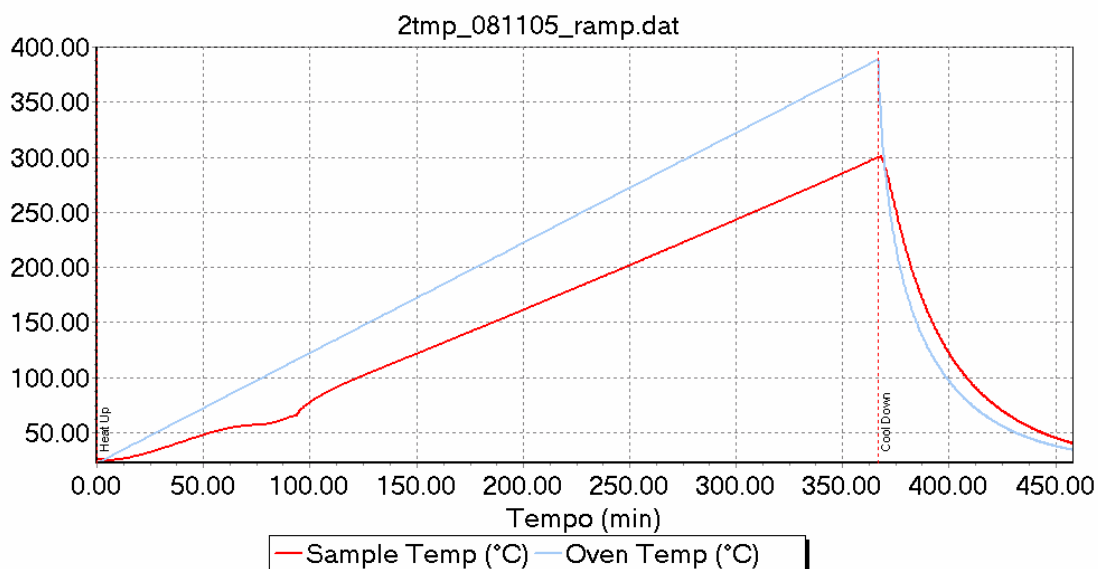


Figura D.9 Campione D: profili di temperatura di campione e forno in funzione del tempo

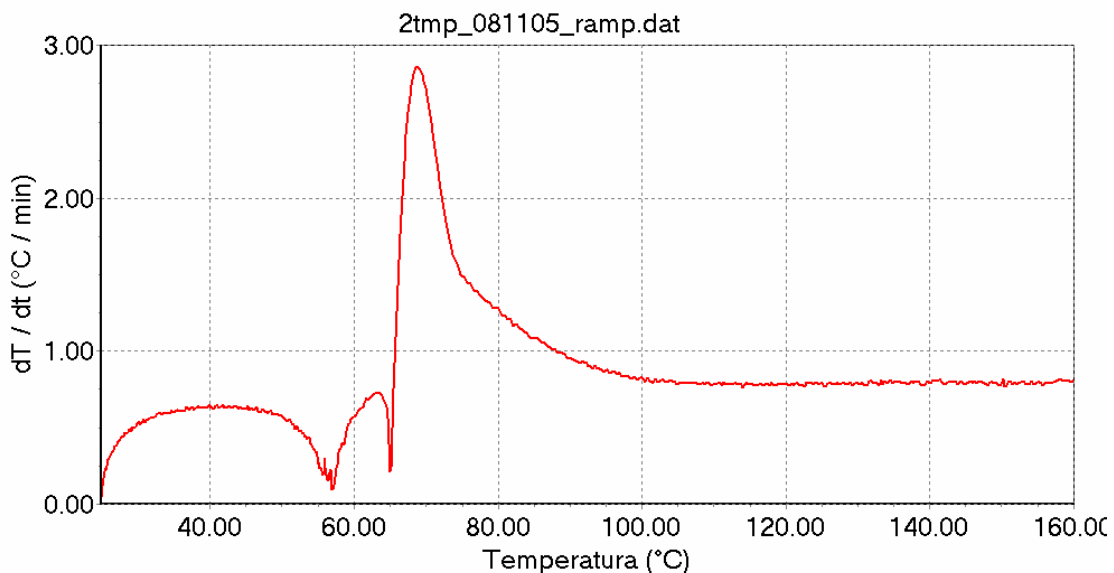


Figura D.10 Campione D: particolare di dT/dt diagrammato in funzione della temperatura del campione

Per completezza, è stato rappresentato l'andamento della pressione nel sistema in funzione della temperatura: a conferma del fatto che fino a 300°C non sono ancora avvenute reazioni di decomposizione con la formazione di

specie gassose, si nota che, riportando il campione a temperatura ambiente, la pressione torna a valori prossimi a zero.

Qualitativamente si può anche stimare la temperatura di ebollizione del TMP, che sembra situata attorno a 220°C e quindi a una temperatura intermedia rispetto a quelle indicate nelle due schede di sicurezza (vedi Tabella D.1). Naturalmente la valutazione può essere solo di tipo qualitativo. Infatti il trasduttore di pressione sta operando a valori prossimi a zero rispetto ad un fondo scala situato a 200 bar: la misura non può quindi essere molto precisa (benché possa rilevare variazioni di 0,01 bar). Inoltre, a rigore, occorrerebbe tenere conto anche del contributo alla pressione misurata da parte dell'aria contenuta nella cella e che viene riscaldata a volume costante. La pressione parziale dei vapori del TMP è quindi solo un'aliquota di quella totale registrata dallo strumento.

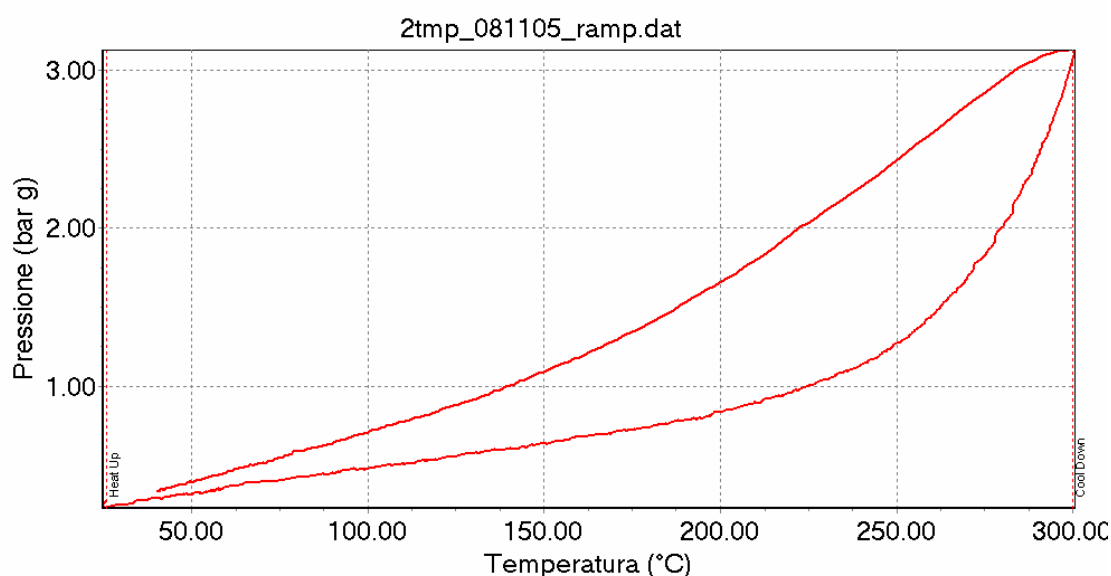


Figura D.11 Test 4: andamento della pressione nella cella di test durante lo stadio di riscaldamento e quello di raffreddamento

Infine, in Figura D.12 sono messi a confronto i valori di dT/dt in funzione della temperatura del campione per i test 3 e 4. In entrambi i casi, la forma delle curve è analoga, benché si tratti di TMP di due fornitori diversi. Per il test 4 i valori risultano più bassi rispetto a quelli del test 3 e leggermente traslati a destra, perché la velocità di riscaldamento del forno è minore. Dall'esame comparato dei risultati di queste due prove, si evince che la fusione è un fenomeno che si completa entro un intervallo temporale definito, compreso tra circa 50°C e circa 60°C.

Una stima più precisa della T_{onset} può essere ottenuta diagrammando, in funzione della temperatura del campione, la derivata seconda della temperatura stessa rispetto al tempo. Infatti quando il dT/dt è costante, il d^2T/dt^2 è nullo; viceversa, quest'ultimo si allontana dallo zero quando inizia un'attività termica nel campione. In Figura D.13 queste considerazioni sono applicate ai risultati del test 4: l'inizio dell'attività endotermica è prossimo alla temperatura di 56°C. Si tratta in ogni caso di risultati in buon accordo con i valori indicati nelle schede di sicurezza e riportati in Tabella D.1.

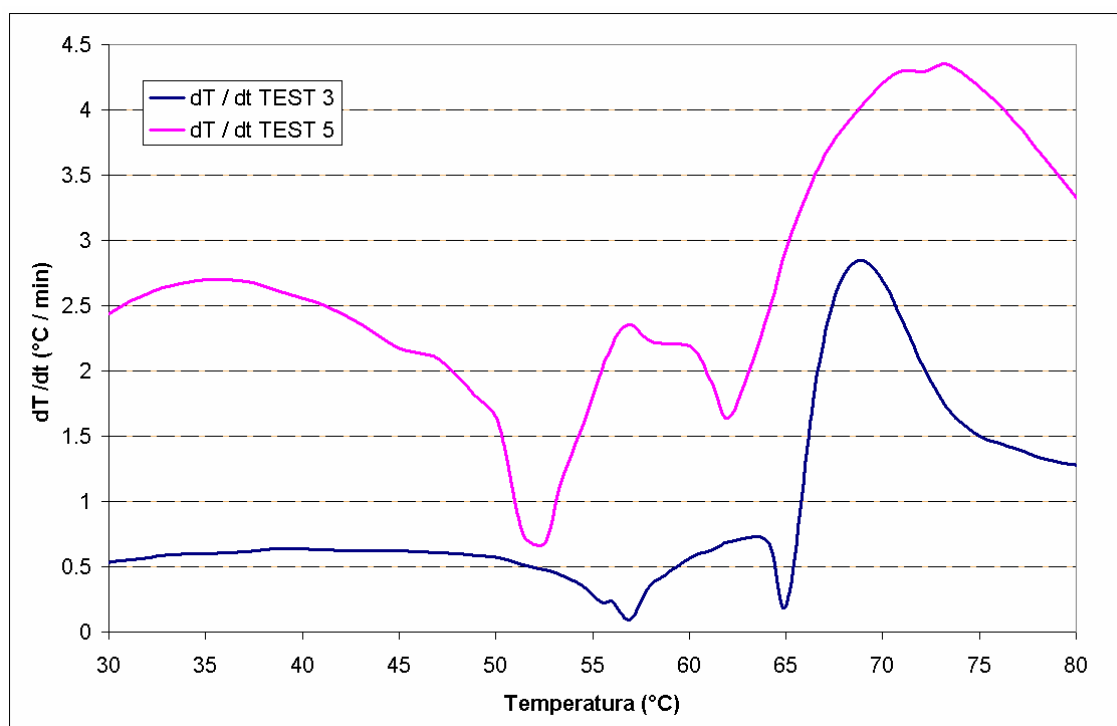


Figura D.12 Comparazione dei valori di dT/dt per i test 3 e 4

D.1.2 Conclusioni

In questo paragrafo sono stati presentati i risultati più significativi delle prove condotte sul TMP applicando le metodologie per la loro interpretazione e illustrandone il significato in relazione alle modalità di analisi. Nelle quattro prove illustrate, il fattore di inerzia termica è variabile tra 1,46 e 2,00.

Si è osservato che il fenomeno di fusione del campione non avviene a una temperatura univoca, bensì in un intervallo definito (50°C – 60°C) e simile per tutti i campioni analizzati; si presume che questo comportamento sia riconducibile alla presenza di strutture molecolari isomere, piuttosto che alla presenza di impurezze.

Nelle condizioni sperimentali non si sono osservati fenomeni di decomposizione termica fino alla temperatura di 300°C, né la formazione di gas incondensabili. Non avendo rilevato fenomeni di instabilità termica nel campo di temperature indagato, si può concludere che il TMP è stabile almeno fino a 300°C rispetto al pericolo di innesco di dinamiche runaway. Si ritiene che tale conclusione sia coerente anche con la stessa struttura molecolare della sostanza, che non presenta nessuno dei gruppi funzionali ritenuti portatori di instabilità.

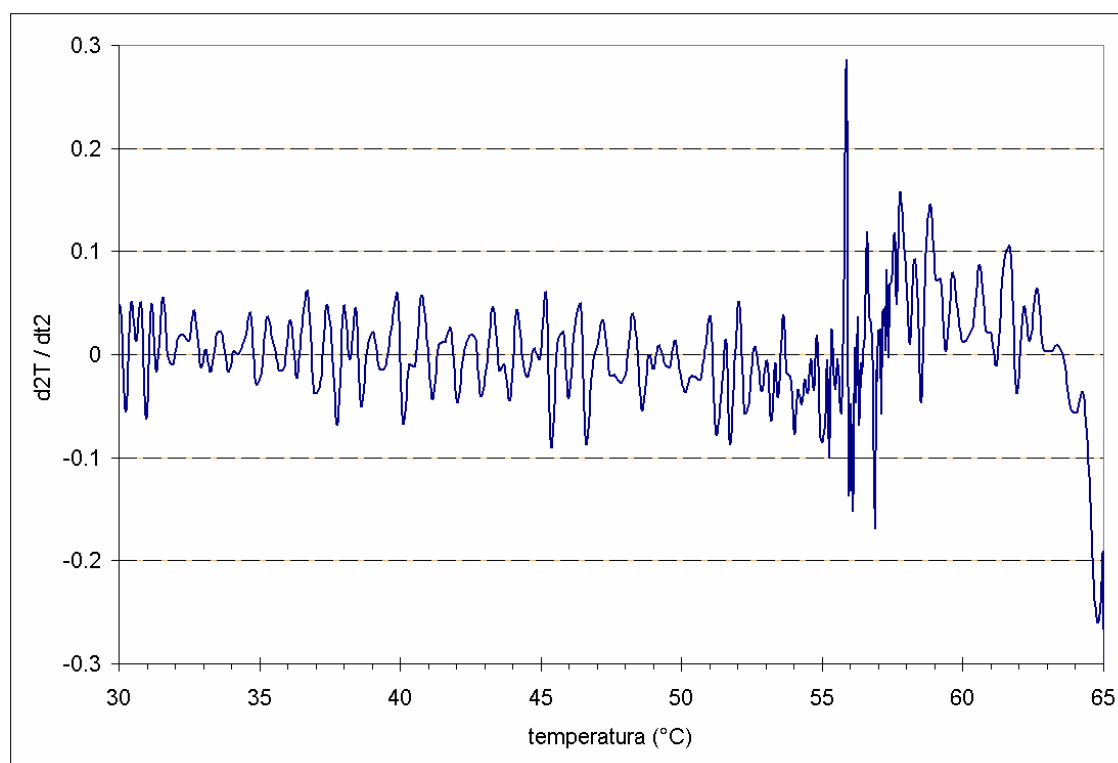


Figura D.13 Test 4: valutazione della T_{onset} con il metodo della derivata seconda

D.2 Analisi sul MDI

Il difenil-metano-diisocianato (MDI, acronimo di Methylene Diphenyl Diisocyanate) è il nome generico di un preparato utilizzato in varie applicazioni industriali. Esso è commercializzato come una miscela, di composizione piuttosto variabile, di 4-4' MDI con altri isomeri (ad esempio 2-2' MDI) e oligomeri contenenti tra 3 e 6 anelli aromatici (Figura D.14). Allo stato puro, il 4-4' MDI a temperatura ambiente si presenta allo stato solido e ha un colore giallo-paglierino; fonde al di sopra di 40°C. Il peso molecolare è 250 g/mol.

La miscela di isomeri e polimeri che normalmente si trova in commercio a temperatura ambiente si presenta invece come un liquido viscoso di colore

bruno, piuttosto torbido. La composizione effettiva della miscela dipende dal processo produttivo e pertanto può differire da un produttore all'altro. Questa diversa composizione del preparato è all'origine dei molteplici utilizzi del MDI per l'ottenimento di manufatti anche molto diversi tra loro, sia per l'aspetto fisico, sia per le proprietà tecnologiche e le caratteristiche merceologiche.

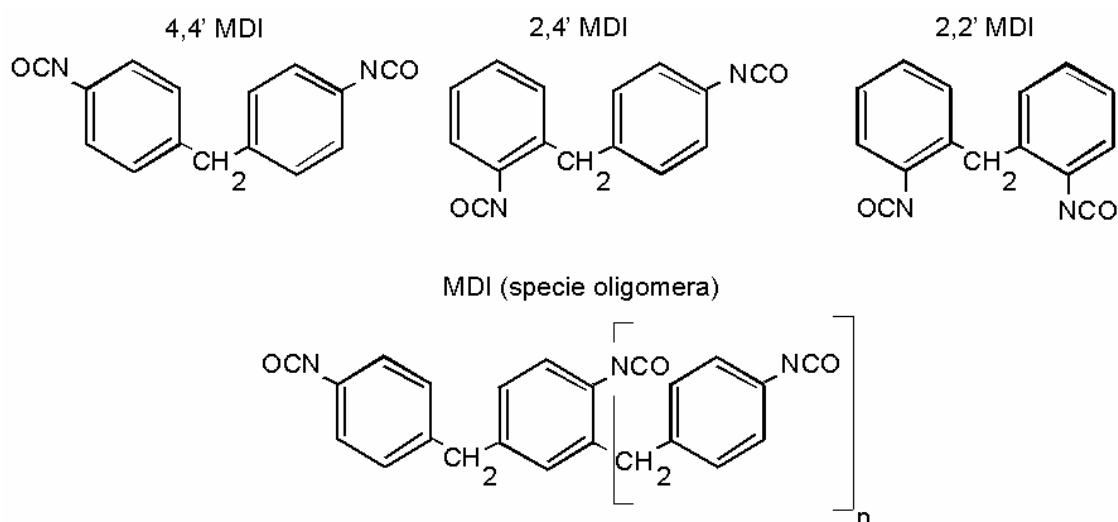


Figura D.14 Formule di struttura di alcune specie note genericamente come MDI

Il prodotto utilizzato nei test è commercializzato con il nome di SUPRASEC 1004; la sua composizione, così come dichiarata nella scheda di sicurezza allegata dal fornitore, è riportata in tabella D.3. La stessa scheda di sicurezza precisa che questo preparato si decompone al di sopra di 300°C e che è solubile nella maggior parte dei solventi organici.

Tabella D.3 Composizione del MDI analizzato

nome chimico	Numero CAS	Composizione %
4,4'-difenilmetan-diisocianato	101-68-8	60-100
2,4'-difenilmetan-diisocianato	5873-54-1	13-30
MDI modificato	150449-03-9	1-3
MDI modificato	25686-28-6	1-3

Il prodotto ha presentato alcune difficoltà pratiche nella conduzione delle prove sperimentali, in particolare in relazione alla sua non perfetta omogeneità dovuta alla tendenza a solidificare sul fondo e sulle pareti del contenitore. In fase di preparazione delle celle di test, al fine di ottenerne una presunta omogeneizzazione, si è preferito prelevare porzioni di campione sia solido sia liquido, evitando di sottoporre la miscela a preventivo riscaldamento. Almeno inizialmente non poteva infatti essere escluso a priori l'insorgere di lenti fenomeni di decomposizione termica già a temperature relativamente prossime a quella

ambiente. Solo dopo aver svolto alcune prove di stabilità in isoterma senza osservare segni di decomposizione, il prodotto è stato riscaldato debolmente con un flusso d'aria calda per ottenere una fase maggiormente omogenea.

D.2.1 Prove sperimentali condotte

Dalla ricerca effettuata in letteratura non si sono reperiti dati significativi ricavati con altri strumenti di analisi, utili per un confronto con quelli ottenuti con il TSU. L'unico dato di un certo interesse riguarda analisi effettuate su residui di TDI a seguito di un incidente che negli Stati Uniti ha comportato l'esplosione di una ferrocisterna contenente rifiuti di diisocianati: con un calorimetro ARC è stata misurata una T_{onset} pari a 210°C.

Sono state condotte prove sia su campioni di MDI diluito in toluene, a varia concentrazione, sia di MDI puro. I test effettuati sono del tipo a rampa di temperatura e isotermi; in alcune occasioni lo stesso campione è stato sottoposto a test consecutivi. Il dettaglio riepilogativo delle singole prove, con l'indicazione della composizione dei campioni, il fattore di inerzia termica e le modalità di analisi, è riportato in Tabella D.4. Per il calcolo del fattore di inerzia termica sono stati adottati i seguenti valori di calore specifico, medi nell'intervallo di temperature considerato: 1,55 J/g K per MDI; 1,90 J/g K per toluene; 0,53 J/g K per l'acciaio.

Tabella D.4 *Analisi svolte sul MDI*

<i>Campione</i>	<i>Massa campione</i>	<i>Fattore Φ</i>	<i>Analisi svolta</i>
Campione A	0,3 g di MDI + 3,5 g di toluene	1,44	Test 1 - Rampa di temperatura 2 °C/min fino a 325°C
Campione B	0,5 g di MDI + 1,5 g di toluene	2,82	Test 2 - Rampa di temperatura 2 °C/min fino a 320°C, seguita da isoterma a 45°C per 24 ore
Campione D	1,5 g di MDI + 1,5 g di toluene	1,97	Test 3 - Isoterma a 80°C per 10 ore, seguito da rampa di temperatura 2 °C/min fino a 320°C
Campione E	2,1 g di MDI	4,18	Test 4 - Isoterma a 80°C per 48 ore, seguita da rampa di temperatura 2 °C/min fino a 350°C
Campione C	5,0 g di MDI	2,31	Test 5 - Rampa di temperatura 2 °C/min fino a 340°C (incrementi di 40°C per volta)

TEST 1 – MDI al 8% wt in toluene

In accordo con il principio cautelativo generale di iniziare le prove su ogni sostanza nuova impiegando quantitativi molto piccoli diluiti in un solvente (in

modo che siano minimizzati i pericoli), il primo test è stato effettuato su 310 mg di MDI diluito con 3,5 g di toluene in una cella nuova da 1/8" in acciaio inox (campione A). Nelle condizioni esaminate, essendo la massa della cella pari a 19,3 g, il fattore di inerzia termica calcolato è 1,44. Alla cella di test è stata applicata una rampa di temperatura con velocità di riscaldamento del forno 2 °C/min fino ad una temperatura massima del campione pari a 325°C.

Dall'esame dei valori di temperatura di Figura D.15 (anche diagrammando la derivata del suo incremento rispetto al tempo), non sono rilevabili fenomeni importanti: evidentemente la quantità di campione è troppo modesta. Tuttavia, riportando il campione a temperatura ambiente, si osserva un valore di pressione residua di circa 1 bar, presumibilmente riconducibile alla formazione di gas incondensabili a seguito di decomposizione del campione. Questo fenomeno è evidenziabile dalla modesta isteresi, cioè lo scostamento delle curve nel diagramma che riporta la pressione in funzione della temperatura (Figura D.16): la curva di raffreddamento si mantiene lievemente superiore a quella corrispondente al riscaldamento del campione.

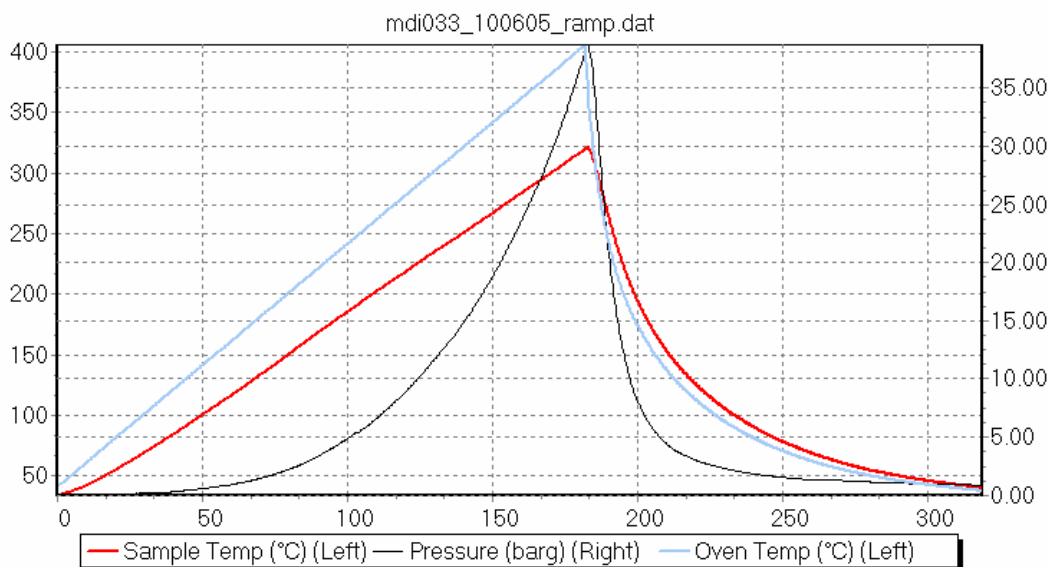


Figura D.15 Test 1: andamento in funzione del tempo (espresso in minuti)

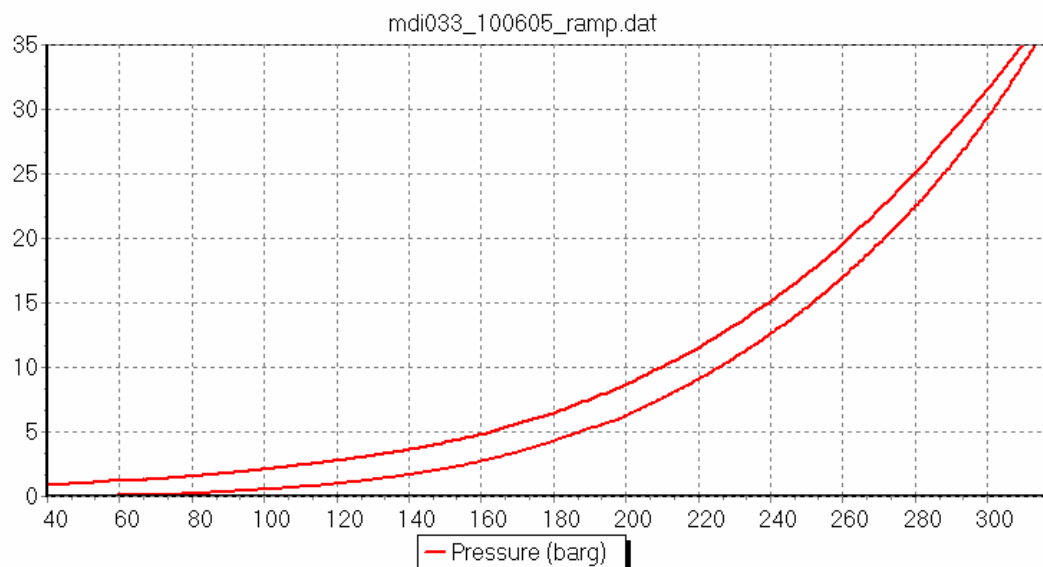


Figura D.16 Test 1: pressione in funzione della temperatura del campione (espressa in °C)

TEST 2 – MDI al 25% wt in toluene

Le condizioni del test precedente sono state ripetute su un quantitativo di MDI maggiore e riducendo la quantità di solvente (500 mg con 1,5 g di toluene campione B), utilizzando la stessa cella da 1/8" previa pulizia con toluene. Anche in questo caso il profilo di temperatura non mostra nulla di apprezzabile, mentre si nota che la pressione residua a temperatura ambiente è di 5 bar, superiore a quella misurata al termine del test 1; tale comportamento è coerente con il maggiore quantitativo di sostanza che si è potuta decomporre, sviluppando gas incondensabili.

Dal grafico della derivata dell'incremento di temperatura in funzione della temperatura stessa (Figura D.17) si evidenzia l'inizio della decomposizione (T_{onset}) a circa 145°C, valore coerente con quello evidenziato dall'analisi dei valori della pressione. Si osserva che, considerate le quantità piuttosto modeste, in valore assoluto i valori misurati sono comunque relativamente piccoli (asse delle ordinate).

La T_{onset} è stata stimata anche applicando il metodo grafico di linearizzazione dei valori misurati di pressione (Figura D.18): in questo caso, lo scostamento dall'andamento rettilineo si può apprezzare a partire da circa 165°C. Per il caso specifico e nelle condizioni sperimentali adottate risulta quindi più conservativo stimare la T_{onset} a cui corrisponde l'inizio della formazione di gas a partire dai valori di temperatura, anziché da quelli di pressione.

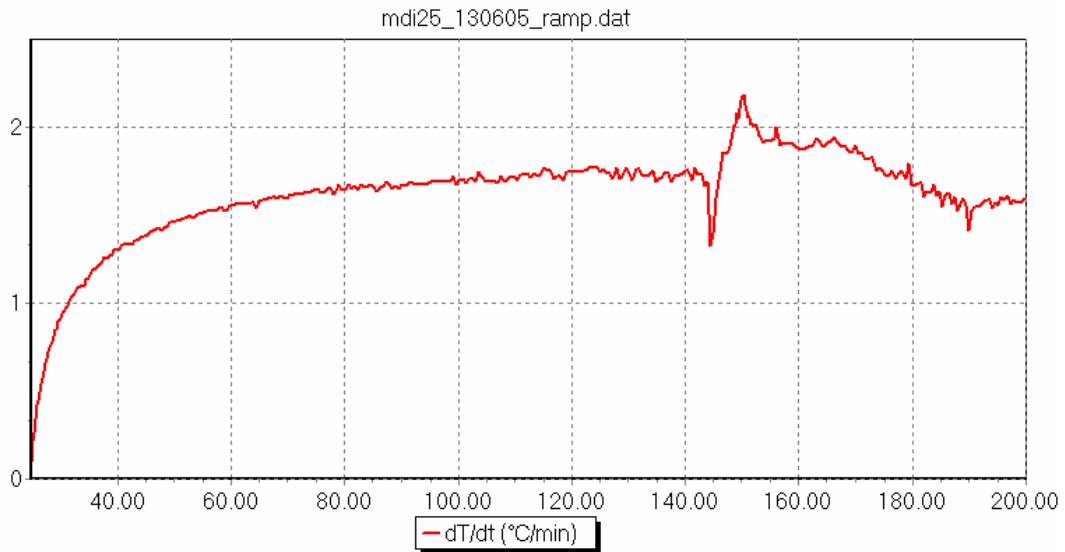


Figura D.17 Test 2: derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura

Senza disconnettere la cella di prova, previo raffreddamento e sfiato dei gas incondensabili formatisi durante la reazione di decomposizione, il campione B è quindi sottoposto a un test isoterma a 45°C, durato circa 24 ore, al fine di evidenziare eventuali ulteriori fenomeni di decomposizione, indotti per esempio da un riscaldamento prolungato a temperatura relativamente bassa. Riportando il campione a temperatura ambiente, la pressione si assesta su un valore positivo residuo di circa 1 bar relativo, per la probabile prosecuzione di reazioni di decomposizione piuttosto lente con formazione di specie incondensabili e loro accumulo dentro alla cella di prova.

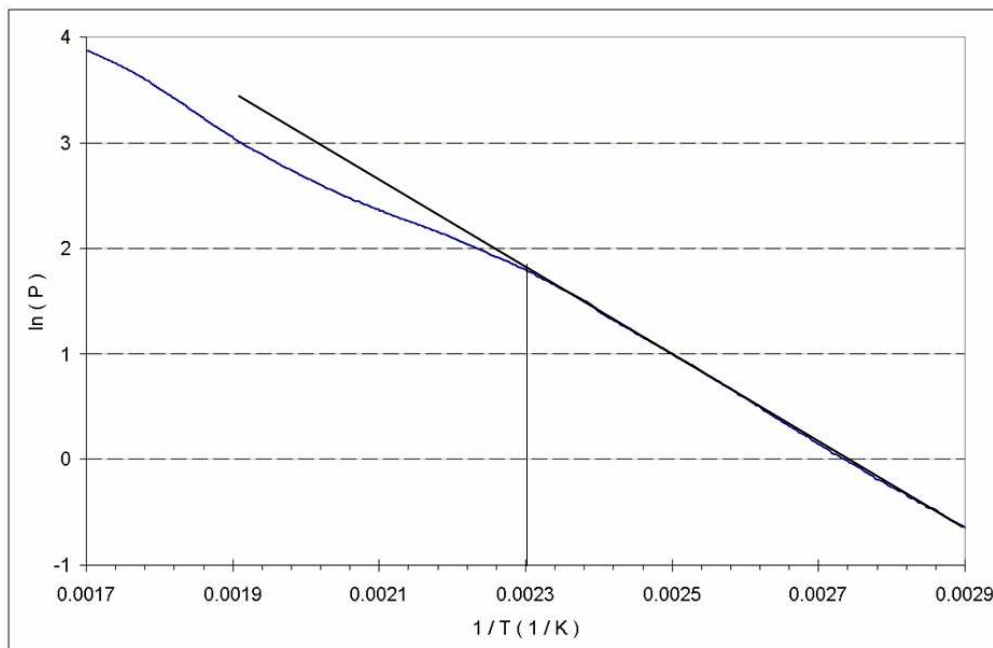


Figura D.18 Test 2: determinazione grafica di T_{onset} a partire dai dati di pressione

TEST 3 – MDI al 50% wt in toluene

In accordo con il protocollo di analisi, si è proceduto ad analizzare campioni via via più concentrati. Per migliorare la confrontabilità delle prove, si è mantenuto lo stesso grado di riempimento della cella, conservando quindi approssimativamente anche il fattore di inerzia termica. Questo test è relativo a un campione di TDI al 50% in toluene di massa complessiva 3 g (campione D), in una cella in acciaio da 1/8" nuova, di massa 19,2 grammi.

Si è iniziato con una prova isoterma a 80°C, della durata circa 10 ore. Anziché operare direttamente in regime isoterma, al fine di ottenere un migliore controllo del riscaldamento del forno, si è preferito impostare il programma di analisi con una rampa iniziale avente velocità di riscaldamento di 1 °C/min seguita da uno stadio isoterma a 80°C.

Dall'esame dei risultati si può concludere che, nelle condizioni esaminate, la pressione non è aumentata e quindi non sono state rilevate decomposizioni.

Lo stesso campione (campione D) è stato sottoposto, senza aprire la cella né disconnetterla, a una rampa di temperatura con velocità di riscaldamento pari a 2 °C/min, fino a raggiungere la temperatura di circa 320°C. Applicando la metodologia di determinazione della T_{onset} a partire dai valori di pressione rilevati, si riesce a cogliere uno scostamento dalla linearità a partire dalla temperatura di circa 161°C (Figura D.19).

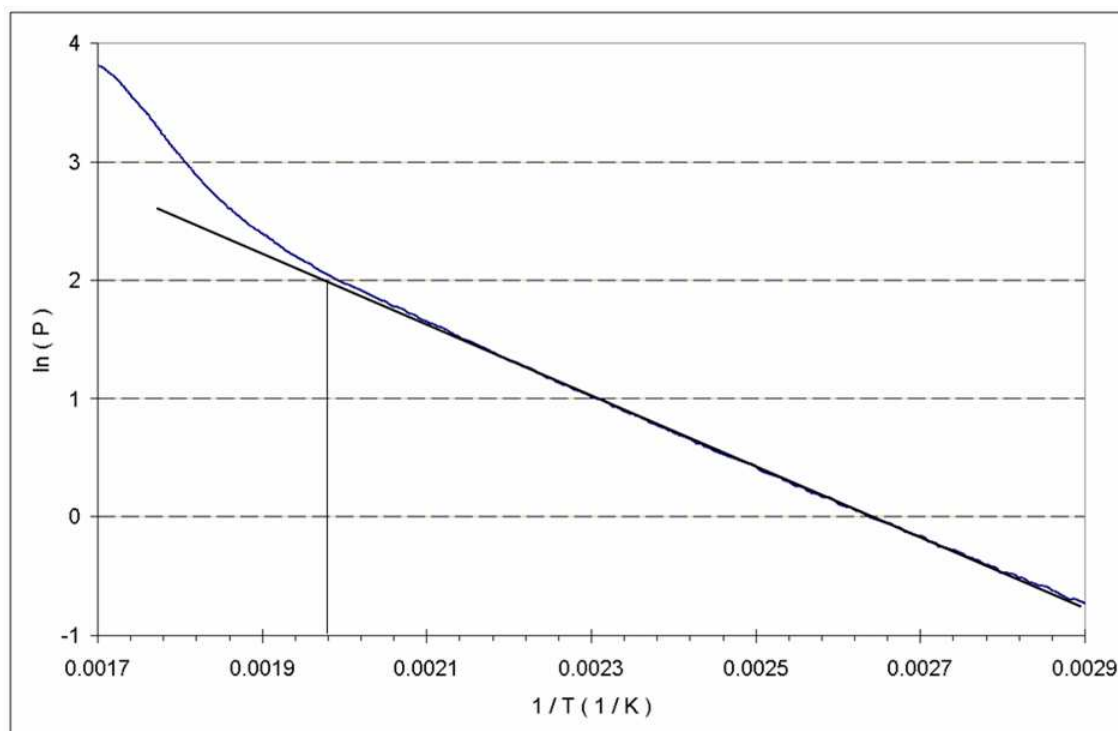


Figura D.19 Test 7: determinazione della T_{onset} dai dati di pressione

TEST 4 – MDI puro

In questo test dapprima si è operato in modalità isoterma a 80°C su 2,13 g di MDI puro, con una nuova cella da 1/8" (campione E). Dopo oltre 2 giorni, non sono stati notati effetti apprezzabili di decomposizione.

Senza aprire la cella, lo stesso campione E è stato quindi sottoposto a rampa di temperatura con velocità 2 °C/min, fino a 350°C. In Figura D.20 si apprezza bene il picco di decomposizione. Anche la pressione residua è ancora superiore ai casi precedenti, essendo maggiore la quantità di MDI che è si decomposta.

Applicando la metodologia proposta nel capitolo 6 per la stima del calore di reazione, l'area sottesa alla curva, che corrisponde a 17°C, rappresenta una stima di prima approssimazione dell'incremento adiabatico di temperatura. Moltiplicando questo numero per il valore del fattore di inerzia termica del test (pari a 1,75), si ottiene un incremento di temperatura a seguito dell'esotermia della reazione pari a circa 25°C. Non si dispone di dati di letteratura ottenuti con altri strumenti per poter effettuare un confronto.

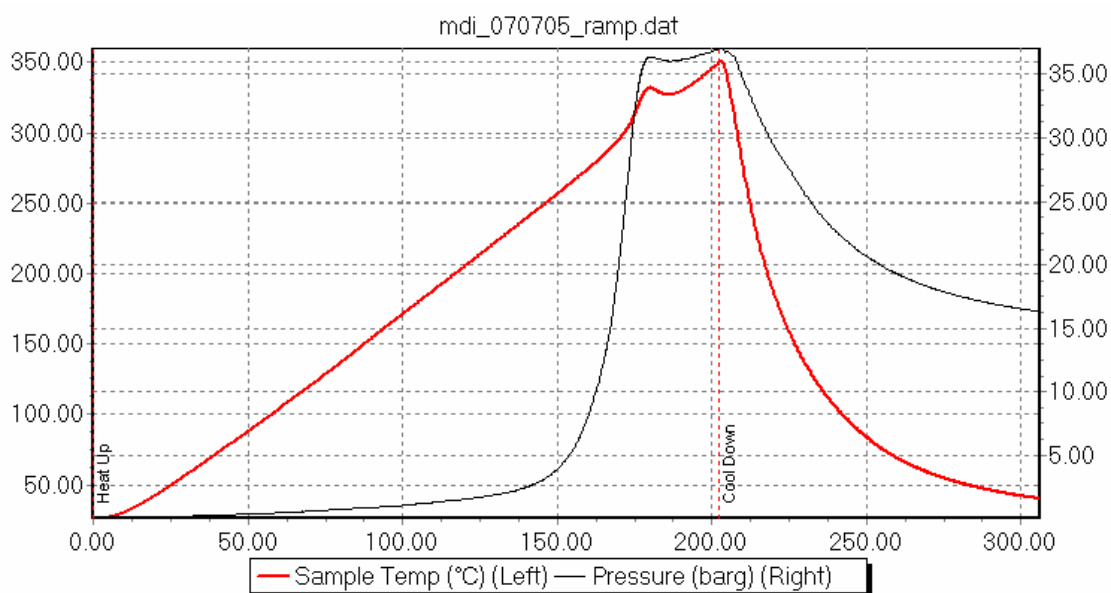


Figura D.20 Test 9: principali risultati in funzione del tempo, espresso in minuti

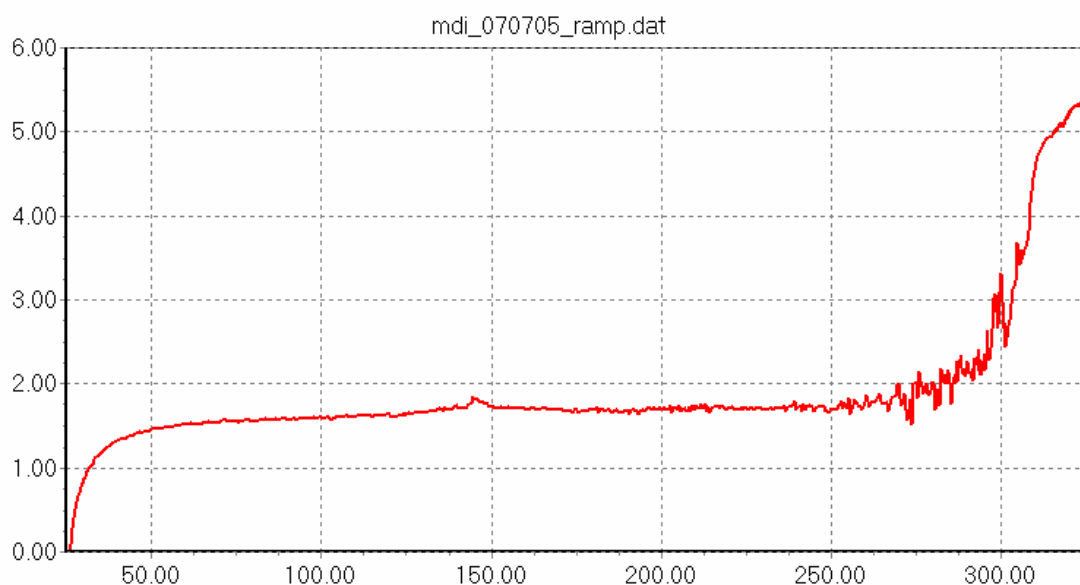


Figura D.21 Test 9: derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura

TEST 5– MDI puro

Per valutare la T_{onset} con un metodo alternativo, un campione (campione C) di 5 g di MDI puro in una cella nuova in acciaio con attacco da 1/8" è stato sottoposto a una serie successiva di rampe di temperatura con incremento di 40°C ciascuna, mantenendo sempre chiusa la valvola per lo sfiato dei gas di decomposizione. Il valore calcolato per il fattore di inerzia termica Φ vale 2,31 (quindi circa la metà di quello con il test 4).

Con la prima rampa di riscaldamento, il campione è stato riscaldato fino a 100°C; dopo averlo lasciato raffreddare a temperatura ambiente, si è incrementata la temperatura di 40°C per volta, fino al raggiungimento della soglia finale di 340°C. Esaminando i tracciati strumentali, si osserva che fino a circa 180°C le due curve riferite rispettivamente alla fase di riscaldamento (curva inferiore) e di raffreddamento (curva superiore) sono ragionevolmente sovrapponibili. Raggiunti i 220°C la formazione dei gas di decomposizione invece comincia ad essere apprezzabile: infatti, riportando il sistema a temperatura ambiente, la pressione residua si attesta a circa 2 bar g. Dall'esame del grafico successivo, risulta evidente che la reazione di decomposizione prosegue con vivacità nell'intervallo di temperatura compreso tra 220 e 260°C, confermando i risultati già ottenuti. Essa prosegue anche nel successivo intervallo di temperatura esaminato, cioè tra i 260°C e i 300°C, poiché il valore di pressione residua misurato a temperatura ambiente risulta ancora superiore, passando da circa 20 bar fino a oltre 34 bar. L'ultimo test si riferisce a una temperatura massima raggiunta pari a 340°C: dall'esame dei dati, si può concludere che la reazione di decomposizione si è praticamente già

conclusa alla temperatura di 300°C, in quanto la pressione non cresce più in misura sensibile.

Come anticipato, una valutazione più precisa della T_{onset} può essere ottenuta diagrammando il logaritmo dei valori di pressione misurati in funzione dell'inverso della temperatura assoluta. A livello teorico è infatti noto che se l'andamento dei dati presentati in questa forma risulta rettilineo, la tensione di vapore dipende dalla temperatura del liquido, in accordo con la legge empirica di Antoine. Scostamenti verso l'alto rispetto alla linearità offrono una chiara indicazione della formazione di specie gassose. Questo tipo di analisi è stato effettuato sui dati relativi alla rampa di temperatura con cui il campione è stato portato fino a 220°C: ne risulta che la curva inizia ad impennarsi in corrispondenza alla temperatura di circa 175°C (figura D.22).

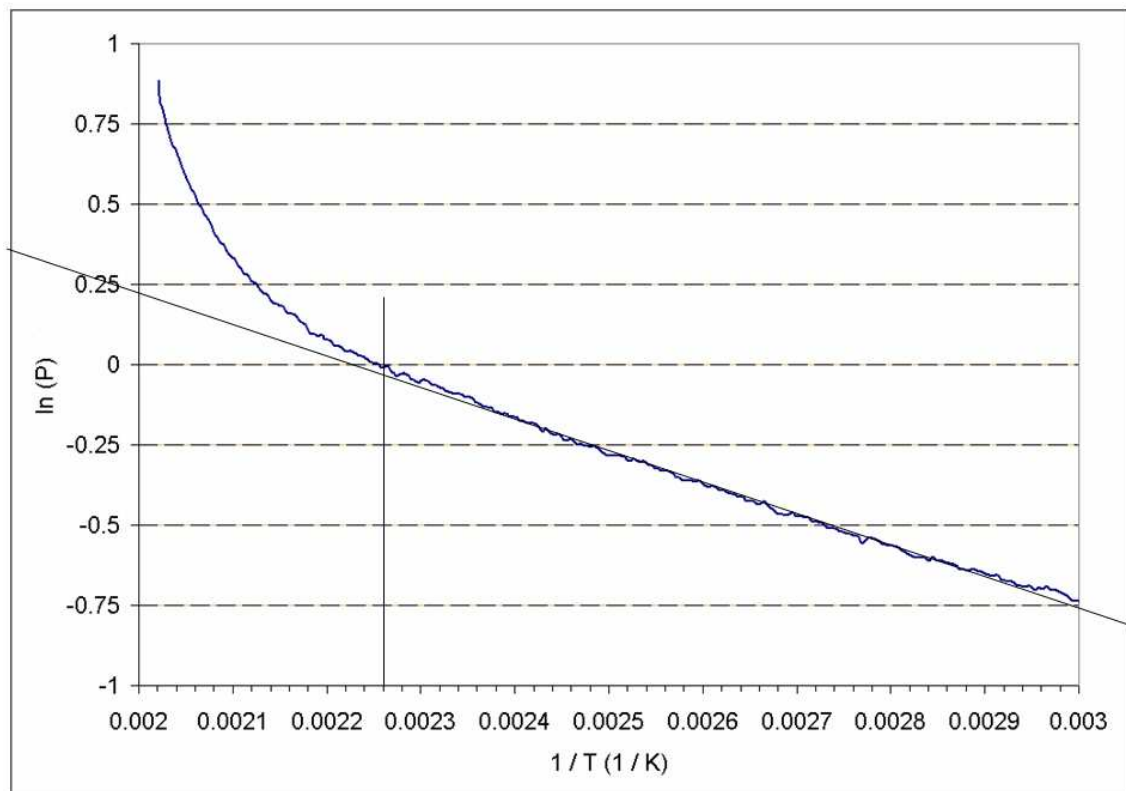


Figura D.22 Applicazione del metodo grafico per la valutazione di T_{onset}

D.2.2 Conclusioni

In questo paragrafo sono stati presentati i risultati più significativi delle prove condotte sul MDI. Nelle condizioni sperimentali esaminate si è determinata la temperatura di inizio formazione di specie gassose incondensabili compresa tra 145°C e 175°C, a cui non sono associati effetti

termici che il TSU è in grado di cogliere e un successivo fenomeno di decomposizione con inizio alla temperatura di 260°C, lievemente esotermico, valutabile in prima approssimazione attorno a 40 J/g, in base alla metodologia proposta.

Si ritiene che la variabilità della T_{onset} valutata come inizio di formazione delle specie gassose nelle diverse prove, oltre che dalle condizioni sperimentali dipenda dall'omogeneità dei campioni analizzati che, come si è detto in premessa, erano piuttosto torbidi: probabilmente la rappresentatività dei valori ottenuti è direttamente correlata con la massa analizzata, che è piuttosto variabile nei test condotti.

D.3 Analisi sulla reazione tra TMP e MDI

Conclusa la sperimentazione sulle singole sostanze e avendo così potuto valutare separatamente la pericolosità di ciascuna in termini di T_{onset} e di energia potenzialmente liberabile, sono stati condotti due test per riprodurre la formulazione abitualmente seguita durante il processo di produzione delle resine ed una che simulasse l'anomalia nel dosaggio di uno dei due reagenti. La formulazione usuale prevede che TMP e MDI siano fatti reagire in rapporto molare 1:3, in modo che avvenga una reazione di condensazione tra una molecola di MDI e ciascuno dei gruppi alcolici del TMP. Nel secondo caso indagato invece si è utilizzato un quantitativo doppio di MDI rispetto al TMP, per cui ci si attende che a fine reazione la resina prodotta resti diluita in MDI in eccesso.

Preventivamente è stata effettuata una prova di solubilità/miscibilità su piccola scala, in un matraccio da laboratorio, in modo da valutare il comportamento delle due sostanze messe a contatto a temperatura ambiente: non sono stati osservati fenomeni di rilievo. Le scaglie di TMP rimangono a contatto con il MDI liquido senza sciogliersi e quindi apparentemente senza iniziare a reagire: ciò permette di effettuare il riempimento della cella portacampione e di connetterla allo strumento essendo relativamente sicuri che non si perdano informazioni utili prima di poter iniziare l'acquisizione dei dati. A causa della minore densità del TMP (1,07 g/ml) rispetto a MDI (1,30 g/ml), le scaglie del primo galleggiano.

D.3.1 Prove sperimentali condotte

Il dettaglio riepilogativo delle singole prove condotte, con l'indicazione della composizione dei campioni, il fattore di inerzia termica e le modalità di analisi, è riportata in Tabella D.5.

Tabella D.5 *Analisi svolte sulla miscela di TMP e MDI*

Campione	Massa campione	Fattore Φ	Analisi svolta
Campione A	0,35 g di TMP + 4,0 g di MDI	2,73	Test 1 - Rampa di temperatura 2 °C/min fino a 220°C
Campione B	0,71 g di MDI + 4,0 g di MDI	2,42	Test 2 - Rampa di temperatura 2 °C/min fino a 220°C
Campione B	0,71 g di MDI + 4,0 g di MDI	2,82	Test 3 - Rampa di temperatura 2 °C/min fino a 300°C

TEST 1 – Formulazione A

La prima prova è stata condotta su un campione A, costituito da 0,35 g di TMP e 4,0 g di MDI, posti in una cella di acciaio da 1/4": in questa formulazione il TMP si trova in difetto rispetto al MDI. Avendo la cella una massa a vuoto pari a 25,5 g, nelle condizioni di prova il fattore di inerzia termica risulta pari a 2,73.

E' stata applicata al campione una rampa di temperatura, con velocità di riscaldamento di 2 °C/min fino a circa 220°C.

Dall'esame dei tracciati (Figura D.23) emergono due fatti significativi: il profilo di temperatura in funzione del tempo non presenta scostamenti apprezzabili dalla linearità e la pressione residua a temperatura ambiente a conclusione del test risulta superiore a quella all'inizio della prova, a causa della formazione di gas incondensabili.

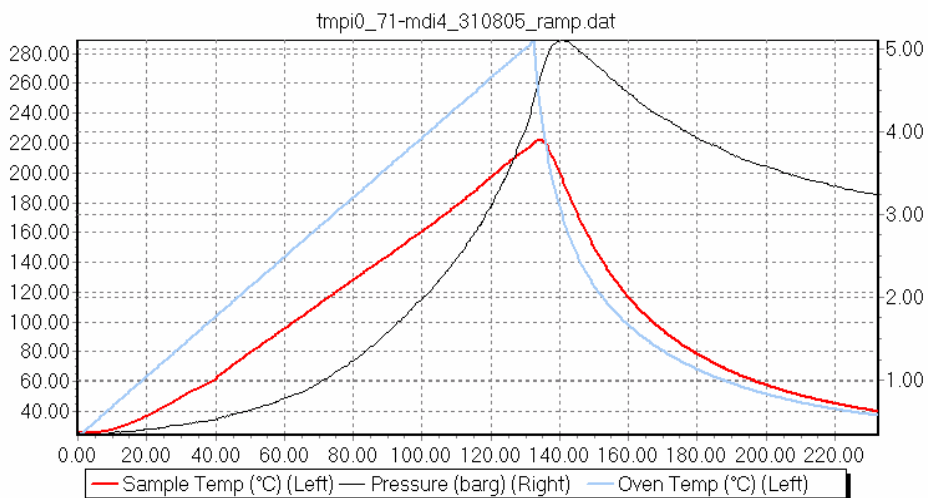


Figura D.23 *Test 1: profili di temperatura e pressione rispetto al tempo, espresso in minuti*

Diagrammando la derivata della temperatura rispetto al tempo in funzione della temperatura stessa (Figura D.24), si evidenzia bene l'inizio della fusione del TMP, ma non si riesce invece a discriminare con sufficiente chiarezza la temperatura a cui inizia la reazione di condensazione tra TMP e MDI. E' probabile infatti che il picco lievemente accennato oltre i 60°C sia semplicemente un'esoterma apparente causata dall'aumento del flusso termico tra forno e cella al termine della fusione del TMP. La fusione infatti, in quanto fenomeno endotermico, ha provocato un temporaneo abbassamento della temperatura del campione, mentre invece il forno ha continuato a riscaldarsi. Completata la fusione, il salto termico tra parete del forno e cella risulta aumentato rispetto a quello precedente, per cui il flusso di calore (e di conseguenza dT/dt) cresce.

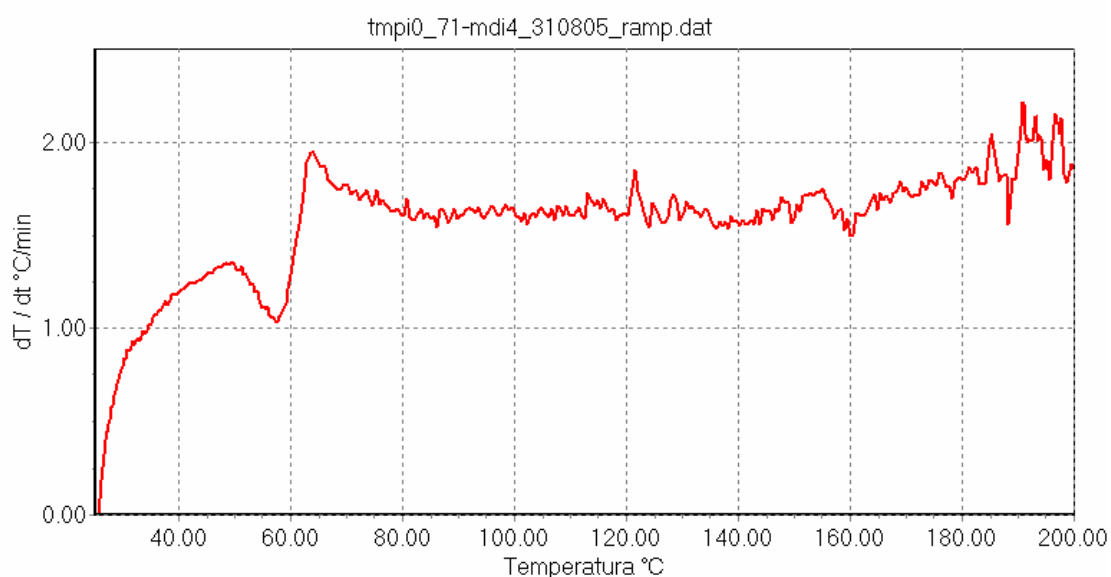


Figura D.24 Test 1: derivata dT/dt in funzione della temperatura del campione

TEST 2 – Formulazione B

La seconda prova è stata condotta sul campione B, costituito da 0,71 g di TMP e 4,0 g di MDI, in una nuova cella di acciaio da 1/4". Si tratta di una formulazione in cui il TMP si trova in rapporto molare stechiometrico rispetto al MDI, cioè 1:3, e in quantità doppia rispetto al test 1. Come in precedenza, è stata avviata una rampa di temperatura con velocità di riscaldamento pari a 2 °C/min interrompendo il riscaldamento del forno quando il campione ha raggiunto 220°C.

Si ritrovano i due fenomeni già evidenziati con il test 1: la presenza di gas incondensabili responsabili di una pressione residua di circa 2 bar a temperatura ambiente e la fusione del TMP. Quest'ultima, essendo doppia la quantità di sostanza rispetto al caso precedente, è evidenziata già direttamente

dal profilo di temperatura del campione in funzione del tempo (Figura D.25). Analogamente, essendo doppia la quantità di TMP, il quantitativo di MDI libero che può decomporsi prima di reagire è inferiore e perciò è minore anche la quantità di specie incondensabili che si sono formate. Ciò può essere riscontrato in misura qualitativa confrontando il valore della pressione residua alla temperatura di 40°C, che risulta maggiore nel caso del test 1. La valutazione può essere soltanto di tipo qualitativo, perché evidentemente il volume libero nella cella di test è lievemente diverso nei due casi.

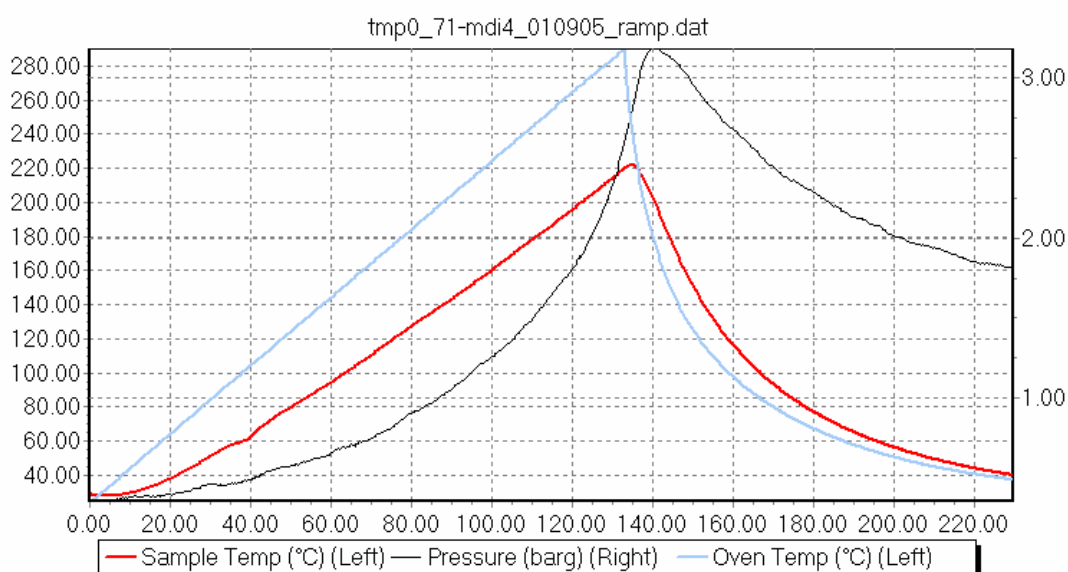


Figura D.25 Test 2: profili di temperatura e pressione rispetto al tempo, espresso in minuti

TEST 3 – Formulazione B

Sul campione di resina ottenuto durante il test 2, senza fare alcuna operazione di apertura della cella e conseguente sfiato dei gas formati durante la reazione, è stata applicata una rampa di temperatura con velocità di riscaldamento 2 °C/min, fino a circa 300°C. Dal dia gramma in Figura D.26 che riporta la temperatura del campione in funzione del tempo, si evidenzia che, a temperatura appena superiore a quella raggiunta nel test 2, si innesca una reazione di decomposizione esotermica, a cui corrisponde una lieve gobba del tracciato.

Rispetto alla sostanza MDI pura, la T_{onset} a cui corrisponde questo effetto esotermico si è ridotta notevolmente e può essere valutata con precisione osservando il grafico che riporta la velocità di incremento della temperatura in funzione della temperatura stessa. In questo caso la T_{onset} si è ridotta a circa 220°C (coerentemente, si impenna anche la curva della pressione, tracciata per comodità sullo stesso grafico D.26). Si producono specie gassose in quantità apprezzabile: infatti, quando il campione è stato riportato a temperatura

ambiente, la pressione residua rimane a circa 17 bar, come si può rilevare in Figura D.27.

Nel caso di MDI puro, la T_{onset} dei fenomeni esotermici acquisita è superiore di circa 40-50°C rispetto ai 220°C misurati in quest'occasione (mentre invece, si ricorda, la formazione di specie gassose senza che lo strumento riuscisse a rilevare apprezzabili fenomeni esotermici associati avveniva già a partire da 160°C). Al termine del test si è osservato che il prodotto a temperatura ambiente si è solidificato, rendendo anche molto difficoltosa l'estrazione della termocoppia dalla cella di test.

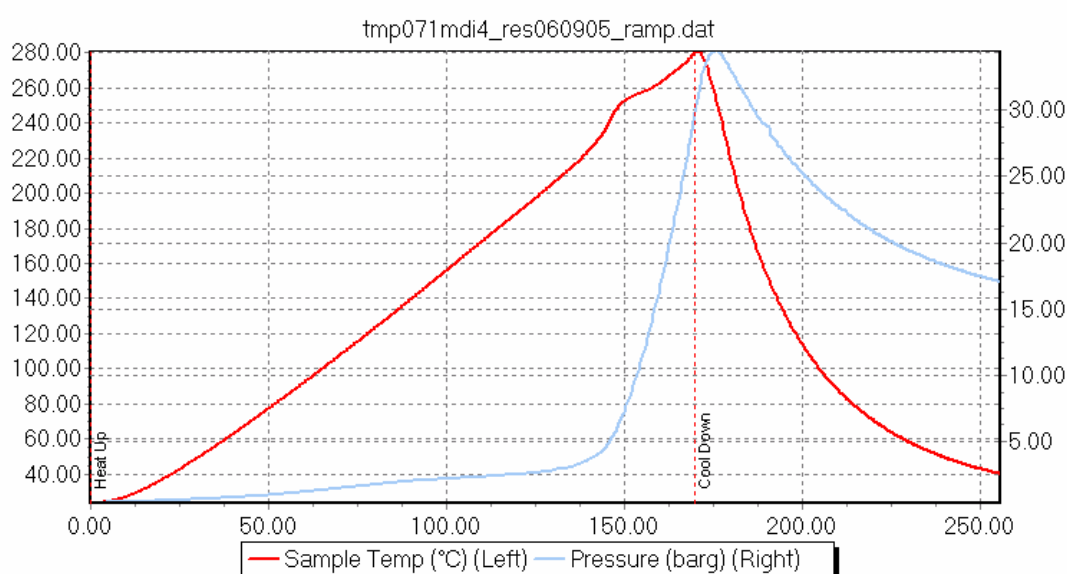


Figura D.26 Test 3: profili di temperatura in funzione del tempo, espresso in minuti

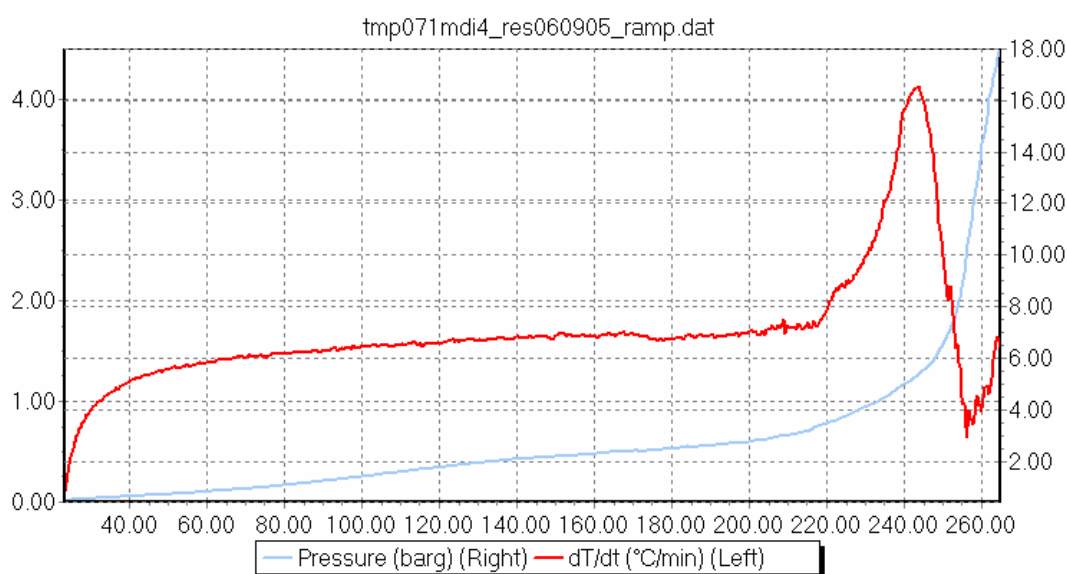


Figura D.27 Profili di pressione e dT/dt in funzione della temperatura del campione

D.3.2 Conclusioni

In questo paragrafo sono stati presentati i principali e più significativi risultati delle prove condotte sulla miscela di reazione composta da MDI e TMP. Dall'esame dei risultati, si può concludere come risulti più difficile stimare con accuratezza le proprietà associate all'entalpia di reazione, rispetto alle caratteristiche delle specie chimiche considerate singolarmente.

Probabilmente ciò è riconducibile in generale al quantitativo relativamente piccolo di campione e alla mancanza di agitazione. Infatti, come già discusso, il TSU non è un dispositivo sperimentale con le caratteristiche tecniche e le funzionalità proprie di un calorimetro adiabatico oppure di un calorimetro di reazione, più adatti per studiare i fenomeni associati a reazioni chimiche. Nel caso particolare i tracciati strumentali sono influenzati dal trasferimento di calore associato al fenomeno fisico della fusione del TMP stesso.

Si evidenzia tuttavia un fenomeno che si ritiene di rilievo, ovvero che la resina prodotta per reazione tra TMP e MDI presenta una T_{onset} a cui è associata un'esotermia apprezzabile, comunque più bassa di circa 50°C rispetto a quella che è stata misurata per il solo MDI.

Appendice E

Verifica dell'efficacia del quenching

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 raffreddamento e diluizione della massa reagente.

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.

Si riporta in questa Appendice uno studio sulla verifica dell'efficacia di tale tecnica mediante applicazione del codice *Computational Fluid Dynamics* (CFD) allo studio della fluidodinamica di una massa in reazione nel caso di quenching e contemporanea fermata dell'agitatore. La simulazione aveva l'obiettivo di evidenziare come le condizioni operative influenzino l'esito finale e di individuarne il range in cui tale strategia può essere applicata con successo.

E.1 Il 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 in impianti di produzione resine, di cui almeno due in Regione Piemonte (Tabella E.1). Nella maggior parte dei casi, le conseguenze sono state danni generalizzati agli impianti attigui ai reattori e relativo spandimento di sostanze chimiche pericolose; più raramente si sono registrati anche morti e feriti.

Si è preferito concentrare lo studio su un unico caso, 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 diversi casi specifici le formulazioni, i parametri cinetici e 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 ed i rapporti ponderali tra i reagenti, così come le condizioni di produzione, dipendono dalle applicazioni a cui il prodotto è destinato.

In Figura E.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...), quindi si riscalda la miscela fino a circa 60°C, per innescare la reazione. L'acqua si comporta da 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 E.1 Alcuni incidenti occorsi in seguito al runaway di reazioni fenolo-formaldeide

Data e luogo	Effetti	Cause
9 novembre 1997 stabilimento LIRI Industriale a Nichelino, in Piemonte, Italia	Esplosione di un reattore da 25 m ³ , con scoperchiamento ed espulsione del contenuto. Il capannone è stato completamente distrutto; essendo avvenuto di notte, c'era poco personale e quindi non ci sono stati feriti.	A causa di un guasto riconducibile a carenza di manutenzione, è rimasta parzialmente aperta la valvola sulla tubazione di immissione del vapore, che perciò ha continuato a fluire in modo subdolo nel serpentino interno 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, nonostante i tentativi dell'operatore di aumentare al massimo la capacità di raffreddamento. Il reattore non aveva valvole di sicurezza o dischi di rottura, ma solo una tubazione in collegamento con l'atmosfera a valle del condensatore a riflusso, che è rimasta occlusa dalla schiuma quando la miscela ha iniziato a bollire.
10 settembre 1997 stabilimento Georgia-Pacific Resins a Columbus, in 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 tra gli operai. I residenti nelle abitazioni vicine sono stati evacuati per alcune ore.	La ricetta prevedeva di aggiungere una certa quota di formaldeide in un secondo tempo, nel corso della reazione, avendo perciò già asportato la maggior parte del calore svolto dalla prima aliquota di formaldeide. Il giorno dell'incidente si sono caricate a freddo nel reattore entrambi i quantitativi e poi si è iniziato a riscaldare con il vapore per innescare la reazione. In questo modo il calore di reazione è stato superiore alla capacità di rimozione del sistema di raffreddamento, i dispositivi di sfogo sono risultati inadeguati e il reattore è scoppiato.
18 agosto 1994 Ohio, USA	Scoppio del disco di rottura e rilascio incontrollato del contenuto del reattore. Evacuazione degli abitanti residenti nei dintorni.	La valvola sulla linea di ritorno al reattore del condensatore a riflusso dei vapori di testa era rimasta chiusa, l'apparecchio si è riempito di liquido e non è più riuscito a condensare il flusso di vapori che perciò hanno fatto aumentare la pressione nel reattore, fino allo scoppio del disco di rottura.

Data e luogo	Effetti	Cause
29 febbraio 1992 GA, USA	Esplosione di un reattore da 6 m ³ durante il dosaggio del catalizzatore. 4 feriti ed evacuazione di 200 persone.	
Anni '90	Esplosione di un reattore da 6 m ³ durante il dosaggio del catalizzatore. 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 del reattore.	Il processo prevede l'aggiunta della soda caustica in 3 riprese. L'incidente è avvenuto perché la terza aliquota di catalizzatore è stata aggiunta quando la temperatura della miscela di reazione era troppo alta: il calore sviluppato ha superato la capacità di rimozione dal sistema. Il condotto di sfiato era stato ciecato con una flangia, poiché il disco di rottura installato precedentemente si era rotto nel corso di una distillazione sotto vuoto.
24 ottobre 1985 stabilimento ARPA Industriale a Bra, in 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 in gran parte solidificata.	
Anni '80	Svuotamento di emergenza di un reattore da 15 m ³ in una vasca di quench	Concluso lo stadio di riscaldamento in condizioni adiabatiche, non si riesce ad iniziare il raffreddamento nella camicia esterna a causa di un guasto meccanico della valvola sulla mandata della pompa dell'acqua di raffreddamento, che è bloccata in posizione chiusa. Prima che la massa raggiunga un livello termico incontrollabile, si decide di svuotare il reattore dalla tubazione di fondo, con l'ausilio di una pompa di emergenza e di spegnere la reazione in una vasca piena di acqua a temperatura ambiente.
Anni '70	Sfiato incontrollato dal disco di rottura durante la sintesi di una novolacca, con acido solforico come catalizzatore.	A causa della notevole reattività, il catalizzatore era aggiunto in due dosi. Essendosi accorto di aver dimenticato di caricare il primo quantitativo, l'operatore aggiunge una dose un po' più abbondante quando i reagenti sono già stati riscaldati, innescando una cinetica rapidissima. La generazione di calore supera la capacità di rimozione e interviene il disco di scoppio.
Anni '70	Sfiato incontrollato dal disco di rottura durante la sintesi di una novolacca, con acido solforico come catalizzatore.	In questo caso all'origine dello scoppio c'è la scarsa capacità di rimozione del calore da parte del condensatore a riflusso, dovuta alla deposizione di incrostazioni solide che hanno ridotto la sezione di passaggio per i vapori.

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 anche l'arresto delle reazioni ancora in corso e l'incremento di viscosità della massa. Le operazioni di finitura del prodotto prevedono il raffreddamento fino a temperatura ambiente e l'aggiunta di un solvente, come ad esempio metanolo, che mantiene in soluzione la resina e ne migliora la fluidità.

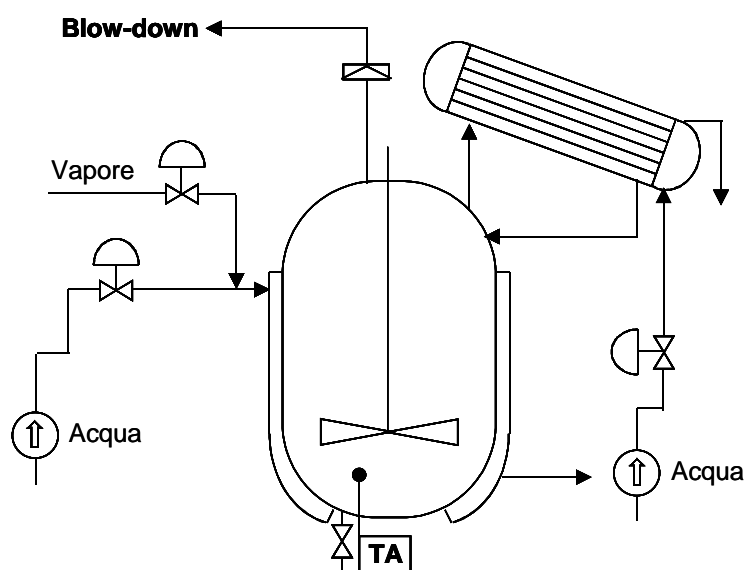


Figura E.1 Schema semplificato di un tipico reattore di produzione di resine fenoliche

E.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 il processo batch: la metilolazione e la condensazione.

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÷4,8 Kcal/mol di formaldeide e 15,0÷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 molecole di fenato: tipicamente un resolo è costituito da una catena piuttosto corta di anelli aromatici interconnessi, in numero compreso tra 3 e 5. La condensazione 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÷18,0 Kcal/mol di formaldeide e 18,0÷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 pubblicati in letteratura. 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 legarsene 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 fenati monosostituiti e 2 bisostituiti (Figura E.2).

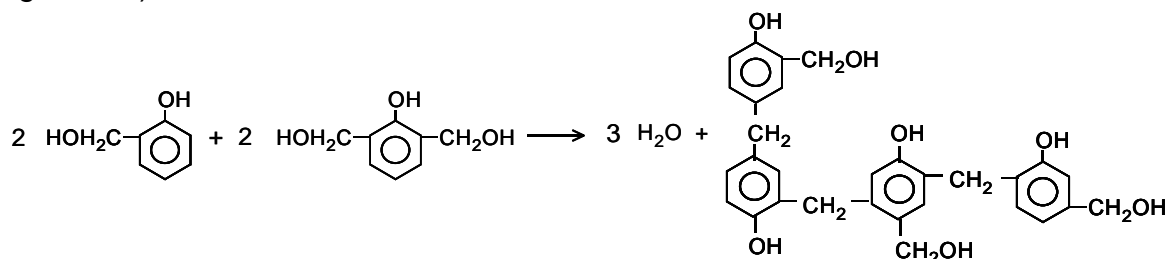


Figura E.2 Schema della reazione studiata per la formazione delle molecole di resolo

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÷115°C). E' in questo preciso intervallo che occorre agire, in caso di innesco di fenomeni anomali, con il quenching di emergenza per prevenirne lo scoppio del reattore. Elaborando i dati sperimentali, si sono ottenuti i seguenti valori del fattore preesponentiale e dell'energia di attivazione: $K_0 = 2,35E+7$ [1/s] e $E = 7,35E+7$ [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, 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 F.3): si osserva che il profilo ha un andamento esponenziale pronunciato, tipico delle reazioni fortemente esotermiche sfuggite al controllo termico.

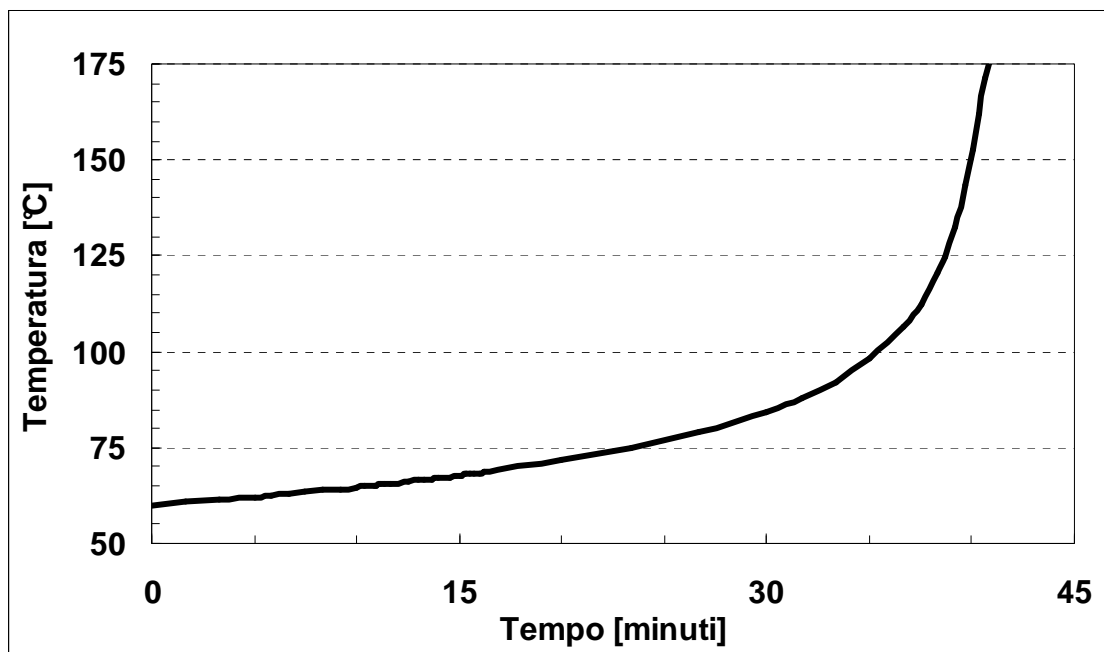


Figura E.3 Previsione dell'incremento adiabatico di temperatura nel reattore

E.3 Scenario di studio: 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 durante la reazione, 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:

- Il quenching attivo;

- Il 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 in questo caso 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'inibitore uniformemente. Il secondo è specifico per questo processo. Infatti, come si è anticipato nel paragrafo E.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 interviene in alcun modo, 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.

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 principali limitazioni:

- 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 troppo elevati per essere contrastata;
- deve avere caratteristiche fisiche, come densità e viscosità, che non ne ostacolano 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 ed 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 sfruttare 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.

E.3.1 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 per verificare se, nelle condizioni operative raggiunte, il quenching attivo sia efficace per il blocco delle reazioni in atto.

Per le simulazioni, è stato considerato un reattore con un volume utile di 26 m^3 , 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 ed 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, a parità di portata si riesce a dimezzare il tempo occorrente per l'introduzione dello stesso quantitativo. 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 livello 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 programma di Computational Fluid Dynamics Fluent permette di calcolare come variano nel reattore, in funzione del tempo, le seguenti grandezze: 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 E.3; per densità e viscosità si è ipotizzata una variazione lineare con la temperatura nel campo d'interesse.

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

proprietà	fenato	resolo	acqua
densità [kg/m^3]	1040 (T=333 K) 1005 (T=373 K)	1340 (T=293 K) 1220 (T=368 K)	997 (T=288 K) 974 (T=368 K)
viscosità [kg/m s]	0,003 (T=333 K) 0,001 (T=373 K)	1 (T=293 K) 0,1 (T=368 K)	0,0017 (T=288 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 E.4).

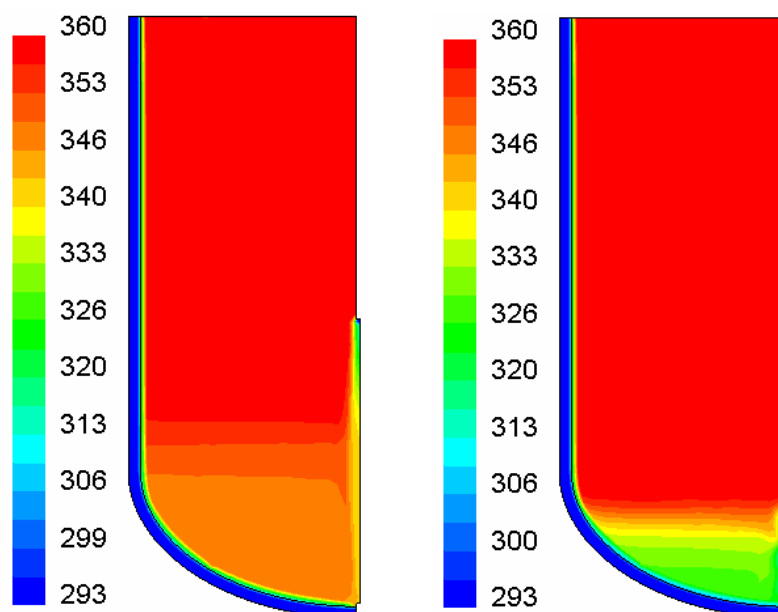


Figura E.4 Immissione di solo resolo, dall'alto o dal basso: situazione dopo 180 s

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.

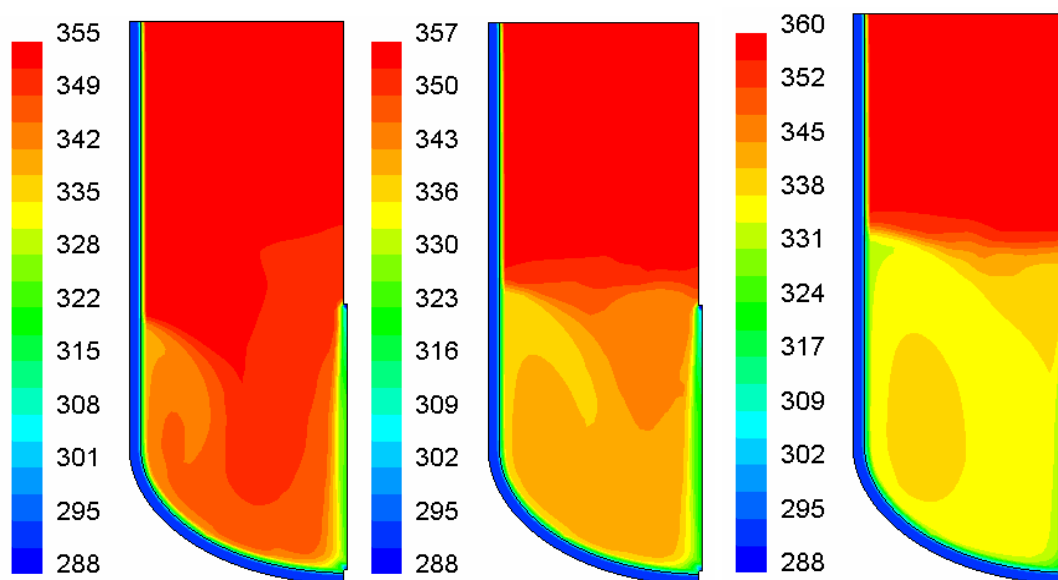


Figura E.5 Immissione di acqua e resolo: situazione dopo 60, 120 e 180 s

L'effetto è illustrato in Figura E.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.

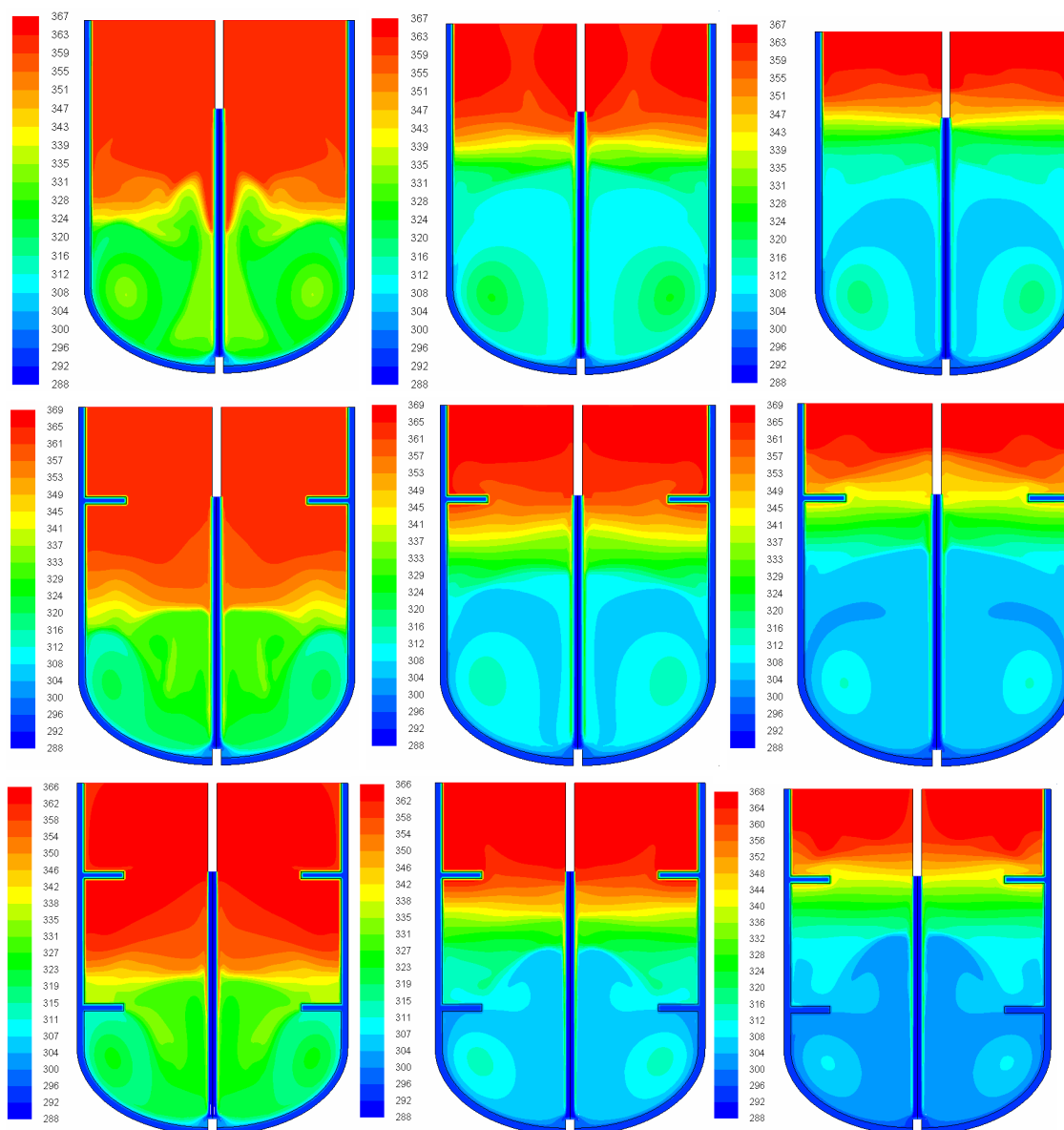


Figura E.6 Immissione di acqua e resolo: situazione dopo 60, 120 e 180 s

Sono state condotte alcune simulazioni anche variando la geometria del reattore, ovvero studiando come alcuni setti interni possono influenzare la capacità di rimescolamento. I principali risultati sono illustrati nelle figure E6. Si nota come la presenza di setti contribuisca a rallentare il rimescolamento dei fluidi, nelle condizioni studiate: si possono raggiungere temperature più basse,

vicine a quella di spegnimento, nella parte inferiore del reattore, mentre nella parte superiore la reazione prosegue fuori controllo.

E.3.2 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÷15 m³), 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 m³/ora, occorrerebbero circa 10 minuti per trasferire 26 m³ di liquido). In questo modo, sarebbero superate anche le incertezze relative all'affidabilità di un'attrezzatura normalmente esclusa dal ciclo lavorativo.

Tuttavia facendo riferimento al profilo di crescita della temperatura in condizioni adiabatiche (Figura E.3), 10 minuti sono un tempo incompatibile con l'inizio dello svuotamento quando la temperatura ha ormai superato 85÷90°C. Si può concludere come la scelta della tempistica dell'intervento 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 m³, 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 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 precedente 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 la temperatura di ebollizione: in questo caso perciò si è considerato lo svuotamento di circa 11 m³ 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 E.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 essa raggiunga una quota elevata prima di ricadere sul fondo.

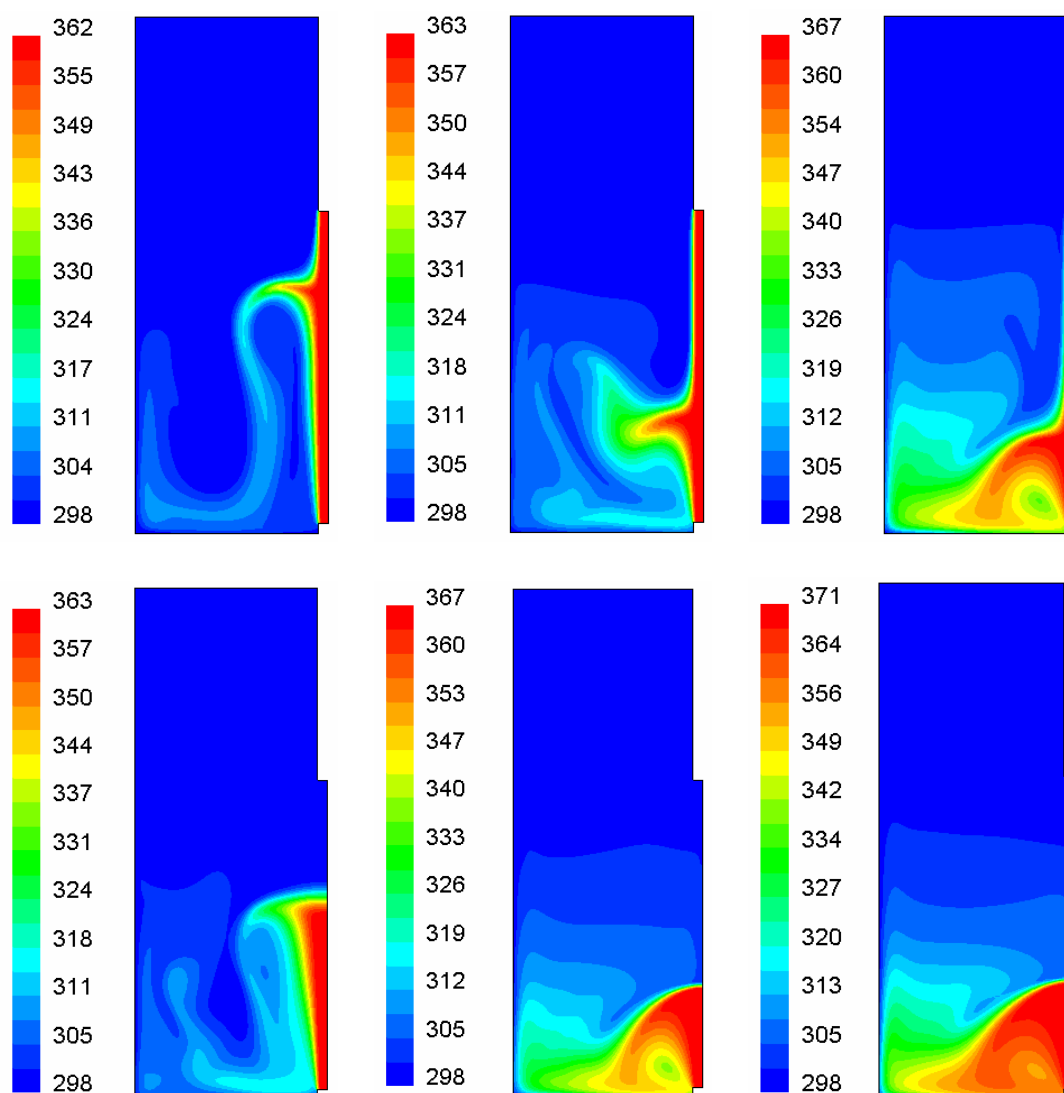


Figura E.7 Quenching passivo: effetto di schiacciamento sul fondo del liquido immesso

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 E.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.

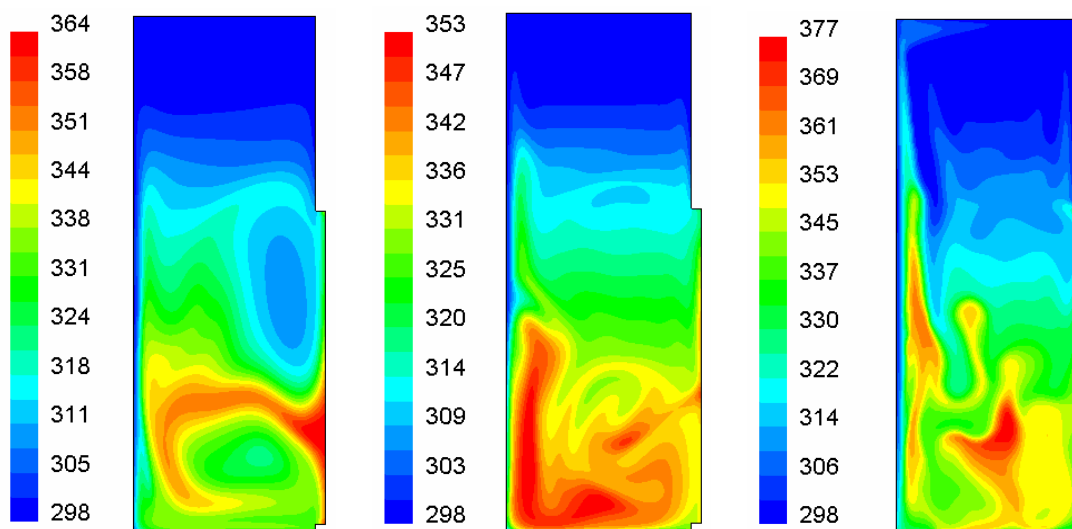


Figura E.8 Evoluzione della temperatura dopo 100, 300 e 1000 s dal termine dello scarico

E.4 Conclusioni

Il blocco dell'agitatore è certamente uno scenario critico, poiché rende di fatto inefficace sia l'immissione di acqua di raffreddamento in eventuali circuiti di emergenza, sia direttamente nel reattore, per rallentare l'incremento adiabatico di temperatura (quenching attivo). Le simulazioni svolte portano a concludere che, nel caso specifico, lo scarico rapido e l'annegamento in un serbatoio pieno di acqua sia da preferirsi al quenching attivo, cioè l'immissione di acqua fredda o di prodotto nel reattore. Quest'ultima può essere solo una misura "palliativa", nel senso che la parziale diluizione dei reagenti che si può ottenere consente di rallentare la reazione, ma non di arrestarla. Va tuttavia considerato che occorre uno spazio libero piuttosto consistente (almeno il 20÷25% del volume dei reagenti) e che ciò comporta un corrispondente protrarsi dei tempi di estrazione dal fondo.

In questo caso una misura che potrebbe aiutare a fronteggiare l'emergenza sarebbe quella di collegare il reattore alla linea del vuoto, normalmente utilizzata a fine reazione, e quindi sempre disponibile. Ciò comporterebbe di limitare dal punto di vista fisico la temperatura raggiunta dai reagenti e quindi di "forzare la reazione" ad avvenire a una temperatura massima di 85÷90°C (a seconda della capacità dell'impianto da vuoto).

Una strategia alternativa è quella di un sistema ausiliario di agitazione d'emergenza, ad esempio insufflando dal fondo dell'aria compressa. Si tratta però di un sistema che ha delle controindicazioni di natura pratica: gli ugelli distributori infatti rischiano di intasarsi di polimero.

Appendice F

Raccolta di dati sperimentali

Nel seguito, per un certo numero di sostanze elencate in ordine alfabetico, sono raccolti i dati più significativi derivanti da prove sperimentali di decomposizione termica, comprensivi del tipo di strumento utilizzato, delle condizioni di test e della fonte bibliografica.

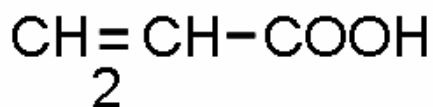
Per ogni sostanza è stato indicato il nome, la formula bruta e quella di struttura, il peso molecolare e lo stato fisico a temperatura ambiente. Il valore del calore specifico è stato desunto da raccolte enciclopediche, come ad esempio il Kirk-Othmer oppure il Daubert.

In generale si osserva che spesso i lavori sperimentali pubblicati omettono di precisare alcune informazioni: quando possibile, esse sono state completate sulla scorta dei dati pubblicati (ad esempio dal fattore di inerzia termica si è risaliti alla massa della cella, oppure si è verificato il valore del calore specifico assunto per il campione), oppure contattando direttamente gli autori, almeno per le fonti bibliografiche più recenti.

In certi casi, quando disponibili, i valori di dT/dt e dP/dt massimi misurati sono stati ricavati direttamente dai tracciati sperimentali pubblicati, attingendo, per la maggior parte, a dati desunti da fonti recenti.

Si ritiene che questa raccolta possa fornire indicazioni utili in relazione all'accuratezza con cui certe proprietà possono essere determinate con un particolare tipo di strumento analitico, per effettuare dei confronti e delle stime di prima approssimazione per strutture molecolari simili, e per condurre nuove sperimentazioni (quantità di campione analizzato, tipologia di solvente e ordine di grandezza dei risultati attesi).

Acido acrilico



CAS: 79-10-7

Formula bruta: C₃H₄O₂

Peso molecolare: 72 g/mol

Stato fisico:

a temperatura ambiente è un liquido con densità 1,04 g / ml

Calore specifico medio: 2,15 J / g K

TEST 1

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 3,6 g di acido acrilico

Cella di misura: in acciaio (massa 8,5 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,58

Temperatura di onset: 62°C

ΔT adiabatico: 134°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 30^\circ\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 15 \text{ psia} / \text{min}$$

Acido metacrilico

CAS: 79-41-4

Formula bruta: C₄H₆O₂

Peso molecolare: 86 g/mol

Stato fisico:
a temperatura ambiente è un liquido con densità

Calore specifico medio: 2,18 J / g K

TEST 1

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 5,22 g di acido metacrilico

Cella di misura: in acciaio (massa 7,7 g e calore specifico 0,53 J / g K)

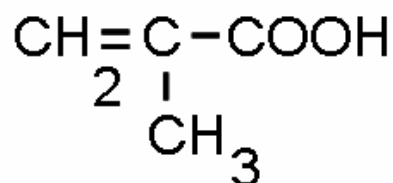
Fattore di inerzia termica: 1,36

Temperatura di onset: 136°C

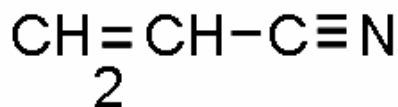
ΔT adiabatico: 103°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 0,44^{\circ}\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 9,04 \text{ psia} / \text{min}$$



Acrilonitrile



CAS: 107-13-1

Formula bruta: C₃H₃N

Peso molecolare: 53 g/mol

Stato fisico:
a temperatura ambiente è un liquido con densità

Calore specifico medio: 2,09 J / g K

TEST 1

Fonte: Shu C.M., Wang C.J., "An incident investigation on an unexpected loss of containment and damage to Phi-Tec II during acrylonitrile runaway test", J. of Loss Prev. in the Process Industries, Vol. 16 p 593-595, 2003.

Strumento di analisi: PHI-Tec II

Massa e composizione del campione: 6,24 g di acrilonitrile

Cella di misura: in acciaio (massa 32,5 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 2,32

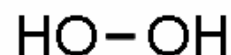
Temperatura di onset: 266°C

ΔT adiabatico: la prova è stata interrotta, avendo lo strumento raggiunto i limiti operativi

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 369^\circ\text{C} / \text{min a } T = 400^\circ\text{C}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 110 \text{ bar} / \text{min a } T = 375^\circ\text{C}$$

Acqua ossigenata



CAS: 7722-84-1

Formula bruta: H₂O₂

Peso molecolare: 34 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un liquido

Calore specifico medio: 2,52 J / g K

TEST 1

Fonte: Liaw H., Yur C., Lin Y., "A mathematical model for predicting thermal hazard data", J. of Loss Prev. in the Process Industries, Vol. 13 p 499-507, 2000.

Strumento di analisi: PHI-Tec II

Massa e composizione del campione: 2,0 g di H₂O₂ in soluzione al 50%

Cella di misura: in acciaio (massa 32,5 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 3,4

Temperatura di onset: 56°C

ΔT adiabatico: 183°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 224^\circ\text{C} / \text{min} \text{ a } T = 220^\circ\text{C}$$

TEST 2

Fonte: Askonas C., "Comparison of 25% hydrogen peroxide in VSP2 with glass test cell and ARSST" FAI Process Safety News, Fall 2005

Strumento di analisi: ARSST

Massa e composizione del campione: 10,2 g di H₂O₂ in soluzione al 25%, contaminata da 10 ppm di Fe

Cella di misura: in vetro (massa 1,4 g e calore specifico 0,84 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,03

Temperatura di onset: 115°C

ΔT adiabatico: 60°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 3^\circ\text{C} / \text{min a } T = 160^\circ\text{C}$$

TEST 3

Fonte: Askonas C., "Comparison of 25% hydrogen peroxide in VSP2 with glass test cell and ARSST" FAI Process Safety News, Fall 2005

Strumento di analisi: VSP II

Massa e composizione del campione: 80 g di H₂O₂ in soluzione al 25%, contaminata da 10 ppm di Fe

Cella di misura: in vetro (massa 40 g e calore specifico 0,84 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,11

Temperatura di onset: 75°C

ΔT adiabatico: 105°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 115^\circ\text{C} / \text{min a } T = 160^\circ\text{C}$$

Anidride maleica

CAS: 108-31-6

Formula bruta: C₄H₂O₃

Peso molecolare: 98 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un solido

Calore specifico medio (solido): 0,90 J / g K

Calore specifico medio (liquido): 1,65 J / g K

TEST 1

Fonte: Cardillo P., "Incidenti in ambito chimico – guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive", Stazione Sperimentale per i combustibili, San Donato Milanese, 1998.

Strumento di analisi: ARC

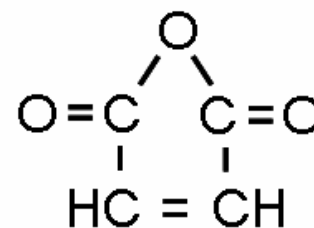
Massa e composizione del campione: 2,16 g di anidride maleica

Cella di misura: in acciaio (massa 9,0 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 3,45

Temperatura di onset: 246°C

ΔT adiabatico: 74°C

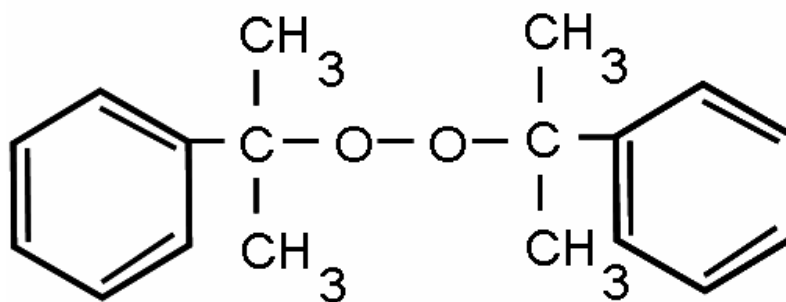


Dicumilperossido

CAS: 80-43-3

Formula bruta: C₁₈H₂₂O₂

Peso molecolare: 270 g/mol



Stato fisico:

a temperatura ambiente è un solido, con temperatura di fusione prossima a 40°C

Calore specifico medio: 2,18 J / g K

TEST 1

Fonte: Burelbach J. "Testing of solids in the ARSST", FAI Process Safety News (winter 2006)

Strumento di analisi: ARSST

Massa e composizione del campione: 10 g di dicumil-perossido

Cella di misura: in vetro (massa 1,4 g e calore specifico 0,84 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,05

Temperatura di onset: 108°C

ΔT adiabatico: 115°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 7000^{\circ}\text{C} / \text{min} \text{ a } T = 215^{\circ}\text{C}$$

Di-Terz-Butil-Perossido (DTBP)

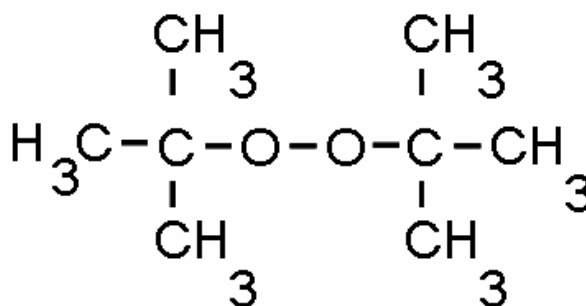
CAS: 110-05-4

Formula bruta: C₈H₁₈O₂

Peso molecolare: 146 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un liquido

Calore specifico medio: 4,6 J / g K



TEST 1

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: APTAC

Massa e composizione del campione: 12 g di DTBP e 48 g di toluene (calore specifico medio 1,90 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 24 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,11

Temperatura di onset: 124°C

ΔT adiabatico: 93°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 111^{\circ}\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 787 \text{ psia} / \text{min}$$

TEST 2

Fonte: Burelbach J.P., Vent sizing applications for reactive systems, AIChE 2001 National Spring Meeting

Strumento di analisi: ARSST

Massa e composizione del campione: 2,18 g di DTBP e 6,52 g di toluene (calore specifico medio 1,90 J / g K)

Cella di misura: in vetro (massa 1,4 g e calore specifico 0,84 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,06

Temperatura di onset: 120°C

ΔT adiabatico: 110°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 300^\circ\text{C} / \text{min a } T = 240^\circ\text{C}$$

TEST 3

Fonte: Kersten R.J.A., Boers M.N., Stork M.M., Visser C., "Results of a Round-Robin with di-tertiary-butyl-peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 145-151, 2005

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 0,89 g di DTBP e 5,07 g di toluene (calore specifico medio 1,90 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 5,7 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,22

Temperatura di onset: 116°C

ΔT adiabatico: 71°C

TEST 4

Fonte: Kersten R.J.A., Boers M.N., Stork M.M., Visser C., "Results of a Round-Robin with di-tertiary-butyl-peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 145-151, 2005

Strumento di analisi: Phi-Tec

Massa e composizione del campione: 10,2 g di DTBP e 57,5 g di toluene (calore specifico medio 1,90 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 33,8 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,1

Temperatura di onset: 132°C

ΔT adiabatico: 80°C

TEST 5

Fonte: Kersten R.J.A., Boers M.N., Stork M.M., Visser C., "Results of a Round-Robin with di-tertiary-butyl-peroxide in various adiabatic equipment for assessment of runaway reaction hazards", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 145-151, 2005

Strumento di analisi: APTAC

Massa e composizione del campione: 9 g di DTBP e 51 g di toluene (calore specifico medio 1,90 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 35 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,13

Temperatura di onset: 111°C

ΔT adiabatico: 101°C

TEST 6

Fonte: Burelbach J.P., "Advanced reactive system screening tool", 28th annual conference North American Thermal Analysis Society, Orlando, October 2000

Strumento di analisi: VSP II

Massa e composizione del campione: 10 g di DTBP e 30 g di toluene (calore specifico medio 1,90 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 33 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,17

Temperatura di onset: 121°C

ΔT adiabatico: 140°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 500 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min a } T = 240^\circ\text{C}$$

Idroperossido di cumene

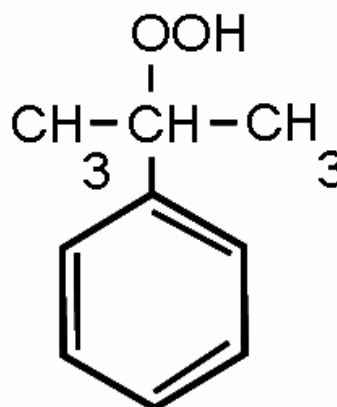
CAS: 80-15-9

Formula bruta: C₉H₁₂O₂

Peso molecolare: 152 g / mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un liquido

Calore specifico medio: 1,7 J / g K



TEST 1

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 1,33 g di idroperossido di cumene e 4,10 g di cumene (calore specifico 1,64 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 11,2 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,66

Temperatura di onset: 109°C

ΔT adiabatico: 55°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 4,04 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 24,6 \text{ psia} / \text{min}$$

TEST 2

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 0,75 g di idroperossido di cumene e 4,54 g di cumene (calore specifico 1,64 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 11,2 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,68

Temperatura di onset: 116°C

ΔT adiabatico: 31,5°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 0,29 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 1,03 \text{ psia} / \text{min}$$

TEST 3

Fonte: Luo K.M., Chang J.G., "The criterion of critical runaway and stable temperatures in cumene hydroperoxide reaction", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 229-239, 2001

Strumento di analisi: VSP II

Massa e composizione del campione: 11,2 g di idroperossido di cumene e 44,8 g di cumene (calore specifico 1,64 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 31 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,18

Temperatura di onset: 80°C

ΔT adiabatico: 135°C

TEST 4

Fonte: Luo K.M., Chang J.G., "The criterion of critical runaway and stable temperatures in cumene hydroperoxide reaction", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 229-239, 2001

Strumento di analisi: VSP II

Massa e composizione del campione: 8,5 g di idroperossido di cumene e 48 g di cumene (calore specifico 1,64 J / g K)

Cella di misura: in acciaio (massa 30 g e calore specifico 0,53 J / g K)

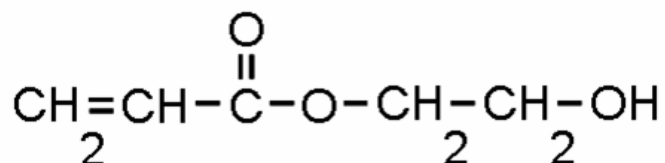
Fattore di inerzia termica: 1,17

Temperatura di onset: 100°C

ΔT adiabatico: 106°C

2-Idrossietilacrilato

CAS: 818-61-1



Formula bruta: C₅H₈O₃

Peso molecolare: 116 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un liquido

Calore specifico medio: 1,9 J / g K

TEST 1

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 5,49 g di idrossietilacrilato

Cella di misura: in acciaio (massa 13,2 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,67

Temperatura di onset: 152°C

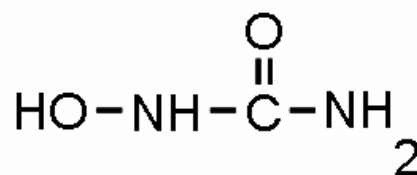
ΔT adiabatico: 117°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 9,35^\circ\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 22,1 \text{ psia} / \text{min}$$

Idrossiurea

CAS: 127-07-1



Formula bruta: CH₄N₂O₂

Peso molecolare: 76 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un solido

Calore specifico medio: 1,46 J / g K

TEST 1

Fonte: Lunghi A., Aloni C., Gigante L., Mazzei N., Cardillo P., "Hydroxyurea explosion: a thermoanalytical and calorimetric study", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 489-495, 2002

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 0,3 g di idrossiurea

Cella di misura: in acciaio (massa 8,5 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 11,5

Temperatura di onset: 105°C

ΔT adiabatico: 55°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 365^\circ\text{C} / \text{min a } T = 130^\circ\text{C}$$

Metil-etil-chetone-perossido (MEKPO)

CAS: 1338-23-4

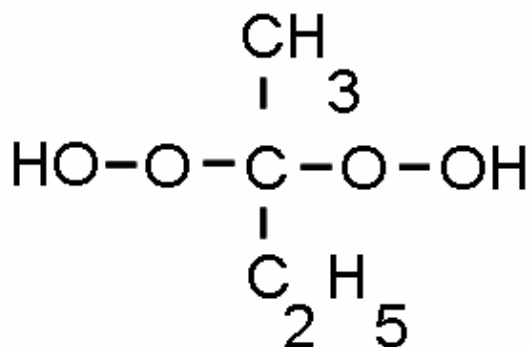
Formula bruta: C₈H₁₆O₄

Peso molecolare:

Stato fisico:

a temperatura ambiente è un liquido viscoso

Calore specifico medio: 2,14 J / g K



TEST 1

Fonte: Fu Z.M., Li X.R., Koseki H., Mok Y. "Evaluation on thermal hazard of methyl ethyl ketone peroxide by using adiabatic method", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 389-393, 2003

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 0,97 g di MEKPO

Cella di misura: in acciaio (massa 6,54 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 2,67

Temperatura di onset: 55°C

ΔT adiabatico: 55°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 0,6 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min a } T = 95^\circ\text{C}$$

TEST 2

Fonte: Chang R.H., Shu C.M., Yeh Po-Yin, "Thermal hazard analysis of Methyl-Ethyl-Ketone Peroxide", Proceedings of international meeting in Ispra (VA), 2001

Strumento di analisi: VSP2

Massa e composizione del campione: 7 g di MEKPO e 64 g di dimetilftalato (calore specifico 1,42)

Cella di misura: in acciaio (massa 30 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,16

Temperatura di onset: 88°C

ΔT adiabatico: 145°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 22 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min a } T = 215^\circ\text{C}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 80 \text{ psig} / \text{min}$$

Orto-cloro-nitrobenzene

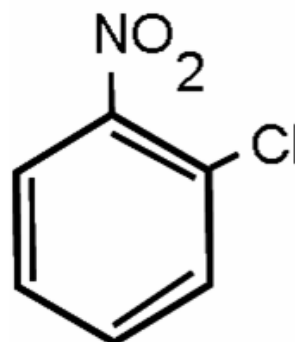
CAS: 88-73-3

Formula bruta: C₆H₄ClNO₂

Peso molecolare: 158 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un

Calore specifico medio: 1,45 J / g K



TEST 1

Fonte: F. Rodriguez, "Thermo-Kinetic analysis of reactions involved in the manufacture of o-nitroanilina", 1st International ARC/APTAC and SuperChems User's Meeting, Boston, MA, October 18-20, 2000.

Strumento di analisi: APTAC

Massa e composizione del campione: 10 g di o-cloro-nitrobenzene e 25 g di soluzione acquosa di ammoniaca al 28%

Cella di misura: in acciaio (massa 50 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,22

Temperatura di onset: 145°C

ΔT adiabatico: 58°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 0,27 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min a } T = 190^\circ\text{C}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 1,14 \text{ psia} / \text{min}$$

Ossido di etilene in acqua

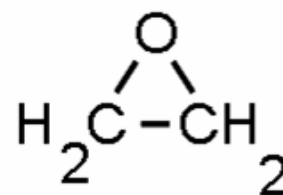
CAS: 75-21-8

Formula bruta: C₂H₄O

Peso molecolare: 44 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un gas

Calore specifico medio: 2,09 J / g K



TEST 1

Fonte: Melhem G.A., Gianetto A., Levin M.E., "Kinetics of the reactions of ethylene oxide with water and ethylene glycols", Process Safety Progress, pp. 231-246, December 2001

Strumento di analisi: APTAC

Massa e composizione del campione: 19,8 g di ossido di etilene e 40,2 g di acqua

Cella di misura: in hastelloy (massa 53 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,13

Temperatura di onset: 58°C

ΔT adiabatico: 146°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 20 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min a } T = 180^\circ\text{C}$$

TEST 2

Fonte: Melhem G.A., Gianetto A., Levin M.E., "Kinetics of the reactions of ethylene oxide with water and ethylene glycols", Process Safety Progress, pp. 231-246, December 2001

Strumento di analisi: APTAC

Massa e composizione del campione: 19 g di ossido di etilene e 6,3 g di acqua

Cella di misura: in titanio (massa 36 g e calore specifico 0,52 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,28

Temperatura di onset: 82°C

ΔT adiabatico: 153°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 30 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min a } T = 200^\circ\text{C}$$

Stirene

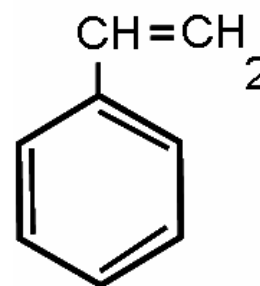
CAS: 100-42-5

Formula bruta: C₈H₈

Peso molecolare: 104 g/mol

Stato fisico: a temperatura ambiente è un liquido

Calore specifico medio: 1,9 J / g K



TEST 1

Fonte: Crowl D.A., Elwell T.I., "Identifying criteria to classify chemical mixtures as highly hazardous due to chemical reactivity", J. of Loss Prevention in the Process Industries, pp 279-289, 2004

Strumento di analisi: VSP

Massa e composizione del campione: 76,5 g di stirene

Cella di misura: in acciaio (massa 70 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,25

Temperatura di onset: 112°C

ΔT adiabatico: 200°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 135^\circ\text{C} / \text{min}$$

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{MAX} = 177 \text{ psia} / \text{min}$$

TEST 2

Fonte: Uchida T., Surianarayanan M., "Hazards of radical polymerizations: thermokinetic investigation of styrene polymerization methods", J of Chemical Engineering of Japan, pp. 960-968, 1998

Strumento di analisi: RSST

Massa e composizione del campione: 9 g di stirene + 0,2 g di di-benzoil-perossido come iniziatore (CAS 94-36-0)

Cella di misura: in vetro (massa 1,8 g e calore specifico 0,84 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 1,09

Temperatura di onset: 60°C

ΔT adiabatico: 180°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 400^\circ\text{C} / \text{min a } T = 180^\circ\text{C}$$

TEST 3

Fonte: Uchida T., Surianarayanan M., "Hazards of radical polymerizations: thermokinetic investigation of styrene polymerization methods", J of Chemical Engineering of Japan, pp. 960-968, 1998

Strumento di analisi: ARC

Massa e composizione del campione: 2 g di stirene + 0,1 g di di-benzoil-perossido come iniziatore (CAS 94-36-0)

Cella di misura: in acciaio (massa 8,3 g e calore specifico 0,53 J / g K)

Fattore di inerzia termica: 2,10

Temperatura di onset: 55°C

ΔT adiabatico: 120°C

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{MAX} = 6,5^\circ\text{C} / \text{min a } T = 130^\circ\text{C}$$

Bibliografia

PARTE PRIMA

Burelbach J.P., "*Advanced Reactive System Screening Tool*" in Proceedings of 28th Annual Conference North American Thermal Analysis Society, Orlando, 4-6 October 2000

Cardillo P., "*Esempio di applicazione dei criteri di previsione: stabilità del dimetilsolfossido*", La Chimica e l'Industria, Vol. 73, pp. 151-152, 1991

Cardillo P., "*Valutazione preliminare della stabilità termica: criteri di previsione*", La Chimica e l'Industria, Vol. 73, pp. 49-50, 1991

Cardillo P., "*La calorimetria differenziale a scansione per la valutazione dei pericoli termici*", La Chimica e l'Industria, Vol. 74, pp. 115-117, 1992

Cardillo P., "*Le reazioni fuggitive e le decomposizioni esotermiche: sicurezza e ottimizzazione dei processi*", La Chimica e l'Industria, Vol. 75, pp. 202-210, 1993

Cardillo P. Cattaneo M., Meloni M.T., "*New examples of reaction calorimetry application in evaluating safety and in process development*", La Rivista dei Combustibili, Vol. 48, No. 5, pp. 199-206, maggio 1994

Chervin S., Bodman G.T., "*Method for estimating decomposition characteristics of energetic chemicals*", Process Safety Progress, Vol. 22, No. 4, pp. 241-243, December 2003

Fauske H.K., Leung J.C., "*New experimental technique for characterising runaway chemical reactions*", Chem. Eng. Progress, pp. 39-46, August 1985

Frurip D.J., "Using the ASTM CHETAH program in chemical process hazard evaluation", Plant/Operations Progress, Vol. 11, No. 4, pp. 224-228, October 1992

Frurip D.J., Freedman E., Hertel G.R., "A new release of the ASTM CHETAH program for hazard evaluation: versions for mainframe and personal computer", Plant/Operations Progress, Vol. 8, No. 2, pp. 100-104, April 1989

Fu Z.M., Li X.R., Koseki H., Mok Y.S., "Evaluation of thermal hazard of methyl ethyl ketone peroxide by using adiabatic method", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 16, pp. 389-393, 2003]

Kossov A., Koludarova E., "Specific feature of kinetics evaluation in calorimetric studies of runaway reactions", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 8, No. 4, pp. 239-235, 1995

Hofelich T.C., Thomas R.C., "The use misuse of the 100 degree rule in the interpretation of thermal hazard tests", Proceedings International Symposium on runaway reactions, p. 74, CCPS, Boston, 1989

Hub L., Jones J.D., "Early on-line detection of exothermic reactions", Plant/Operations Progress, Vol. 5, No. 4, pp. 221-224, October 1986

Lunghi A., Cardillo P., Sonetti R., Curti S., "Software per lo studio delle reazioni fuggitive", ICP, pp. 88-91, novembre 1997

Melhem G.A., Gianetto A., Levin M.E., Fisher H. G., Chippett S., Singh S. K., Chipman P.I., "Kinetics of the reactions of ethylene oxide with water and ethylene glycols", Process Safety Progress, Vol. 20, No. 4, pp. 231-246, December 2001

Nogent H., Le Tacon X., "The differential reaction calorimeter: a simple apparatus to determine reaction heat, heat transfer value and heat capacity", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 15, pp. 445-448, 2002

Shu C.M., Wang C.J., "An incident investigation on an unexpected loss of containment and damage to PHI-TEC II during acrylonitrile runaway test", J. Loss Prev. Proc. Ind., Vol. 16, pp. 593-595, 2003

Sempere J., Nomen R., Serra R., Cardillo P., "Thermal hazard assessment using closed-cell adiabatic calorimetry", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 10, No. pp. 55-62, 1997

Sharkey J.J., Cutro R.S., Fraser W.J., Wildman G.T., "Process Safety testing program for reducing risks associated with large scale chemical manufacturing operations", Plant/Operations Progress, Vol. 7, No. 4, pp. 231-235, October 1988

Sun J., Li Y., Hasegawa K., "A study of self-accelerating decomposition temperature (SADT) using reaction calorimetry", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 14, pp. 331-336, 2001

Townsend D.I., Tou J.C., "Thermal hazard evaluation using an Accelerating Rate Calorimeter", Thermochemica Acta, Vol. 37, pp. 1-30, 1980

Townsend D.I., "Hazard evaluation of self-accelerating reactions", Chem. Eng. Progress, Vol. 73, pp. 80-81, 1977

Wilcock E., Rogers R.L., "A review of the phi factor during runaway conditions", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 10, No. 5, pp. 289-302, 1997

Waldram S.P., "Toll manufacturing: rapid assessment of reactor relief systems for exothermic batch reactions", Trans IChemE, 72, part B, pp. 149-156, August 1994

PARTE SECONDA

Balusbramanian S.G., Dakshinamoorthy D., Louvar J.F., "Shortstopping runaway reactions", Process Safety Progress, Vol. 22, No. 4, pp. 245-251, December 2003

Barton J.A., Nolan P.F., "Incidents in the chemical industry due to thermal-runaway chemical reactions", Hazards X, IChemE Symposium Series No. 115, 1989

Bilous O., Amundsen N., "Chemical reactor stability and sensitivity. Effect of parameters on sensitivity of empty tubular reactor", AIChE J., Vol. 2, No. 2, pp. 117-126, 1956

Booth A.D., Karmarkar M., "Design of emergency venting system for phenolic resins reactors", Trans. IChemE, Vol. 58, pp. 75-90, 1980

British Plastic Federation, *Guidelines for the safe production of phenolic resins*, London, 1979

Cardillo P., "Per l'impiego sicuro dell'acqua ossigenata", La Chimica e l'Industria, Vol. 72, pp. 568-569, 1991

Caruso G., Naviglio A., Andreozzi R., Sanchirico R., Bonzano E., Locatelli G., "Un sistema di emergenza passivo per l'asportazione del calore in caso di runaway reactions", Atti Convegno VGR2002, Pisa, 15-17 ottobre 2002

CCPS – Center for Chemical Process Safety, “*Guidelines for pressure relief and effluent handling systems*”, New York, 1998

CCPS – Center for Chemical Process Safety, “*Guidelines for process safety in batch reaction systems*”, New York, 1998

Collins A., Keeley D., “*Loss of containment incident analysis*”, Health&Safety Laboratory, Sheffield, 2003

Cozzani V., Nardini G., Petrarca L., Zanelli S., “*Individuazione dei rischi dovuti a reazioni impreviste in processi discontinui per il recupero di solventi esausti*”, in Atti Convegno VGR98 (Pisa, 6-8 ottobre 1998)

Creed M.J., Fauske H.K., “*An easy, inexpensive approach to the DIERS procedure*”, Chem. Eng. Progress, pp. 45-49, Mar 1990

Dente M., Collina A., “*Il comportamento dei reattori chimici a flusso longitudinale nei riguardi della sensitività*”, La Chimica e l'Industria, Vol. 46, No. 7, pp. 752-761, luglio 1964

EPA 550-F99-004, “*How to prevent runaway reactions. Case study: phenol-formaldehyde reaction hazards*”, August 1999

Gillard T., “*Loss of reactor contents to atmosphere*”, Loss Prevention Bulletin No. 143, pp. 21-22, October 1998

Gordon M.D., “*On-line modelling of thermally hazardous batch processes*”, Plant/Operations Progress, Vol. 11, No. 2, pp. 102-105, April 1992

Gustin J.L., “*How the study of accident case histories can prevent runaway reaction accidents from recurring*”, Trans IChemE, Vol. 80, pp. 16-24, January 2002

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

Haldar R., Rao D.P., “*Experimental studies on parametric sensitivity of a batch reactor*”, Chem. Eng. Technol., Vol. 15, pp. 34-38, 1992

Heiszwolf J.J., Fortuin J., “*Runaway behaviour and parametric sensitivity of a batch reactor – an experimental study*”, Chem. Eng. Science, Vol. 51, No. 11, pp. 3095-3100, 1996

Huff J. E. *“Emergency venting requirements”*, Plant/Operation Progress, Vol. 1, No. 4, pp. 211-229, October 1982

Kalerkar A.S., *“Investigation of large-magnitude incidents: Bhopal as a case study”*, Preventing major chemical and related process accidents – IChemE Symposium Series no. 110, pp. 553-575, May 1988

Kammel U., Schluter S., Steiff A., Weinspach P.M., *“Control of runaway polymerization reactions by injection of inhibiting agents – a contribution to the safety of chemical reactors”*, Chem. Eng. Science, Vol. 51, No. 10, pp. 2253-2259, 1996

Lees F.P., *Loss prevention in the process industries*, Vol. 3, Butterworth Heinemann, 1996

Leung J.C., *“Simplified vent sizing equations for emergency relief requirements in reactors and storage vessels”*, AIChE J., Vol. 32, No. 10, pp. 1622-1634, October 1986

Leung J.C., *“A generalised correlation for one-component homogeneous equilibrium flashing choked flow”*, AIChE J., Vol. 32, No. 10, pp. 1743-1746, October 1986

Leung J.C., *“Similarity between flashing and non-flashing two-phase flows”*, AIChE J., Vol. 36, No. 5, pp. 797-800, May 1990

Luo K.M., Lu K.T., Hu K.H., *“The critical condition and stability of exothermic chemical reaction in a non-isothermal reactor”*, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 10, No. 3, pp. 141-150, 1997

McCavit J., *“Impact of identifying root causes”*, in Center for Chemical Process Safety, Proceedings of the Process Industry Incidents Workshop (3-6 October 2000), pp. 291-298, New York, 2000

McIntosh R.D., Nolan P.F., *“Review and experimental evaluation of runaway chemical reactor disposal design methods”*, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 14, pp. 17-26, 2001

McIntosh R.D., Nolan P.F., *“Review of the selection and design of mitigation systems for runaway chemical reactions”*, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 14, pp. 27-42, 2001

McIntosh R.D., Nolan P.F., Rogers R.L., Lindsay D., *“The design of disposal systems for runaway chemical reactor relief”*, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 8, No. 3, pp 169-183, 1995

Ritorto F., *Dimensionamento dei sistemi di scarico di emergenza per i reattori fenolici*, Quaderni di informazione ISPESL, pp. 47-100, dicembre 2000

Robotto A., Ruggiero G.N., Vanni M., *Applicazioni della computational fluid dynamics nelle strategie di quenching a reattori batch*, Atti Convegno VGR2004, Pisa, ottobre 2004

Sheppard C.M., *“DIERS churn-turbulent disengagement correlation extended to horizontal cylinders and spheres”*, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 6, No. 3, pp 177-182, 1993

Sheppard C.M., Morris S.D., *“Drift-flux correlation disengagement models: Part I – Theory: analytic and numeric integration details”*, J of Hazardous Materials, Vol. 44, pp. 111-125, 1995

Sheppard C.M., Morris S.D., *“Drift-flux correlation disengagement models: Part II – Shape-based correlations for disengagement prediction via churn-turbulent drift-flux correlation”*, J of Hazardous Materials, Vol. 44, pp. 127-139, 1995

Shukla P.K., Pushpavanam S., *“Parametric sensitivity, runaway and safety in batch reactors: experiments and models”*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, No. 12, pp. 3202-3208, 1994

Spence J.P., Noronha J.A., *“Reliable detection of runaway precursors in liquid phase reactions”*, Plant/Operations Progress, Vol. 7, No. 4, pp. 231-235, October 1998

Steensma M., Westerterp K.R., *“Thermally safe operation of a semibatch reactor for liquid-liquid reactions”*, Chem. Eng. Technol., Vol. 14, pp. 367-375, 1991

Stoessel F., *“What is your thermal risk?”*, Chem. Eng. Progress, pp. 68-75, October 1993

Stoessel F., *“Design thermally safe semibatch reactors”*, Chem. Eng. Progress, pp. 46-53, September 1995

Thomas P.H., *“On thermal conduction equation for self-heating materials with surface cooling”*, Trans. Faraday Soc., Vol. 54, pp.60-65, 1958

Toulouse C., Cezerac J., Cabassud M., Le Lann M.V., Casamatta G., *“Optimization and scale-up of batch chemical reactors: impact of safety constraints”*, Chem. Eng. Science, Vol. 51, No. 10, pp. 2243-2252, 1996

Yang D., Koseky H., Hasegawa K., "Predicting the SADT of organic peroxides based on non-isothermal decomposition behaviour" J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 16, pp. 411-416, 2003

Westerterp K.R., Van Swaaij W.P.M., Beenackers A.A.C.M., "Chemical reactor design and operation", John Wiley&Sons, New York, 1987

Zaldivar J.M. Cano J., Alos M.A., Sempere J., Nomen R., Lister D., Maschio G., Obertopp T., Gilles E.D., Bosch J., Strozzi F., "A general criterion to define runaway limits in chemical reactors", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 16, pp. 187-200, 2003

APPENDICI

ABPI Guidelines Reaction Hazard Evaluation, 1989.

ARPA Piemonte, *Rapporto sullo Stato dell'Ambiente*, pp. 182-183, Torino, 2003

Benedetti G., "Dalla sentenza Seveso n.2515/2002 la nuova definizione del danno morale", *Ambiente e sicurezza* n.13, pp.17-20, 9 luglio 2002

Canonica L., "Seveso: considerazioni e commenti", *La Chimica e l'Industria*, Vol. 59, No. 2, pp. 87-89, febbraio 1977

Carberry J., "Un parere sull'esplosione di Seveso", *La Chimica e l'Industria*, Vol. 61, No. 11, p. 866, novembre 1979

Cardillo P., Girelli A., "Studio termoanalitico della miscela di Seveso", *La Chimica e l'Industria*, Vol. 62, No. 9, pp. 651-655, settembre 1980

Cardillo P., Girelli A., "Comportamento termico di miscele NaOH/glicol etilenico e NaOH/glicol dietilenico", *La Chimica e l'Industria*, Vol. 64, No. 12, pp. 781-784, dicembre 1982

Cardillo P., Girelli A., "Calorimetria adiabatica della miscela di Seveso", *La Chimica e l'Industria*, Vol. 65, No. 10, pp. 611-615, ottobre 1983

Cardillo P., "Esplosione provocata da una reazione sconosciuta", *La Chimica e l'Industria*, Vol. 73, No. 5, pp. 695-696, giugno 1991

Cardillo P., *"Incidenti in ambiente chimico. Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive"*, Stazione Sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 1998

Coates C.F., Riddell W., *"Assessment of thermal hazards in batch processing"*, Chem. Ind. , p 84. Feb 1997

Cronin J.L., Nolan P.F., Barton J.A. *"A strategy for thermal hazards assessment in batch chemical manufacturing"* Hazards from Pressure, p. 113, 1987

Daubert T.E., Danner R.P. *"Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. Data compilation"*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989

Di Alberti L., *"Disastro ambientale e risarcibilità del danno morale: il caso Seveso"*, Ambiente e sicurezza n.15, pp.103-106, 6 agosto 2002

Ferraiolo G., *"Seveso: analisi sulla stabilità del processo in rapporto alle possibili cause chimico-fisiche dell'esplosione"*, La Chimica e l'Industria, Vol. 61, No. 2, pp. 108-112, febbraio 1979

Ferraiolo G., *"Sul caso Seveso"*, La Chimica e l'Industria, Vol. 63, No. 10, pp. 687-688, ottobre 1981

Gibson N., Rogers R.L., Wright T.K., *"Chemical Reaction hazards: an integrated approach"* Hazards from Pressure, p. 6, 1987

Greuer T. *"Thermal hazard of chemical reactions"* Industrial Safety Series, Vol. 4, 1994

Gustin J.L., *"Calorimetry for emergency relief systems design"* in Safety of Chemical Batch Reactors and Storage Tanks, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1991

Gustin J. L. *"Thermal stability screening and reaction calorimetry. Application to runaway reaction hazard assessment and process safety management"* J. Loss Prev. Process Ind. Vol. 6 N. 5 275-291, 1993

Kao C.S., Hu K.H., *"Acrylic reactor runaway and explosion accident analysis"*, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 15, pp. 213-222, 2002

Kohlbrand H.T., *"The relationship between theory and testing in the evaluation of reactive chemical hazards"* Preventing Major Accidents, p. 4-15, 1987

- Kopf P.W., *Phenolic resins*, in Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 11, pp. 45-95, John Wiley&Sons, New York, 1988
- Iwata Y., Koseki H., "*Risk evaluation of decomposition of hydroxylamine/water solution at various concentrations*", Process Safety Progress, Vol. 21, No. 2, pp. 136-141, June 2002
- Iwata Y., Koseki H., Hosoya F., "*Study on decomposition of hydroxylamine/water solution*", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 16, pp. 41-53, 2003
- Lapierre D., Moro J., "*Mezzanotte e cinque a Bhopal*", Mondadori, Milano, 2001
- Lunghi A., Cattaneo M., Cardillo P., "*Esplosione in un impianto di distillazione per recupero di solventi*", Fogli d'informazione ISPESL, pp.37-44, gennaio/febbraio 1997
- Lunghi A., Aloni C., Gigante L., Mazzei N., Cardillo P., "*Hydroxyurea explosion: a thermoanalytical and calorimetric study*", J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 15, pp. 489-495, 2002
- Marshall V.C., "*The Seveso disaster: an appraisal of its causes and circumstances*", Loss Prevention Bulletin No. 104, pp. 15-26
- Mocarelli P., "*Seveso: a teaching story*", Chemosphere, Vol. 43, pp. 391-402, 2001
- Nebuloni M., "*Controllo e prevenzione di reazioni chimiche pericolose*", La Chimica e l'Industria, Vol. 69, No. 3, pp. 44-46, marzo 1987
- Nebuloni M., "*Strategy in hazard assessment of chemical reactions at the development stage*", La Chimica e l'Industria, Vol. 81, pp. 69-74, gennaio 1999
- Nomen R., Sempere J., "*Thermochemistry: a tool for loss prevention*", La Rivista dei Combustibili, Vol. 49, No. 3, marzo 1995
- O'Brien G.J., Gordon M.D., Hensler C.J., Marcali K. "*Thermal stability hazards analysis*" Chem. Eng. Prog., 78 (1), 46, 1982
- Partington S., Waldram S.P., "*Runaway reaction during production of an azo dye intermediate*", Trans IChemE, Vol. 80, pp. 33-39, January 2002
- Piccinini N., Robotto A., Ruggiero G.N., "*Analysis of the kinetics of a runaway reaction in a phenol-formaldehyde reactor*", Proceedings of ESREL 1999 (13-17 September 1999), pp. 1447-1451
- Piccinini N., Doglione R., Demichela M., "*Failure analysis of a phenol-formaldehyde synthesis reactor*", Proceedings of ESREL 1999 (13-17 September 1999), pp. 1452-1459

Poteet C.S., Banks M.L., "An example of a test method for vent sizing – OPPSD/SPI methodology", Process Safety Progress, Vol. 21, No. 2, pp. 85-96, June 2002

Ramondetta M., Reposi A., "Seveso vent'anni dopo. Dall'incidente al bosco delle querce", Fondazione Lombardia per l'Ambiente, Milano, 1998

Reza A., Kemal A., Markey P.E., "Runaway reactions in aluminum, aluminum chloride, hydrogen chloride and steam: an investigation of the 1998 CONDEA Vista explosion in Maryland", Process Safety Progress, Vol. 21, No. 3, pp. 261-267, September 2002

Ruggiero R., "Scoppio e incendio di un serbatoio con perossido organico", Antincendio, pp. 39-47, gennaio 2003

Stoessel F., "Organic Process Research & Development", 1, p 428-434, 1997

Theofanous T.G., "The physicochemical origins of the Seveso accident – I: initial heatup", Chem. Eng. Sci., Vol. 38, No. 10, pp. 1615-1629, 1983

Theofanous T.G., "The physicochemical origins of the Seveso accident – II: induction period", Chem. Eng. Sci., Vol. 38, No. 10, pp. 1631-1636, 1983

US Chemical Safety and Hazard Investigation Board, "Explosion and fire at Morton Interbational – description of the incident", Loss Prevention Bulletin No. 160, pp. 14-20, August 2001

US Chemical Safety and Hazard Investigation Board, "Explosion and fire at Morton Interbational – analysis, causes and recommendations", Loss Prevention Bulletin No. 161, pp. 10-20, October 2001

US Chemical Safety and Hazard Investigation Board, "Thermal decomposition incident", Loss Prevention Bulletin No. 170, pp. 4-7, April 2003

Van Gils E., "Evaluation and assessment of runaway reactions hazards – an inspector's point of view" Safety and Runaway Reactions - Joint Research Centre, European Commission, 1997