



Ferruccio Trifirò

IL PERICOLO PER INSTABILITÀ-REATTIVITÀ CHIMICA

La prima difesa è la consapevolezza

Nell'articolo vengono esaminati i diversi criteri proposti per valutare il pericolo derivante dall'instabilità-reattività chimica. Durante le fasi di sviluppo di un processo, viene suggerito l'utilizzo di tutti i criteri in cascata, partendo da un'analisi preliminare delle diverse tipologie di pericolo e dal calcolo a priori del calore di decomposizione di prodotti instabili o di quello di reazioni esotermiche non desiderate.

I "pericolo chimico" deriva dall'insieme delle proprietà di tossicità, ecotossicità, infiammabilità e instabilità-reattività dei prodotti chimici. Si è voluto in questa nota introdurre la terminologia instabilità-reattività, sulla base di una recente decisione del comitato E27 (Committee on the Hazard Potential of Chemicals) dell'ASTM [1], che ha proposto di distinguere instabilità e reattività nell'analisi del rischio, mentre nella letteratura del settore, in genere, si fa indifferentemente riferimento all'una o all'altra. Si può ricordare che i materiali reattivi, secondo una vecchia definizione di Kohbrandt [2] sono quelli che entrano in

reazione con altre sostanze stabili o instabili e gli instabili sono quelli che tal quali, o nelle condizioni in cui vengono prodotti, decompongono o subiscono violente variazioni. Le proprietà d'instabilità-reattività sono quelle meno quantificabili, identificabili e fonte, inoltre, della maggior parte degli incidenti. Studi del settore hanno riportato che il 70% degli incidenti nell'industria chimica avviene fuori dal reattore e il 30% in industrie non chimiche, ossia laddove non sono previste che avvengano reazioni chimiche [3]. Questi incidenti, in gran parte, sono stati attribuiti alla non conoscenza o alla non corretta valutazione

della presenza di fenomeni d'instabilità-reattività, che portano all'insorgere di reazioni chimiche incontrollate che provocano aumenti di temperatura e di pressione, con spesso sviluppo di gas infiammabili e/o tossici ed esplosioni.

Nel corso degli anni si sono sviluppati diversi criteri per individuare numericamente, visivamente o graficamente il grado di pericolosità dovuto all'instabilità-reattività chimica [4-7], anche se sono stati proposti per l'instabilità ed estesi poi alla reattività. Nel valutare i singoli criteri bisogna evidenziare se, oltre ad una scala di gravità del pericolo, sia proposta anche una scala di

probabilità, che indichi la reale possibilità di accadimento dell'incidente per fornire così anche un criterio d'analisi del rischio, che è il prodotto della gravità dell'eventuale incidente per la probabilità d'accadimento. La corretta conoscenza dell'instabilità-reattività è importante perché permette di valutare per quanto tempo i prodotti chimici possono essere immagazzinati, trasportati o rimanere senza subire alterazioni alle temperature dei diversi stadi di un processo o durante il loro utilizzo, di prevedere la loro instabilità a shock termici, meccanici ed attrito, ma anche gli effetti di un'accidentale miscelazione con altri prodotti ed infine quelli di una contaminazione, molto probabile durante la vita di un prodotto chimico, con aria od acqua. Il pericolo d'instabilità-reattività che si vuole analizzare in quest'articolo, non è solo quello delle reazioni fuggitive dovute ad incrementi accidentali di temperatura ed all'insorgere di reazioni consecutive esotermiche all'interno di un reattore, ma

quello che coinvolge tutto il ciclo di vita dei prodotti chimici fino al trasporto e al loro smaltimento. Saranno, qui di seguito, elencate le diverse tipologie di pericolo ed esaminati i diversi criteri proposti per la loro valutazione.

Le tipologie di pericolo per instabilità-reattività

È possibile individuare dieci tipologie di pericolo per reattività-instabilità alle quali si possono associare diverse famiglie di sostanze. Le proprietà d'instabilità-reattività delle diverse famiglie di composti chimici si possono trovare in un documento dell'EPA [8], in forma breve, o in forma più approfondita nel classico libro di Bretherick [9] e per i singoli prodotti nelle schede di sicurezza. Di seguito sono elencate le diverse tipologie con le indicazioni delle famiglie più significative, i cui componenti possono presentare analogo tipo d'instabilità-reattività:

- *Sostanze instabili* che esplodono più o meno spontaneamente, per shock termici,

meccanici per attrito o per azione della luce come composti nitroaromatici, nitroalcani, perossidi, idroperossidi, peracidi, acetiluri, azo e diazo composti, azidi, idrazine organiche, alchilperclorati, fulminati, sali ammoniacali di acidi ossidanti, picrati, alchil ed acil nitrati e alchil ed acil nitriti;

- *Sostanze che reagiscono violentemente con se stesse* sviluppando elevato calore, polimerizzando, come monomeri vinilici, alcoalcheni, epossidi, aziridine o condensando con se stesse, come le aldeidi, o subendo reazioni di rearrangement, isomerizzazione o dismutazione;

- *Sostanze che reagiscono violentemente con l'acqua*, che sviluppano elevato calore e possono produrre gas infiammabili e/o tossici come metalli alcalini, idruri, metalloalchili, anidridi, epossidi, alogenuri acilici, clorosilani, cloruri e fluoruri inorganici, cianuri, nitruri, carburi, fosfiti ed siliciuri;

- *Sostanze ossidanti* che, se mescolate accidentalmente con altre riducenti, innescano violente reazioni esotermiche, con sviluppo anche di gas, come F_2 , Cl_2 , acido nitrico, acido perclorico, perossidi organici ed inorganici, nitriti, nitrati, cloriti, ipocloriti, clorati, perclorati, cromati, iodati, composti nitroorganici ed acqua ossigenata. Una sostanza fortemente ossidante reagisce praticamente con qualsiasi sostanza organica;

- *Sostanze riducenti* che se mescolate accidentalmente con altri ossidanti sviluppano calore e prodotti che possono essere infiammabili e reattivi, come metalli alcalini, idruri, organometallici, metallo acetiluri, solfiti e idrosolfiti inorganici, zolfo ed altri



elementi non metallici, cloruro cromoso, cloruro ferroso, ossalato ferroso, nitruri, carburi, fosfiti, siliciuri e clorosilani. I forti riducenti reagiscono violentemente con gli ossidanti deboli, per esempio i metalli alcalini reagiscono con qualsiasi sostanza che ha un idrogeno attivo liberando H_2 ;

- *Sostanze acide* organiche ed inorganiche che producono elevato calore in spazi limitati, neutralizzandosi con ammine e basi, reagiscono con molti metalli liberando idrogeno, iniziano reazioni di polimerizzazione di monomeri e accelerano le reazioni chimiche. Gli acidi reagiscono con cianuri, isocianati, ditiocarbammati, mercaptani, nitruri, nitrili, sviluppando gas infiammabili e/o tossici, reagiscono con solfiti, nitriti e carbonati sviluppando gas;

- *Sostanze basiche* come ammine e basi inorganiche che neutralizzandosi con acidi producono elevato calore in uno spazio limitato e possono agire da catalizzatori in molte reazioni. Basi inorganiche sviluppano H_2 reagendo con metalli come Al o Zn e gas infiammabili e/o tossici reagendo con nitruri, alogenuri organici, perossidi e idroperossidi;

- *Sostanze piroforiche* che reagiscono violentemente con l'ossigeno a temperatura ambiente, come i metalli finemente suddivisi (per esempio catalizzatori), gli idruri e gli elementoalchili, le alchilfosfine, gli alchilsilani, i metallocarbonili, i metalli alcalini, il fosforo bianco ed i reagenti di Grignard;

- *Sostanze che formano facilmente perossidi*, che successivamente si decompongono o che catalizzano reazioni di polimerizzazione, come aldeidi, dieni, aloalcheni, eteri, ciclolefine ed alcuni composti inorganici, come K, la Na- o K-ammide.

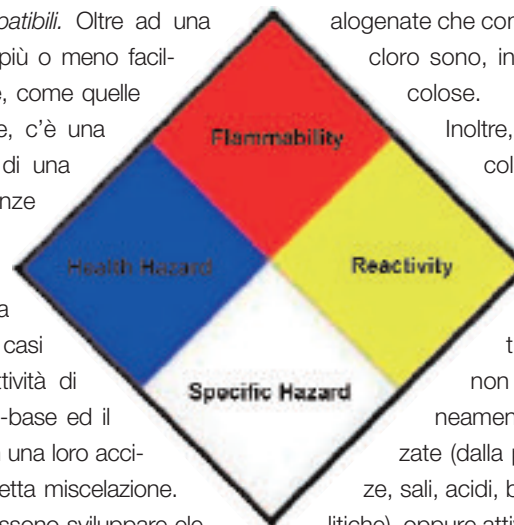
- *Sostanze incompatibili*. Oltre ad una reattività specifica più o meno facilmente identificabile, come quelle appena evidenziate, c'è una reattività generica di una classe di sostanze verso altre che si definisce incompatibilità, che nella maggiore parte dei casi rientra in una reattività di tipo redox o acido-base ed il pericolo consiste in una loro accidentale o non corretta miscelazione. Queste reazioni possono sviluppare elevato calore o formare prodotti instabili ed esplosivi o sviluppare gas infiammabili e/o tossici. Per esempio, i composti organometallici, già individuati per la loro reattività con l'ossigeno e l'acqua, sono incompatibili con acidi, basi e con agenti ossidanti. Gli azo e diazocomposti e le azidi sono incompatibili con acidi, aldeidi, ammidi, cianuri, carbammati, fluoruri inorganici, organici alogenati, isocianati, chetoni, perossidi, fenoli, epossidi, alogenuri acilici, metalli, forti agenti ossidanti e riducenti, solfuri, perossidi e sali metallici, sviluppando gas tossici, infiammabili, detonando o deflagrando. Gli alogenuri organici sono incompatibili con forti agenti ossidanti e riducenti, con molte ammine, con nitruri, con composti azo e diazo, con metalli alcalini e con epossidi. Gli idruri sono incompatibili con acidi, alcoli, ammine e aldeidi. Come si può intuire, la tipologia per incompatibilità è la più vasta e la più difficile da identificare e le informazioni, qui riportate, sono indicative solo per alcune famiglie di sostanze.

È bene ricordare che non tutti i componenti delle singole famiglie sopra riportate sono pericolosi. Per esempio, all'interno di una stessa famiglia molecole che hanno un più elevato numero di atomi di carbonio o sono più ramificate, oppure molecole organiche

alogenate che contengono più atomi di cloro sono, in genere, meno pericolose.

Inoltre, nel verificare il pericolo reale occorre sottolineare che molte delle reazioni che caratterizzano le diverse tipologie di pericolo non avvengono spontaneamente, ma sono catalizzate (dalla presenza di impurezze, sali, acidi, basi o sono autocatalitiche), oppure attivate dalla luce e questo rende più difficile la reale valutazione del pericolo.

Fra queste diverse tipologie, in maniera approssimativa, è possibile individuare cause diverse che possono portare inavvertitamente ad un incidente. Nel caso di sostanze instabili o che reagiscono con se stesse, l'incidente avviene, in genere, per una variazione inaspettata delle condizioni di processo o errori nella loro manipolazione e per la presenza imprevista di impurezze. Con sostanze che reagiscono con acqua ed ossigeno l'incidente, in genere, avviene per danneggiamenti ai loro contenitori che provocano il contatto con l'atmosfera o per una non corretta pulizia delle apparecchiature. Per reazioni redox o acido-base e per incompatibilità l'incidente è, in genere, dovuto ad errori di miscelazione o di procedura di introduzione dei reagenti o di quantità utilizzate. Per sostanze che formano perossidi l'incidente è, in genere, dovuto ad un loro più lungo stoccaggio rispetto a quello previsto o alla non conoscenza di loro lunghi stoccaggi. Le classi di tipologia più coinvolte in incidenti sono in scala di frequenza: acidi, ossidanti, monomeri, sostanze reattive con l'acqua, e basi [3].



I criteri di valutazione del pericolo per instabilità-reattività

Il primo criterio proposto è il CHETAH, che è un software commercializzato dall'ASTM per il calcolo a priori dell'instabilità delle sostanze e della pericolosità delle loro miscele e delle reazioni chimiche in cui sono coinvolte, basato sulla sola conoscenza della struttura molecolare delle sostanze, in pratica del calore di formazione, che può essere disponibile negli appositi handbook oppure può essere calcolato utilizzando il metodo dei contributi di gruppo di Benson [10-13].

Per la valutazione del pericolo il metodo si basa sul calcolo di quattro criteri e all'attribuzione di un grado diverso di pericolosità (alto, medio e basso) secondo il loro valore. Dei quattro criteri il calcolo dell'entalpia di decomposizione è il più significativo. Viene attribuito un pericolo elevato se il $\Delta H < -700$ cal/g, un pericolo medio per $-700 < \Delta H < -300$ cal/g ed un pericolo basso per $\Delta H > -300$ cal/g. Per le diverse famiglie che possono presentare un pericolo, il CHETAH indirettamente suggerisce che, in genere, sono solo i primi termini di una serie le sostanze più pericolose, aumentando il numero di atomi le molecole diventano più stabili e si diluisce il calore sviluppato. Il CHETAH, inoltre, indica nelle sostanze che hanno contemporaneamente gruppi comburenti e combustibili, come polinitrati organici, alchilperclorati, ecc., la presenza di elevato pericolo.

La NFPA (National Fire Protection Agency) ha introdotto nella valutazione del pericolo delle sostanze chimiche, oltre agli aspetti termodinamici come il calore di decomposizione considerato dal CHETAH, anche quelli cinetici [14,15]. Una prima classificazione della severità del pericolo si basa sul calcolo dell'IPD (Instantaneous Power Density) che è il prodotto dell'entalpia di

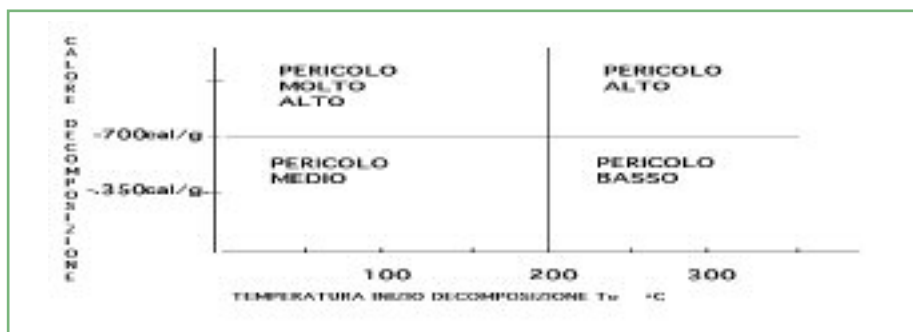
decomposizione/reazione e la velocità iniziale della reazione, determinata a 250 °C. Il criterio NFPA 704 divide le sostanze chimiche in cinque classi con diverso grado di pericolo, di cui di seguito sono riportate solo le più pericolose:

- Sostanze con pericolo molto alto, che sono quelle instabili a bassa temperatura come trinitrotoluene, trinitroglicerina, dibenzoilperossido, terbutilidroperossido, peresteri organici, NI_3 , $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ e ammonio perclorato;
- Sostanze con pericolo alto, che sono ancora quelle instabili ma che richiedono una più alta temperatura, come nitrocomposti e sali ammoniacali di acidi ossidanti; sostanze che reagiscono in maniera esplosiva con l'acqua con uno sviluppo di calo-

re < -600 cal/g, come diversi metallo alchili e fluoruri inorganici; sostanze che polimerizzano violentemente, come diversi monomeri vinilici ed epossidi).

Recentemente alcuni ricercatori del Process Safety Center dell'Università A&M del Texas [16] hanno proposto una nuova classificazione per valutare la pericolosità delle sostanze instabili-reattive. Questo criterio si basa sulla misura della temperatura di "onset" (T_0 la minima temperatura di decomposizione rilevata dallo strumento utilizzato) e sul ΔH di decomposizione, gli autori raccomandano rispettivamente un valore di 200 °C per la T_0 critica e un valore di circa -700 cal/g simile al valore issato dal CHETAH per il ΔH critico. Nella Figura della pagina successiva sono riportate le





zone che caratterizzano le quattro classi diverse di pericolo.

Questo criterio è molto simile a quello del NFPA solamente è più facile la determinazione del parametro cinetico. Le classi con rischio alto o molto alto coincidono, con qualche inversione fra le due, con quelle che presentano più elevato pericolo secondo la NFPA, così come le classi di rischio medio e basso coincidono con quelle di più basso pericolo della NFPA.

Ricercatori del TNO olandese hanno proposto un'analisi del rischio [17], invece che una classificazione del pericolo, diversamente dai criteri precedenti, sulla base di misure di diversi parametri legati alla gravità e alla probabilità di un incidente, ottenuti mediante misure DSC. Semplificando, come parametro significativo della probabilità, si possono ricordare: la differenza $T_o - T_{proc}$ dove T_{proc} è la temperatura di processo; come parametro di gravità di un incidente può essere presa la differenza ΔT_{max} che è il salto di temperatura dovuto alla reazione di decom-

posizione o parassita (T_{max} è la massima temperatura raggiunta dopo l'inizio della decomposizione-reazione); $(dp/dt)_{max}$ che è la massima velocità di aumento di pressione osservata. I criteri di sicurezza sviluppati sono riportati in Tabella.

Il pregio di questo criterio è che propone un'analisi del rischio e che la gravità del pericolo non è valutata sul calore di reazione o di decomposizione, ma l'effetto di un aumento di temperatura e di pressione. Inoltre definisce il rischio non solo su proprietà intrinseche, ma sul confronto fra temperatura di processo e quella di decomposizione.

Infine, è necessario ricordare che l'instabilità-reattività, che è stata oggetto dei diversi criteri sopra menzionati, in alcuni casi, non è una proprietà che si rivela immediatamente, ma può avere lunghi tempi d'induzione. Ciò significa che è necessario determinare non solo se la temperatura di decomposizione T_o sia superiore a quella di processo, ma anche la stabilità-reattività di una sostanza, utilizzata a temperatura

più bassa in funzione del tempo.

Per le reazioni fuggitive Stoessel [18] ha proposto il criterio del TMRad (tempo necessario per raggiungere, in condizioni adiabatiche la massima velocità di rea-

zione alla temperatura massima raggiungibile in un processo a causa di incidenti). Se il tempo è superiore a 24 ore non c'è nessun pericolo, perché si ha il tempo per intervenire in caso di incidente, se il tempo è inferiore a 8 ore la reazione è considerata pericolosa. Anche per l'instabilità-reattività di diversi prodotti chimici fuori del reattore, nello stoccaggio, nel trasporto, durante una filtrazione, una distillazione od essiccamento ecc., si può utilizzare come criterio di sicurezza quello del TMRad, con la differenza, che a seconda del tipo di apparecchiatura, si deve attribuire un tempo diverso da quello fissato per i reattori. Questi tempi limite possono essere di giorni o mesi e non di ore, come nel reattore e nelle altre apparecchiature di processo. La valutazione dei tempi di induzione di reazioni parassite viene di solito determinata con calorimetri adiabatici (es. ARC).

Conclusioni

I diversi criteri, ricordati in questa nota, per valutare il pericolo derivante dall'instabilità-reattività dei prodotti chimici, presi singolarmente non riescono a identificare tutte le tipologie (com'è stato anche evidenziato in un recente nota [7]), ma solo leggendoli tutti insieme si ha una visione più chiara, anche se non completa, degli aspetti chimici legati alla sicurezza. Si propone, quindi, di utilizzarli tutti in cascata, nelle diverse fasi di sviluppo di un processo.

Come analisi preliminare si deve utilizzare l'elenco delle tipologie di pericolo, per verificare se le sostanze prese in esame fanno parte di una delle famiglie presenti nelle singole tipologie. Questa prima analisi porta alla consapevolezza della possibile presenza di un pericolo.

In seconda battuta si può utilizzare il software CHETAH, ancora nella prima fase di una ricerca, senza effettuare prove speri-

Criteri di sicurezza del TNO		
Rischio	Probabilità	Severità
	$T_o - T_{proc}$	$\Delta T_{max}, (dp/dt)_{max}$
Alto	$\Delta T < 50 \text{ K}$	$(dp/dt)_{max} > 200 \text{ bar/s}$
		$\Delta T_{max} > 50 \text{ K}$
Medio	$50 \text{ K} < \Delta T < 100 \text{ K}$	$25 < \Delta T_{max} < 50 \text{ K}$
Basso	$\Delta T > 100 \text{ K}$	$(dp/dt)_{max} < 5 \text{ bar/s}$
		e $\Delta T_{max} < 25 \text{ K}$

mentali. Il metodo CHETAH ha il pregio di potere fissare una prima scala di pericolo basata essenzialmente sul valore del calore di reazione o di decomposizione e di poter restringerlo, in genere, ai primi termini della serie delle classi di famiglie prima esaminate ed alle molecole che hanno gruppi comburenti e combustibili. Il criterio successivo da utilizzare nelle prime fasi dello scale-up è quello del NFPA, che, sulla base di misure sperimentali cinetiche ha stabilito per diverse famiglie di sostanze un scala di pericolosità. In alternativa al criterio NFPA, si può utilizzare quello dell'Università del Texas che propone un metodo più semplice per ottenere informazioni cinetiche, come l'utilizzo della T_0 .

Nelle prime fasi dello scale-up, si deve prendere in esame il criterio del TNO che propone un'analisi del rischio basata sugli effetti che può avere una reazione chimica non desiderata, come l'aumento di tempe-

ratura e di pressione e sul confronto della T_0 con quella di processo. Nella fase finale dello scale-up occorre, non solo prendere in considerazione le proprietà intrinseche delle sostanze presenti, ma anche gli effetti di parametri esterni, come le concentrazioni d'impurezze che catalizzano reazioni non desiderate e quelle critiche dei reagenti, e prendere in esame tutti i possibili casi d'incompatibilità. Infine si devono effettuare misure di TMRad per valutare i tempi massimi accettabili d'immagazzinamento, trasporto e quelli di permanenza delle sostanze coinvolte, alle temperature raggiungibili nelle diverse apparecchiature e fasi di vita di un prodotto.

In conclusione, il primo rimedio al pericolo per instabilità-reattività è proprio la sua consapevolezza, con l'individuazione della tipologia di pericolo, per ricercare successivamente tutti i parametri sperimentali che possono quantizzare il grado di rischio come T_0 , $\Delta T_{\max}$, $\Delta P_{\max}$ e misure di TMRad.

Sulla base di tutte queste informazioni, si può abbassare il rischio di una produzione chimica, o più in generale dell'utilizzo di prodotti chimici, a livelli accettabili, scegliendo le opportune quantità, le concentrazioni e le procedure di miscelazione dei reagenti, il tipo di reattore, se continuo o discontinuo, se tino agitato o a pistone, il tipo di solvente, l'aggiunta di inibitori, la presenza di sistemi di sicurezza, come venting o dumping ed utilizzando apparecchiature e procedure operative con diversi livelli di controllo.

Se si può affermare che quasi tutti i prodotti chimici sono pericolosi, in quanto il pericolo dipende dalle condizioni esterne, non solo da proprietà intrinseche, come sottolineato anche in un recente lavoro sulla base dell'analisi degli incidenti avvenuti nell'industria chimica [4], si può anche affermare che non c'è nessun limite al loro utilizzo, basti ricordare che gli esplosivi, la famiglia delle sostanze chimiche più peri-

Bibliografia

- [1] D. Frurip *et al.*, *Process Safety Progress*, 2004, **4**, 266.
- [2] H.T. Kohlbrand, The relationship between theory and testing in the evaluation of reactive chemical hazards, in *Internat. Symp. on Prevention of Major Chemical Accidents*, CCPS/AIChE, New York, 1987, p. 469.
- [3] J.F. Murph, Don Holmstrom, *Chemical Engineering Process*, 2004, **3**, 31.
- [4] C. Wei *et al.*, *J. Loss Prevention in the Process Industries*, 2004, **17**, 261.
- [5] Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design, CCPS/AIChE, New York, 1995.
- [6] Guidelines for Safe Storage and Handling of Reactive Materials, CCPS/AIChE, New York, 1995.
- [7] D.A. Crowl, T.I. Elwell, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2004, **17**, 270.
- [8] <http://www.epa.gov/ceppo/cameo/help/chaptera>
- [9] L. Bretherick, P.G. Urben, *Bretheick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, 6^a Ed., Butterworth-Heinemann, London, 1990.
- [10] CHETAH vers. 7.3 (Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation), ASTM, West Conshohocken, PA, 2002 (www.astm.org).
- [11] P. Cardillo, Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive, Stazione Sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 1998.
- [12] P. Cardillo, M. Nebuloni, *J. Loss Prevention in the Process Industries*, 1992, **5**, 81.
- [13] P. Cardillo *et al.*, *Riv. Combustibili*, 2002, **56**, 209.
- [14] T.C. Hofelich *et al.*, *Process Safety Progress*, 1997, **3**, 121.
- [15] National Fire Protection Association, Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response NFPA 704, 2001 edition.
- [16] S.H. Saraf, *et al.*, *Chemical engineering Progress*, 2004, **3**, 34.
- [17] W.A. Mark *et al.*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2004, **17**, 347.
- [18] F. Stoessel *et al.*, *Organic Processes Research & Development*, 1997, **6**, 428.