

G

GRANDANGOLO

INDUST

XXII CONVEGNO SU 'LA CALORIMETRIA DI REAZIONE PER LA SICUREZZA

Focus sulla

Calorimetria di Reazione

Quest'anno la XXII edizione del convegno "La Calorimetria di Reazione per la Sicurezza e lo Sviluppo dei Processi Chimici" si è tenuto il 4 dicembre 2007 presso il Rege Hotel di San Donato Milanese. Tale evento viene organizzato annualmente dal 1986 dalla Stazione sperimentale per i Combustibili in collaborazione con Mettler Toledo: è probabilmente uno dei pochi convegni in Italia che può vantare 22 edizioni consecutive e questo grazie al continuo interesse che l'argomento suscita in campo chimico.

TRY report

E LO SVILUPPO DEI PROCESSI CHIMICI'



A cura di:



Lorenzo Cauzzi,
Mettler Toledo



Lucia Gigante,
Stazione sperimentale
per i Combustibili

L'evento è nato inizialmente per divulgare e diffondere la tecnica della calorimetria di reazione e nei primi anni voleva essere un momento di incontro e discussione tra utilizzatori.

Via via, con il passare degli anni, la tecnica si è consolidata ed il calorimetro di reazione RC1 è indiscussamente diventato lo strumento principe nei laboratori di hazard assessment a livello mondiale: il convegno si è dunque trasformato e l'interesse si è spostato dalla tecnica in se alle diverse applicazioni in campo industriale. Se in passato la tendenza dei relatori era quella di presentare soluzioni innovative a problemi o difficoltà strumentali e implementazioni all'utilizzo del calorimetro, con il tempo vi è stata un'evoluzione. La tecnica ormai è più che consolidata e le presentazioni riguardano principalmente le applicazioni su realtà industriali che

hanno permesso un miglioramento del processo sia nel senso della sicurezza, sia nel senso della qualità e produttività. In questo modo negli anni la platea si è allargata: quest'anno a fronte di 13 relazioni, vi sono stati 70 iscritti di cui l'85% appartenenti all'industria. Può essere considerato certamente un successo, anche in relazione ai convegni organizzati in ambito universitario dove l'iscrizione è subordinata alla presentazione di una relazione per cui il numero di relatori è quasi sempre uguale al numero di uditori. A ciò si aggiunge il fatto che su 13 relatori, ben 8 appartengono all'industria ed i restanti ad Istituti di ricerca ed università.



Calorimetro di reazione RC1e Metter Toledo

Sull'organizzazione del convegno di quest'anno ha in un certo qual modo "pesato" l'avvenimento di 4 incidenti, alcuni mortali, in Lombardia, nella scorsa estate. Sono trascorsi tanti anni (dall'incidente di Seveso nel 1976) da quando la Stazione sperimentale per i Combustibili, per iniziativa del dott. Paolo Cardillo, ha iniziato a condurre studi e sperimentazioni sulla sicurezza in ambiente chimico. Da allora sono continuamente organizzati corsi collettivi per aziende, presso l'Istituto, sullo studio e valutazione delle reazioni fuggitive, diversi corsi privati presso le aziende per discutere di temi o processi particolari,

innumerevoli work shop sull'utilizzo di strumenti termoanalitici, 22 convegni sulla calorimetria di reazione, sono condotti in media 150 studi di sicurezza all'anno con relativa discussione e presentazione dei dati, ma purtroppo la sensazione è che c'è ancora tanto lavoro da fare, come ha sottolineato il dott. Cardillo nella sua introduzione al Convegno: "Ancora forse non sono ben chiari alcuni concetti di base: se gli incidenti accadono, il processo e tutte le operazioni unitarie collegate potevano e dovevano essere studiati meglio, perché la spesa da sostenere ed il tempo da impiegare per uno studio calorimetrico non sono nulla se paragonati al tempo, ai soldi e all'immagine che si perde a seguito di un incidente; uno studio di sicurezza ben fatto, che porta anche all'ottimizzazione del processo, deve essere considerato un valore aggiunto che va in qualche modo riconosciuto (dalle autorità, dai clienti del prodotto finito, dalla pubblica opinione) e non deve essere invece penalizzante perché sottrae tempo prezioso per arrivare competitivi sul mercato."

Dopo l'introduzione del dott. Cardillo, la giornata si è aperta con il benvenuto di Angelo Bonetti che ha brevemente ricordato l'impegno costante della Mettler-Toledo nel campo della calorimetria e dell'analisi termica.



Reattore per RC1

Gli interventi

Dave Frurip (DOW Chemical, Midland)

ha presentato il lavoro "Selection of the Proper Calorimetric Test Methods for Reactive Chemicals Hazard Evaluation" toccando alcuni punti fondamentali: come condurre con successo una valutazione del pericolo derivante dalla reattività chimica, il fattore di scala, il criterio del rilascio di energia e metodi sperimentali.

Ci è sembrata interessante la trattazione riguardante uno dei punti cruciali che si incontrano durante lo studio di sicurezza di un processo: che grado di approfondimento bisogna utilizzare nella valutazione e cioè quante prove, su quali campioni e con quali strumenti condurre la sperimentazione. Dave nella sua trattazione suggerisce alcuni criteri di valutazione basati sul rilascio di energia e sul fattore di scala e propone le cosiddette "Testing Matrix": va fatta una prima suddivisione in base alla scala del sistema da studiare (scala di laboratorio, impianto pilota, produzione industriale) ed una seconda suddivisione (all'interno della prima) in base al potenziale rilascio energetico definito da entalpia di reazione/decomposizione, cinetica, temperatura operativa e TMR. Ovviamente all'aumentare della scala e del potenziale energetico, deve aumentare il grado di accuratezza nella sperimentazione.



Reattore per RC1e con tecnologia RTCal per analisi calorimetrica in tempo reale

Rosa Nomen (IQS, Barcellona), altra fedelissima con una quindicina di partecipazioni, con la relazione *"Investigating an accident using Reaction Calorimetry"* ha presentato un interessantissimo caso di studio di un incidente verificatosi nei pressi di Barcellona che ha coinvolto sette operatori dei quali due intossicati gravi a causa del rilascio di nitrito di metile generato dal miscelamento di metanolo e acido nitrico. L'incidente è avvenuto, in ultima analisi, a causa del fatto che il processo è stato scalato su un nuovo

instaurarsi di reazioni runaway. I risultati riguardano nello specifico una polimerizzazione radicalica in sospensione del metilmetacrilato inibita da idrochinone.

Marino Nebuloni (Redox) ha chiuso la prima parte della sessione mattutina con *"L'applicazione del Process Analytical Technology (PAT) nelle varie fasi di un processo chimico"*. Nebuloni è da tempo impegnato nella ricerca e applicazione industriale della PAT, metodo scientifico che consente di progettare, analizzare e controllare un processo attraverso la

Poiché lo studio è stato svolto in un laboratorio industriale, un'attenzione particolare viene posta sul compromesso tra l'ottenimento di risultati affidabili con tempi e costi contenuti.

L'intervento di **Marco Dellavedova (SSC, San Donato Milanese)** ha riguardato la determinazione della cinetica di una reazione di nitrurazione bifase eterogenea liquido-liquido.

La particolarità dello studio consiste nel fatto che il sistema in esame è eterogeneo per cui si è reso necessario condurre



David Frurip



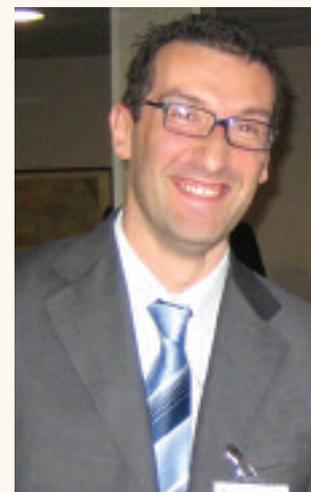
Rosa Nomen



Giuseppe Maschio



Marino Nebuloni



Alessandro Barozza

impianto senza alcuna valutazione della pericolosità nel passaggio di scala. La trattazione è stata molto avvincente e dettagliata ed ha sollevato diversi spunti di discussione.

Giuseppe Maschio (Università di Padova) ha esposto un lavoro riguardante l'inibizione di reazione quale metodo per la prevenzione di reazioni fuggitive in processi industriali. Il prof. Maschio è un esperto in questo campo in quanto è stato partner attivo nel progetto finanziato dalla Comunità Europea AWARD per la messa a punto del dispositivo EWDS (Early Warning Detection System), dispositivo elettronico progettato per monitorare un processo in tutte le sue fasi e rivelare precocemente l'eventuale

misura tempestiva dei parametri critici nelle fasi produttive, allo scopo di mantenere sempre costante la qualità del prodotto finito. Tale metodo stenta a "sfondare" in Italia, ma a detta degli esperti è il futuro dei processi chimici. L'introduzione iniziale è stata seguita da un'esauritiva carrellata di esempi applicativi.

Dopo la pausa caffè, i lavori sono continuati con l'intervento di **Alessandro Barozza (CBC- Procos, Cameri)** con *"Scale-up termico di una reazione di N-alcilazione a conduzione batch"*. Come sempre Barozza ha presentato un ottimo esempio di uno studio attraverso la determinazione dei parametri termodinamici e cinetici per lo scalaggio industriale di un processo.

diverse prove al calorimetro RC1 a diverse velocità di agitazione al fine di determinare le condizioni microcinetiche del processo reattivo. Per regime di controllo microcinetico si intende che le resistenze diffusive sono molto più basse della velocità di reazione stessa.

La cinetica è stata ricavata mediante prove adiabatiche e con l'ausilio di un software di fitting cinetico (BatchCad) ed è stata validata confrontando i dati di una prova sperimentale RC1 in condizioni isoterme con il risultato della simulazione derivante dai dati cinetici ottenuti. Con questa presentazione si è messo in luce il fatto che è possibile simulare condizioni industriali anche di sistemi eterogenei liquido-liquido.



Marco Dellavedova

Stefano Curti (GlaxoSmithKline, Verona) con "Safe scale-up of an aromatic nitro group reduction" ha esemplificato con un caso reale le problematiche che si incontrano nel processo di scalaggio di un processo: traducendo il Kletz "...nel campo scientifico è consentito dire che non si conosce la risposta ad un problema, ma ciò non è consentito nella progettazione e operazioni di impianto. È necessario prendere una decisione, anche quando le prove sono contraddittorie". Stefano Curti ha illustrato il procedimento seguito per la valutazione dei pericoli connessi con una reazione di riduzione di un nitro gruppo aromatico e la successiva fase di pre-ottimizzazione e di analisi del rischio che ha permesso l'effettuazione in sicurezza di una preparazione su scala di impianto pilota. La prima fase di sviluppo ha riguardato la scelta di un agente riducente adatto. La procedura iniziale, è stata presto abbandonata a causa della consistente evoluzione di calore che si verificava praticamente senza controllo. Una nuova procedura è stata messa a punto introducendo alcune modifiche. A questo punto sono stati effettuati i primi scalaggi in laboratorio su scala di decine di grammi e altre problematiche legate alla sicurezza sono emerse. Si è notato che il non perfetto controllo di alcuni parametri di processo tra cui la velocità di aggiunta



Stefano Curti

del substrato e la temperatura in camicia, potevano portare all'arresto della reazione. Nessun tentativo sensato di progredire la reazione, quali l'aggiunta di un'ulteriore aliquota di reattivi, un leggero aumento della temperatura, l'aumento della velocità di agitazione, si è dimostrato efficace nel far progredire la reazione bloccata. Come evidenziato dalle prove di stabilità termica, la miscela di reazione in caso di blocco è molto meno stabile della miscela a reazione completa. I successivi studi di calorimetria di reazione hanno permesso di quantificare il calore sviluppato durante la reazione e di comprendere meglio quali parametri possono causare l'arresto della progressione della reazione.



Fabio Visentin



Luca Picello e Fabio Bravin

Il pomeriggio è iniziato con la presentazione di **Fabio Visentin (Mettler-Toledo)** su "Caratterizza le tue reazioni in un'occhiata. RTCalTM: una nuova tecnica per la calorimetria in tempo reale". Dopo il "lancio" della tecnica durante il convegno di calorimetria dello scorso anno, che permette di misurare il calore di reazione in tempo reale, Visentin ha presentato una serie di esempi, mostrando dettagliatamente anche il software di valutazione e controllo.

Fabio Bravin (Dipharma) ha esposto il lavoro "Sviluppo di un processo multi step con il supporto della calorimetria di reazione: il caso Pramipexolo". È stato messo in evidenza come per un'azienda chimica non sia solo possibile, ma anche necessario studiare accuratamente un processo industriale consistente in 9 diversi step. Le conclusioni del lavoro sono infatti: "l'utilizzo della calorimetria di reazione ha permesso di guidare l'ottimizzazione di un processo industriale al fine di mettere a punto in breve tempo un metodo di produzione sicuro e riproducibile, anche se gli step chimici erano caratterizzati da una rilevante esotermia e, in alcuni casi, richiedevano l'uso di reagenti o intermedi potenzialmente pericolosi".

Luca Picello (FIS, Vicenza) ha esposto dettagliatamente un lavoro riguardante l'analisi di un processo di cristallizzazione

mediante tecnica accoppiata RC1-Lasentec ottenendo le relative informazioni di calorimetria e di distribuzione della dimensione delle particelle nel tempo al variare di alcune condizioni operative (tipo di agitatore, condizioni di distillazione). Il raggiungimento già nella fase di cristallizzazione del PSD (particle size control) desiderato comporta la limitazione/eliminazione delle fasi successive quali macinazione, micronizzazione, finitura in generale, spesso richieste per ottenere il prodotto all'interno delle specifiche granulometriche richieste. Tale aspetto ha molteplici vantaggi tra i quali: a) non esecuzio-

tazione di sicurezza di un processo industriale: la misura della quantità di calore e di gas rilasciato nel corso di una reazione chimica per un controllo efficace.

Jaime Sales (JRC, Ispra) ha esposto parte del frutto del suo lavoro di tesi di dottorato con la relazione dal titolo "Study of major accidents involving chemical reactive substances: analysis and lessons learned". È indiscussamente riconosciuta l'importanza dello studio degli incidenti in ambito chimico al fine di prevenire nuovi disastri. La Comunità Europea ha finanziato la costituzione di un database di incidenti chiamato MARS (Major Accident Reporting



Erica Vit



Jaime Sales



Giorgio Mari

ne del trattamento fisico di finitura vera e propria, e quindi non occupazione del relativo impianto; b) minore manipolazione di sostanze allo stato solido da parte degli operatori, seppur protetti, e quindi risvolti positivi per la salute degli operatori del settore; c) aspetti positivi per quanto riguarda la sicurezza in quanto il trattamento fisico delle polveri richiede sempre una certa conoscenza dal punto di vista della loro potenziale pericolosità (infiammabilità, esplosività, Kst, MIE).

Erica Vit (GlaxoSmithKline, Tonbridge) ha presentato nell'ultima sessione pomeridiana il lavoro "Process safety assessment of a gas generating reaction". Vit ha toccato un punto cruciale per la valu-

System) ora sotto il controllo e responsabilità del MAHB di Ispra. Sales ha dunque una vasta esperienza sull'analisi delle informazioni riportate sul database.

Infine ha chiuso la giornata **Giorgio Mari (ISPESL, Roma)** con il lavoro "Sintesi dell'acetil carnitina cloridrata". Nel lavoro è stato presentato il caso-studio di un reattore chimico in cui viene condotta una reazione esotermica (potenzialmente runaway). Sono stati evidenziati nel dettaglio tutti gli accorgimenti di sicurezza che sfruttano diversi componenti dell'impianto e il sistema di controllo di processo che permettono una conduzione sicura della reazione anche in presenza di anomalie e blocchi dei servizi.

Stazione Sperimentale per i Combustibili

Il Laboratorio Termochimica è attualmente il solo Laboratorio pubblico italiano a effettuare sperimentazioni e ricerche sulle reazioni fuggitive e sulla stabilità termica di prodotti e miscele per conto di terzi.



Negli ultimi anni sono stati stilati oltre 1000 rapporti di prova per diversi committenti, tra i quali figurano praticamente tutte le industrie chimiche italiane che considerano la SSC un preciso punto di riferimento in questo settore. Grazie a questa intensa attività e al contatto quotidiano con i committenti e con i loro problemi, anche la strumentazione si è evoluta per cercare di rispondere alle esigenze dell'industria. L'attività della SSC nel settore della sicurezza dei processi chimici industriali è stata riconosciuta a livello sia nazionale sia internazionale: la SSC è stata uno dei promotori del progetto HarsNet (Thematic Network on Hazard Assessment of Highly Reactive Systems) finanziato dall'UE e che ha visto la partecipazione di oltre trenta Enti, tra Industrie, Università e Istituti di Ricerca europei, particolarmente interessati al problema delle reazioni fuggitive, dal 2001 è operante un accordo di Collaborazione con l'ISPESL (Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza sul Lavoro) per attività di ricerca in questo settore e dal 2002 è operante anche un accordo di collaborazione con Federchimica sulla "Gestione del Rischio Tecnologico". Recentemente, nell'ambito del sistema qualità della SSC, ha ricevuto l'accreditamento da parte del Sinal (Sistema nazionale per l'accreditamento dei laboratori) per l'esecuzione di prove DSC e ARC (metodi normalizzati ASTM E 537-02 e ASTM E 1981-98) per la valutazione della stabilità termica di sostanze e miscele, secondo le norme di qualità UNI CEI EN 45001 e UNI EN ISO 9000.