

ROBERTO LAURI^A - FEDERICO CIOCI^B - BIANCAMARIA PIETRANGELI^A^AINAIL RICERCA, DIPARTIMENTO INNOVAZIONI TECNOLOGICHE E SICUREZZA DEGLI IMPIANTI, PRODOTTI E INSEDIAMENTI ANTROPICI^BNOVAMONT

R.LAURI@INAIL.IT

GESTIONE IN SICUREZZA DI UN PROCESSO INDUSTRIALE FINALIZZATO ALLA PRODUZIONE DI BIOPLASTICHE

Nell'ottica di favorire la diffusione di modelli di sviluppo sostenibile vengono utilizzate fonti rinnovabili per produrre bioplastiche. L'articolo descrive le soluzioni tecniche, applicate ad un processo di produzione di bioplastiche a partire da amido di mais al fine di migliorare il livello di sicurezza della fase di sintesi, che costituisce il primo step del processo produttivo esaminato.



Fig. 1 - Mater-Bi (fonte: Novamont)

Il sistema produttivo del nostro Paese sta mettendo in campo azioni concrete sul territorio che vanno nella direzione di una progressiva riduzione degli impatti ambientali, investendo in tecnologie sempre più pulite per produrre beni sempre più innovativi e di elevata qualità ambientale. È ormai preponderante la necessità di ricorrere a modelli di sviluppo sosteni-

nibile, caratterizzati dal passaggio da un approccio alle risorse di tipo dissipativo ad uno di tipo conservativo: ne è un esempio l'impiego di fonti rinnovabili per la produzione di bioprodotto (bioplastiche, biochemicals, biolubrificanti, etc.), un settore in cui l'Italia è pioniere e uno dei Paesi più avanzati a livello europeo. La corretta progettazione e gestione degli impianti di bioraffineria è condizione necessaria per garantire la tutela dell'ambiente e dei lavoratori ed il modo con cui l'industria risponderà all'esigenza di informazioni sulla sicurezza dei processi industriali potrà contribuire a confermarne l'opinione positiva da parte dell'opinione pubblica.

Il Dipartimento "Innovazioni Tecnologiche e Sicurezza degli Impianti, Prodotti ed Insediamenti Antropici" (DIT) dell'INAIL - Ricerca svolge attività di ricerca sulla tematica dello sviluppo in sicurezza delle bioraffinerie, portando avanti progetti specifici in collaborazione con importanti aziende attive nel panorama nazionale ed internazionale. Attualmente moderne



tecnologie proprietarie consentono di produrre bioplastiche con caratteristiche e proprietà d'uso del tutto simili alle plastiche tradizionali ma, allo stesso tempo, completamente biodegradabili e compostabili (cioè smaltite mediante il riciclaggio organico) ai sensi della norma europea EN13432, che costituisce il più importante riferimento tecnico per i produttori di materiali, le autorità pubbliche, i compostatori, i certificatori e i consumatori. I risvolti applicativi delle bioplastiche sono molteplici e spaziano dall'agricoltura, alle stoviglie monouso, agli imballaggi, alle raccolte differenziate, alla GDO, etc. Oggetto del presente lavoro, frutto di recenti studi, è la descrizione delle misure di sicurezza adottate da Novamont nel complesso industriale Polymer di Terni per la fase di sintesi (caratterizzata da un'iniziale reazione di esterificazione di monomeri e dalla successiva polimerizzazione di oligomeri), che rappresenta il primo step del processo produttivo della famiglia di bioplastiche Mater-Bi, utilizzando, tra le altre materie prime, amido di mais in polvere.

Il ciclo di produzione della bioplastica

L'impianto esaminato è composto dalle seguenti aree [1]:

- unità di polimerizzazione, nella quale vengono prodotti i biopolimeri Origo-Bi, successivamente impiegati nelle unità di estrusione reattiva;
- reparti di *estrusione reattiva* e complessazione dell'amido, in cui avviene la produzione del Mater-Bi (Fig. 1).

Il ciclo di produzione comincia con il processo di sintesi (unità di polimerizzazione), caratterizzato dalle seguenti reazioni:

- 1) esterificazione e transesterificazione catalitica di monomeri solidi e liquidi (Fig. 2) e conseguente formazione di oligomeri e sottoprodotti volatili (SOV);

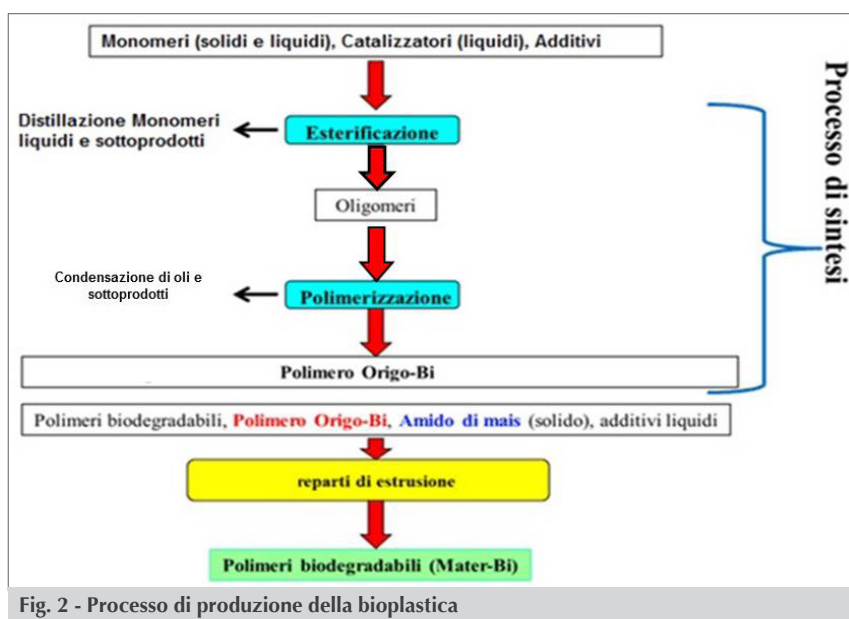


Fig. 2 - Processo di produzione della bioplastica

- 2) polimerizzazione catalitica (policondensazione) degli oligomeri con formazione di polimeri e SOV (sottoprodotti).

L'impianto di polimerizzazione è composto da alcune linee di produzione, suddivise nelle seguenti sezioni:

- 1) stoccaggio delle materie prime solide e liquide;
- 2) caricamento delle materie prime solide mediante trasporti pneumatici in vuoto;
- 3) processo di sintesi (processo di esterificazione e processo di polimerizzazione);
- 4) taglio, granulazione, vagliatura, omogeneizzazione e stoccaggio.

Gli impianti di *estrusione reattiva* sono composti complessivamente da ulteriori varie linee continue. Il processo di produzione per ogni linea può essere schematicamente suddiviso nelle seguenti fasi:

- 1) stoccaggio di materie prime solide e liquide;
- 2) caricamento, dosaggio e miscelazione delle materie prime solide e liquide;
- 3) processo di estrusione reattiva e complessazione dell'amido;
- 4) granulazione, vagliatura, omogeneizzazione, stoccaggio del prodotto e confezionamento.

Il ciclo di lavorazione prevede l'impiego delle seguenti materie prime (in parte di origine vegetale):

- amido di mais in polvere (stoccato sfuso in silos);

- additivi (liquidi e solidi);
- oli plastificanti (liquidi);
- polimeri biodegradabili (solidi in granuli).

Queste sostanze vengono prelevate dai luoghi di stoccaggio, convogliate al sistema di dosaggio ed alimentate con modalità e dispositivi diversi a seconda del loro stato fisico. Le materie prime, dopo essere state premiscelate, vengono sottoposte ad un processo di estrusione reattiva, nel quale avvengono le trasformazioni chimico-fisiche (destrutturazione, plastificazione e complessazione dell'amido), che portano alla realizzazione del prodotto allo stato fuso. Nella sezione terminale dell'estrusore è presente un sistema di degasaggio per estrarre le sostanze volatili ed i vapori dal materiale ancora fuso. Il prodotto viene successivamente fatto fluire attraverso la filiera, granulato e raffreddato con un sistema di taglio in testa. I granuli solidi vengono successivamente sottoposti a vagliatura (per ottenere la prestabilita granulometria) ed inviati ai silos di analisi, dove il prodotto viene temporaneamente stoccato in attesa dei test. Il laboratorio di controllo della qualità preleva i campioni di prodotto ed effettua le analisi, che permettono di attestare la rispondenza dello stesso alle specifiche ed agli standard previsti. I lotti di produzione, che superano le analisi, vengono stoccati in appositi silos e quindi confezionati.

Le criticità del processo di sintesi

I reattori dell'impianto di polimerizzazione sono caratterizzati dalle seguenti condizioni di esercizio:

- reattore di esterificazione: temperatura variabile a seconda delle fasi (regolata dal sistema di termostatazione a ricircolazione di olio diatermico) e pressione variabile dalle condizioni atmosferiche al vuoto ($p < p_{atm}$);
- reattore di polimerizzazione: temperatura variabile, a seconda delle fasi (regolata mediante termostatazione), e condizioni di vuoto ($p < p_{atm}$).

Le criticità riscontrate nel processo di sintesi sono:

- la presenza di una fase esotermica (durante la polimerizzazione), il cui rilascio di energia termica

viene controllato attraverso il sistema di termostatazione al fine di evitare l'insorgere di reazioni "runaway";

- formazione di sottoprodotti volatili nei reattori di esterificazione e polimerizzazione.

Sulla base dei valori della temperatura di ebollizione e del punto di infiammabilità, i sottoprodotti volatili rientrano nella Categoria 2 di classificazione dei liquidi infiammabili ai sensi del Regolamento CE 1272/2008 [2] ed a tale categoria è associata l'indicazione di pericolo H 225 (liquido e vapore facilmente infiammabili). Pertanto sono state introdotte delle specifiche misure di sicurezza finalizzate a inertizzare il volume interno dei reattori e a gestire in modo sicuro sia i loro sfiati nel serbatoio di blowdown che l'alimentazione dei reagenti solidi nei due suddetti reattori.

La sicurezza nella gestione dei processi dell'impianto di polimerizzazione: il sistema di termostatazione

Ogni reattore di esterificazione, a seconda delle fasi, lavora a diversi livelli di temperatura e le sue condizioni termiche sono regolate da un sistema di termostatazione costituito da:

- una serpentina in cui fluisce olio diatermico;
- una batteria di scambiatori a fascio tubiero;
- due pompe centrifughe in parallelo.

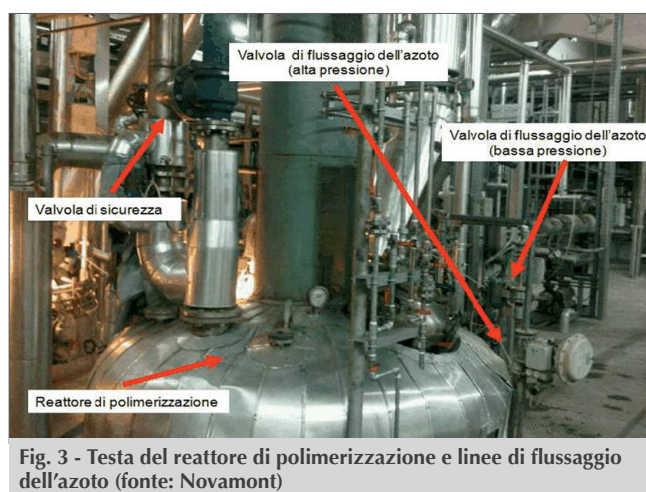
Questa ultima soluzione è stata adottata per garantire continuità alla circolazione del fluido nella camicia (serpentina) anche in caso di guasto di una delle due turbomacchine operatrici. Questo aspetto non è di rilevanza secondaria ai fini del livello di sicurezza del ciclo produttivo, in quanto tale opzione garantisce la sottrazione di calore dal reattore di polimerizzazione, evitando l'insorgere di reazioni fuggitive, che potrebbero essere favorite da fasi esotermiche [3]. La struttura dei sistemi di termostatazione è identica per i due reattori principali (esterificazione e polimerizzazione) di ciascuna linea. Una centralina di termostatazione dell'olio, associata ad un sistema automatico di gestione, è in grado di



regolare con esattezza la temperatura dell'olio da inviare ai reattori e conseguentemente la temperatura della massa reagente all'interno di essi. La reazione di esterificazione è fortemente endotermica ($\Delta H_r > 0$, cioè la reazione avviene con assorbimento di energia termica dall'esterno) e ciò facilita la gestione del processo, poiché solitamente sono le reazioni esotermiche ($\Delta H_r < 0$, cioè vi è rilascio di calore verso l'ambiente esterno) quelle che presentano maggiori problematiche di sicurezza, dal momento che è necessario rimuovere il calore prodotto per evitare che ciò produca un aumento della cinetica di reazione [4], con ulteriore sviluppo di energia termica e la possibilità di innescare una reazione fuggitiva (*runaway*). I processi condotti, la modesta entità dell'energia termica rilasciata e la presenza del sistema di termostatazione in grado di "asportare" con rapidità il calore sviluppatosi, attraverso il raffreddamento del fluido termovettore con acqua di torre, consentono di ritenere estremamente basso il rischio di insorgenza di reazioni *runaway*, anche in presenza di errori degli operatori o nell'alimentazione delle materie prime. Nonostante la debole esotermia del processo non si è rinunciato alla possibilità di effettuare un "raffreddamento di emergenza" (incremento del livello di sicurezza) dei reattori [5], qualora le condizioni lo richiedessero. Questa soluzione consente di inviare direttamente in camicia l'olio diatermico, bypassando l'intera linea del circuito primario.

La sicurezza nella gestione dei processi dell'impianto di polimerizzazione: la presenza di SOV

Particolare attenzione è stata rivolta alla fase di carico dei reagenti solidi nei reattori (sia di esterificazione che di polimerizzazione) in quanto essi lavorano in condizioni di vuoto ($p < p_{atm}$) e pertanto sono state adottate misure di sicurezza finalizzate ad evitare pericolose infiltrazioni di aria, che potrebbe generare miscele potenzialmente esplosive con i solventi presenti nei reattori. Ciò è stato otte-



nuto con la polmonazione di entrambi i reattori con azoto (Fig. 3) per inertizzare il loro volume interno e con l'alimentazione delle materie prime solide mediante tramogge di carico flussate con N_2 (gas inerte) al fine di evitare che l'ambiente "interno" del reattore venga a contatto con l'ambiente esterno (aria). Specifiche soluzioni tecniche sono state predisposte per la gestione degli sfiati dei reattori (di esterificazione e di polimerizzazione) a causa della presenza al loro interno di composti infiammabili (solventi), che potrebbero essere trascinati nel serbatoio di *blowdown* (unità di raccolta). La portata gassosa, espulsa dagli sfiati, ha un tenore volumetrico di O_2 residuo estremamente basso, che viene costantemente monitorato da analizzatori (Fig. 4) per evitare di ricadere all'interno del campo di infiammabilità della miscela. La ridondanza di tale strumentazione assicura continuità alla rilevazione anche in presenza di guasti. Inoltre le linee di convogliamento degli sfiati al serbatoio di *blowdown* vengono mantenute in costante depressione al fine di evitare anche minime perdite verso l'esterno, le quali potrebbero generare delle atmosfere potenzialmente esplosive, introducendo una situazione di possibile pericolo per gli operatori.

Queste linee sono provviste anche di misure di protezione dalle esplosioni, quali arrestatori di fiamma (Fig. 5) in grado di estinguere onde di combustione, provenienti da entrambi i versi di flusso (installazione in-line), e resistere a sovrappressioni anche

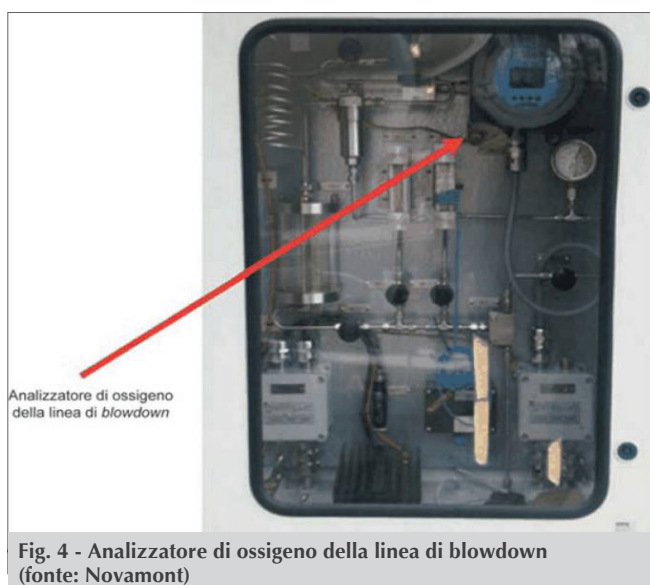


Fig. 4 - Analizzatore di ossigeno della linea di blowdown (fonte: Novamont)

elevate. Inoltre l'unità di raccolta è costantemente inertizzata con azoto per evitare la formazione di atmosfere potenzialmente esplosive.

La strumentazione impiegata per la gestione del ciclo produttivo del Mater-Bi presenta un elevato grado di affidabilità ed è opportunamente ridondata per garantire elevati standard di sicurezza e di capacità di controllo, evitando pericolose deviazioni dei parametri di esercizio dalle condizioni impostate. Ciò viene conseguito mediante regolari manutenzioni, verifiche di funzionalità e tarature periodiche degli strumenti di misura in modo da ridurre la probabilità di malfunzionamenti. Tale strumentazione permette sia la verifica in campo sia il monitoraggio e la supervisione da remoto, presso la sala controllo, dei dati e dei valori delle grandezze di riferimento.

Conclusioni

Le misure di sicurezza adottate per la gestione dei processi di polimerizzazione, sono caratterizzate da un tempestivo e preciso intervento, che è stato ottimizzato mediante il supporto della ridondanza della strumentazione, che riduce al minimo le deviazioni dalle condizioni ottimali delle grandezze fisiche di riferimento. In questo modo è stato possibile coniugare il raggiungimento di elevati standard di qualità con la conduzione in sicurezza dell'intero processo produttivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Pietrangeli, R. Lauri, D.S. Accardi, "Biotecnologie per lo sviluppo sostenibile: Applicazioni e Sicurezza", Monografia INAIL Ricerca, Milano, 2014, ISBN 978-88-7484-385-5.
- [2] Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 Dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele.
- [3] R. Lauri *et al.*, "Condurre in sicurezza una reazione con sviluppo di idrogeno", *ICP Rivista dell'industria chimica*, gennaio 2009, 26.
- [4] J.A. Barton, R.L. Rogers, "Chemical Reaction Hazards", IChemE, 2nd Ed., 1996.
- [5] J.A. Barton, P.F. Nolan, "Incidents in the Chemical Industry Due to Thermal Runaway Reactions", IChemE Symposium Series, No. 115, 1989.

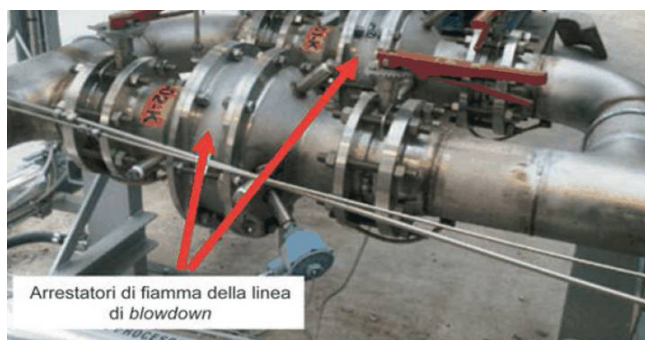


Fig. 5 - Arrestatori di fiamma della linea di blowdown (fonte: Novamont)

Safe Management of an Industrial Process Aimed at Bioplastics Production

In order to support the diffusion of models of sustainable development, renewable feedstocks are used to produce bioplastics. The paper describes the technical systems, applied to a bioplastics production cycle from maize starch in order to improve the safety level of the synthesis stage, which is the first step of the examined productive process.

