

PREVENZIONE DI REAZIONI RUNAWAY NEI PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE: USO DI INIBITORI

Ampelli C. 1, Di Bella D. 1, Russo A. 1, Maschio G. 2

1, Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali, Università di Messina, salita Sperone, 31 – 98166 Sant’Agata di MESSINA (Italy)

2, Dipartimento di Processi ed Impianti di Ingegneria Chimica “I. Sorgato”, Università di Padova, via Marzolo, 9 – 35131 PADOVA (Italy)

SOMMARIO

L’inibizione di reazione è stata utilizzata come sistema di prevenzione di fenomeni runaway che potrebbero verificarsi durante reazioni esotermiche quali ad esempio le polimerizzazioni radicaliche. Quando nel corso di un processo il sistema di raffreddamento non riesce a smaltire la quantità di calore sviluppata dalla reazione, questo può accumularsi nella massa reagente provocando un incremento della temperatura tale da generare reazioni runaway. L’inibizione di reazione è un metodo che impedisce il verificarsi di queste situazioni poiché permette di intervenire prima che il sistema sfugga completamente al controllo. L’uso della calorimetria di reazione accoppiata ad un particolare sistema (EWDS, Early Warning Detection System) in grado di rivelare precocemente l’insorgere dei fenomeni runaway, ha permesso di studiare l’influenza di alcune sostanze inibenti sul decorso del processo di polimerizzazione del metilmetacrilato. Dallo studio è emerso il diverso comportamento delle due sostanze utilizzate: l’idrochinone ha manifestato proprietà da inibitore bloccando completamente il processo di polimerizzazione; l’1,4-benzochinone, invece, abbassando la velocità di reazione si è comportato da ritardante. L’introduzione nel reattore di entrambe le specie, seppur in modo diverso, ha modificato il meccanismo di reazione, ed ha impedito l’insorgere dei fenomeni runaway. L’uso del ritardante in particolare, esplicando un’azione più blanda, ha mostrato maggiore efficacia nel controllo del processo, pertanto il suo impiego può essere preferito a quello dell’inibitore. L’efficienza dimostrata dall’inibizione di reazione, sulla base degli esperimenti descritti in questo lavoro, apre nuove prospettive di studio nella prevenzione di incidenti industriali.

1. INTRODUZIONE

Il problema che più frequentemente si riscontra nei reattori chimici industriali utilizzati per processi esotermici, è la perdita di controllo della temperatura di reazione che può generare fenomeni runaway. Questo accade perché, durante il corso della reazione, la velocità con cui si sviluppa il calore supera quella con cui lo stesso viene smaltito dal sistema di raffreddamento e l’accumulo di calore nella massa reagente può essere tale da determinare un aumento incontrollato della temperatura e di conseguenza della velocità di reazione fino a generare esplosioni termiche o reazioni runaway. Per impedire che questo accada è opportuno adottare le adeguate contromisure.

Da una classifica redatta da Nolan e Barton [1] sulle tipologie di processo per le quali si sono avuti decorsi runaway nel periodo tra il 1962 e il 1987, è emerso che il maggior numero incidenti derivi da processi di polimerizzazione. Sempre sulla base di tale classifica è stata effettuata successivamente un’ulteriore analisi più particolareggiata delle cause di incidenti verificatisi in reattori di polimerizzazione i cui risultati sono riportati in tabella 1 [2].

Tabella. 1: Cause di incidenti in reattori discontinui di polimerizzazione.

<p>a) Chimica del processo (25%)</p> <ul style="list-style-type: none">- sottostima del calore di reazione- fenomeni di auto-accelerazione- rapida decomposizione dell'iniziatore- assenza di inibitore- presenza di impurezze- altro <p>b) Impianto e operazioni (70%)</p> <ul style="list-style-type: none">- guasto nel sistema di raffreddamento- guasto nel sistema di agitazione- blocco dei dispositivi meccanici- sovraccarico dei reagenti- errore dell'operatore <p>c) Stoccaggio (5%)</p>

Osservando la tabella si può concludere che nel caso di decomposizioni esplosive o reazioni esotermiche sfuggite al controllo, il verificarsi di tali eventi incidentali è dovuto maggiormente a [3]:

- mancanza di conoscenze sulla chimica/termodinamica del processo;
- influenza di contaminanti;
- inosservanza delle procedure operative;
- variazione del rapporto tra i reagenti;
- mancanza di agitazione;
- ricerca bibliografica incompleta;
- raffreddamento insufficiente;
- errato passaggio di scala;
- arresto dell'agitatore;
- errato caricamento del reattore.

Tra i sistemi per la mitigazione delle reazioni runaway esistenti, i più utilizzati a livello industriale e i più discussi in letteratura sono sicuramente il "venting" e il "containment" [4]. Esiste un altro metodo, l'inibizione della reazione, che tuttavia viene poco utilizzato. Ciò è imputabile all'elevata pericolosità che si riscontra in fase di studio, nel condurre prove sperimentali in condizioni prossime a quelle runaway [5].

Il metodo dell'inibizione consiste nell'iniezione, durante le primissime fasi di sviluppo del fenomeno runaway, di piccole quantità di una particolare sostanza all'interno del reattore. Tale sostanza può interferire con la reazione in due modi: come ritardante, abbassandone la velocità, o come inibitore, bloccandola completamente. Un sistema di inibizione viene utilizzato a seconda del meccanismo di reazione e si adatta teoricamente a tutti quei processi che, nelle fasi iniziali, coinvolgono radicali liberi. Nonostante però l'apparente facilità di applicazione, sono state riscontrate notevoli difficoltà nella conduzione di prove sperimentali, derivanti dal lento mescolamento della sostanza inibente con la miscela di reazione, dal difficile posizionamento dell'iniettore all'interno del reattore e dalla scelta del metodo più adeguato per la rivelazione precoce dell'inizio del fenomeno runaway [4].

Per far fronte a quest'ultimo problema, in questo lavoro è stato utilizzato un particolare sistema di rivelazione (EWDS, Early Warning Detection System) che ha permesso di individuare precocemente l'insorgere di fenomeni runaway. Il criterio di rivelazione, introdotto da Strozzi, è basato sul calcolo della divergenza del reattore su un segmento di reazione [6]. Quando il sistema EWDS produce un segnale di allarme, la reazione in corso potrebbe evolvere verso situazioni runaway. In questo modo è possibile intervenire introducendo nel reattore la sostanza inibente per impedire che ciò accada.

2 TEORIA

2.1 Criterio Della Divergenza

In una serie di lavori recenti è stato presentato un criterio per l'individuazione dei confini entro i quali è possibile che si sviluppino fenomeni runaway [6,7]. La formulazione di tale criterio nasce dall'applicazione di tecniche tratte dalla teoria dei sistemi non lineari per la caratterizzazione della sensitività dei reattori chimici. Il criterio si basa sul calcolo della divergenza del sistema e sull'assunzione che, se nel corso di una reazione questa diventa positiva, il sistema può degenerare in un processo runaway. La divergenza è una grandezza scalare definita per ogni punto come la somma delle derivate parziali dei bilanci di energia e di massa rispetto alle variabili temperatura e conversione del sistema. Il criterio è stato applicato on-line a reattori batch e semibatch operanti in condizioni isoperiboliche e isoterme [8]. I risultati ottenuti hanno dimostrato la validità del metodo che è in grado di distinguere tra situazioni runaway e non runaway senza la produzione di falsi allarmi. Questo ultimo punto, di fondamentale importanza, segna un passo in avanti rispetto ai dispositivi di rivelazione precoce già esistenti che, basandosi sulla sola valutazione di derivate di temperatura, producono inevitabilmente dei falsi allarmi [9].

Per calcolare on-line la divergenza senza dover risolvere le equazioni differenziali del sistema, si ricorre alla tecnica di ricostruzione dello spazio delle fasi. Si tratta di uno strumento matematico che permette di descrivere il comportamento dinamico di un sistema secondo un'analogia geometrica. A ciascuno stato del sistema corrisponde un punto definito nello spazio delle fasi, la cui evoluzione può essere rappresentata da una traiettoria. In un reattore chimico batch o semi-batch lo spazio delle fasi è rappresentato dalle concentrazioni delle specie e dalle temperature e, in un decorso normale, le rispettive traiettorie convergono in un punto finale ma in caso di reazione fuggitiva queste possono divergere notevolmente. Nel nostro caso, la ricostruzione dello spazio delle fasi è stata effettuata dalle sole misure di temperatura all'interno del reattore.

A partire dalle equazioni che esprimono la divergenza del reattore (div) e la variazione del volume nello spazio delle fasi (ΔV_{ps}) si può dimostrare come $div > 0$ equivalga a verificare che [10]:

$$\Delta V_{ps}(t) > 0 \quad (1)$$

Quindi il parametro ΔV_{ps} può essere utilizzato in luogo della divergenza per seguire la sensitività del sistema in reazione [11].

In Fig. 1 è possibile osservare l'evoluzione del volume nello spazio delle fasi per una ricostruzione in due dimensioni ($d_E=2$). L'intervallo di tempo tra due operazioni di calcolo del volume è definito come Δt_1 , mentre l'intervallo di tempo tra due punti nello spazio delle fasi, Q_0 e Q_1 , è definito come Δt_2 .

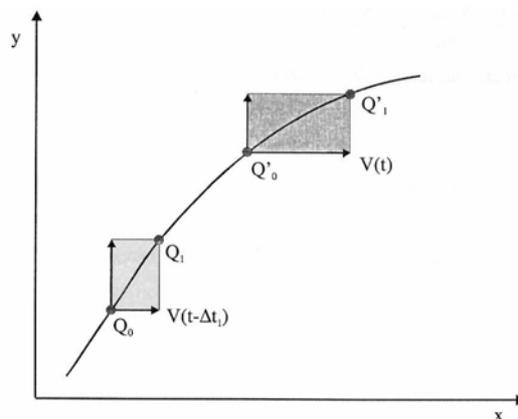


Figura 1. Rappresentazione dell'evoluzione dell'area (volume) per una ricostruzione dello spazio in due dimensioni ($d_E=2$) utilizzando una traiettoria di temperatura del reattore.

Il volume viene calcolato usando l'equazione seguente:

$$V_{ps}(t) = \left| \det \begin{bmatrix} Q_1^x - Q_0^x & 0 \\ 0 & Q_1^y - Q_0^y \end{bmatrix} \right| \quad (2)$$

dove (Q_i^x, Q_i^y) sono le componenti x e y del vettore \vec{Q}_i . In seguito ΔV_{ps} viene ottenuto come:

$$\Delta V_{ps} = \frac{V_{ps}(t) - V_{ps}(t - \Delta t_1)}{\Delta t_2} \quad (3)$$

Quando

$$\Delta V_{ps}(t) > \Delta V_{ps}^{lim} > 0 \quad (4)$$

le condizioni sono prossime ad un fenomeno runaway e il sistema EWDS fornisce un segnale di allarme. Il valore ΔV_{ps}^{lim} viene determinato preliminarmente con esperimenti controllati di riscaldamento e raffreddamento del reattore.

2.2 Calorimetria Di Reazione

La calorimetria di reazione si basa sulla risoluzione dell'equazione di bilancio di energia qui di seguito riportata per un reattore batch agitato e incamiciato operante in condizioni batch [12]:

$$C_P \frac{dT_R}{dt} = UA(T_J - T_R) + \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{loss} + P_{stirrer} \quad (5)$$

dove T_R e T_J sono le temperature del reattore e della camicia, K; C_P è la capacità termica totale del sistema, J/K; UA il coefficiente di scambio termico globale, W/K; \dot{Q}_{chem} il flusso di calore sviluppato dalla reazione chimica, W; \dot{Q}_{loss} il flusso di calore disperso verso l'ambiente esterno, W; $P_{stirrer}$ la potenza dissipata a causa dell'agitazione, W.

Nei processi di polimerizzazione il calore sviluppato dalla reazione chimica è direttamente proporzionale alla quantità di monomero che si consuma. Integrando opportunamente il flusso di calore \dot{Q}_{chem} è possibile calcolare la conversione della reazione.

3 PROVE SPERIMENTALI

Questo studio è stato incentrato sul processo di polimerizzazione del metilmetacrilato (MMA) la cui reazione procede attraverso un meccanismo radicalico a catena, attivato dalla decomposizione termica dell'iniziatore. I radicali generati, essendo specie altamente reattive, reagiscono velocemente con il monomero per dare oligomeri i quali, a loro volta, portano alla formazione di catene polimeriche con una certa massa molecolare.

L'introduzione di un inibitore o di un ritardante in questo sistema reagente può causare una rapida diminuzione della velocità di polimerizzazione. La sostanza, infatti, interagendo con le diverse tipologie di radicali presenti, può portare alla formazione di specie sufficientemente stabili bloccando le successive reazioni a catena. In questo lavoro sono state utilizzate due sostanze classificate come inibenti per reazioni che procedono con meccanismo radicalico, e sono:

- idrochinone (Hq)
- 1,4-benzochinone (Bq)

È stato effettuato uno studio preliminare del loro comportamento attraverso la calorimetria a scansione differenziale (DSC). A causa delle modeste quantità di campione richieste dall'uso di questa tecnica, la polimerizzazione del MMA è stata eseguita in massa. Le successive prove sperimentali sono state condotte dapprima in un piccolo reattore in vetro (100 ml) operante in condizioni batch isoperiboliche, e in seguito condotte in un reattore d'acciaio più grande (2 l), operante in condizioni isoterme. L'impiego dei due reattori di dimensioni maggiori ha permesso di studiare il processo di polimerizzazione in emulsione che, essendo un sistema eterogeneo multifase, presenta una cinetica più complessa [13].

La scelta di studiare il processo in emulsione è stata dettata dall'elevata diffusione a livello industriale nella produzione di lattici, vernici e adesivi, e dalla potenziale sorgente di pericolo che questo sistema rappresenta. Infatti l'elevata esotermicità del processo da una parte e la possibile perdita della stabilità dell'emulsione dall'altra, costituiscono aspetti importanti che possono portare alla perdita di controllo della temperatura nel reattore e allo sviluppo di notevoli quantità di calore dovute alla reazione in massa dei monomeri reagenti. Risulta quindi opportuno in questi casi l'uso combinato di un sistema di monitoraggio che permetta di rivelare precocemente l'insorgere di fenomeni runaway, e di un sistema di mitigazione, quale quello dell'inibizione di reazione proposto da questo lavoro, per evitare l'accadimento di incidenti industriali.

Durante gli esperimenti, il criterio della divergenza è stato utilizzato on-line per identificare l'insorgere di reazioni runaway. Nelle prove in cui il sistema EWDS ha fornito il segnale di allarme, si è intervenuti introducendo piccole quantità di inibitore o ritardante nella miscela di reazione.

3.1 Calorimetria a Scansione Differenziale

Le prove preliminari di polimerizzazione in massa sono state condotte utilizzando un calorimetro a scansione differenziale della TA Instruments (Modello DSC Q100). Il monomero MMA è stato purificato prima dell'uso attraverso una serie di lavaggi alcalini, mentre come iniziatore radicalico è stato scelto l' α,α' -azoisobutirronitrile (AIBN); entrambi sono stati forniti dalla Fluka. Le specie inibenti, idrochinone e 1,4-benzochinone, sono state fornite dalla Aldrich.

Per la determinazione delle condizioni operative migliori è stato variato il rapporto molare iniziatore/specie inibente tra una prova e l'altra nell'intervallo 0.15 – 7.5.

Per la preparazione del campione sono stati disciolti, a temperatura ambiente, 50 mg di AIBN con una predeterminata quantità di specie inibente in 5.3 ml di MMA. Un piccolo volume di soluzione (~20 μ l) è stato poi introdotto nel portacampione DSC e sigillato accuratamente per evitare perdite di peso per evaporazione. Quindi il campione e il suo opportuno riferimento, sono stati sistemati sugli appositi alloggiamenti della cella DSC e, dopo una prima fase di equilibratura, sono stati riscaldati rapidamente alla temperatura di reazione (80°C).

3.2 Calorimetria Di Reazione

Per ottenere informazioni sulla stabilità della miscela durante il corso della reazione, sono state effettuate alcune prove preliminari di polimerizzazione in emulsione in un piccolo reattore di vetro da 100 ml, in condizioni batch isoperiboliche. Questi test hanno permesso di determinare parametri quali la temperatura di reazione, il rapporto molare iniziatore/specie inibente e la modalità di iniezione della sostanza inibente all'interno del sistema.

Stabilite le condizioni operative, gli esperimenti sono stati poi condotti in un calorimetro di reazione più grande con capacità di 2 l, in acciaio, agitato ed incamiciato e resistente fino ad una pressione di 60 bar. Tutte le prove sono state effettuate in condizioni batch isoterme, ad una temperatura di 70°C con un volume totale della miscela reagente di 1 l. L'apparato sperimentale molto semplice, schematizzato in Fig. 2, è stato assemblato con componenti facilmente reperibili in commercio [14, 15].

Il sistema reagente è stato ottenuto da una miscela costituita principalmente da MMA (~50%) e acqua deionizzata (~50%). Il persolfato di potassio disciolto in acqua, è stato utilizzato come iniziatore radicalico.

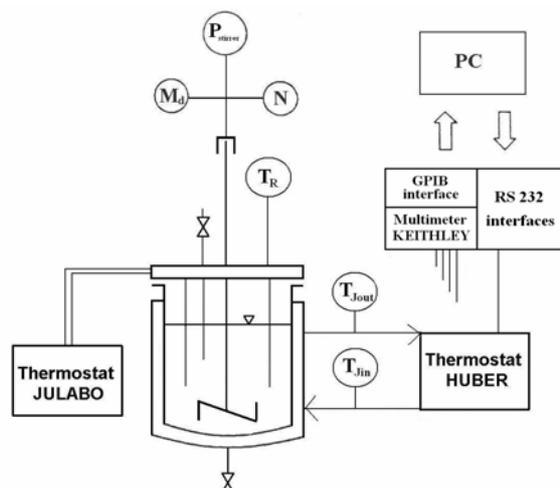


Figura 2. Schematizzazione dell'apparato sperimentale

Lo schema di reazione prevede che l'iniziatore, una volta introdotto nel sistema reagente, si decomponga dando origine a radicali instabili i quali, reagendo con il monomero, attraverso una serie di reazioni, formano gli oligomeri.

L'emulsionante, fornito dalla Rohm&Haas Italia (Mozzanica, BG) è lo stesso utilizzato industrialmente. La natura dell'emulsionante determina la stabilità dell'emulsione e gioca un ruolo fondamentale nei processi diffusivi che regolano la migrazione del monomero all'interno delle particelle dove avviene principalmente la reazione di polimerizzazione.

La procedura sperimentale prevedeva la preparazione dell'emulsione direttamente in situ. Una soluzione acquosa di emulsionante (16.3 g di emulsionante in 460 ml di acqua deionizzata) veniva introdotta all'interno del reattore d'acciaio insieme a 502 ml di MMA precedentemente purificato. Il tutto veniva agitato vigorosamente a temperatura ambiente fino alla formazione di una emulsione stabile. Dopo la calibrazione necessaria per determinare il coefficiente di scambio termico UA e la capacità termica C_p , si avviava la reazione introducendo la soluzione acquosa di iniziatore radicalico (4.7 g in 6 ml di acqua). Per comprendere meglio l'azione delle due specie inibenti sul processo di polimerizzazione in emulsione, sono state effettuate due tipologie di prove: nella prima, l'aggiunta della specie inibente avveniva non appena il sistema EWDS forniva il segnale d'allarme; nella seconda, questa aggiunta avveniva immediatamente dopo l'introduzione dell'iniziatore.

4 RISULTATI

4.1 Polimerizzazione In Massa

In Fig. 3 è riportato il profilo del flusso del calore di reazione (\dot{Q}_{chem}) in funzione del tempo per una prova sperimentale condotta al DSC in assenza di sostanze inibenti. La reazione, come si può osservare dal grafico, è fortemente esotermica ($Q_{chem}=570$ J/g) e presenta un picco di auto-accelerazione dovuto all'effetto gel che è caratteristico dei monomeri acrilici quale il MMA.

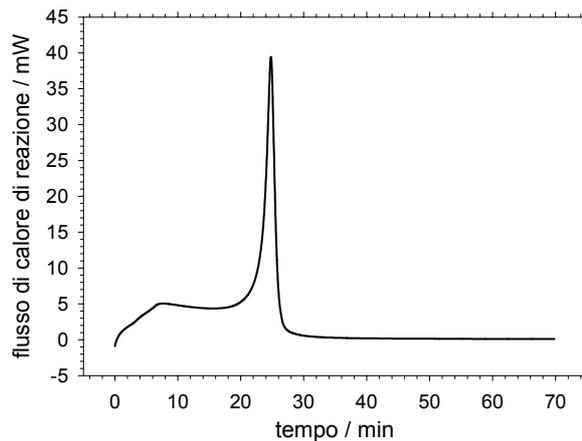


Figura 3. Flusso di calore di reazione vs tempo per un esperimento DSC a 80°C in assenza di sostanza inibente

L'introduzione di un inibitore o di un ritardante nella miscela di reazione altera questo andamento a seconda della natura e della quantità di sostanza introdotta.

In Fig. 4 sono riportati i profili di conversione in funzione del tempo per le prove sperimentali condotte, nelle medesime condizioni operative, variando esclusivamente il contenuto di idrochinone (Hq). Si può notare come tale quantitativo influenzi sia la durata del periodo di induzione iniziale che il profilo di conversione. Le curve, infatti, presentano un periodo di induzione tanto più lungo quanto maggiore è la quantità di idrochinone introdotta e la reazione di polimerizzazione non si attiva fino a quando quest'ultimo non si è consumato del tutto. Inoltre per rapporti AIBN/Hq superiori ad 1, la reazione procede con lo stesso andamento che si avrebbe in assenza di idrochinone, anche se i valori di conversione finale raggiunti sono più bassi. L'idrochinone ha, quindi, il comportamento caratteristico degli inibitori.

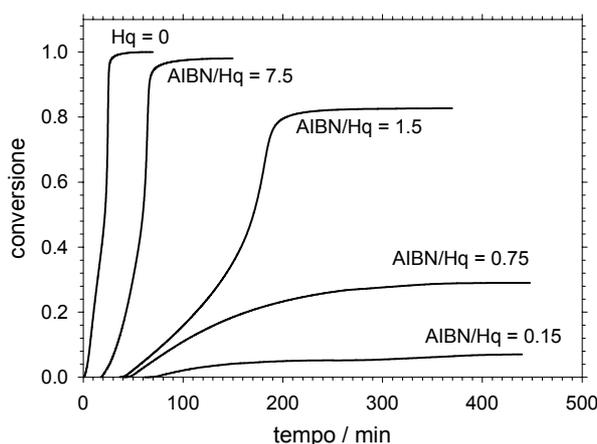


Figura 4. Profili di conversione per prove DSC in presenza di idrochinone

I profili di conversione, riportati in Fig. 5, per le prove condotte in presenza di diversi quantitativi di benzochinone (Bq) mostrano il differente comportamento di questa specie rispetto alla precedente. Si nota subito l'assenza del periodo di induzione ma, come nel caso dell'idrochinone, al diminuire del rapporto AIBN/Bq si osserva la diminuzione della velocità di polimerizzazione e il raggiungimento di valori finali di conversione più bassi. Questo perché il benzochinone è meno reattivo e neutralizza solo una parte dei radicali liberi presenti, non riuscendo a bloccare totalmente la reazione. Inoltre compete con il monomero nella reazione con i radicali delle catene in crescita, con i quali forma prodotti

inattivi; in questo modo la reazione procede anche se la velocità globale di polimerizzazione si abbassa. Il benzochinone si comporta quindi da ritardante.

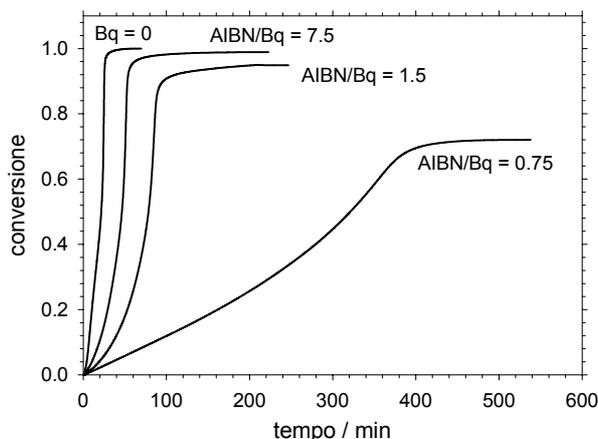


Figura 5. Profili di conversione per prove DSC in presenza di 1,4-benzochinone

4.2 Polimerizzazione In Emulsione

Le prove preliminari condotte sul piccolo reattore di vetro hanno permesso di determinare le condizioni operative da adottare nel passaggio di scala al calorimetro di reazione da 2 l. La concentrazione di idrochinone o benzochinone deve essere sufficiente da bloccare efficientemente il fenomeno runaway, ma non eccessiva per evitare che la formazione di croste sulle pareti interne del reattore impedisca un corretto controllo da parte del sistema di raffreddamento e comprometta la qualità del prodotto. Nei passaggi di scala a reattori industriali, questo aspetto è determinante per la sicurezza del processo, in quanto aumentando la quantità della massa reagente, aumenta di conseguenza il calore prodotto dalla reazione stessa. Il rapporto iniziatore/sostanza inibente pertanto, sulla base dei precedenti esperimenti, è stato fissato al valore di 7.5.

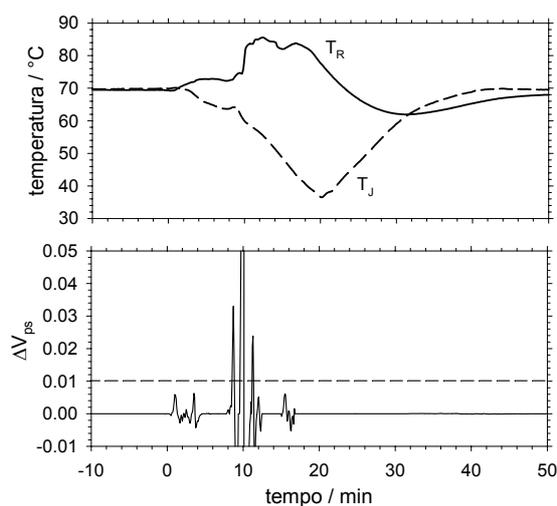


Figura 6. Profili di temperatura del reattore e della camicia (sopra) e di ΔV_{ps} (sotto) per prova su reattore in acciaio in assenza di sostanze inibenti

In Fig. 6 sono riportati i risultati per la prova condotta in assenza di sostanze inibenti in condizioni batch isoterme. Nella parte alta del grafico sono mostrati i profili di temperatura del reattore e della camicia. Si può notare che, subito dopo l'introduzione della soluzione di iniziatore al tempo $t=0$, la temperatura all'interno del reattore inizia ad aumentare e che, nonostante il raffreddamento da parte

del sistema di termostatazione, si raggiunge comunque un picco massimo di 85.5°C. Il criterio della divergenza ha permesso di rivelare precocemente questo comportamento anomalo della temperatura di reazione, come dimostra la parte bassa del grafico. In essa, infatti, è riportato l'andamento della variazione del volume nello spazio delle fasi ΔV_{ps} in funzione del tempo durante la prova. La linea orizzontale tratteggiata indica il valore di soglia di ΔV_{ps} (ΔV_{ps}^{lim}); tale valore limite, fissato a 0.01, è stato determinato mediante test preliminari di raffreddamento e riscaldamento del reattore. Ricordando che se ΔV_{ps} è positivo anche la divergenza è positiva [6] e quando viene verificata l'Eq. (4), il sistema EWDS fornisce un segnale di allarme, si osserva che il primo allarme si è avuto dopo 8 min e 45 s dall'inizio della reazione. Ciò significa che il sistema EWDS ha segnalato l'anomalia di reazione 3 min e 35 s prima che fosse raggiunto il picco massimo di temperatura all'interno del reattore. Tale intervallo di tempo è stato sufficiente per intervenire aggiungendo alla massa reagente una sostanza capace di bloccare sul nascere il fenomeno runaway.

Nelle prove successive, infatti, la rapida introduzione di idrochinone o di benzochinone al segnale di allarme prodotto dal sistema EWDS, ha permesso di controllare la temperatura del reattore mantenendola al di sotto dei 75°C (vedi Fig. 7). Sebbene lo scopo di prevenire i fenomeni runaway sia stato raggiunto con entrambe le specie, il loro comportamento è stato comunque molto diverso. Tali differenze sono più chiare se si osservano i profili di conversione in funzione del tempo, ricavati mediante opportuna integrazione del flusso di calore di reazione e riportati in Fig. 8.

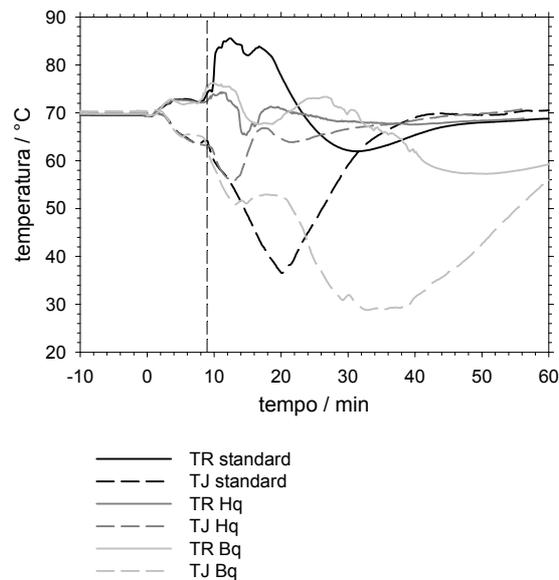


Figura 7. Profili di temperatura nel reattore (linee continue) e nella camicia (linee tratteggiate) per prove condotte su reattore in acciaio, nelle quali la sostanza inibente è stata aggiunta al primo allarme

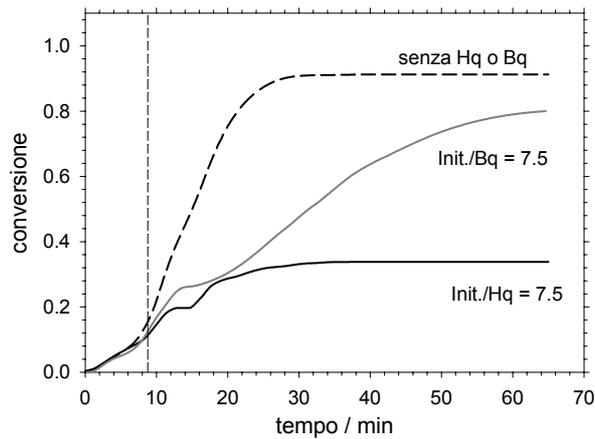


Figura 8. Profili di conversione per prove condotte su reattore in acciaio, nelle quali la sostanza inibente è stata aggiunta al primo allarme

L'introduzione di idrochinone ha determinato una notevole diminuzione della velocità di polimerizzazione fino all'arresto della reazione ad un valore di conversione molto basso già dopo pochi minuti dal suo inizio (circa il 30%). Il benzochinone, invece, pur rallentando la reazione, ha permesso, comunque, il raggiungimento di un alto grado di conversione finale (circa l'80%).

Per meglio comprendere l'azione delle due sostanze inibenti sul processo di polimerizzazione in emulsione sono state condotte ulteriori prove sperimentali, nelle quali l'idrochinone e il benzochinone sono stati aggiunti nel reattore all'inizio della reazione immediatamente dopo l'introduzione dell'iniziatore radicalico. In Fig. 9 sono riportati i profili di temperatura di questi esperimenti. Per entrambe le prove sembra manifestarsi un lungo periodo di induzione, circa 80 minuti, che in realtà si ha solo per la prova condotta in presenza di idrochinone. Osservando attentamente la prova con benzochinone, infatti, si ha una piccolissima differenza di temperatura tra reattore e camicia che sta ad indicare che la reazione di polimerizzazione inizia subito anche se procede molto lentamente.

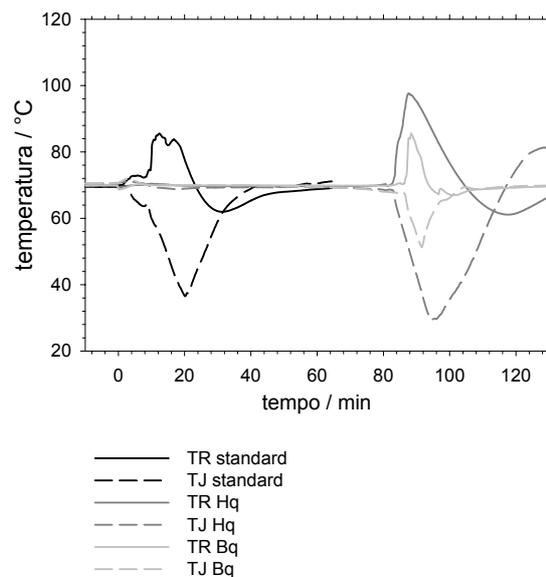


Figura 9. Profili di temperatura nel reattore (linee continue) e nella camicia (linee tratteggiate) per le prove nel reattore d'acciaio in cui la sostanza inibente è stata aggiunta all'inizio della reazione.

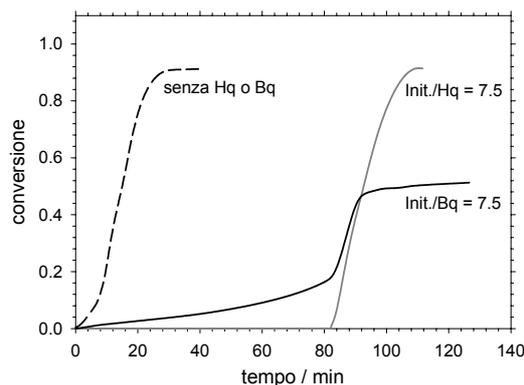


Figura 10. Profili di conversione per le prove nel reattore d'acciaio in cui la sostanza inibente è stata aggiunta all'inizio della reazione

In Fig. 10 è possibile osservare il confronto tra i profili di conversione ricavati per queste ultime prove sperimentali.

Queste ulteriori prove in emulsione confermano quanto già osservato per quelle in massa: l'idrochinone agisce principalmente sui radicali primari e si comporta da vero inibitore poiché, dopo il periodo di induzione, la reazione di polimerizzazione procede con lo stesso andamento ottenuto in assenza di sostanza inibente; Il benzochinone invece si comporta da ritardante, in quanto la sua azione, meno efficace nel bloccare la reazione, è diretta a tutti i radicali presenti in soluzione ed in particolare alle catene macromolecolari in crescita.

5. CONCLUSIONI

L'inibizione di reazione è un metodo poco utilizzato industrialmente a causa di alcune difficoltà nel reperire un metodo attendibile per la rivelazione precoce dei fenomeni runaway.

Negli esperimenti riportati in questo lavoro, l'utilizzo del sistema EWDS ha permesso di superare questi ostacoli. Ciò ha consentito lo studio e l'ampliamento delle conoscenze sull'applicazione dell'inibizione di reazione quale strumento alternativo nella prevenzione dei fenomeni runaway di alcuni processi di polimerizzazione. Le prove di laboratorio sono state effettuate in diverse condizioni operative attraverso l'uso della microcalorimetria DSC e della calorimetria di reazione.

I risultati hanno mostrato l'efficacia di questo metodo nel bloccare il fenomeno runaway. In particolare si è osservato che, l'uso di un ritardante, come l'1,4-benzochinone, se opportunamente impiegato in caso di comportamento anomalo della temperatura del reattore, è preferito a quello dell'inibitore in quanto consente di controllare il processo senza bloccare la reazione e di raggiungere conversioni finali elevate. Infatti, essendo meno efficace nel neutralizzare i radicali presenti in soluzione, determina il solo abbassamento della velocità di reazione. Naturalmente la scelta del ritardante deve essere mirata per non modificare le caratteristiche e le qualità del prodotto finale.

In conclusione, l'utilizzo dell'inibizione di reazione associata all'impiego del sistema EWDS apre nuove prospettive di sviluppo nella prevenzione dei fenomeni runaway come alternativa ai metodi attualmente in uso.

Ringraziamenti: Il presente lavoro è stato realizzato grazie ai finanziamenti ricevuti dall'Unione Europea nell'ambito del Progetto di Ricerca AWARD (Advanced Warning And Runaway Disposal) G1RD-CT-2000-00499.

BIBLIOGRAFIA

1. Nolan P.F., Barton J.A. (1987). Some lessons from thermal-runaway incidents. *Journal of Hazardous Materials*, 14, 233-239.
2. Maschio G., Bello T., Zanelli S. (1992). Analysis of runaway phenomena in polymerization reactors. *Proceedings of the 7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Taormina (Italy) 4-8 May 1992, 1, 12.
3. Cardillo P. (1988). Incidenti in ambiente chimico – Discussione di 100 casi. CINEAS, Milano.
4. McIntosh R.D., Nolan P.F. (2001). Review of the selection and design of mitigation systems for runaway chemical reactions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 14, 27-42.
5. Dakshinamoorthy D., Khopkar A.R., Louvar J.F., Ranade V.V. (2004). CFD simulations to study shortstopping runaway reactions in a stirred vessel. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 17, 355-364.
6. Strozzi F., Zaldívar J.M., Kronberg A., Westerterp K.R. (1999). On-line runaway prevention in chemical reactors using chaos theory techniques. *AIChE Journal*, 45, 2429-2443.
7. Zaldívar J.M., Cano J., Alòs M.A., Sempere J., Nomen R, Lister D.G., Maschio G., Obertopp T., Gilles E.D., Bosch J., Strozzi F. (2003). A general criterion to define runaway limits in chemical reactors. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 16, 187-210.
8. Bosch J., Strozzi F., Zbilut J.P., Zaldívar J.M. (2004). On-line runaway detection in isoperibolic batch and semi-batch reactors using the divergence criterion. *Computers and Chemical Engineering*, 28, 527-544.
9. L.Hub, J.D.Jones (1986). Early On-line Detection of exothermic Reaction, *Plant/Operation Progress*, 5, 221.
10. Arnold V.I. (1973). *Ordinary differential equations*, MIT Press, Cambridge.
11. Ampelli C., Di Bella D., Lister D.G., Maschio G., Soraci A.(2004). Progetto AWARD: Applicazione del sistema EWDS ai processi di polimerizzazione batch e semi-batch. *Atti del convegno VGR 2004*, Pisa, 19-21 Ottobre.
12. Maschio G., Ferrara I., Bassani C., Nieman H. (1999). An integrated calorimetric approach for the scale-up of polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, 54, 3273-3282.
13. Ampelli C., Di Bella D., Lister D.G., Maschio G. (2002a). Studio calorimetrico di processi di polimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici. 16° Convegno su: “La calorimetria di reazione per la sicurezza e lo sviluppo dei processi chimici”, Stazione Sperimentale per i Combustibili, Milano (3 dicembre 2002).
14. Maschio G., Ferrara I., Lister D.G. (2001). Determination of the heat transfer coefficient in polymerization reactors by Temperature Oscillation Calorimetry. *Dechema Monographs*, 137, 543-550.
15. Ampelli C., Di Bella D., Lister D.G., Maschio G. (2002). Applicazione della Calorimetria a Temperatura Oscillante allo studio di processi di polimerizzazione. *La Rivista dei Combustibili e dell'Industria Chimica*, 56, 3.