

ANALISI DI SICUREZZA DI PROCESSI ALTAMENTE REATTIVI MEDIANTE L'USO DI TECNICHE CALORIMETRICHE INTEGRATE

*Claudio Ampelli, Debora Di Bella, David G. Lister, Giuseppe Maschio**

Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Messina

Salita Sperone, 31 98166 Sant'Agata di Messina

* Tel. 090 676 5605 – Fax 090 391518 – E-mail: giuseppe.maschio@unime.it

SOMMARIO

L'analisi ed il monitoraggio di un processo chimico altamente reattivo si rendono necessari al fine di aumentare la produttività, diminuire i costi di produzione, migliorare la qualità dei prodotti ottenuti, e soprattutto prevenire gli incidenti e ridurre l'impatto ambientale.

L'analisi calorimetrica dei processi si presenta come uno strumento molto efficace per studiare il comportamento di reazioni chimiche fortemente esotermiche e/o con cinetiche autoacceleranti. Esistono diverse tecniche calorimetriche, ognuna delle quali presenta caratteristiche peculiari e può risultare, a seconda dei casi, vantaggiosa rispetto alle altre. L'uso di più tecniche calorimetriche nello studio della sicurezza di un processo consente di ottenere risultati dai quali è possibile trarre un gran numero di informazioni tra di loro integrabili. Tali tecniche devono consentire di determinare la termodinamica e la cinetica di reazione, i parametri di processo, i limiti di sicurezza della reazione chimica e l'eventuale sviluppo di prodotti indesiderati.

INTRODUZIONE

In molti processi chimici caratterizzati da una forte esotermicità, i fenomeni runaway rappresentano una delle più frequenti sorgenti potenziali di rischio, e possono avvenire non solo in fase di processo, ma anche durante lo stoccaggio e il trasporto di sostanze particolarmente reattive.

Un'analisi storica degli incidenti dovuti a fenomeni runaway ha dimostrato che una non approfondita conoscenza della chimica e della termodinamica del processo, o errori nella progettazione del reattore, sono tra le maggiori cause di questa tipologia di incidenti, che interessa con maggiore frequenza i processi batch rispetto ai processi continui [1,2,3,4].

Una reazione fuggitiva (reazione runaway) si verifica in seguito alla perdita di controllo della temperatura di reazione; quando infatti la velocità di sviluppo del calore (per effetto dell'esotermicità della reazione) è superiore alla sua velocità di smaltimento, la massa reagente è soggetta ad un aumento di temperatura indesiderato. La velocità con cui viene rimosso il calore aumenta linearmente con la temperatura, mentre la velocità di generazione del calore di reazione segue una legge esponenziale. Di conseguenza può verificarsi un "esplosione termica" cioè un aumento repentino della temperatura e della pressione in seguito all'attivazione di reazioni secondarie di decomposizione, violente ebollizioni, o rapida generazione di gas.

Quindi il generarsi di un fenomeno runaway in un sistema chimico industriale, può comportare gravi conseguenze, tra cui il rilascio nell'ambiente di sostanze altamente tossiche che possono formarsi in maniera incontrollata nelle condizioni estreme raggiunte dal sistema, getti incendiati, esplosioni confinate, proiezione di frammenti.

Gli incidenti provocati da reazioni fuggitive sono alquanto numerosi e le principali cause risultano equamente suddivise tra:

- mancanza di conoscenze della chimica/termochimica del processo
- inadeguata capacità di smaltimento del calore
- errori operativi
- errori nella progettazione

Per evitare le condizioni che possono portare ad una esplosione termica è quindi necessario avere una completa conoscenza della chimica e della termochimica (dati cinetici e termodinamici) della reazione desiderata e delle possibili reazioni secondarie oltre che delle caratteristiche di stabilità termica e delle proprietà fisiche di reagenti, intermedi e prodotti.

Al fine di ottenere queste informazioni, utili per prevenire gli incidenti ma anche necessarie per migliorare la qualità dei prodotti, aumentare la produttività e diminuire i costi di produzione, è possibile utilizzare l'analisi calorimetrica. In questo contesto, utili informazioni relative alle metodologie per la valutazione dei rischi in sistemi altamente reattivi sono ottenibili consultando il sito WEB del EU Thematic Network HARSNET [<http://www.harsnet.de>].

ANALISI CALORIMETRICA

La calorimetria si presenta quale strumento molto efficace per la determinazione dei parametri cinetici e di processo e, negli ultimi trent'anni, il suo utilizzo per lo studio di processi chimici è divenuto sempre più importante.

Esiste una grande varietà di tecniche calorimetriche, ognuna delle quali presenta caratteristiche peculiari tali da renderla, a seconda dei casi, vantaggiosa rispetto alle altre. L'uso di diverse tecniche calorimetriche nello studio di un processo consente di ottenere un gran numero di informazioni tra di loro integrabili [5,6,7,8,9].

Le tecniche calorimetriche adoperate devono essere tali da consentire di determinare la termodinamica e la cinetica di reazione, il coefficiente di trasferimento di calore, la potenza di agitazione ed i limiti di sicurezza di una reazione chimica, informazioni necessarie per la progettazione di un impianto industriale e per lo sviluppo e lo studio di strategie di controllo avanzate.

Un'analisi preliminare del processo, mirata alla determinazione dei parametri cinetici e termodinamici della reazione, può essere condotta utilizzando tecniche microcalorimetriche, come ad esempio la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC). Tale tecnica si basa sulla misura del flusso di calore necessario a mantenere il campione in esame ed un riferimento alla stessa temperatura quando questi vengono sottoposti ad un ciclo termico prestabilito. I diagrammi DSC sono grafici della velocità differenziale di riscaldamento (in mW) in funzione della temperatura o del tempo. L'area sottesa dal picco è direttamente proporzionale al calore di reazione e l'altezza della curva è direttamente proporzionale alla velocità di reazione. Una valutazione attendibile dei dati ottenuti richiede la corretta stima della linea di base.

In particolare la tecnica DSC ha il vantaggio di permettere la determinazione dei parametri cinetici e termodinamici del processo in modo molto preciso, in tempi rapidi e senza richiedere la manipolazione di grossi quantitativi di reagenti [10,11,12,13]. I dati ottenuti da questo tipo di calorimetria presentano però, in molti casi, lo svantaggio di essere ottenuti in condizioni molto diverse da quelle presenti in un reattore industriale e, in particolare, non tengono conto degli effetti legati all'agitazione, allo scambio termico e alle modalità operative. Questi parametri possono essere valutati tramite l'uso di calorimetri di reazione.

I calorimetri di reazione permettono infatti di riprodurre in laboratorio le condizioni proprie dei processi industriali discontinui e semi-continui. Inoltre, la calorimetria di reazione è particolarmente adatta al monitoraggio dei processi caratterizzati da una notevole esotermicità e da una cinetica di tipo autoaccelerante, come i processi di polimerizzazione, e per il miglioramento dei sistemi di controllo dei reattori chimici [14,15,16].

La calorimetria di reazione è basata sulla risoluzione dell'equazione di bilancio termico sul reattore. Il flusso di calore generato dalla reazione può essere determinato attraverso la valutazione dei singoli termini dell'equazione di bilancio di calore. I calorimetri di reazione si dividono in base alle modalità operative in isotermi ($T_R = \text{cost}$) ed isoperibolici ($T_J = \text{cost}$).

I calorimetri di reazione operanti in condizioni isoterme sono i più utilizzati nello studio dei processi di polimerizzazione in quanto i risultati ottenuti sono, in genere, direttamente trasferibili ai reattori industriali. In queste apparecchiature è possibile infatti determinare tutti quei parametri connessi all'efficienza dell'agitazione e dello scambio termico. Essi consentono inoltre la determinazione diretta della velocità di reazione permettendo anche di studiare separatamente l'influenza della temperatura di reazione e della concentrazione dei reagenti sul decorso di reazione e di determinare il coefficiente di scambio termico globale UA.

Il calorimetro di reazione isoterma a flusso di calore più utilizzato è l'RC1 della Mettler; esso è costituito da un reattore in vetro o in acciaio di volume compreso tra 0,5 e 2 litri. La regolazione della temperatura in camicia viene effettuata per miscelamento di fluidi provenienti da due serbatoi a temperature differenti tramite una valvola controllata elettronicamente. Il coefficiente di scambio termico UA viene calcolato prima e dopo la reazione mediante calibrazione con una sonda riscaldante che fornisce una quantità di calore nota. Il profilo di UA viene determinato per interpolazione lineare tra il valore iniziale e quello finale. Per questo motivo, il calorimetro RC1 presenta forti limitazioni nell'impiego qualora si osservi un drastico cambiamento nel valore di UA nel corso della reazione.

Una tecnica innovativa proposta dal Prof. Reichert e sviluppata presso la T.U. di Berlino è la Calorimetria a Temperatura Oscillante (TOC) applicata ad un reattore agitato, incamiciato e su scala di laboratorio [17,18,19]. Essa permette di risolvere alcuni dei problemi tipici dei calorimetri commerciali ed in particolare consente la valutazione on-line dei cambiamenti del coefficiente di trasferimento di calore (UA) contemporaneamente alla valutazione del flusso di calore dovuto alla reazione e lo studio del problema dell'agitazione in sistemi altamente viscosi. Inoltre, il principio su cui si basa la determinazione della conversione e del coefficiente di scambio termico, è applicabile, in linea di principio, anche ai reattori di taglia industriale.

La calorimetria a temperatura oscillante si basa sull'imposizione di un'oscillazione sinusoidale della temperatura all'interno del reattore. Tale oscillazione di piccola ampiezza (1-2°C) è generata nella camicia e trasmessa al reattore con una risposta che dipende dal parametro di scambio termico (UA) e dalla capacità termica totale del sistema (C_{pr}).

La TOC richiede in più, rispetto alla tradizionale calorimetria isoterma, un sistema di termostatazione con risposta rapida e un'appropriata trattazione matematica per l'elaborazione dei dati.

Un limite della calorimetria isoterma è la necessità di usare un complesso sistema di controllo sulla temperatura nel reattore e di regolazione che incide fortemente sui costi dell'apparato sperimentale. Interessanti risultati nello studio dei processi di polimerizzazione possono essere ottenuti usando calorimetri isoperibolici [20,21] nei quali si mantiene costante la temperatura della camicia esterna. Con la calorimetria isoperibolica è possibile ottenere informazioni molto simili a quelle che si ottengono con i calorimetri isotermi [22,23,24]. Il vantaggio dei calorimetri isoperibolici è l'apparato sperimentale relativamente compatto e semplice; infatti non è necessario usare complessi sistemi di controllo della temperatura, ma solo un sistema molto preciso di misura delle temperature. Inoltre la risoluzione del bilancio di calore non richiede la conoscenza del coefficiente di scambio termico globale. Lo svantaggio principale di questa tecnica è la necessità di usare modelli matematici per eliminare l'effetto della variazione della temperatura di reazione sui dati cinetici. Questo limite può essere superato operando in condizioni quasi isoterme regolando la resistenza tra l'interno del reattore e l'ambiente circostante in modo da avere in innalzamento massimo della temperatura di circa 2°C. In queste condizioni la velocità di reazione è direttamente proporzionale al flusso di calore.

Per la valutazione dei limiti di sicurezza di un processo chimico esotermico, un efficace strumento di studio è la calorimetria adiabatica [25,26]. Tale tecnica, infatti, consente di simulare e studiare in laboratorio un processo in condizioni simili a quelle che si generano durante un evento runaway e, in particolare, i fenomeni di *self heating* che ne costituiscono la fase iniziale. Durante un evento runaway il sistema di reazione si trova in condizioni simili a quelle adiabatiche in quanto non è in grado di smaltire il calore sviluppato dalla reazione stessa. La calorimetria di reazione adiabatica può quindi essere usata in laboratorio per riprodurre una situazione di pericolo potenziale e per studiarne gli effetti. Infatti essa permette di determinare sperimentalmente alcuni parametri di processo quali l'innalzamento adiabatico della temperatura, la velocità dell'incremento della temperatura e della pressione, il picco massimo di pressione raggiungibile. Questi valori generalmente vengono calcolati da dati termodinamici o usando equazioni semiempiriche, che a volte possono portare ad errori di valutazione di notevole entità.

Per le prove sperimentali è stato utilizzato il calorimetro adiabatico PhiTec II (HEL). Tale calorimetro è caratterizzato da una bassa capacità termica del portacampione (fattore F compreso nell'intervallo 1,08-1,12) e quindi i dati sperimentali possono essere utilizzati direttamente per simulare un evento runaway di un impianto industriale senza bisogno di effettuare estrapolazioni. Il sistema reagente è mantenuto in condizioni pseudo adiabatiche mediante un sofisticato sistema di controllo basato sulla compensazione delle perdite di calore. Inoltre, per evitare la rottura delle pareti del portacampione, quando la pressione aumenta viene inviato un flusso di azoto sotto pressione all'esterno di questo. In questo modo è possibile mantenere al procedere della reazione un equilibrio di pressione tra l'interno e l'esterno del portacampione. Durante il corso della reazione vengono registrate la temperatura e la pressione all'interno del reattore, nonché la loro velocità di variazione; con elaborazioni successive è possibile ottenere anche il flusso di calore, la velocità di reazione, il profilo di conversione e la costante cinetica di pseudo primo ordine.

SISTEMA REAGENTE

L'approccio calorimetrico integrato è stato applicato allo studio del processo di polimerizzazione radicalica del metilmetacrilato (MMA) in soluzione di etilacetato iniziata con AIBN. Questa reazione è caratterizzata da un'elevata esotermicità e da una drastica variazione della viscosità del sistema reagente durante il corso della reazione.

Il prodotto di polimerizzazione, il polimetilmetacrilato, è uno dei polimeri di maggiore interesse industriale per le sue particolari caratteristiche (trasparenza, flessibilità, resistenza meccanica, ecc.) che lo rendono adatto per svariati usi. Inoltre, bisogna ricordare che tale monomero è moderatamente tossico rispetto ad altri monomeri vinilici, pertanto si presta ad essere facilmente manipolabile in laboratorio.

Per questo tipo di processo particolare importanza riveste la valutazione dei fenomeni diffusivi che influenzano fortemente il profilo cinetico della reazione e la qualità dei prodotti. Gli effetti simultanei di questo aumento di viscosità sono il passaggio dal controllo cinetico al controllo diffusivo della reazione che provoca un picco di autoaccelerazione e una riduzione dell'efficienza del trasferimento del calore, dovuta ad una diminuzione del coefficiente globale di scambio termico, e dell'agitazione che possono rendere critico il controllo della temperatura all'interno del reattore e portare all'instaurarsi di condizioni runaway.

RISULTATI DSC

La reazione di polimerizzazione radicalica del MMA in soluzione di etilacetato ed in massa è stata studiata tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) variando due dei parametri operativi: la concentrazione e la temperatura, mentre il tipo di iniziatore ed il rapporto monomero-iniziatore sono stati mantenuti costanti (AIBN; $M/I=280$). In particolare sono state utilizzate soluzioni a valori di frazione molare pari a 0,5 0,7 0,9 e 1 (polimerizzazione in massa). Per ognuna di queste soluzioni sono state condotte tre prove di polimerizzazione a differenti temperature (70°C, 75°C e 80°C), comprese nell'intervallo di reattività dell'iniziatore.

Per ogni prova condotta al DSC si ottengono i profili del flusso di calore in funzione del tempo, dai quali è possibile ottenere le curve della conversione in funzione del tempo, il profilo della velocità di reazione, e l'andamento del coefficiente α .

A titolo d'esempio in Fig. 1 sono rappresentati i profili del flusso di calore in funzione del tempo per la prova di polimerizzazione radicalica del metilmetacrilato in soluzione con frazione molare $f_m=0.7$ alla temperatura di 70°C.

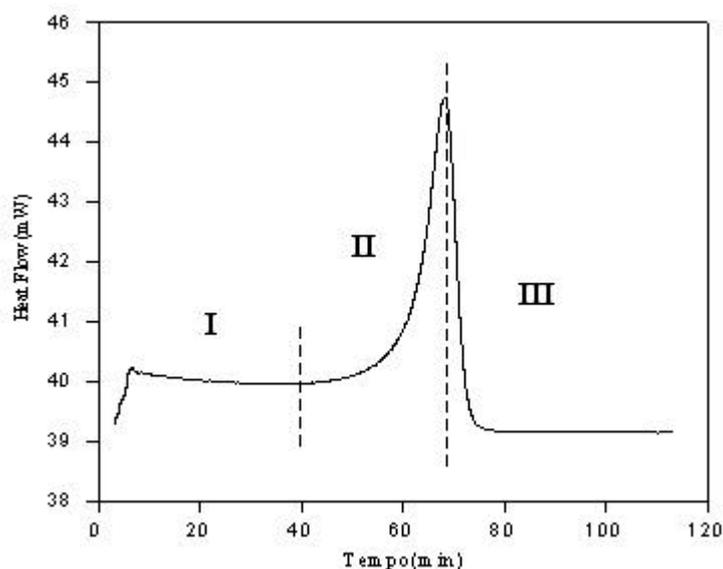


Fig.1: Termogramma relativo alla polimerizzazione di MMA in soluzione di EtAc ($f_m=0.7$) a $T=70^\circ\text{C}$ e $M/I=280$.

Nel termogramma di Fig.1 è possibile osservare, dopo un periodo d'induzione, tre fasi di reazione: la prima presenta il tipico andamento cinetico della polimerizzazione radicalica in assenza di fenomeni diffusivi, la seconda un'accelerazione della velocità dovuta all'avvio dell'*effetto gel*, ed infine una diminuzione rapida della velocità ad alte conversioni quando diviene rilevante l'*effetto glass*.

L'elaborazione dei dati di flusso di calore permette in primo luogo la determinazione della curva conversione-tempo e del profilo della velocità globale di polimerizzazione in funzione della conversione. Successive elaborazioni dei dati, eseguite utilizzando semplici modelli matematici, permettono la determinazione del fattore di autoaccelerazione α

Conducendo prove di polimerizzazione radicaliche isoterme a diverse concentrazioni del monomero nella soluzione MMA-EtAc, (f_m), è possibile analizzare l'influenza della concentrazione sulla cinetica di reazione. In Fig.2a-b sono rappresentate le curve conversione-tempo ottenute tramite DSC usando diverse concentrazioni di monomero, per due diverse temperature (70 e 75°C). Per il caso di $f_m=0.5$ la curva presenta un andamento esponenziale crescente tipico delle reazioni di 1° ordine, dovuto all'assenza del fenomeno di autoaccelerazione, tipico invece delle reazioni di polimerizzazione radicaliche in soluzioni concentrate o in massa, noto come *effetto gel*. Le curve ottenute per f_m compreso tra 0.7 e 1 presentano una prima fase in cui la conversione cresce quasi linearmente con il tempo, ed una fase successiva in cui si ha un rapido incremento della conversione che raggiunge in tempi molto brevi la conversione finale. Per tutte le curve è possibile osservare che il valore di conversione per cui si osserva l'onset dell'effetto gel diminuisce all'aumentare della concentrazione del monomero. Ciò è correlato all'aumento di viscosità durante la reazione. La presenza del solvente limita questo aumento di viscosità del sistema reagente e conseguentemente sposta l'onset dell'effetto gel a valori di conversione più elevati. Nel caso della

polimerizzazione in massa ($f_m=1$) la conversione finale è limitata dall'effetto glass e il suo valore aumenta all'aumentare della temperatura.

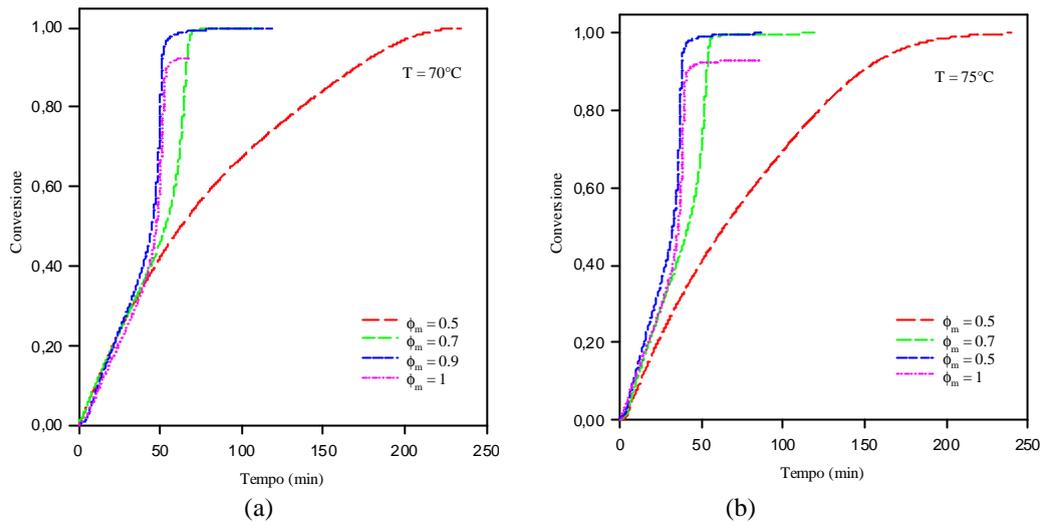


Fig.2a-b: Confronto tra i profili della conversione al variare della concentrazione ottenuti per 70 e 75°C.

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile ricavare i valori della costante cinetica apparente di polimerizzazione.

Tab.1: Valori di kap_o ottenuti tramite DSC per le diverse temperature e concentrazioni.

kap_o	$f_m=0.5$	$f_m=0.7$	$f_m=0.9$	$f_m=1$
70°C	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$
75°C	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$
80°C	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$

Prima dell'effetto gel è possibile, in base all'ipotesi dello stato pseudo-stazionario, ipotizzare una cinetica del primo ordine rispetto al monomero. Nell'intervallo di conversione compreso tra 0.05 e 0.2, corrispondente alla zona della reazione a controllo puramente chimico, è possibile calcolare la costante apparente di velocità. I valori delle costanti apparenti (kap_o) calcolati alle diverse concentrazioni e per le temperature analizzate sono riportate in Tab.1.

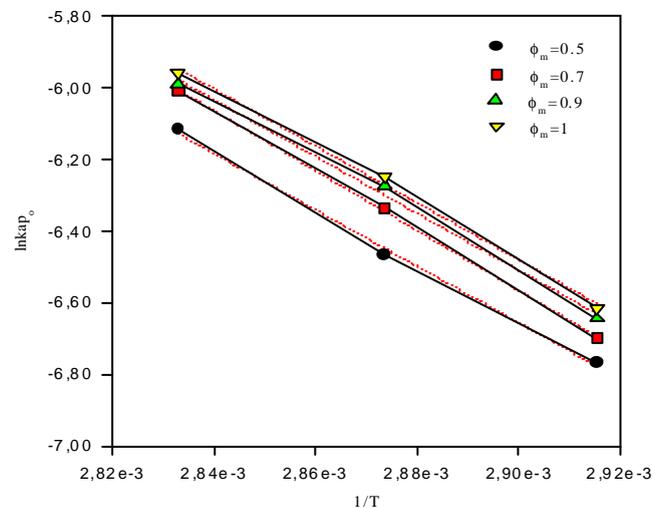


Fig.3: Diagramma di Arrhenius

In Fig.3 è riportato il diagramma di Arrhenius, che mostra la dipendenza della costante cinetica dalla temperatura nell'intervallo di temperature studiate, per le diverse concentrazioni di soluzione reagente.

Con una regressione del primo ordine della retta di Arrhenius, è possibile calcolare il valore dell'energia di attivazione E_a e del fattore preesponentiale A ed ottenere le espressioni della costante apparente di polimerizzazione in assenza di controllo diffusivo (k_{apo}) per le diverse frazioni molari (Tab.2).

Tab.2: Espressione della costante cinetica apparente di polimerizzazione in assenza del controllo diffusivo per le diverse frazioni molari.

	$k_{apo} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$
$\phi_m = 0.5$	$k_{apo} = 9.9 \cdot 10^6 \cdot \exp(-65.27/RT)$
$\phi_m = 0.7$	$k_{apo} = 1.18 \cdot 10^7 \cdot \exp(-65.5/RT)$
$\phi_m = 0.9$	$k_{apo} = 1.3 \cdot 10^7 \cdot \exp(-65.86/RT)$
$\phi_m = 1$	$k_{apo} = 1.5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-66.00/RT)$

I valori di costante apparente ottenuti sono in buon accordo con quelli riportati in letteratura.

A partire dei dati della velocità di reazione, è possibile determinare il parametro α che permette di descrivere l'influenza dei fenomeni diffusivi sulla cinetica, in particolare il fenomeno di autoaccelerazione.

Il fattore di autoaccelerazione α è dato dall'equazione seguente:

$$\alpha = \frac{k_{ap}}{k_{apo}} \quad (1)$$

Esso (Fig.4a-b) si mantiene praticamente costante e vicino a 1 prima dell'onset dell'effetto gel per tutte le concentrazioni di monomero analizzate. Dopo l'onset dell'effetto gel il profilo di α è molto simile al profilo del flusso di calore. Il valore di conversione corrispondente al massimo del valore di α si sposta a valori più bassi all'aumentare della concentrazione, ciò è dovuto al fatto che la viscosità del sistema è maggiore, a parità di conversione, a maggiori concentrazioni. Confrontando le diverse figure alle diverse temperature si osserva che i valori dei massimi di α diminuiscono con l'aumentare della temperatura. Ciò è spiegabile considerando che, all'aumentare della temperatura operativa, la viscosità del sistema a parità di conversione tende a diminuire.

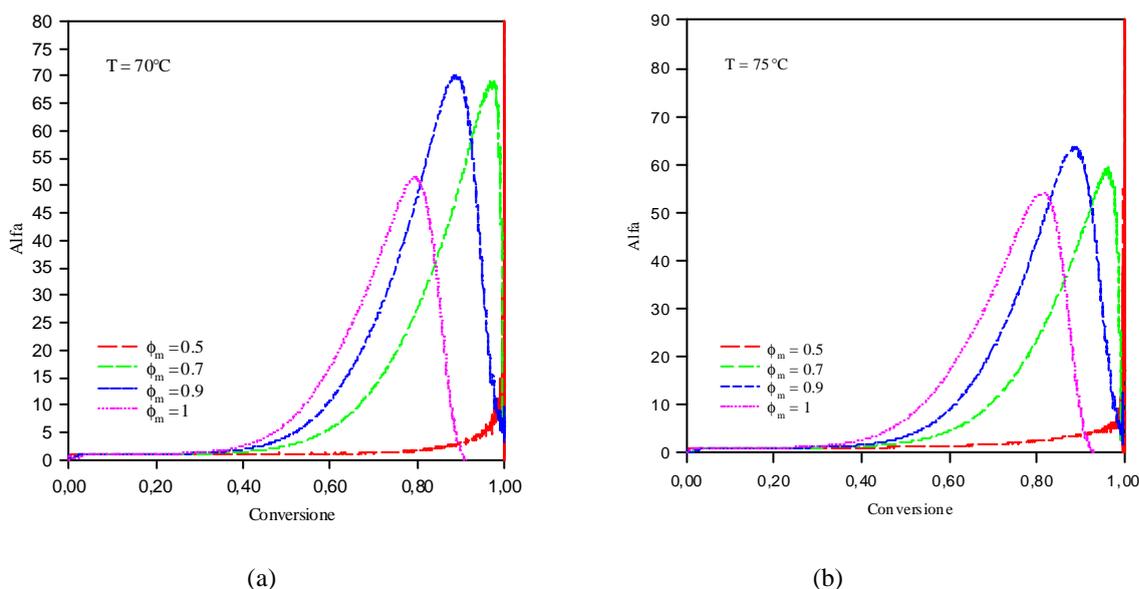


Fig.4a-b: Confronto tra i profili di alfa al variare della concentrazione ottenuti per le 70 e 75°C.

I risultati ottenuti tramite DSC permettono una accurata analisi della cinetica della reazione di polimerizzazione in soluzione ed in massa.

I dati ottenuti tramite DSC integrati con quelli ottenuti tramite con quelli ottenuti tramite calorimetria di reazione, adiabatica ed isoterma, possono essere usati per sviluppare un modello matematico capace di descrivere il processo di polimerizzazione radicalica del MMA in soluzione.

RISULTATI TOC

Per poter valutare gli effetti della variazione di concentrazione iniziale del monomero e della temperatura sullo scambio termico e sul regime fluidodinamico all'interno del reattore utilizzando la calorimetria a temperatura oscillante (TOC), si è scelto di lavorare con soluzioni di frazione molare compresa tra 0,3 e 0,5 e temperature di 70, 75 e 80°C. La scelta di questo intervallo di concentrazione è subordinata al fatto che, a concentrazioni superiori, il forte incremento di viscosità ed il notevole sviluppo termico rendono difficoltosa la gestione del sistema, mentre a concentrazioni inferiori il sistema è poco sensibile a causa delle dispersioni di calore verso l'esterno. Le prove sono state condotte adottando per l'agitatore una velocità di 100 e 200 giri/min, e con un volume di reazione costante di 1,7 litri.

Da ogni prova sperimentale al TOC si ottengono direttamente, *on line*, i profili delle seguenti variabili in funzione del tempo: temperatura nel reattore e nella camicia (T_R e T_J), momento torcente (M_d); parametro di scambio termico (UA); flusso di calore sviluppato dalla reazione (\dot{Q}_{chem}). Da elaborazioni successive si ottengono inoltre i profili della velocità di reazione e della conversione rispetto al tempo.

A titolo di esempio consideriamo la reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato (MMA) condotta in soluzione di etilacetato a 80°C con una frazione molare di monomero f pari a 0,3 e un volume di reazione di 1,7 litri.

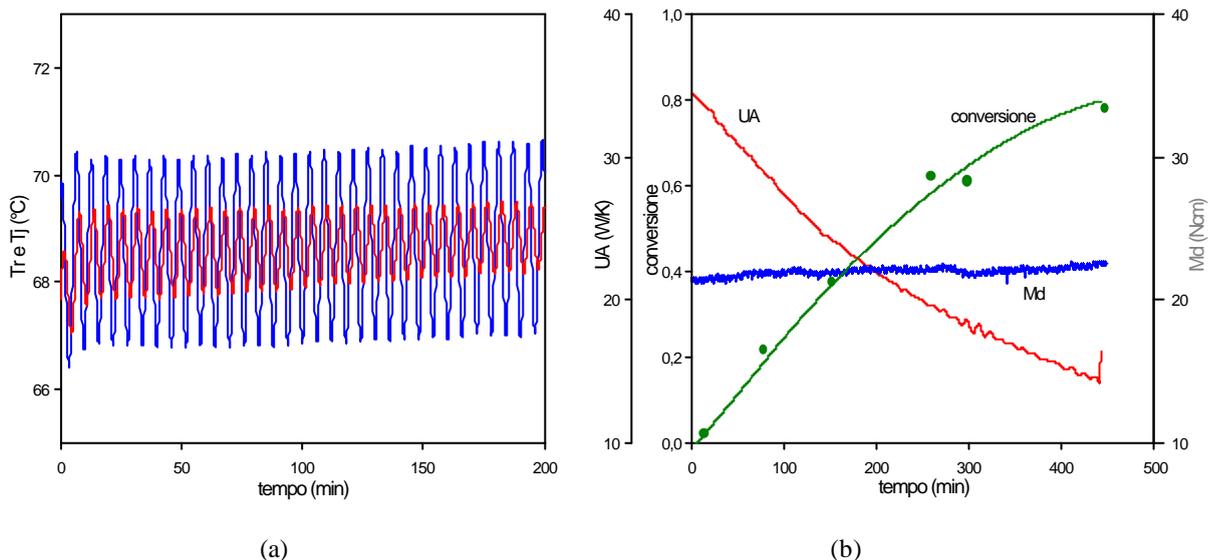


Fig.5a-b: Profili (a) di T_J (blu) e T_R (rosso); (b) di UA , di M_d e della conversione in funzione del tempo per la polimerizzazione del MMA in etilacetato, $f=0,3$, $M/I=280$.

In Fig.5a sono riportati gli andamenti della temperatura nel reattore e nella camicia in funzione del tempo. Si può notare che, operando a concentrazioni basse di monomero rispetto al solvente, si ottengono delle oscillazioni regolari non solo in camicia ma anche all'interno del reattore. Le oscillazioni di temperatura nella camicia rimangono praticamente costanti, mentre quelle nel reattore diminuiscono progressivamente in ampiezza. Ciò è dovuto all'aumento di viscosità della massa reagente con l'aumentare della conversione, che provoca una diminuzione dell'efficienza dello scambio termico. Inoltre, poiché la temperatura nel reattore rimane mediamente costante durante tutta la reazione, risulta valida l'approssimazione fatta di operare in condizioni quasi isoterme. In Fig.5b sono riportati gli andamenti di UA , M_d e X in funzione del tempo per f pari a 0,3. Il valore di UA va a diminuire con l'aumentare della conversione nel tempo, fino ad un valore piuttosto basso quando la viscosità del sistema raggiunge valori elevati. Nonostante ciò, poiché la reazione di polimerizzazione è stata condotta in condizioni abbastanza diluite, il valore di M_d rimane praticamente invariato per tutto il periodo di reazione.

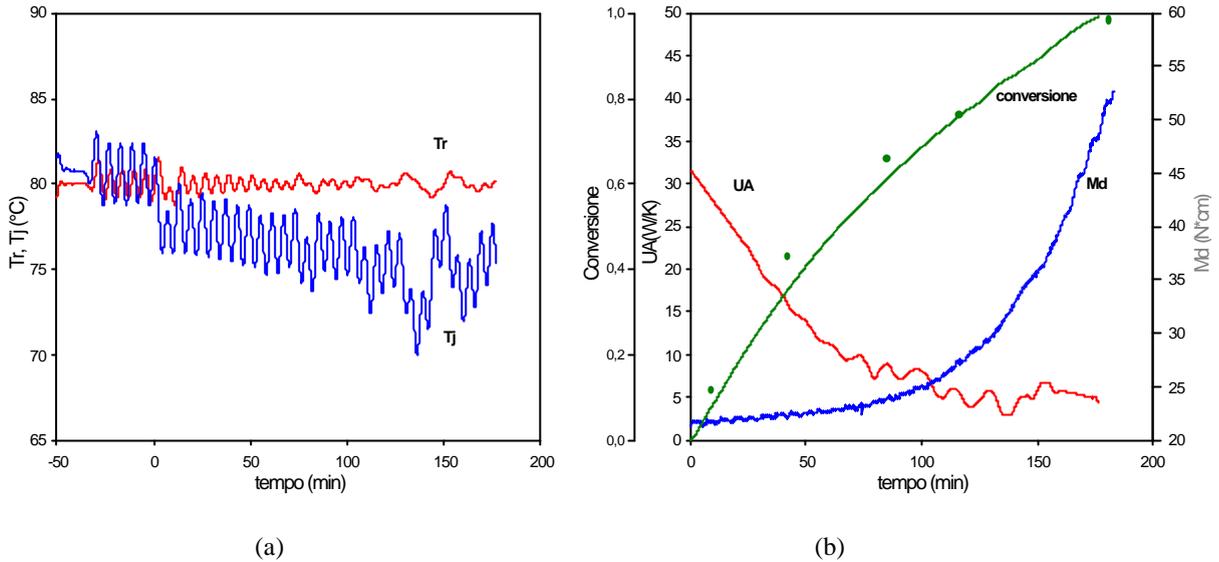


Fig.6a-b: Profili (a) di T_j (blu) e T_R (rosso); (b) di UA , di M_d e della conversione in funzione del tempo per la polimerizzazione del MMA in etilacetato, $f=0,5$, $M/I=280$.

Diversa è la situazione quando f passa da 0,3 a 0,5. Dalla Fig.6a si può notare che le oscillazioni di temperatura nella camicia e nel reattore diventano piuttosto irregolari nel tratto finale di reazione. Ciò è dovuto ad un forte aumento della viscosità della massa reagente ad alte conversioni, che provoca una diminuzione del parametro di scambio termico UA . Anche in questo caso la temperatura media nel reattore si mantiene costante per tutta la durata della reazione. In Fig.6b sono riportati gli andamenti di UA , M_d e X in funzione del tempo per f pari a 0,5. Si può notare che, proprio in corrispondenza del repentino aumento del momento torcente M_d , il profilo di UA diventa molto disturbato. La viscosità del sistema, infatti, ad un certo valore di conversione non permette più di avere oscillazioni regolari di temperatura all'interno del reattore; di conseguenza l'analisi matematica porta ad un profilo instabile di UA . Nell'intervallo di conversioni nel quale la misura di UA risulta imprecisa è possibile però, come si vedrà più avanti, considerare il momento torcente come parametro sensibile per seguire il decorso della reazione.

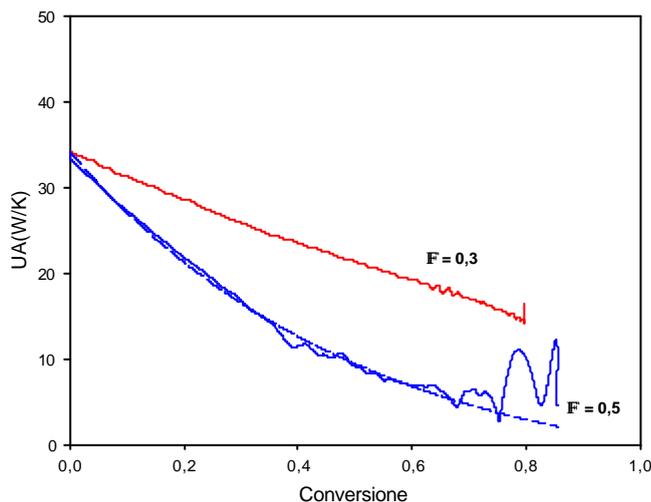


Fig.7: Confronto tra i valori di UA al variare della concentrazione del monomero ottenuti per la polimerizzazione di MMA in etilacetato, $f=0,3$ e $0,5$ a 70°C , $M/I=280$. La linea tratteggiata rappresenta il fitting dei valori ottenuti *on line*.

Per entrambi i sistemi ($f=0,3$ e $0,5$) gli effetti diffusivi sulla cinetica di reazione possono essere considerati trascurabili. In Fig.7 è invece riportato il confronto tra gli andamenti di UA in funzione della conversione per le due concentrazioni di monomero. Nel sistema più diluito UA diminuisce quasi linearmente

con l'avanzare della reazione; ciò giustifica l'approssimazione di un'interpolazione lineare tra il valore iniziale e finale di UA , adottata per questi sistemi nei calorimetri commerciali. La curva di UA per il sistema a concentrazione superiore, però, non è approssimabile ad un andamento lineare, per cui in queste condizioni la valutazione *on line* del coefficiente di scambio termico diventa necessaria per la corretta valutazione dei singoli termini presenti nel bilancio energetico globale.

I risultati presentati mostrano come il sistema di valutazione calorimetrica presenti alcuni problemi in corrispondenza di elevati valori di viscosità. In queste condizioni il profilo del parametro di scambio termico UA è molto disturbato. Per risolvere tale problema è possibile usare il momento torcente M_d come parametro sensibile per seguire il decorso delle reazioni di polimerizzazioni alle alte conversioni, poiché la sua sensibilità è massima proprio ad elevati valori di viscosità. Dal momento torcente M_d è possibile risalire al parametro di scambio termico UA tramite una correlazione tra numeri adimensionali ricavata sperimentalmente e valida per il nostro sistema di reazione [27].

RISULTATI PHITEC II

Sono state condotte una serie di prove sperimentali al fine di comprendere il reale decorso della reazione di polimerizzazione in massa di MMA in condizioni adiabatiche utilizzando il PhiTec II.

In Fig.8 sono rappresentati gli andamenti di temperatura e pressione in funzione del tempo ottenuti per la polimerizzazione in massa di MMA iniziata con AIBN (0,075 M).

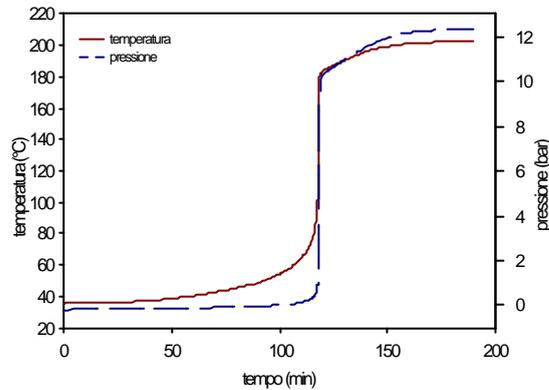


Fig.8: Profili di temperatura e pressione in funzione del tempo per la polimerizzazione in massa di MMA iniziata con AIBN (0,075 M).

I risultati sperimentali permettono di evidenziare una sensibile discordanza rispetto alle valutazioni sul decorso del processo eseguite su base teorica. L'innalzamento di temperatura adiabatico, ΔT , può essere calcolato dai dati termodinamici attraverso la seguente espressione:

$$DT_{ad} = \frac{m(-\Delta H_p)}{MC_p} \quad (2)$$

dove ΔH_p è il calore di polimerizzazione, m sono le moli iniziali di monomero, M e C_p sono la massa e la capacità del sistema reagente.

E' stato osservato che calcolando il DT_{ad} adiabatico con tale espressione il valore ottenuto è più alto di circa 90 K rispetto al DT_{ad} ottenuto sperimentalmente. Ciò significa che la reazione di polimerizzazione si arresta ad una conversione minore del 100%. Questo fenomeno può essere dovuto o al completo consumo dell'iniziatore o all'esistenza della temperatura di ceiling.

In letteratura la temperatura di ceiling è definita come quel valore di temperatura in corrispondenza del quale la velocità di depolimerizzazione eguaglia la velocità di propagazione della catena polimerica. E' noto infatti che il polimero formatosi ad elevate temperature comincia a decomporsi in frammenti a più basso peso molecolare e, nel caso del polimetilmetacrilato (PMMA), la degradazione termica avviene soprattutto con formazione di monomero mediante la reazione inversa dello stadio di propagazione della catena.

Al fine di verificare l'esistenza della temperatura di ceiling ed escludere l'ipotesi secondo la quale l'arrestarsi della reazione sia dovuto al completo consumo dell'iniziatore, sono stati condotti diversi esperimenti variando la natura e la concentrazione dell'iniziatore radicalico. Gli iniziatori sono stati scelti con

differenti tempi di semidimezzamento e differenti temperature massime operative in modo da coprire un intervallo più ampio di condizioni operative. In Tab.3 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche e le costanti di dissociazione dei diversi iniziatori usati.

Tab.3: Caratteristiche chimico-fisiche degli iniziatori usati.

Sigla	Nome chimico	Dati generali			Dati di vita media				E_A (kJ/mole)
		Stato fisico	Peso mol.	Temp. max di stoccaggio	Temperatura di vita media			A (s ⁻¹)	
					0.1 h	1 h	10h		
PKD26	Dimyristyl peroxydicarbonate	sosp.	514.8	15	79	62	46	$7.083 \cdot 10^{16}$	131.88
TGNK80	Cumyl hydroperoxide	soluz.	152.2	40	253	193	159		
BPO	Dibenzoyl peroxide	polvere sosp.	242.2	75 40	116	92	71	$2.855 \cdot 10^{12}$	113.22
AIBN	2,2-Azobis isobutyronitrile	polvere	164.2	20	102	79	59	$8.32 \cdot 10^{-12}$	112.29

Il profilo della temperatura del sistema reagente in funzione del tempo dipende dal tipo di iniziatore utilizzato, come mostra la Fig.9a.

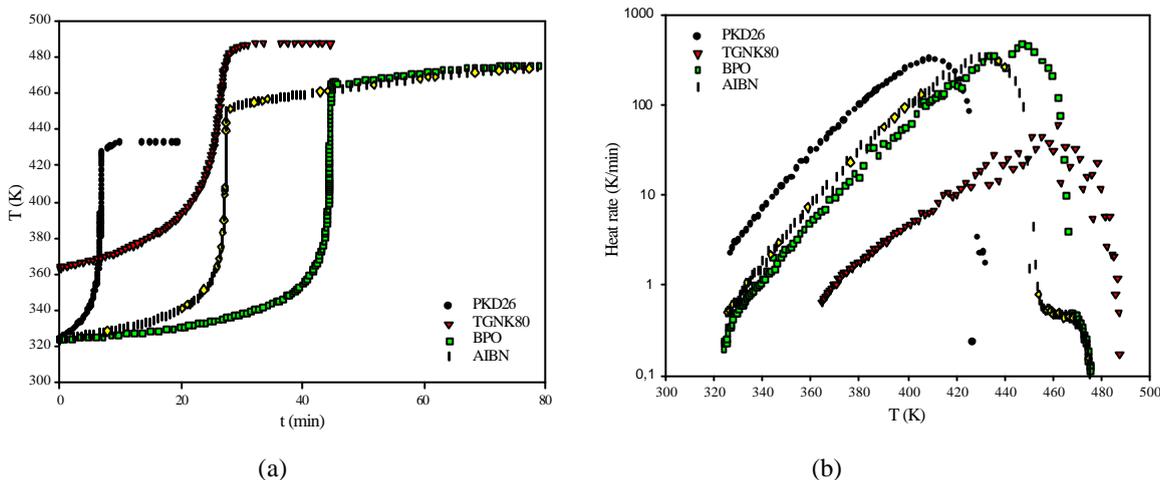


Fig.9a-b: Profili di temperatura e (b) del flusso di calore generato dalla reazione in funzione del tempo per diversi iniziatori.

In Fig.9b sono invece riportati in scala logaritmica i profili della velocità di aumento della temperatura, proporzionale al flusso di calore generato dalla reazione, in funzione della temperatura per i diversi iniziatori radicalici. Nella fase iniziale la velocità di riscaldamento aumenta quasi linearmente con la conversione ma, quando vengono raggiunte temperature più elevate, il contributo del processo di depolimerizzazione diviene via via più importante fino a che l'equilibrio tra la reazione di polimerizzazione e quella di depolimerizzazione non viene raggiunto in corrispondenza della temperatura di ceiling.

I risultati ottenuti mostrano l'esistenza della temperatura di ceiling ad un valore di circa 477 K, in corrispondenza della quale la velocità globale di polimerizzazione diventa nulla.

Al fine di confermare tale esistenza, sono state condotte alcune prove con la bilancia termogravimetrica. In particolare è stato investigato il processo di depolimerizzazione del PMMA utilizzando un analizzatore termogravimetrico TGA2950 della T.A. Instruments.

In Fig.10 viene mostrato il termogramma relativo alla decomposizione termica del PMMA. Alla temperatura di 476 K si può osservare l'inizio di un processo endotermico. Esso può essere messo in relazione con la decomposizione del PMMA in molecole di monomero. Il valore della temperatura in corrispondenza della quale si ha inizio del processo di decomposizione termica è molto vicino alla temperatura di ceiling determinato negli esperimenti in condizioni pseudo-adiabatiche condotte con il calorimetro PhiTec II.

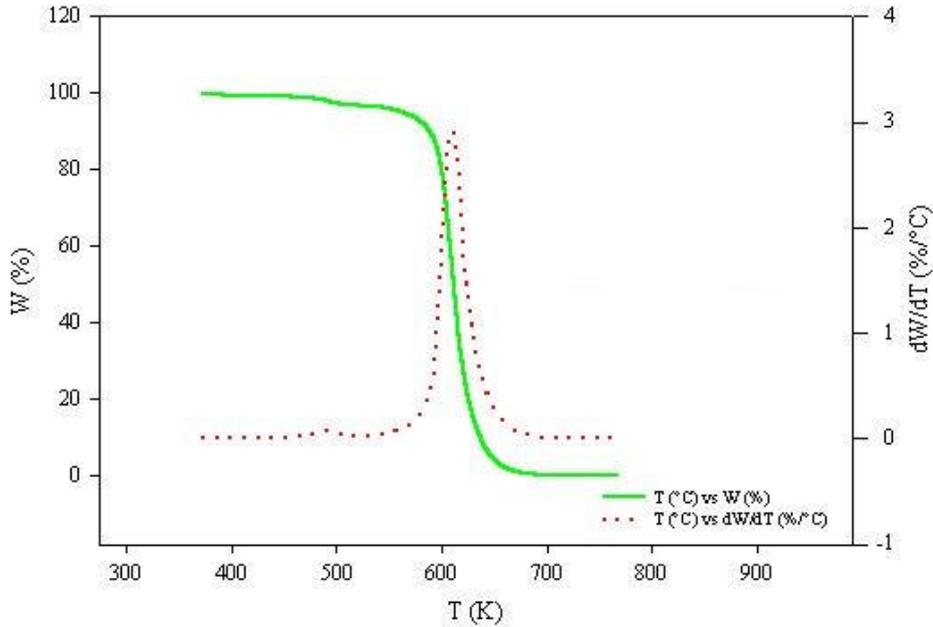


Fig.10 Termogramma della decomposizione del PMMA

In conclusione, l'uso della calorimetria adiabatica rappresenta uno strumento efficace per ottenere una conoscenza approfondita del processo di polimerizzazione finalizzata ad un'analisi di sicurezza del processo.

CONCLUSIONI

La metodologia di analisi basata sull'utilizzo di tecniche calorimetriche integrate presentata rappresenta un valido supporto per l'analisi di sicurezza di sistemi altamente reattivi e per il corretto dimensionamento del reattore e dei dispositivi di protezione.

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro è stato condotto nell'ambito dell'attività del Dottorato di Ricerca in Sicurezza Nucleare ed Industriale. Questa ricerca è stata svolta nell'ambito di progetti di ricerca finanziati dal MIUR Piani di potenziamento della rete di ricerca scientifica e tecnologica IRS1.

ELENCO DEI SIMBOLI

T_R	[°C]	temperatura nel reattore
T_J	[°C]	temperatura nella camicia
U	[W K ⁻¹ m ⁻²]	coefficiente di trasferimento del calore
A	[m ²]	area di scambio
UA	[W K ⁻¹]	parametro di scambio termico
C_{pr}	[J K ⁻¹]	capacità termica totale all'interno del reattore
F	[-]	fattore di inerzia termica
M/I	[-]	rapporto molare monomero-iniziatore
f_m, f	[-]	frazione molare monomero
a	[-]	fattore di autoaccelerazione
T	[°C] o [K]	temperatura di reazione
k_{ap0}	[l ^{1/2} mol ^{1/2} s ⁻¹]	costante di velocità apparente in assenza di fenomeni diffusivi
E_a	[kJ mol ⁻¹]	energia di attivazione
A	[l ^{1/2} mol ^{1/2} s ⁻¹]	fattore preesponenziale
k_{ap}	[l ^{1/2} mol ^{1/2} s ⁻¹]	costante di velocità apparente
M_d	[N m]	momento torcente dell'agitatore
\dot{Q}_{chem}	[W]	flusso di calore sviluppato dalla reazione chimica
X	[-]	conversione

D_{ad}	[K]	innalzamento di temperatura adiabatico
DH_p	[J mol ⁻¹]	calore di polimerizzazione
m	[mol]	moli iniziali di monomero
M	[kg]	massa del sistema reagente
t	[s]	tempo di reazione
W	[%]	peso percentuale di campione

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.Cardillo, *Stabilità termica e reattività: incidenti da monomeri*, Stazione Sperimentale per i Combustibili, Ed. Milano (1985)
- [2] Nolan, P.F., *Report for the health and safety executive*, London (1983)
- [3] Barton, J.A., Nolan, P.F., *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **85**, (1984)
- [4] Barton, J.A., Nolan, P.F., *J. of Hazardous Materials*, **14**, 233 (1987)
- [5] H.U. Moritz, in *Polymer Reaction Engineering VCH Publisher Weinheim*, 248 (1989)
- [6] W. Hemminger, G. Hohne, *Calorimetry – Fundamentals and Practice*, VCH Publisher, Weinheim (1984)
- [7] G.Maschio, I. Ferrara, C. Bassani, H. Nieman, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3273 (1999)
- [8] I. Ferrara, L. Baldo and G. Maschio, *Atti Congresso GRICU 1998*, 43-46 (1998)
- [9] I. Ferrara, L. Baldo, G. De Domenico, G. Maschio, *Atti Congresso ECCE2 – Montpellier* (1999)
- [10] Horie, K., Mita, I., Kambe, H., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2663 (1968)
- [11] Bauduin, G., Pietrasanta, Y., Rousseau, A., Granier-Azema, D., *Europ. Polym. J.* **28**, 923 (1992)
- [12] Duch, M.W., Marcali, K. And Gordon, M.D. *Plant/Operations Progress*, **1**, 7/94 (1982)
- [13] Chandra, R. And Soni R.K., *Polymer Int.*, **31**, 239 (1993)
- [14] W. Regenass, *Thermochem. Acta*, **20**, 65 (1987)
- [15] M. Lathi, A. Avela, J. Seppala, *Thermochem. Acta*, , **262**, 13 (1995)
- [16] F. Gronlund, *Thermochem. Acta*, **175**, 63 (1991)
- [17] R.Carloff, A.Proß, K.H. Reichert, *Chem. Eng. Technol.* **17**, 406-413 (1994)
- [18] A. Tietze, A. Proß, K.H. Reichert, *DECHEMA Monograph*, **131**, 673 (1995)
- [19] A.Tietze, I.Ludke, K.H.Reichert, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 3131-3137 (1996)
- [20] T. Stockhausen, *VDI, Reihe 3 Verfahrenstechnik* **429** (1995)
- [21] T. Stockhausen, T. Proß, H.U. Moritz, *4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, DECHEMA Monographie* **127**, 341 (1992)
- [22] A. Kussner, *Thermochim. Acta*, **119**, 59 (1987)
- [23] A. Kussner, *Chem. Ing. Tech*, **61**, 668 (1989)
- [24] F. Gronlund, *Thermochim. Acta*, **175**, 63 (1991)
- [25] Duch, M., Marcali, K., Gordon, M.D., Hensler, C.J. and O'Brien, G.J., 1982, *Plant/Operations Progress* **1**, 19
- [26] G. Maschio, J.A. Feliu, J. Ligthart, I. Ferrara and C. Bassani, *J. Therm. An. Cal.*, **58**, 201 (1999)
- [27] C. Ampelli, D. Di Bella, D. G. Lister, G. Maschio, *Applicazione della Calorimetria a Temperatura Oscillante allo studio di processi di polimerizzazione*, accettato per pubblicazione su “La Rivista dei Combustibili”.