

PROGETTO AWARD: APPLICAZIONE DEL SISTEMA EWDS AI PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE BATCH E SEMI-BATCH

Claudio Ampelli, Debora Di Bella, David George Lister, Giuseppe Maschio, Alessandra Soraci
Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali – Università degli Studi di Messina
Salita Sperone, 31 – 98166 Sant'Agata di MESSINA
tel. 090 6765605 – fax 090 391518
giuseppe.maschio@unime.it

SOMMARIO

L'affidabilità di un reattore chimico dipende dalla capacità del sistema di controllo di identificare tempestivamente i malfunzionamenti che possono verificarsi durante le fasi operative.

Nell'ambito del Progetto di Ricerca Europeo AWARD è stato testato il sistema di rivelazione EWDS, che permette di individuare precocemente l'insorgere di fenomeni runaway ed evitare il possibile verificarsi di incidenti. Tale sistema, utilizzando un algoritmo basato sul calcolo della divergenza, permette di monitorare il processo in ogni sua fase, indicando eventuali anomalie con segnali di allarme. EWDS è stato dapprima testato in laboratorio, e successivamente su un reattore industriale.

In laboratorio si è cercato di operare seguendo le modalità industriali. Informazioni utili sul corretto funzionamento di EWDS sono state ottenute simulando alcuni malfunzionamenti che alterano le normali condizioni operative. In tutti i casi le risposte ottenute con EWDS sono state soddisfacenti, indicando con sufficiente anticipo le situazioni di pericolo e non segnalando falsi allarmi. Anche i risultati ottenuti sul reattore industriale hanno confermato l'applicabilità di tale dispositivo.

1. INTRODUZIONE

L'affidabilità di un reattore chimico installato all'interno di un impianto industriale rappresenta un fattore molto importante per la sicurezza del processo. Essa dipende fortemente dalla capacità del sistema di controllo e supervisione di valutare, e identificare in tempo, i malfunzionamenti o i guasti che possono verificarsi durante le fasi operative.

Il problema che più frequentemente può insorgere in reattori industriali utilizzati per processi esotermici, è la perdita di controllo della temperatura di reazione. In queste situazioni, se la velocità con cui si sviluppa il calore di reazione supera la velocità con cui questo può essere smaltito dal sistema di raffreddamento, si genera un meccanismo tale per cui la temperatura della massa reagente aumenta, aumentando a sua volta la velocità di reazione e quindi lo sviluppo di calore. Ciò significa che, se non vengono adottate le opportune contromisure, è possibile che si verifichino delle esplosioni termiche o reazioni runaway.

Questo lavoro di ricerca è stato condotto nell'ambito del Progetto di Ricerca Europeo AWARD, (Advanced Warning And Runaway Disposal) che verte sullo sviluppo di sensori software per la rivelazione precoce di eventi incidentali in reattori industriali dovuti allo sviluppo di fenomeni runaway. L'attività dell'Università di Messina nell'ambito del progetto ha avuto come obiettivo principale lo sviluppo di tecniche calorimetriche accoppiate a sensori on-line da applicare nel controllo di reattori di taglia industriale.

Il sistema sviluppato si basa sull'utilizzo di un particolare sistema di rivelazione (EWDS – Early Warning Detection System) che permette l'analisi precoce dell'insorgere di fenomeni runaway. L'algoritmo del sistema EWDS si basa sul calcolo della divergenza del sistema in reazione, ed è stato sviluppato presso il JRC di Ispra e il LIUC di Castellana. La Segibo, partner del progetto AWARD, ha curato lo sviluppo e la realizzazione di un prototipo che, all'Università di Messina, è stato accoppiato al calorimetro di reazione utilizzato per condurre le prove sperimentali. Il processo utilizzato per i test di laboratorio è la polimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici. EWDS è stato così testato per un reattore di laboratorio di piccola taglia, prima di essere installato successivamente in uno dei reattori chimici dell'impianto industriale di Mozzanica (BG) della Rohm&Haas Italia, altro partner del progetto AWARD.

Il sistema EWDS accoppiato al calorimetro di reazione è formato da una parte software, che permette di acquisire ed elaborare i dati, da una sonda costituita da un insieme di tre termoresistenze di platino (PT100) che permettono la misura della temperatura in più punti all'interno del reattore, e da una ulteriore termoresistenza che permette di misurare la temperatura del fluido in uscita dalla camicia. Il sistema EWDS effettua un monitoraggio del processo durante tutte le sue fasi, e indica con segnali di allarme gli eventuali comportamenti anomali del sistema.

2. CALCOLO DELLA DIVERGENZA

In una serie di lavori recenti [1,2] è stata presentata l'applicazione di un criterio per la determinazione delle regioni in cui è possibile l'insorgenza di fenomeni runaway. Il criterio si basa sul calcolo della divergenza del sistema e sull'assunzione che, se nel corso di una reazione la divergenza diventa positiva ($div > 0$), 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 massa ed energia rispetto alle variabili del sistema, temperatura e conversione. I risultati ottenuti dimostrano che il sistema è in grado di distinguere tra una situazione runaway e una non runaway senza che si producano falsi allarmi [3,4].

Al fine di poter calcolare on-line la divergenza senza dover risolvere le equazioni differenziali del sistema è possibile ricorrere alla tecnica della ricostruzione dello spazio delle fasi, che nel caso specifico è ottenuta sulla base della misura delle temperature del sistema [5]. La ricostruzione dello spazio delle fasi è uno strumento matematico per descrivere il comportamento dinamico dei sistemi secondo un'analogia geometrica. A ciascuno stato del sistema corrisponde un punto definito nello spazio delle fasi e l'evoluzione del sistema può essere rappresentata da una traiettoria nello spazio. In un reattore chimico batch o semi-batch lo stato delle fasi è rappresentato dalle concentrazioni delle specie e dalla temperatura e le traiettorie convergono in un punto finale, ma possono divergere notevolmente se insorge una reazione fuggitiva.

Nello spazio delle fasi la divergenza è in relazione con il volume del sistema V_{ps} secondo il teorema di Liouville:

$$V_{ps}(t) = V_{ps}(0) \cdot \exp \left[\int_0^t \text{div} \{ F [x(\tau)] \} d\tau \right] \quad (1)$$

dove

$$\text{div} \{ F [x(t)] \} = \frac{\partial F_1 [x(t)]}{\partial x_1} + \frac{\partial F_2 [x(t)]}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial F_d [x(t)]}{\partial x_d} \quad (2)$$

Pertanto il calcolo si risolve nella verifica che:

$$\Delta V_{ps}(t) > 0 \quad (3)$$

Per l'analisi dei dati sperimentali ottenuti su scala di laboratorio all'Università di Messina è stato utilizzato il seguente algoritmo per il calcolo della divergenza, basandosi sulla misura di una o tre temperature:

$$\left\{ T_R - T_J, \frac{dT_R}{dt} \right\}$$

Nel caso del reattore industriale della Rohm and Haas, la ricostruzione dello spazio delle fasi è stata eseguita basandosi sulla determinazione di una sola temperatura utilizzando i seguenti algoritmi:

$$\left\{ T_R - T_{Ji}, \frac{dT_R}{dt} \right\} \text{ e } \left\{ T_R - \Delta T_J, \frac{dT_R}{dt} \right\} \quad \text{dove } T_{Ji} \text{ è la temperatura d'ingresso in camicia}$$

3. POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE

Le polimerizzazioni in emulsione rappresentano un tipico esempio di sistema eterogeneo multifase. La cinetica di reazione è abbastanza complessa in quanto il monomero, presente sia in gocce all'interno della fase acquosa che parzialmente sciolto in essa, deve migrare fin dentro le particelle di polimero in crescita dove avviene principalmente la reazione. E' possibile dividere la reazione in tre intervalli, così come suggerito dai numerosi modelli presenti in letteratura [6]. Tutto ciò complica lo studio cinetico poiché non è possibile applicare le espressioni cinetiche basate sull'approssimazione dello stato stazionario, che invece si

adattano bene allo studio delle polimerizzazioni radicaliche di sistemi omogenei [7,8]. Lo studio cinetico dei processi di polimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici può essere affrontato mediante microcalorimetria se supportato dall'utilizzo di altre tecniche che permettano di valutare alcune caratteristiche delle particelle quali ad esempio la loro concentrazione, il volume e il numero di radicali presenti [9].

Inoltre le polimerizzazioni in emulsione costituiscono una sorgente potenziale di pericolo. 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 all'interno del reattore e quindi allo sviluppo di una quantità inaspettata di calore dovuta alla reazione in massa dei monomeri reagenti. Risulta quindi opportuno in questi casi l'utilizzo di un sistema di monitoraggio e controllo che permetta di rivelare precocemente l'insorgere di fenomeni runaway.

4. CALORIMETRIA

Per effettuare studi mirati all'ottimizzazione e al miglioramento delle condizioni di sicurezza, è possibile utilizzare diverse tecniche calorimetriche, ottenendo così risultati tra di loro integrabili, dai quali trarre numerose informazioni necessarie sia in fase di progettazione che in fase di controllo di un impianto industriale, utili per la prevenzione di incidenti rilevanti.

Nelle fasi preliminari di studio di un processo è possibile utilizzare tecniche microcalorimetriche quali la Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC). Sono questi metodi di indagine che, effettuati su quantità ridotte di reagenti, consentono in modo accurato e non dispendioso un'analisi cinetica e termodinamica di un processo in un ampio intervallo di condizioni operative. Inoltre permettono di valutare la stabilità termica di una miscela o dei singoli componenti, fornendo così importanti informazioni preliminari sulla sicurezza di un processo.

I dati ottenuti dalla microcalorimetria 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 e allo scambio termico.

Tali fattori sono particolarmente critici nel caso dello studio di processi eterogenei, quali appunto quelli in emulsione. Per questa ragione è necessario uno studio approfondito utilizzando la calorimetria di reazione. Questa tecnica permette infatti l'analisi degli effetti dell'agitazione e dello scambio termico, nonché delle strategie di controllo basate sull'introduzione semi-batch dei reagenti.

La calorimetria di reazione si basa sulla risoluzione dell'equazione di bilancio di energia, che è qui di seguito riportata per un reattore batch agitato e incamiciato:

$$C_p \frac{dT_R}{dt} = UA(T_J - T_R) + \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{loss} + P_{stirrer} \quad (4)$$

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

La capacità termica totale C_p viene calcolata dai dati teorici di calore specifico e dalle quantità delle singole sostanze presenti nel sistema. Il coefficiente di scambio termico globale UA viene invece valutato mediante calibrazione all'inizio e alla fine del processo e supponendo un andamento lineare decrescente durante il corso della reazione. Le perdite di calore (\dot{Q}_{loss}) e la potenza dissipata a causa dell'agitazione ($P_{stirrer}$) vengono stimate prima che la reazione abbia inizio; \dot{Q}_{loss} viene considerato costante per tutto il corso della reazione, mentre la variazione di $P_{stirrer}$ viene rilevata seguendo il momento torcente dell'agitatore. Dai dati di temperatura ottenuti nelle prove sperimentali è possibile valutare l'andamento di \dot{Q}_{chem} durante il corso della reazione.

Se il processo viene condotto in condizioni semi-batch l'equazione di bilancio di energia diventa:

$$C_p \frac{dT_R}{dt} = UA(T_J - T_R) + \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{loss} + P_{stirrer} + \sum c_{p_i} \rho_i \left(\frac{dV_i}{dt} \right) (T_i - T_R) \quad (5)$$

dove l'ultimo termine al secondo membro si riferisce alle sostanze che vengono alimentate in continuo. In particolare $c_{p,i}$, ρ_i e T_i sono rispettivamente il calore specifico, la densità e la temperatura della miscela i -esima e dV_i/dt è la portata con la quale essa viene alimentata.

5. DESCRIZIONE DELL'APPARECCHIATURA CALORIMETRICA E DI EWDS

Le prove sperimentali condotte in presenza di EWDS all'Università di Messina sono state effettuate usando un **reattore calorimetrico** in acciaio inossidabile, del volume di 2 litri, agitato, incamiciato, funzionante in modalità isoterma. L'apparato sperimentale, schematizzato in figura 1, è nel suo insieme molto semplice ed è costituito da componenti facilmente reperibili in commercio [10].

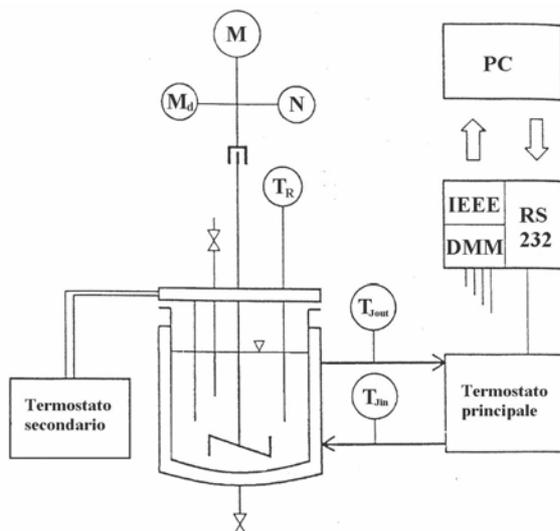


Figura 1. Schema dell'apparato calorimetrico.

Per la conduzione delle prove in semi-batch, sono state utilizzate due pompe a pistone che hanno permesso di alimentare in continuo sia la miscela dei monomeri reagenti che la soluzione acquosa di iniziatore.

Al calorimetro è stato accoppiato il **sistema EWDS**. Si tratta di un dispositivo elettronico, basato su microprocessore e software dedicato, progettato per poter individuare con tempestività l'instaurarsi di reazioni fuggitive (runaway) nei reattori batch e semi-batch, fornendo una segnalazione di allarme da utilizzare per attivare le adeguate contromisure di sicurezza. Il funzionamento di EWDS è basato su un algoritmo matematico che analizza ed elabora i dati di processo dal punto di vista della cinetica di reazione. I segnali richiesti per sfruttare le potenzialità dell'algoritmo normalmente sono la temperatura interna del reattore e la temperatura della camicia.

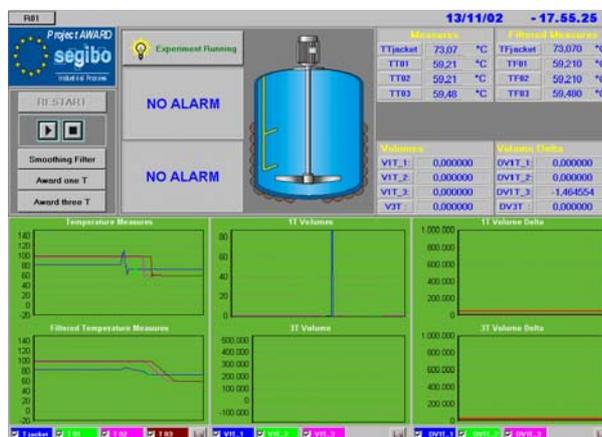


Figura 2. Esempio di pagina software: status reattore, temperature rilevate, grafici.

Il funzionamento dell'algoritmo può essere illustrato in tre fasi: input, elaborazione, output. A fronte di un ingresso (le temperature), il sistema fornisce un'uscita che descrive lo stato della reazione secondo tre livelli:

- ✓ OK (reazione in situazione standard)
- ✓ Warning (criticità)
- ✓ Alarm (possibile pericolo)

I tre livelli d'uscita sono associati a tre soglie configurabili. Sulla base dell'algoritmo matematico, Segibo ha sviluppato un software dedicato, che presenta diverse funzionalità quali la visualizzazione dello status del reattore (Ok, Warning, Alarm), e tutte le misure acquisite in forma numerica e grafica (vedi figura 3).

EWDS è un dispositivo di facile uso e, una volta installato e configurato, non necessita di successivi interventi; EWDS interviene in modo automatico solamente in caso di reazione fuggitiva.

Partendo dal presupposto che, prima che si verifichi un decorso runaway, esistono degli stadi intermedi che non impattano sulla sicurezza dell'impianto, ma che potrebbero seriamente compromettere la qualità del prodotto, il sistema può anche fornire importanti informazioni legate alla qualità e al controllo di processo. Infatti modificando la soglia relativa al warning e/o fornendone d'aggiuntive è possibile correlare andamenti anomali della reazione alle uscite digitali, permettendo adeguate contromisure.

6. SISTEMA REAGENTE E PROCEDURA SPERIMENTALE

Il processo in studio è una copolimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici. Tale reazione viene sfruttata in un processo industriale condotto in modalità batch e semi-batch dalla Rohm&Haas che, nell'impianto di produzione di Mozzanica (BG), produce circa 70 tipi di emulsioni diverse utilizzando in diverse quantità e proporzioni monomeri prevalentemente di tipo acrilico. I reagenti utilizzati sono stati forniti direttamente dalla Rohm&Haas.

Nella prove di laboratorio condotte in modalità batch isoterma, il reattore viene caricato con acqua, emulsionante e monomeri e il tutto è tenuto sotto agitazione fino alla formazione di un'emulsione stabile. Quindi, effettuata la calibrazione per la determinazione iniziale del coefficiente globale di scambio termico UA , si introduce nel reattore la soluzione acquosa di iniziatore che dà inizio alla reazione. Nelle prove condotte in modalità semi-batch invece, il reattore viene caricato inizialmente solo con una piccola quantità di monomeri ed iniziatore (circa il 5% del totale) che vengono poi aggiunti a velocità costante nel corso della reazione mediante pompe a pistone, rispettivamente sotto forma di emulsione e di soluzione acquosa. Il tempo totale di aggiunta è di circa due ore.

Durante gli esperimenti condotti in semi-batch sono stati simulati dei malfunzionamenti quali ad esempio la rottura della pompa di alimentazione della soluzione acquosa dell'iniziatore o il guasto del motore del sistema di agitazione, in modo da osservare il comportamento del sistema EWDS durante tali anomalie.

Per tutti gli esperimenti effettuati è stata utilizzata una velocità di agitazione costante compresa tra 200 e 250 giri al minuto. In tabella 1 sono riassunte le prove sperimentali effettuate.

Tabella 1. Prove sperimentali effettuate in laboratorio.

numero prova	nome file	temperatura (°C)	tipo di reazione	Commento
7	<i>emul7.dat</i>	90	batch	
8	<i>emul8.dat</i>	70	batch	
9	<i>emul9.dat</i>	60	batch	
10	<i>emul10.dat</i>	80	batch	
12	<i>emul12.dat</i>	83	semi-batch	Prova in condizioni standard
13	<i>emul13.dat</i>	83	semi-batch	Per 30 min da t=0 non è stata alimentata la soluzione di iniziatore

14	emul14.dat	83	semi-batch	Per 30 min da t=40 min non è stata alimentata la soluzione di iniziatore
15	emul15.dat	83	semi-batch	Per 15 min da t=40 min è stato bloccato il sistema d'agitazione

7. RISULTATI CALORIMETRICI

7.1 Prove in batch

Come già mostrato in tabella 1 sono state effettuate 4 prove sperimentali in batch in presenza di EWDS, nell'intervallo di temperatura 60-90°C. Dall'elaborazione dei dati si ottengono per ogni prova sperimentale i seguenti profili in funzione del tempo: temperatura nel reattore (T_R) e nella camicia (T_J), flusso di calore di reazione (\dot{Q}_{chem}) e conversione.

In figura 3 sono riportati gli andamenti di temperatura nel reattore e nella camicia in funzione del tempo per le tutte le prove sperimentali condotte in batch.

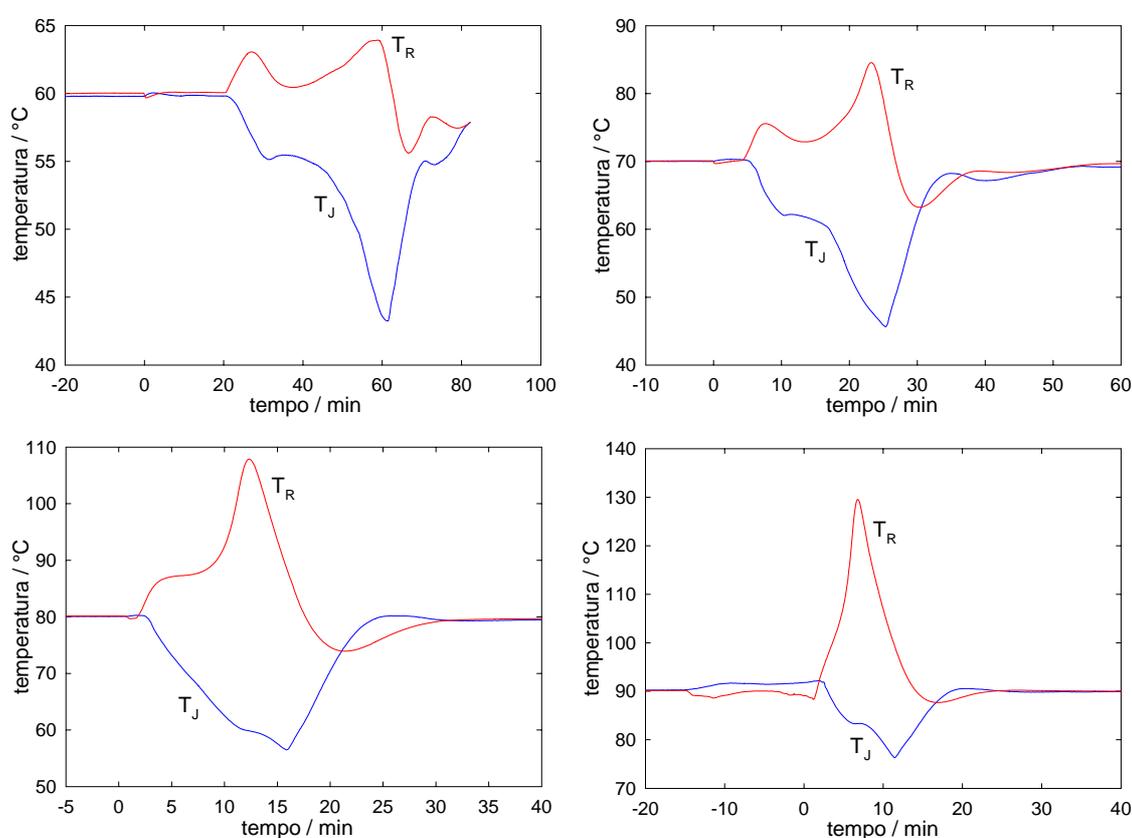


Figura 3. Temperatura vs. tempo per le prove condotte in batch.

Osservando i profili di temperatura relativi alle prove effettuate a 60 e 70°C, subito dopo l'introduzione della soluzione acquosa di iniziatore all'interno del reattore ($t=0$) la reazione presenta un periodo di induzione rispettivamente di 20 e 5 minuti, fenomeno già osservato nelle prove calorimetriche condotte su microscala alle stesse temperature [9]. In seguito la velocità di reazione aumenta provocando un innalzamento della temperatura nel reattore rispettivamente di circa 4 e 15°C. A temperature più elevate (80 e 90°C) non appare più il periodo di induzione e si ha un innalzamento di temperatura sempre più alto, circa 28°C a partire da 80°C e quasi 40°C a partire da 90°C.

Elaborando i dati di temperatura (T_R e T_J) e di momento torcente ottenuti sperimentalmente è possibile, utilizzando la Eq.(4), valutare la variazione nel tempo del flusso di calore di reazione \dot{Q}_{chem} . In figura 4 sono rappresentati gli andamenti in funzione del tempo di \dot{Q}_{chem} (a) e della conversione (b) per le prove batch condotte alle diverse temperature. Si può notare come sia molto evidente il periodo di induzione per le due

prove a più bassa temperatura. Ciascun profilo di flusso di calore presenta comunque un andamento tipico: un primo picco iniziale e immediatamente dopo un picco più grande che raggiunge valori tanto più elevati quanto più elevata è la temperatura iniziale di reazione. Dai profili di conversione si può notare come la temperatura ideale per la conduzione del processo in studio sia vicino a 80°C. Infatti a questa temperatura la velocità della reazione è sufficientemente elevata, si raggiunge un alto valore di conversione finale e si minimizza la formazione di croste che compromettono la qualità finale del prodotto.

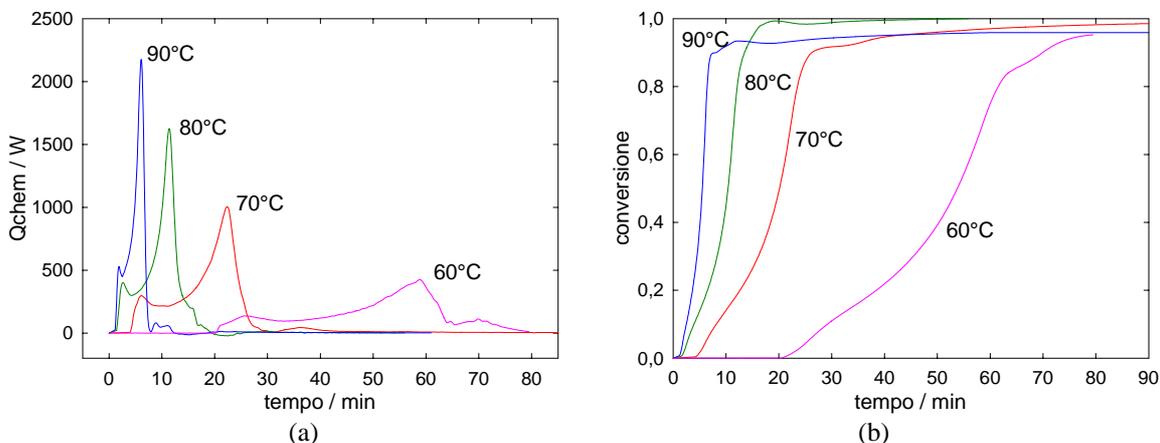


Figura 4. a) Flusso di calore di reazione e b) conversione vs. tempo per le prove in batch.

7.2 Prove in semi-batch

Nelle prove in semi-batch si è cercato di riprodurre la procedura operativa realmente utilizzata industrialmente per la produzione dell'emulsione acrilica oggetto di studio. Operando con aggiunte graduali dei monomeri e dell'iniziatore è possibile mantenere l'ambiente di reazione tra gli 80°C e i 84°C, range in cui la formazione di croste è molto ridotta e quindi è migliore la qualità del prodotto ottenuto.

In figura 5a sono riportati i profili di temperatura per una prova semi-batch in condizioni isoterme, condotta a 83°C.

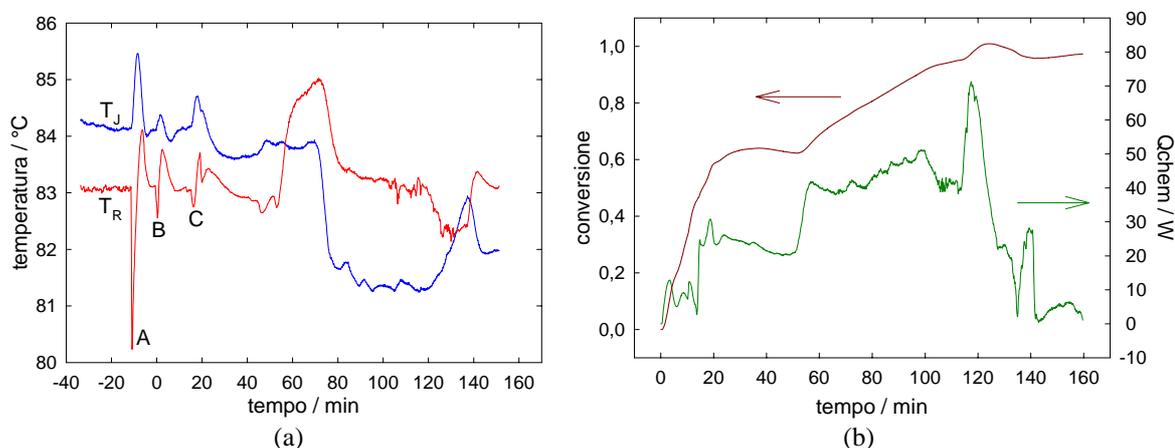


Figura 5. a) Temperatura, b) flusso di calore di reazione e conversione vs. tempo per una prova in semi-batch.

Si nota che il profilo di temperatura del reattore è disturbato dall'introduzione di sostanze a temperatura ambiente, ma si mantiene pressoché costante per tutta la reazione. Si ha infatti un primo raffreddamento (A) dovuto all'introduzione del 5% della miscela dei monomeri ed uno successivo di entità minore (B) relativo all'introduzione del 5% della soluzione di iniziatore; da questo momento si considera che ha inizio la reazione ($t=0$). A circa 15 minuti si ha un altro lieve raffreddamento (C) dovuto all'inizio dell'alimentazione in continuo di monomeri ed iniziatore che poi prosegue per circa due ore. Si può osservare che dopo circa 40 minuti dall'attivazione delle pompe si ha un incremento di temperatura di circa 2°C quindi molto limitato rispetto a quello osservato nelle prove in batch.

In figura 5b sono riportati il profilo del flusso di calore e della conversione in funzione del tempo ricavati dai dati sperimentali utilizzando la Eq.(5). La conversione è relativa al valore che si ha nel reattore istante per istante in quanto è riferita alla quantità di monomero alimentata fino a quel momento. Si nota che nei primi 15 minuti, poiché la reazione avviene in batch, l'andamento è simile a quello ottenuto nelle prove discontinue; quando poi inizia l'alimentazione in continuo, la conversione resta circa costante e ciò presuppone un equilibrio tra la quantità di monomero alimentata e quella che reagisce. A circa 60 minuti, quando la velocità di reazione aumenta, come si denota dall'aumento del flusso di calore, la conversione tende ad aumentare più rapidamente perché i monomeri si consumano più velocemente rispetto alla velocità con cui vengono alimentati.

Al fine di valutare gli effetti conseguenti ad una perdita di controllo del sistema reagente, si è scelto di effettuare delle ulteriori prove in condizioni particolari. Nelle prove 13 e 14 è stato simulato un guasto alla pompa adibita all'alimentazione della soluzione acquosa di iniziatore; il sistema di alimentazione è stato in questo caso arrestato per 30 minuti a partire da $t=0$ (prova 13) e $t=40$ (prova 14), al fine di creare un accumulo di monomero all'interno del reattore. Nella prova 15 invece è stato simulato il blocco del sistema di agitazione; l'agitatore è stato arrestato per 15 minuti a partire da $t=40$, cioè nel periodo in cui la velocità di reazione tende ad aumentare maggiormente. I risultati di queste prove sperimentali sono meglio riportati nel prossimo paragrafo.

8. RISULTATI EWDS PER TEST DI LABORATORIO

I risultati ottenuti dalle prove sperimentali su scala di laboratorio mostrano che il sistema EWDS ha segnalato precocemente i comportamenti anomali della temperatura di reazione, senza dare falsi allarmi. In particolare gli esperimenti che sono andati fuori controllo e hanno provocato un segnale di allarme da parte di EWDS sono le prove in batch ad alta temperatura (80 e 90°C) e la prova in semi-batch nella quale è stato simulato il guasto al sistema di agitazione. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti applicando l'algoritmo ad una singola misura di temperatura, filtrando i dati in maniera lineare. Essi sono del tutto analoghi qualunque sia la misura di temperatura considerata, ad eccezione della prova 15, come descritto più avanti.

Le prove in batch a 80 e 90°C (prova 7 e prova 10) hanno dato vita ad un forte sviluppo di calore, e il sistema di termostatazione non è riuscito a controllare la temperatura di reazione nonostante l'abbassamento della temperatura in camicia. Il massimo della potenza generata è stato di circa 2,2 kW per la prova a 90°C, e di circa 1,6 kW per la prova a 80°C (vedi figura 4a). In entrambi i casi il sistema EWDS è stato in grado di rivelare questo effetto, come si può osservare dalle Fig.6 e 7, nelle quali sono riportati in grafico gli andamenti della variazione del volume del sistema nello spazio delle fasi ΔV_{ps} e i profili di temperatura in funzione del tempo. Come si può vedere dai segmenti verticali in rosso, si sono avuti numerosi allarmi già a partire da 138 e 88 secondi prima che il massimo di temperatura fosse raggiunto, rispettivamente per le prove a 90 e 80°C. Poiché le reazioni si completano rispettivamente in un tempo di 400 e 900 secondi, è possibile concludere che EWDS ha segnalato il comportamento anomalo del sistema con un anticipo temporale sufficientemente adeguato rispetto al tempo totale di reazione.

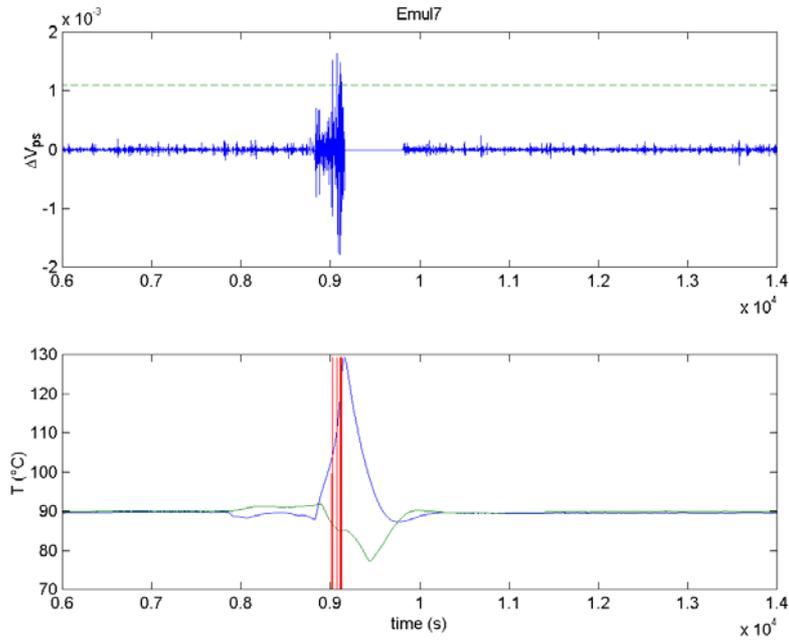


Figura 6. Variazione del volume del sistema nello spazio delle fasi e temperatura vs. tempo per le prove in batch a 90°C.

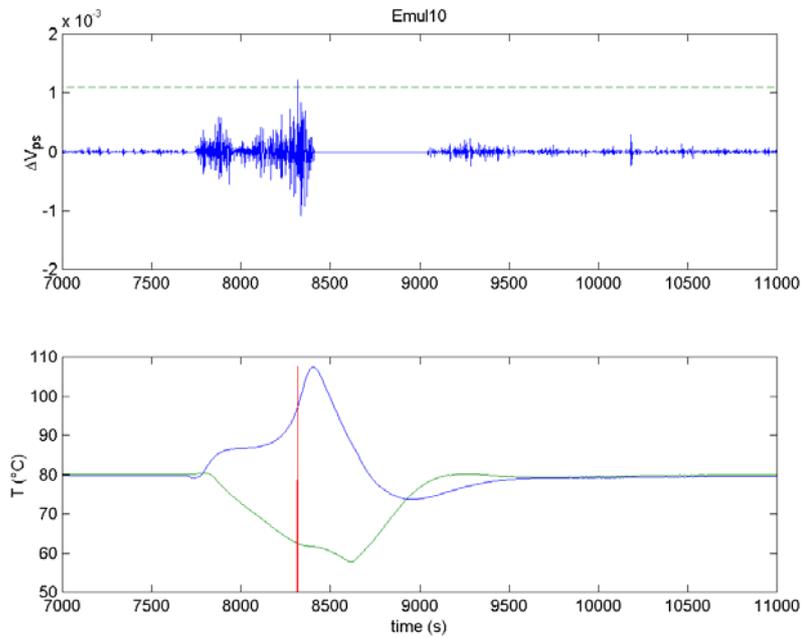


Figura 7. Variazione del volume del sistema nello spazio delle fasi e temperatura vs. tempo per le prove in batch a 80°C.

Durante gli esperimenti in batch condotti a più bassa temperatura (60 e 70°C) lo sviluppo di calore dovuto alla reazione chimica non è stato di forte entità (vedi figura 4a).

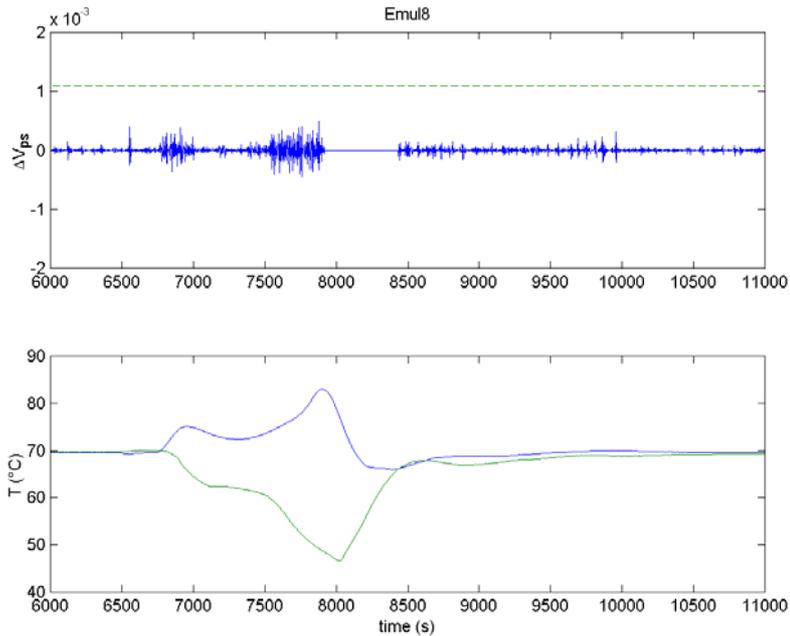


Figura 8. Variazione del volume del sistema nello spazio delle fasi e temperatura vs. tempo per la prova in batch a 70°C.

La potenza massima ottenuta è di 1 e 0,5 kW rispettivamente per le prova a 70°C (prova 8) e a 60°C (prova 9). In questi casi il sistema di termostatazione è riuscito a controllare l'andamento della temperatura e il sistema EWDS non ha dato nessun tipo di allarme. Come si può osservare dalla figura 8, durante la fase di aumento della temperatura il valore di ΔV_{ps} è aumentato ma non ha raggiunto il limite di soglia che fa scattare l'allarme di runaway.

Le prove in semi-batch sono state condotte riproducendo le condizioni operative e le procedure utilizzate industrialmente nella polimerizzazione in emulsione di monomeri acrilici. In alcuni esperimenti sono stati simulati alcuni malfunzionamenti o guasti in modo da deviare il comportamento del processo dalle normali condizioni operative. Nelle prove 13 e 14 l'alimentazione della soluzione acquosa di iniziatore è stata sospesa per 30 minuti a tempi diversi durante la reazione in modo da creare un accumulo di monomero all'interno del sistema. Dopo questa fase di blocco la soluzione di iniziatore non alimentata nei 30 minuti è stata velocemente aggiunta all'interno del sistema e successivamente l'alimentazione è continuata regolarmente. In questi casi il sistema EWDS non ha dato nessun tipo di allarme. Ciò significa che le condizioni di reazione erano comunque sotto controllo.

Nella prova 15 invece è stato simulato un guasto al sistema di agitazione, che è stato bloccato per 15 minuti. In questo caso sono state osservate alcune disomogeneità sui comportamenti delle tre temperature rilevate da EWDS, che dà dei risultati diversi a seconda della temperatura considerata. Per esempio usando la misura del primo sensore di temperatura non vi è alcun tipo di allarme, mentre usando la misura del terzo sensore di temperatura, il sistema EWDS dà un allarme di tipo runaway. Ciò è dovuto alla più alta velocità di aumento di temperatura misurata dal terzo sensore rispetto a quella misurata dal primo. La causa di tale disomogeneità è naturalmente la mancanza di agitazione all'interno del sistema. In ogni caso EWDS ha rivelato il comportamento anomalo del sistema dando opportunamente un segnale di allarme.

Inoltre applicando lo stesso algoritmo ai dati di temperatura filtrati in maniera non lineare, si riesce ad ottenere nel calcolo di ΔV_{ps} un rapporto rumore/segnale più basso.

9. RISULTATI EWDS PER PROVE SU REATTORE INDUSTRIALE

Dopo essere stato testato per un reattore di laboratorio, EWDS è stato assemblato in un reattore industriale (capacità 10 m³) dello stabilimento di Mozzanica (BG) della Rohm&Haas, dove sono state eseguite 91 prove sperimentali. La ricostruzione dello spazio delle fasi è stata effettuata utilizzando due algoritmi diversi:

- **algoritmo 1** $\{T_R - T_{J_i}, dT_R/dt\}$
- **algoritmo 2** $\{T_R - \Delta T_{J_i}, dT_R/dt\}$

I valori massimi della variazione del volume del sistema nello spazio delle fasi ΔV_{ps} ottenuti nei 91 esperimenti utilizzando i due algoritmi, sono riportati in grafico nelle figura 9a e b. Come si può notare, tali valori sono in entrambi i casi dello stesso ordine di grandezza. Tuttavia i valori relativi all'algoritmo 2 risultano maggiormente dispersi e leggermente più elevati.

Analizzando i due grafici è possibile osservare che in entrambi i casi i valori più alti corrispondono agli esperimenti 21 e 22. Ciò è da ricondurre all'introduzione diretta di vapore all'interno del reattore, che è stata effettuata in queste due prove all'inizio del processo per riscaldare il sistema. Poiché per entrambi gli algoritmi la ricostruzione dello spazio delle fasi viene fatta a partire solo dalle misure di temperatura nel reattore e nella camicia, il calore introdotto dal vapore viene considerato da EWDS come se fosse stato prodotto dalla reazione chimica all'interno del reattore. Questa situazione è stata quindi segnalata da EWDS come una reazione esotermica.

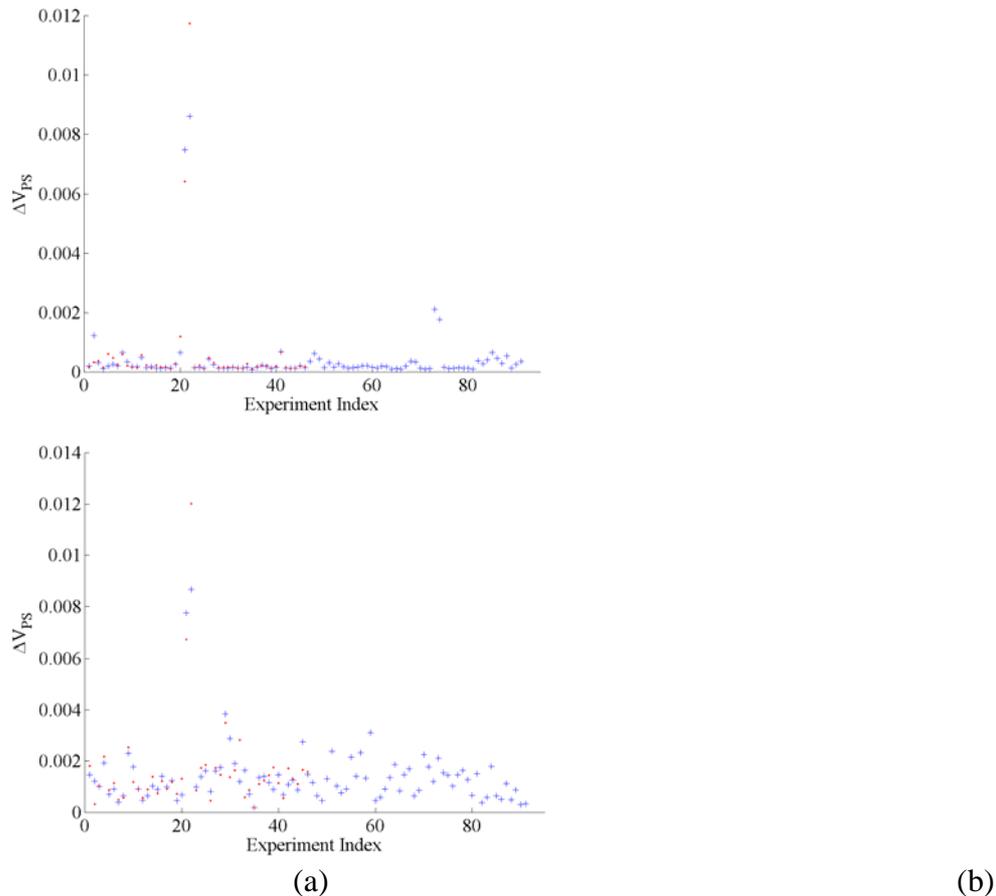


Figura 9. Valori massimi di ΔV_{ps} ottenuti usando: a) algoritmo 1 $\{T_R - T_{Ji}, dT_R/dt\}$; b) algoritmo 2 $\{T_R - \Delta T_J, dT_R/dt\}$.

Dopo gli esperimenti 20 e 21 seguono, nella scala dei valori elevati di ΔV_{ps} , gli esperimenti 73 e 74 per l'algoritmo 1, e 29 e 30 per l'algoritmo 2. Inoltre questi esperimenti non presentano valori significativi cambiando algoritmo. Analizzando i profili di temperatura è possibile osservare che i valori massimi di ΔV_{ps} per le prove 73 e 74 sono da ricondurre all'introduzione diretta di vapore come nei casi precedenti, mentre gli alti valori delle prove 29 e 30 sono dovuti a variazioni improvvise della temperatura in camicia. Questi bruschi cambiamenti vengono causati dall'apertura della valvola della camicia da parte dell'operatore, e non dovrebbero essere considerati come situazioni pericolose, in quanto dipendono dal controllo manuale della temperatura di reazione. Quindi, considerando l'algoritmo 2, i valori elevati di ΔV_{ps} non sono sempre riconducibili ad improvvise esotermie della massa reagente, ma a volte sono dovuti alle condizioni non stazionarie della camicia, cioè al fatto che la differenza di temperatura tra reattore e camicia non è sempre proporzionale al calore scambiato attraverso le pareti. Per questo motivo, l'algoritmo 2 è stato escluso dallo studio della rivelazione precoce di situazioni runaway.

Al contrario l'algoritmo 1 non dà valori elevati di ΔV_{ps} quando viene aperta la valvola di regolazione del flusso in camicia, poiché l'algoritmo è principalmente focalizzato sulla dinamica che si svolge all'interno del reattore. La comprensione di ciò può essere semplificata confrontando i risultati della figura 9a con i

massimi valori di derivata prima della temperatura nel reattore riportati in figura 10. Come si può notare entrambe le figure presentano un profilo analogo, ma l'algoritmo permette di amplificare la differenza tra valori bassi e alti. Ciò rende più netta la separazione tra condizioni di sicurezza e situazioni di pericolo, e quindi la rivelazione di una reazione runaway. Infatti, anche se non si sono verificate situazioni di tipo runaway durante gli esperimenti condotti con il reattore industriale, i risultati delle prove nelle quali è stato introdotto vapore diretto nel reattore presentano valori di ΔV_{ps} più elevati rispetto agli esperimenti condotti in condizioni normali. Inoltre, la potenza rilasciata nel corso di una reazione runaway, in accordo con i dati sperimentali ottenuti su scala di laboratorio, è chiaramente più grande rispetto alla potenza relativa all'introduzione del vapore. Di conseguenza, se fosse realmente avvenuta una reazione runaway, EWDS avrebbe sicuramente risposto in maniera adeguata.

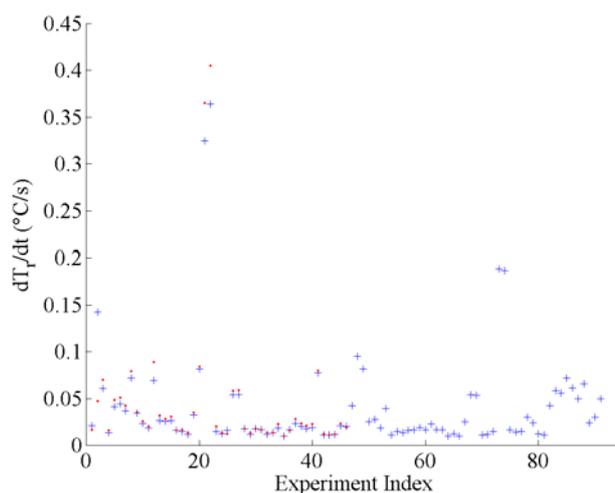


Figura 10. Valori massimi della derivata prima della temperatura del reattore.

10. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti dalle prove sperimentali su scala di laboratorio mostrano che il sistema EWDS ha segnalato precocemente i comportamenti anomali della temperatura di reazione, individuando le situazioni di tipo runaway senza dare falsi allarmi. Quindi l'algoritmo utilizzato $\{T_R - T_J, dT_R/dt\}$ funziona correttamente.

Per quanto riguarda gli esperimenti condotti su scala industriale, sono stati utilizzati due algoritmi diversi per la ricostruzione dello spazio delle fasi: l'algoritmo 1 $\{T_R - T_{Ji}, dT_R/dt\}$ e l'algoritmo 2 $\{T_R - \Delta T_J, dT_R/dt\}$. Il calcolo effettuato usando l'algoritmo 2 ha prodotto dei falsi allarmi durante le fasi rapide di apertura della valvola della camicia. Infatti l'operatore controlla la temperatura all'interno del reattore regolando manualmente sia la portata dei reagenti alimentati in continuo che il flusso dell'acqua in camicia. Ciò rende non stazionarie le condizioni all'interno della camicia. Tuttavia, considerando non solo la misura della differenza di temperatura tra ingresso e uscita della camicia ΔT_J ma anche la misura del flusso dell'acqua che circola in camicia, si otterrebbero notevoli miglioramenti nella ricostruzione dello spazio delle fasi e quindi nel calcolo della divergenza.

L'algoritmo 1 invece permette di distinguere in maniera efficiente le normali condizioni operative dalle situazioni di pericolo, senza dare falsi allarmi. L'apertura manuale della valvola della camicia non produce in questo caso segnali di allarme in quanto l'algoritmo 1 è principalmente focalizzato sulla dinamica che si svolge all'interno del reattore. Nonostante non si siano verificate situazioni di tipo runaway, il riscaldamento diretto del reattore con vapore, considerato da EWDS come una reazione esotermica, ha permesso di testare l'algoritmo di calcolo durante il verificarsi di un effetto fortemente esotermico. Considerando che in questo caso la potenza in questione è più bassa rispetto a quella che sarebbe stata prodotta in caso di una reazione runaway, l'algoritmo 1 risulta essere molto affidabile nella segnalazione precoce di situazioni di pericolo.

RINGRAZIAMENTI

Il presente lavoro è stato realizzato nell'ambito del Progetto Europeo AWARD (Advanced Warning And Runaway Disposal) GIRD-CT-2000-00499.

ELENCO DEI SIMBOLI

Calore specifico della miscela i-esima c_{pi} [J K⁻¹ kg⁻¹]

Capacità termica totale del sistema	C_P	[J K ⁻¹]
Coefficiente di scambio termico globale	UA	[W K ⁻¹]
Densità della miscela i-esima	ρ	[kg m ⁻³]
Differenza di temperatura tra ingresso e uscita della camicia	ΔT_J	[K]
Divergenza	div	[s ⁻¹]
Flusso di calore disperso verso l'ambiente esterno	\dot{Q}_{loss}	[W]
Flusso di calore sviluppato dalla reazione chimica	\dot{Q}_{chem}	[W]
Portata di alimentazione	dV_i/dt	[m ³ s ⁻¹]
Potenza dissipata a causa dell'agitazione	$P_{stirrer}$	[W]
Temperatura della miscela i-esima	T_i	[°C]
Temperatura d'ingresso in camicia	T_{ji}	[°C]
Temperatura nella camicia	T_J	[°C]
Temperatura nel reattore	T_R	[°C]
Tempo di reazione	t	[min o s]
Variazione del volume del sistema nello spazio delle fasi	ΔV_{ps}	[-]
Volume del sistema nello spazio delle fasi	V_{ps}	[-]

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Strozzi, J.M. Zaldívar, A. Kronberg., K.R. Westerterp, On-line runaway prevention in chemical reactors using chaos theory techniques, *AIChE Journal*, Vol.45, pp. 2429-2443 (1999)
- [2] J.M. Zaldívar, J. Cano, M.A. Alós, J. Sempere, R. Nomen, D.G. Lister, G. Maschio, T. Obertopp, E. D. Gilles, J. Bosch, F. Strozzi, A general criterion to define runaway limits in chemical reactors, *J. Loss Prev. Process Ind.*, Vol.16, pp. 187-210 (2003)
- [3] J. Bosch, F. Strozzi, J.P. Zbilut, J.M. Zaldívar, On line runaway detection in isoperibolic batch e semi-batch reactors using the divergence criterion, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 28, pp. 527-544 (2004)
- [4] J.M. Zaldívar, J. Bosch, F. Strozzi, J.P. Zbilut, Early warning detection of runaway initiation using chaos-like features, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, (in stampa) (2004)
- [5] V.I. Arnold, *Ordinary differential equations*, MIT Press, Cambridge (1973)
- [6] M. Morbidelli, G. Storti, S. Carrà, Modeling of batch emulsion polymerization reactors: application to polystyrene, *Ing. Chim. Ital.*, Vol.19, N.1-2 (1983)
- [7] I. Ferrara, L. Baldo, G. Maschio, Analysis of diffusion phenomena by microcalorimetry, *Entropie*, Vol.212, 99 (1998)
- [8] J. Feliu, C. Sottile, C. Bassani, J. Lighthard, G. Maschio, Thermal characterization of the polymerization of methylmethacrylate, *Chem. Eng. Sci.*, Vol.51, 2793 (1996)
- [9] C. Ampelli, D. Di Bella, D.G. Lister, G. Maschio, 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)
- [10] C. Ampelli, D. Di Bella, D.G. Lister, G. Maschio, Applicazione della Calorimetria a Temperatura Oscillante allo studio di processi di polimerizzazione, *La Rivista dei Combustibili e dell'Industria Chimica*, Vol. 56, fasc. 3 (2002).