



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**ANALISI E MODELLAZIONE DELL'INFLUENZA DI ACCELERANTI  
SULLA CINETICA DI INIBIZIONE E DI CEILING NELLA  
POLIMERIZZAZIONE IN MASSA DEL METILMETACRILATO**

*Relatore: Prof. Ing. Giuseppe Maschio*

*Correlatrice: Ing. Valeria Casson*

*Laureando: STEFANO MORANDO*

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012



# Riassunto

Questa Tesi si occupa dello studio degli effetti di quattro accelerati, nello specifico DMPT, DMA, DIPPT e DEA, sulla cinetica di induzione e sulla cinetica di ceiling nella reazione di polimerizzazione in massa del metilmetacrilato. Verranno inoltre studiati altri aspetti del processo di polimerizzazione in massa del MMA, come la variazione del coefficiente globale di scambio termico, ed il calore fornito dall'agitazione, per un reattore industriale.

I risultati della modellazioni verranno implementati in un programma per la previsione dell'andamento della temperatura e della conversione in una reazione in scala industriale; questo permetterà di simulare un incidente realmente avvenuto per studiare quali sono le combinazioni di fattori che possono aver portato allo sviluppo di una reazione fuggitiva per la polimerizzazione in questione. Infine, si valuteranno dei possibili scenari incidentali derivanti dalla perdita di controllo termico della reazione studiata.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1- Chimica delle polimerizzazioni radicaliche</b> .....	3
1.1 CINETICA DI POLIMERIZZAZIONE RADICALICA.....	3
1.1.1 Reazione d’inizio.....	3
1.1.2 Reazione di propagazione.....	5
1.1.3 Reazione di trasferimento.....	6
1.1.4 Reazione di terminazione.....	7
1.2 CINETICA GLOBALE DI POLIMERIZZAZIONE.....	8
1.3 INFLUENZA DEI FENOMENI DIFFUSIVI.....	9
1.4 TIPOLOGIA DEI PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE.....	11
1.4.1 Generalità.....	11
1.4.2 Polimerizzazione in massa.....	12
1.4.3 Polimerizzazione in soluzione.....	12
1.4.4 Polimerizzazione in sospensione.....	13
1.4.5 Polimerizzazione in emulsione.....	13
1.4.6 Polimerizzazione per precipitazione.....	13
1.5 IMPORTANZA E RUOLO DEGLI ACCELERANTI.....	14
<b>CAPITOLO 2 – Introduzione alle reazioni fuggitive e descrizione dell’incidente</b> .....	21
2.1 INTRODUZIONE.....	21
2.2 ANALISI DELL’INCIDENTE.....	24
2.2.1 Descrizione dell’incidente e sue conseguenze.....	24
2.2.2 Descrizione del processo.....	24
2.2.3 Gli acceleranti utilizzati.....	26
2.2.4 Le cause dell’incidente.....	27
2.3 METODO D’ANALISI DELL’INCIDENTE.....	29
2.3.1 Descrizione del programma.....	29
<b>CAPITOLO 3 – Modellazione dei fenomeni cinetici, diffusi e di ceiling</b> .....	35
3.1 MODELLAZIONE DEI PARAMETRI PER LA CINETICA D’INIBIZIONE.....	35
3.1.1 Ipotesi di ordine n: calcolo dei tempi di induzione.....	36
3.1.2 Ipotesi di ordine 1: calcolo del tempo di induzione.....	38
3.1.3 Ipotesi di ordine 1: calcolo dei parametri di Arrhenius.....	39

3.2 EFFETTO DEI FENOMENI DIFFUSIVI: IL MODELLO AI VOLUMI LIBERI.....	40
3.2.1 Introduzione.....	40
3.2.2 Il modello ai volumi liberi.....	41
3.3 FENOMENI DI DEPOLIMERIZZAZIONE: UN METODO PER LA DESCRIZIONE DEL CEILING.....	43
3.3.1 Introduzione.....	43
3.3.2 Aspetti cinetici dei fenomeni di ceiling.....	45
3.3.3 Determinazione dei parametri di ceiling da dati sperimentali.....	46
3.3.4 Determinazione della costante cinetica di depolimerizzazione.....	47
<b>CAPITOLO 4 – Modellazione e bilancio termico del reattore.....</b>	<b>55</b>
4.1 BILANCIO TERMICO SUL REATTORE.....	55
4.1.1 Descrizione del reattore.....	55
4.1.2 Bilancio termico sul reattore.....	56
4.2 DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE GLOBALE DI SCAMBIO.....	57
4.3 DETERMINAZIONE DEL CONTRIBUTO TERMICO DEL MESCOLOMENTO.....	59
4.3.1 Calcolo del calore fornito dall'agitazione.....	62
4.3.2 Analisi di sensitività del numero di giri.....	64
<b>CAPITOLO 5 – Determinazione costanti cinetiche e attività sperimentale.....</b>	<b>71</b>
5.1 DETERMINAZIONE DELLE COSTANTI CINETICHE PER LA REAZIONE DI DECADIMENTO DELL'INIBITORE.....	71
5.2 DESCRIZIONE DELL'ATTIVITA SPERIMENTALE.....	73
5.2.1 Introduzione.....	74
5.2.2 Apparato sperimentale.....	74
5.2.3 Procedura utilizzata.....	75
5.2.4 Modalità di esecuzione delle prove.....	76
5.3 RISULTATI DELLE PROVE.....	78
5.3.1 Prova a 110° C.....	78
5.3.2 Prova a 100° C.....	79
5.3.3 Prova a 95° C.....	79
5.3.4 Prova a 90° C.....	80
5.4 ANALISI DEI RISULTATI E AGGIORNAMENTO DEL MODELLO.....	81
5.5 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA DEI CAMPIONI.....	82
5.5.1 Cenni generali sull'analisi TGA.....	82
5.5.2 Risultati dell'analisi.....	84
5.6 DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI DI CEILING.....	85
<b>CAPITOLO 6 – Risultati delle simulazioni.....</b>	<b>91</b>
6.1 SIMULAZIONE SISTEMA ADIABATICO E CONFRONTO CON DATI ARC.....	91

6.2 SIMULAZIONI CON TEMPERATURA DI CAMICIA COSTANTE.....	97
6.3 VALUTAZIONE DELL'INFLUENZA DELLE CONDIZIONI INIZIALI.....	98
6.3.1 Influenza della temperatura di camicia.....	99
6.3.2 Influenza della temperatura del reattore.....	100
6.3.3 Influenza della concentrazione di prepolimero.....	102
6.3.4 Influenza della concentrazione di inibitore.....	104
6.4 RISULTATI DELLE SIMULAZIONI.....	105
6.4.1 Risultati delle simulazioni per MMA senza acceleranti.....	106
6.4.2 Risultati delle simulazioni per MMA con DMA.....	107
6.4.3 Risultati delle simulazioni per MMA con DEA.....	108
6.4.4 Risultati delle simulazioni per MMA con DMPT.....	109
6.4.5 Valutazione dei risultati delle simulazioni.....	109
6.5 ANALISI DEI RISULTATI PER IL DIPPT.....	110
6.5.1 Risultati delle simulazioni per MMA con DIPPT.....	110
6.5.2 Analisi dei risultati.....	113
6.5.3 Valutazione degli effetti di eventi incidentali.....	114
6.5.3.1 Conseguenza di un'esplosione.....	115
6.5.3.2 Conseguenze di un fireball.....	116
6.5.3.3 Conseguenza di un flashfire.....	117
6.5.4 Conclusioni.....	118
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>123</b>
<b>APPENDICE A.....</b>	<b>127</b>
<b>APPENDICE A.....</b>	<b>139</b>





# Introduzione

Uno degli sviluppi più recenti nella pratica industriale della polimerizzazione del metilmetacrilato, è costituita dall'introduzione degli acceleranti di reazione: queste sostanze hanno l'effetto di aumentare la velocità di polimerizzazione, rispetto al monomero puro alle stesse condizioni di processo. Tuttavia, la polimerizzazione del metilmetacrilato è di per sé emblematica dal punto di vista della sicurezza, vista la sua tendenza ad assumere una cinetica auto accelerante che in sistemi senza controllo adeguato della temperatura può portare a reazioni fuggitive; l'utilizzo degli acceleranti ha introdotto una serie di nuovi aspetti, da studiare e approfondire. In questa Tesi, in particolare, si intende studiare l'effetto degli acceleranti sul tempo di induzione e sulla cinetica di ceiling del metilmetacrilato.

Inoltre, si prenderà spunto da un incidente realmente accaduto presso un impianto di produzione di resine a base di metilmetacrilato, per studiare le condizioni di processo che possono portare ad una perdita di controllo della temperatura di reazione. Per fare questo, verrà sviluppato un modello per la variazione del coefficiente globale di scambio termico di un reattore incamiciato, per la reazione in esame, al variare della conversione; inoltre si svilupperà una trattazione per prevedere il contributo termico dato dal sistema di agitazione.

I modelli ottenuti verranno implementati in un programma, con la finalità di simulare il comportamento di un reattore con le caratteristiche di quello coinvolto nell'incidente, al fine di studiare per quali condizioni il sistema va incontro ad una reazione runaway. Infine, con i risultati delle simulazioni, verranno simulate le conseguenze per alcuni tipi di incidente. Questa Tesi si compone di sei Capitoli e due Appendici.

Nel primo capitolo, verrà introdotta la cinetica delle polimerizzazione radicaliche, è l'incidenza che i fenomeni diffusivi hanno sulla velocità di reazione; verranno poi riassunti i principali processi di produzione di polimetilmetacrilato, introducendo infine il ruolo degli acceleranti di reazione.

Nel secondo capitolo, dopo una breve introduzione alle condizioni che portano a reazioni runaway, verrà descritto l'incidente studiato in questa Tesi; alla fine del capitolo, verrà introdotto il programma destinato a riprodurre il comportamento del reattore, introducendo i modelli necessari alla simulazione.

Nel corso del terzo capitolo, verranno esposte le basi teoriche che sono state necessarie a sviluppare i modelli inseriti nella simulazione: verrà esposta la teoria per ottenere le costanti

cinetiche relative all'inibizione, verrà esposto il modello ai volumi liberi per la descrizione dei fenomeni diffusivi, ed infine verrà introdotto il fenomeno del ceiling.

Il quarto capitolo tratterà dei modelli per descrivere due fenomeni relativi al reattore di cui si simula il comportamento: verrà ricavato l'andamento del coefficiente globale di scambio termico in funzione della conversione, e verrà calcolato il contributo termico dato dal calore di agitazione al sistema.

Nel quinto capitolo, verranno ricavate le costanti cinetiche relative al decadimento dell'inibitore; inoltre, verrà esposta l'attività sperimentale svolta, con l'obiettivo di ottenere informazioni sul tempo di induzione del metilmetacrilato addizionato di un particolare accelerante frequentemente impiegato in industria. Infine, si riporterà la procedura seguita per ricavare un modello cinetico per la descrizione dei fenomeni di ceiling.

L'esposizione dei risultati delle simulazioni è contenuta nel sesto capitolo: verranno confrontate delle simulazioni su un reattore non incamiciato con i risultati sperimentali di prove di calorimetria adiabatica. Successivamente verrà fatta una valutazione del comportamento del reattore coinvolto nell'incidente, al variare delle condizioni iniziali, e verranno esposti i risultati delle simulazioni per verificare quali condizioni possono portare allo sviluppo di una reazione fuggitiva in un tempo inferiore alle quattro ore, per il monomero puro, e addizionato da quattro acceleranti. Particolare attenzione verrà data all'accelerante coinvolto nell'incidente e, sulla base dei risultati delle simulazioni, verranno valutati tre tipi di scenario incidentale: un'esplosione, un fireball e l'innescamento di un flashfire.

Le due appendici finali riportano il listato del codice alla base delle simulazioni.

# Capitolo 1

## Chimica delle polimerizzazioni radicaliche

In questo capitolo verranno introdotte le polimerizzazioni radicaliche, con particolare attenzione alla cinetica dei singoli stadi della reazione ed a quella globale; si definiranno inoltre dei parametri utili alla descrizione dei fenomeni diffusivi che influenzano la reazione radicalica. Seguirà la descrizione delle tecniche di polimerizzazione usate e verrà discusso il ruolo degli acceleranti di reazione.

### 1.1 Cinetica di polimerizzazione radicalica

La polimerizzazione radicalica<sup>1</sup> è una reazione che comporta la formazione di catene polimeriche attraverso l'addizione di molecole di monomero ad una specie chimica altamente reattiva, contenente un radicale; il sito reattivo si sposta con l'avanzare della reazione sull'ultima molecola addizionata, rendendola in grado di attrarre un'altra molecola di monomero. La reazione continua, con velocità piuttosto alta, fintanto che non avviene una reazione di terminazione della catena.

Un'ulteriore reazione che avviene durante i processi di polimerizzazione di questo tipo è il trasferimento di catena, che comporta l'arresto della crescita di una macromolecola con la migrazione del centro attivo su di una seconda macromolecola vivente: seppur di entità modesta rispetto agli altri meccanismi, questo ha conseguenze rilevanti sulla qualità del prodotto, influenzando i valori del peso molecolare e la loro distribuzione.

#### 1.1.1 Reazione d'inizio

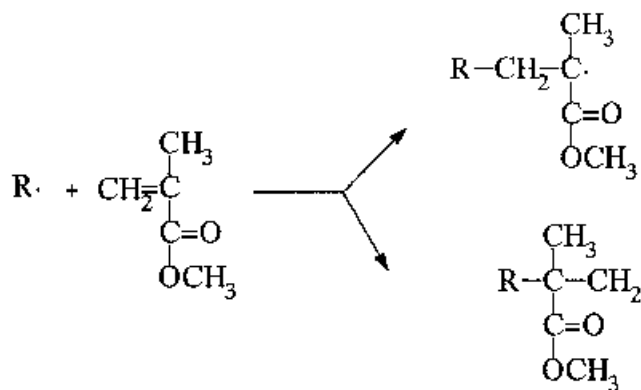
La reazione d'inizio prevede la trasformazione di una molecola di monomero in un radicale reattivo, in grado di reagire con un altro monomero e dare quindi il via alla formazione della macromolecola. La reazione d'inizio si può dividere in due stadi:

1) La formazione del radicale primario, descritto nella 1.1:



dove l'iniziatore I si scinde in due radicali R•. La formazione del radicale primario può avvenire con l'utilizzo di iniziatore radicalico, o per via termica, mediante reazioni redox o con meccanismo fotochimico; nel seguito verrà descritto solo l'inizio di interesse in questo caso, quello con iniziatore radicalico. Questo sistema, il più utilizzato su scala industriale, prevede l'utilizzo di una molecola con un legame covalente debole, di cui viene provocata la scissione tramite il calore. In altri casi l'inizio può essere di tipo termico, portando il sistema ad alta temperatura: in questo caso la formazione del radicale avviene attraverso la scissione di una molecola di monomero. E' proprio in questo step che, da quanto si conosce, agisce l'accelerante<sup>2</sup>, favorendo la decomposizione radicalica dell'iniziatore. Tuttavia, prove sperimentali hanno evidenziato l'aumento della velocità di polimerizzazione in presenza di acceleranti, anche in sistemi iniziati termicamente, e quindi privi di iniziatore.

2) Una volta formato, il radicale primario va a reagire con una molecola di monomero, attaccando un doppio legame in essa presente. In linea teorica, il radicale primario può legarsi a uno qualsiasi dei due atomi coinvolti nel doppio, legame, dando vita alle due alternative indicate in Figura 1.1.



*Figura 1.1: le due possibili molecole ottenibili dall'attacco del radicale al monomero*

Di fatto, la soluzione che si verifica per la quasi totalità dei casi vede il radicale primario legarsi al carbonio terminale della molecola, in modo che il nuovo gruppo radicale formatosi nel monomero venga stabilizzato per risonanza. L'attacco dell'iniziatore al monomero può essere descritto nel modo seguente:



dove si è indicato con M la molecola di monomero, e con P1 la stessa con sito attivo radicalico. Lo stadio descritto in 1.2 avviene con una propria cinetica dipendente dalla costante  $k_i$ , come illustrato nella 1.3:

$$r_i = 2f \cdot k_d[I] \quad 1.3$$

nella quale il fattore di efficienza  $f$ , inferiore ad uno, descrive il fenomeno fisico secondo il quale non tutte le coppie di radicali che si formano risultano essere efficaci ai fini dell'iniziazione di una catena.

### 1.1.2 Reazione di propagazione

La reazione di propagazione vede un nuovo monomero addizionarsi al gruppo radicale del monomero reattivo, generando una macromolecola con massa molecolare maggiore, e la migrazione del gruppo radicale sull'ultimo monomero addizionato alla catena, rendendolo in grado di formare legami con altre molecole di monomero.

La reazione si può descrivere nel modo seguente:



Generalizzabile con:



La teoria generalmente adottata nello studio di questo tipo di reazioni presuppone che la velocità della reazione di propagazione, e quindi la costante cinetica, sia indipendente dalla lunghezza della catena già formatasi: in sintesi, si considera  $k_{p1} \approx k_{p2} \approx k_p$ . La velocità di reazione della 1.6 è data dalla seguente equazione:

$$r_p = k_p [\dot{P}][M] \quad 1.7$$

dove

$$\dot{P} = \sum \dot{P}_n \quad 1.8$$

è la concentrazione dei radicali che contribuiscono alla crescita della macromolecola.

Le macromolecole che si formano in seguito all'attacco di un nuovo radicale sono mostrate in figura 1.2.

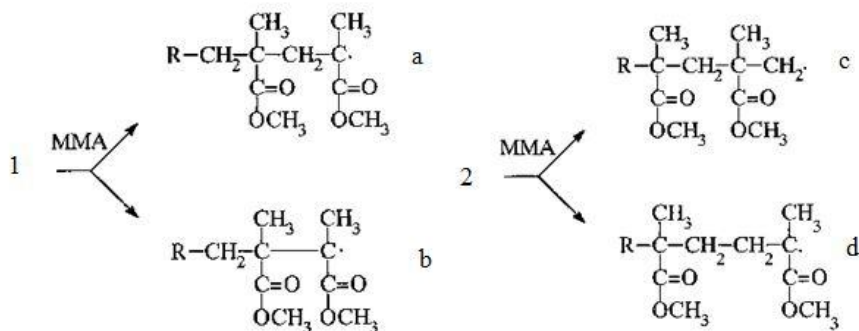


Figura 1.2: i quattro possibili esempi di molecola ottenibili durante la propagazione

Analogamente a quanto discusso in precedenza, continuerà ad avvenire in prevalenza la reazione che porta ad ottenere una macromolecola stabilizzata per risonanza: nel caso “1” il prodotto favorito sarà quello di tipo a, mentre nel caso “2”, sfavorevole per i motivi prima illustrati, il radicale tenderà a dare la molecola mostrata nel caso d. Si avrà quindi una catena di molecole prevalentemente legate in sequenza testa-coda, con alcuni tratti di testa-testa o coda-coda.

### 1.1.3 Reazione di trasferimento

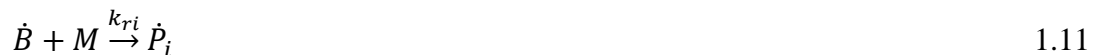
La reazione di trasferimento può essere così esemplificata:



dove la catena di polimero in accrescimento che viene inattivata è chiamata  $P_n$ , mentre A-B può essere solvente, monomero, iniziatore, un'altra molecola di polimero o impurezze, inibitore, ritardanti e trasferitori di catena. La velocità di questa reazione si esprime come:

$$r_{tr,j} = k_{tr,j}[M][AB] \quad 1.10$$

Una reazione che investe un'importanza notevole, ed è classificata come reazione di trasferimento, è detta di riinizio o trasferimento col monomero, e prevede il passaggio di un radicale da generica molecola  $[\dot{B}]$  ad un monomero ancora inattivo. La velocità della reazione



è determinata dalla costante cinetica  $k_{ir}$ , e si può esprimere come:

$$r_{ri} = k_{ri}[M][\dot{B}] \quad 1.12$$

A seconda della reattività della specie  $[\dot{B}]$ , si possono distinguere tre casi di diversa importanza per la reazione globale:

1. Se la reattività di  $[\dot{B}]$  è circa la stessa dei radicali primari presenti nella reazione, l'effetto del trasferimento non condiziona la velocità globale della reazione, ma incide sulla distribuzione dei pesi molecolari, generando catene di lunghezza minore.
2. Se la reattività è molto bassa, il numero di reazioni di riinizio a cui dà vita la molecola A-B è nullo o poco rilevante, comportandosi di fatto come un inibitore o un ritardante che entra in competizione con le altre molecole di monomero reattivo.
3. Infine, se la velocità di riinizio è inferiore a quella di trasferimento, si avrà il fenomeno detto di "trasferimento degradativo", durante il quale l'altra concentrazione di radicali  $[\dot{B}]$  darà luogo ad un alto numero di terminazioni con altri radicali uguali o di diverso tipo.

#### 1.1.4 Reazione di terminazione

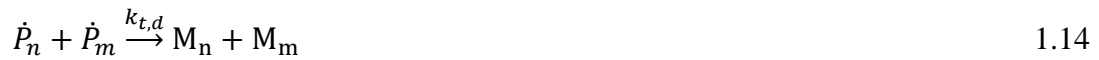
La reazione che porta alla interruzione della crescita della catena macromolecolare avviene principalmente attraverso due meccanismi, cioè per combinazione o per disproporzione.

Il meccanismo di combinazione avviene con la combinazione dei gruppi radicalici di due macromolecole, descrivibile nel modo seguente:



regolata da una costante cinetica definita  $k_{t,c}$ , e porta alla formazione di un'unica catena finale.

Il meccanismo di disproporzione invece, prevede la migrazione del radicale del gruppo attivo di una catena su di un'altra catena, e porta all'ottenimento dell'inattivazione di entrambe le catene, che però rimangono distinte. Il meccanismo è descritto come:



La velocità della reazione di terminazione è descritta come:

$$r_t = 2k_t[\dot{M}]^2, \quad 1.15$$

considerando che per ogni terminazione vengono consumati due radicali, e dove  $k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$ .

## 1.2 Cinetica globale di polimerizzazione

Molto spesso per descrivere il comportamento di un reattore si preferisce far riferimento nelle equazioni di bilancio ad una cinetica apparente piuttosto che al complesso meccanismo a stadi. Per ottenere una descrizione di tale cinetica, si considera la variazione  $[\dot{B}]$ , la concentrazione del monomero nella forma di radicale. Si adotta quindi l'ipotesi di stato pseudo stazionario, considerando uguali le velocità di iniziazione e terminazione della catena polimerica,  $r_i = r_t$ .

Esprimendo le velocità nelle loro componenti, si ha

$$2f \cdot k_d[I] = 2k_t[\dot{M}]^2 \quad 1.16$$

Da cui si può ottenere una relazione per  $[M^\bullet]$ :

$$[\dot{M}] = \left( \frac{2f \cdot k_d[I]}{2k_t} \right)^{0.5} \quad 1.17$$

Inserendo l'ultimo termine nell'espressione della velocità di polimerizzazione, si ottiene:

$$r_p = \left( \frac{2f \cdot k_d k_p^2}{2k_t} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [M] \quad 1.18$$

Il termine all'interno della parentesi tonda, è costituito esclusivamente da costanti cinetiche e termodinamiche, e verrà quindi indicato nel seguito come:

$$k_{ap} = \left( \frac{f \cdot k_d k_p^2}{k_t} \right)^{0.5} \quad 1.19$$



Una costante cinetica apparente per la velocità di polimerizzazione.

$$r_p = k_{ap}[I]^{0.5}[M] \quad 1.20$$

Come si vedrà nel seguito, la descrizione della  $k_{ap}$  riveste un'importanza fondamentale nella descrizione dell'effetto Trommsdorff<sup>3</sup>(o effetto gel), che verrà descritto più avanti.

### 1.3 Influenza dei fenomeni diffusivi

Nelle fasi iniziali della polimerizzazione, in genere fino a conversioni inferiori a 0.20, la reazione di polimerizzazione avviene in regime prevalentemente cinetico, ed una velocità di reazione assimilabile ad un prim'ordine. In questo intervallo la velocità di reazione,

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = k_{ap0}[I]^{0.5}[M] \quad 1.12$$

dove  $k_{ap0}$  è la costante cinetica apparente per basse conversioni.

Tuttavia, con l'aumentare della conversione, si assiste ad una diminuzione della mobilità delle molecole di polimero, legata al progressivo aumento della viscosità del sistema, dovuta alle loro dimensioni crescenti; questo limita fortemente il meccanismo di terminazione, che si verifica quando i gruppi terminali delle catene in crescita si incontrano. La diminuzione della costante  $k_t$  porta ad un aumento della  $k$  apparente, e quindi della velocità globale della polimerizzazione, considerato che le costanti cinetiche degli altri meccanismi non variano; in particolare la velocità di propagazione della catena risulta rimanere costante, dal momento che le molecole di monomero che si aggiungono alla catena principale hanno dimensioni ridotte, e quindi non risentono dell'aumento di viscosità che si verifica a queste conversioni. Il fenomeno appena descritto è conosciuto come effetto Trommsdorff, o effetto gel, e si verifica a conversioni comprese tra il 20 e l'80%, comportando una deviazione del profilo della conversione e della velocità di reazione rispetto a quanto ci si attende dal solo primo ordine.

Per un avanzamento ulteriore della reazione, l'aumento della viscosità causato dal sempre crescente ingombro delle molecole di polimero diventa tale da creare problemi diffusivi anche alle molecole di monomero. Si assiste quindi ad una brusca diminuzione della velocità di reazione, descritta dall'abbassamento di  $k_p$ , e ad un arresto della reazione.

Nella figura seguente è illustrata la differenza tra il profilo di conversione ottenuto tenendo conto solo del primo ordine e quello reale osservato sperimentalmente:

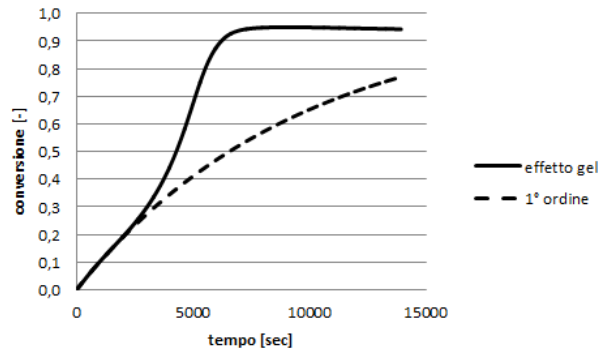


Figura 1.3: profili corrispondenti al primo ordine e all'effetto gel

Si può vedere come la conversione aumenti rapidamente, a causa dell'inizio dell'effetto gel, per valori superiori a  $X=0,2$ , arrestandosi però prima di arrivare a conversione completa, nel momento in cui inizia ad essere importante l'effetto glass.

Si presenta quindi la necessità di aggiornare il semplice modello cinetico al fine di riuscire a descrivere la variazione della  $k_{ap}$  al procedere della reazione. Vengono definiti, per questo, dei nuovi parametri:

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} \quad 1.22$$

descrive la variazione della costante di terminazione al variare della conversione; questo parametro risulta essere pari ad 1 fintantoché non si presenta l'inizio dell'effetto gel.

La variazione della costante di crescita della catena polimerica viene invece descritta da

$$g_p = \frac{k_p}{k_{p0}} \quad 1.23$$

che assume valore unitario fino alla comparsa dell'effetto glass.

Questi ultimi possono essere utilizzati per la definizione di un nuovo parametro,

$$\alpha = \frac{g_p}{g_t^{0,5}} \quad 1.24$$

L'importanza del parametro  $\alpha$  così definito è evidente nel momento in cui si osserva che la  $k$  apparente è stata definita come

$$k_{ap} = \left( \frac{f \cdot k_d k_p^2}{k_t} \right)^{0.5} = k_i \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \quad 1.25$$

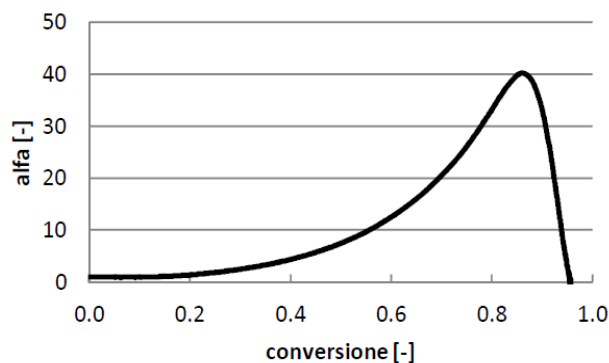
con  $k_i = (2f \cdot k_d)^{0.5}$ .

Il parametro  $k_i$  è definito “costante di inizio”, e comprende il fattore di efficienza e la costante di dissociazione dell’iniziatore; essendo tale parametro indipendente dal regime in cui si trova il sistema, risulta essere costante durante tutta la reazione, per cui  $k_i = k_i^0$ .

Si arriva dunque al seguente risultato:

$$\alpha = \frac{g_p}{g_t^{0.5}} = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \frac{k_{t0}^{0.5}}{k_{p0}} = \frac{k_i}{k_i^0} \frac{k_{ap}}{k_{ap0}} = \frac{k_{ap}}{k_{ap0}} \quad 1.26$$

che dimostra come il parametro  $\alpha$  descriva il rapporto tra la costante apparente in regime diffusivo e quella iniziale in regime cinetico. L’andamento del parametro è descritto nella figura 1.4:



**Figura 1.4:** andamento del parametro alfa secondo la conversione

si può notare che, inizialmente uguale a uno nelle prime fasi del regime cinetico, cresce di molto a conversioni più elevate a causa dell’effetto gel, per poi scendere repentinamente fino a valori prossimi allo zero prima della conversione totale, a causa dell’effetto glass.

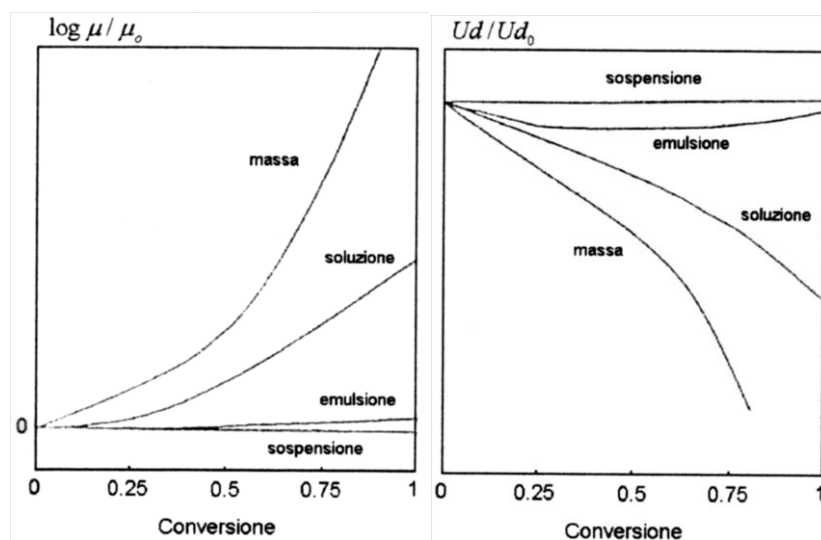
## 1.4 Tipologia dei processi di polimerizzazione

### 1.4.1 Generalità

I processi di polimerizzazione possono essere classificati sulla base del numero di fasi coinvolte<sup>(1)</sup>, come omogenei o eterogenei.

Nella polimerizzazione omogenea monomero, iniziatore e solvente sono solubili e compatibili con il polimero; rientrano in questa categoria la polimerizzazione in massa ed in soluzione. Sono invece esempi di polimerizzazione eterogenea i processi in sospensione e in emulsione. Le due differenti tipologie di processi si differenziano anche sulla base dell'andamento del valore della viscosità al variare della conversione: mentre nei processi in massa ed in soluzione la viscosità aumenta di alcuni ordini di grandezza, per le reazioni in emulsione l'aumento è moderato, diventando addirittura impercettibile in sospensione; a questo è legato un altro aspetto tutt'altro che trascurabile, corrispondente all'andamento del coefficiente di scambio termico, dal quale dipende in modo forte la possibilità di un controllo termico efficace durante la reazione.

Si può osservare dalla Figura 1.5 come il coefficiente di scambio termico peggiori drasticamente con la conversione nei sistemi nei quali avviene polimerizzazione in massa, ovvero la tipologia considerata in questa Tesi.



**Figura 1.5:** variazione relativa della viscosità e del coefficiente di scambio termico durante i quattro tipi di processo

### *1.4.2 Polimerizzazione in massa*

La polimerizzazione in massa è il tipo più semplice di polimerizzazione: avviene in seguito all'introduzione di iniziatore nel sistema reagente, formato da solo monomero senza solventi, che essendo spesso tossici costituiscono un problema per la sicurezza. Questo tipo di sistema, che dà dal punto di vista qualitativo i prodotti più puri e privi di impurezze, dà dei problemi non trascurabili per quanto riguarda il controllo della reazione: con l'aumento della conversione viene sviluppata una gran quantità di calore, che se non viene adeguatamente rimosso porta ad un'autoaccelerazione della reazione che può comportare la degenerazione dei prodotti, o nel caso più grave alla perdita di controllo termico del sistema. Allo stesso modo l'aumento della viscosità di alcuni ordini di grandezza agisce in modo da rendere ancora più difficoltoso il controllo termico, rendendo più onerosa o impedendo di tutto la miscelazione dei reagenti ed abbattendo il coefficiente di scambio termico del sistema.

### *1.4.3 Polimerizzazione in soluzione*

La polimerizzazione in soluzione permette di risolvere alcuni dei problemi presentati dal processo in massa: il dosaggio di solvente permette infatti di limitare l'aumento della viscosità, garantendo un miglior scambio termico per tutta la durata della reazione.

Questa tipologia porta vantaggi soprattutto nei processi industriali che prevedono l'utilizzo del prodotto finito insieme al solvente: sono questi i casi di alcuni tipi di adesivi e vernici.

D'altro canto sorgono altri tipi di problemi legati, oltre all'eventuale tossicità dei solventi usati, alla purezza del prodotto finale. Infatti il processo in soluzione presenta difficoltà di separazione del solvente dal prodotto finito, che avrà una qualità più bassa rispetto allo stesso prodotto ottenuto dal processo in massa a causa di fenomeni di trasferimento di catena con il solvente.

### *1.4.4 Polimerizzazione in sospensione*

In questo tipo di processo, il monomero viene finemente disperso attraverso un'azione di agitazione molto intensa all'interno di una soluzione acquosa, nella quale è insolubile. Sia il monomero che il polimero che si forma in seguito all'aggiunta di iniziatore, di solito un perossido organico o un azonitrile, rimangono insolubili all'interno della fase acquosa; in base alle dimensioni degli agglomerati di polimero che vengono a formarsi, si fa una ulteriore

distinzione se il prodotto è presente in agglomerati di circa 1 mm di dimensione (polimerizzazione in perle), o inferiore (polimerizzazione in polvere).

#### *1.4.5 Polimerizzazione in emulsione*

Il processo in emulsione prevede che il monomero sia solubilizzato all'interno di micelle, sospese tramite agitazione in una soluzione acquosa, dentro la quale è presente tensioattivo in concentrazione sempre superiore alla concentrazione minima delle micelle, che sono in equilibrio dinamico con le singole molecole di sapone presenti in sospensione.

Dopo l'aggiunta dell'iniziatore, si formano i primi radicali che migrano all'interno delle micelle, dove avviene la polimerizzazione. L'avanzare della reazione comporta l'ingrossamento delle micelle, all'interno delle quali si trova il prodotto, e questo comporta l'utilizzo di tutto il tensioattivo presente per la formazione di altre micelle. Il processo prosegue fino alla completa conversione del monomero, con l'ottenimento di un prodotto presente sottoforma di un lattice.

Questo tipo di processo ha il grande vantaggio di non avere problemi nel controllo della temperatura; di contro il prodotto deve essere sottoposto ad una difficile separazione dalle altre sostanze presenti nell'emulsione, con il risultato di non avere comunque un prodotto di purezza elevata.

#### *1.4.6 Polimerizzazione per precipitazione*

Classificata come intermedia tra omogenea ed eterogenea, la polimerizzazione inizia con le prime frazioni di polimero che si formano in soluzione nel monomero, mentre per conversioni più alte tendono a spostarsi nella fase gel, formando delle sfere di piccole dimensioni che contengono ancora monomero, che tendono a coagulare in agglomerati di dimensioni maggiori. Il monomero in esse contenuto, a causa dell'effetto Trommsdorff, reagisce con velocità alte, dando del polimero ad alto peso molecolare, senza comunque dare grossi problemi di dispersione del calore. Il polimero che invece allo stesso tempo si forma nella fase sol, presenta agglomerati di dimensioni minori e minor peso molecolare.

## 1.5 Importanza e ruolo degli acceleranti

Uno sviluppo recente nel campo delle tecniche di polimerizzazione che ha portato a grandi miglioramenti è stato l'introduzione degli acceleranti<sup>(2)</sup>. Gli acceleranti sono sostanze che, aggiunte in piccola quantità nella miscela di partenza, favoriscono la decomposizione dell'iniziatore, portando ad un aumento della velocità di polimerizzazione. Secondo questa spiegazione, l'effetto degli acceleranti dovrebbe essere strettamente vincolato alla presenza di iniziatore nella miscela reagente; tuttavia, prove sperimentali, hanno dimostrato che in sistemi iniziati termicamente, si nota comunque un aumento della velocità in presenza di acceleranti. Il meccanismo che porta a questa conseguenza non è ancora chiaro.

Le sostanze più usate a questo scopo sono ammine trisostituite; in particolare, in questa Tesi verranno studiate quattro di queste, cioè DMA, DEA, DMPT, DIPPT, la cui formula chimica è illustrata nella figura sottostante:

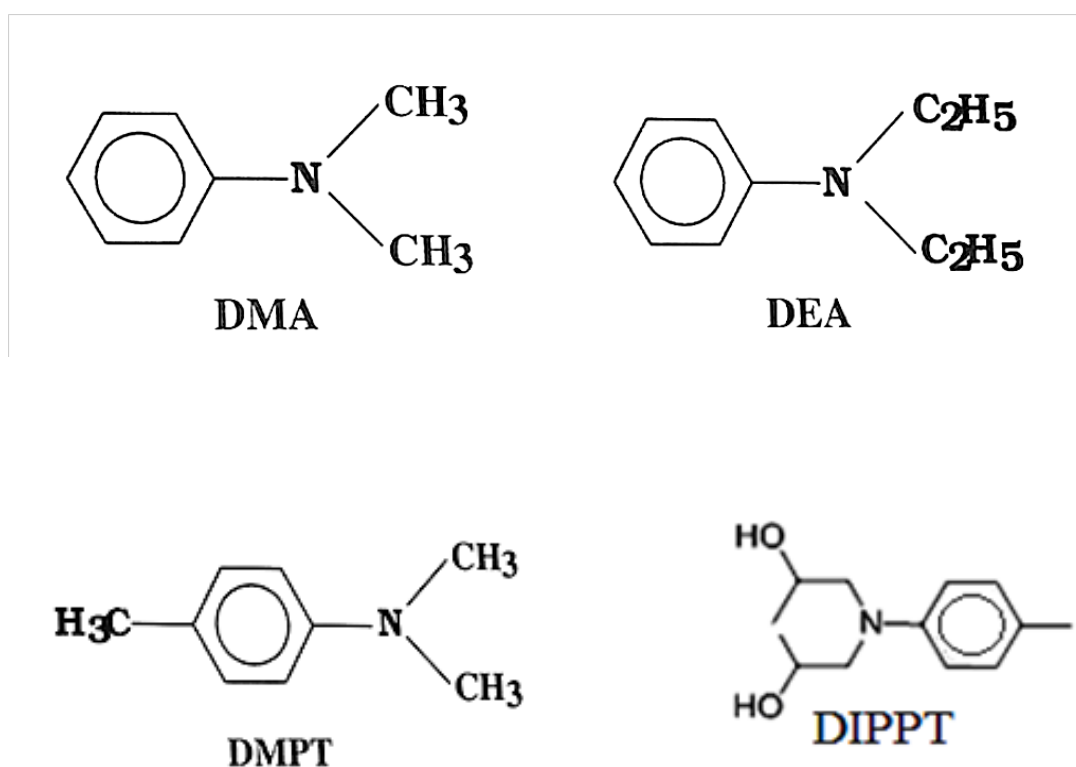


Figura 1.6: struttura degli acceleranti studiati

Le proprietà dei quattro acceleranti sono riportate in Tabella 1.1.

Sostanza	DMA	DEA	DMP	DIPPT
Nome	N,N-dimetilalanina	N,N-dietilalanina	N,N-dimetil-paratoluide	N,N-diisopropil-p-toluide
Formula	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>
Peso Molecolare	121	139	165	223
T. eb. [°C]	192,8	85	211	80
solubilità	Composti aromatici, alcol, acetone; insolubile in acqua	Composti aromatici, alcol, acetone; insolubile in acqua	Composti aromatici, alcol, acetone; insolubile in acqua	Solubile in acqua
n° CAS	121-69-7	31-66-7	99-97-8	38668-48-9

*Tabella 1.1: caratteristiche degli acceleranti DMA, DEA, DMPT, DIPPT*

L'introduzione di acceleranti a base di alchil aniline, nei processi di produzione di resine poliesteri insature, ha portato ad una serie di miglioramenti e vantaggi<sup>(4,5)</sup>, che si possono così riassumere:

La capacità degli atomi di azoto, presenti all'interno della molecola di accelerante, di attivare le molecole di perossido anche a basse temperature, permette un miglior controllo della formazione dei radicali; inoltre permette di ottenere velocità di reazione maggiori a temperature più basse, con un miglioramento del processo in termini di costi energetici.

Il miglioramento nel controllo della formazione di radicali del perossido, ha come conseguenza un miglioramento dei tempi di indurimento e l'allungamento della vita utile, consentendo di ottenere un prodotto con proprietà ottimali.

Hanno proprietà fisiche che agevolano il loro utilizzo: hanno generalmente una buona solubilità in solventi organici, e sono facili da miscelare. Inoltre, nella maggior parte dei casi sono liquidi e quindi facilmente trasportabili e stoccabili.

Infine, hanno un costo contenuto.

Tuttavia, nell'utilizzo delle alchil aniline come acceleranti, bisogna tener conto che:

Presentano dei fattori di rischio, tra gli altri la tossicità, e devono per questo essere impiegati con le dovute precauzioni. Bisogna inoltre evitare il contatto diretto tra iniziatori e acceleranti per evitare fenomeni di decomposizione violenta dei primi.

Possono avere vita breve in presenza di alcuni tipi di polimeri.



Hanno una bassa stabilità in presenza di radiazioni UV.

Il meccanismo con cui influenzano la cinetica di iniziazione, ad oggi non è ancora del tutto chiarito.

Nel seguito di questa tesi verrà studiato come influiscono gli acceleranti sul tempo di induzione, e la loro influenza sulla temperatura di ceiling del metilmetacrilato.

# Nomenclatura

$[n]$  = concentrazione del componente n [mol/L]

$r_i$  = velocità di inizio della reazione [mol/L·s]

$k_i$  = costante cinetica di inizio della reazione [1/s]

$r_p$  = velocità di propagazione della reazione [mol/L·s]

$k_p$  = costante cinetica di propagazione della reazione [1/s]

$r_{tr}$  = velocità di trasferimento [mol/L·s]

$k_{tr}$  = costante cinetica di trasferimento [1/s]

$r_{ir}$  = velocità di riinizio o trasferimento col monomero [mol/L·s]

$k_{ir}$  = costante cinetica di riinizio o trasferimento col monomero [1/s]

$r_t$  = velocità di terminazione della reazione [mol/L·s]

$k_t$  = costante cinetica di terminazione della reazione [1/s]

$k_{tc}$  = costante cinetica di terminazione per combinazione [1/s]

$k_{td}$  = costante cinetica di terminazione per di sproporzione [1/s]

$k_{ap}$  = costante cinetica apparente della reazione [1/s]

$k_{ap0}$  = costante cinetica apparente all'inizio della reazione [1/s]

$k_{t0}$  = costante cinetica iniziale di terminazione [1/s]

$k_{p0}$  = costante cinetica iniziale di propagazione [1/s]

$g_t$  = parametro per la descrizione dell'effetto gel [-]

$g_p$  = parametro per la descrizione dell'effetto glass [-]

$\alpha$  = parametro per la descrizione dell'effetto dei fenomeni diffusivi [-]

MMA: metilmetacrilato

DMPT: N,N-dimetilalanina

DMA: N,N-dietilalanina

DIPPT: N,N-dimetil-paratoluide

DEA: N,N-diisopropil-p-toluide

## Bibliografia

1. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley, 2004
2. V. Casson: *Integrated calorimetric techniques applied to runaway reactions analysis*, Ph.D Thesis, Università di Pisa (2012)
3. G. Maschio, C. Moutier, *Polymerization reactor: the influence of "Gel effect" in batch and continuous solution polymerization of methylmethacrylate*, Journal of Applied Polymer Science, Vol 37, 825-840, 1989
4. CYTEC, *Alkyl anilines as accelerators/promoters for unsaturated polyester resins*, Technical information Bulletin
5. AKZONOBEL, *Nouryact cobalt free accelerators*, Technical information Bulletin
6. G. Moad, D. H. Solomon, *The chemistry of free radical polymerization*, Elsevier, 1995



# Capitolo 2

## Introduzione alle reazioni fuggitive e descrizione dell'incidente

Nel seguente capitolo saranno trattati gli aspetti più strettamente legati alla descrizione dell'incidente: dopo una breve introduzione sulle reazioni fuggitive, si passerà alla descrizione dell'incidente avvenuto in uno stabilimento di produzione di resine a base di metilmetacrilato, all'interno del quale è avvenuto l'evento incidentale che sostituisce l'oggetto di studio di questa Tesi. Infine, sarà descritta brevemente la struttura del programma sviluppata per generare una simulazione in grado di riprodurre il comportamento termico del reattore, oltre alla conversione e ai tempi caratteristici della reazione avvenuta.

### 2.1 Introduzione

Un elemento imprescindibile dell'industria chimica, è di dover utilizzare molto frequentemente sostanze potenzialmente tossiche o infiammabili, e di conseguenza di dover monitorare e gestire costantemente il rischio di incidenti legati a rilasci, incendi ed esplosioni. In particolare l'esplosione, definita come il rilascio in un tempo molto breve di energia, accompagnata dallo sviluppo di un'onda di sovrappressione<sup>(1,2)</sup>, può essere generata dalla perdita di controllo della temperatura di un sistema, come nel caso affrontato nel seguito: la reazione fuggitiva (runaway reaction) o esplosione termica. Questo fenomeno consiste nel rapido aumento della velocità di reazione in sistemi esotermici, con il conseguente innalzamento della temperatura e, in sistemi chiusi, della pressione; le conseguenze di questo tipo di fenomeni sono, nel caso migliore, la degradazione del prodotto a causa della temperatura, ma possono subentrare anche conseguenze gravi come l'innescò di reazioni secondarie che portano al rilascio di sostanze tossiche, o all'esplosione del sistema.

Lo studio delle cause della perdita del controllo della temperatura in sistemi reagenti, ha portato alla formulazione di varie teorie: nel seguito è stata adottata per ragioni di semplicità l'ipotesi di temperatura del reattore costante, assunzione base della teoria di Semenov<sup>(3,4)</sup>, che pone come ipotesi che la reazione sia di pseudo - ordine zero e di tipo esotermico.

Per modellare la reazione fuggitiva si assume che avvenga in un reattore batch, incamiciato, perfettamente miscelato. La quantità di calore prodotto dalla reazione sarà perciò:

$$\frac{d\dot{Q}_{chem}}{dt} = V \cdot \Delta H_r \cdot (-r_A) \quad 2.1$$

dove la velocità di reazione  $r_A$  è definita come:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -C_A^n \cdot A e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad 2.2$$

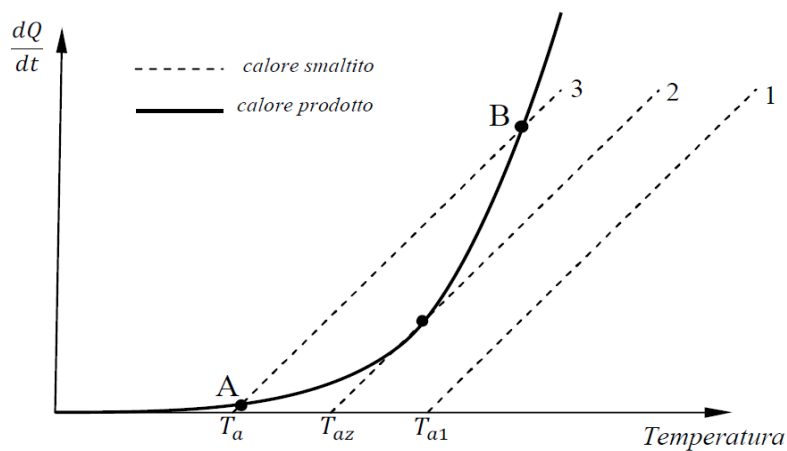
introducendo la cinetica di Arrhenius in una cinetica di ordine generico  $n$ , che inserita nella 2.1 diventa:

$$\frac{d\dot{Q}_{chem}}{dt} = V \cdot \Delta H_r \cdot C_A^n \cdot A e^{\frac{E_a}{RT}}. \quad 2.3$$

Il calore rimosso dalla camicia, invece, si esprime come:

$$\dot{Q}_{scamb} = U \cdot A(T_j - T_r). \quad 2.4$$

Dove  $U$  è il coefficiente globale di scambio termico,  $A$  è la superficie di scambio e i termini all'interno della parentesi corrispondono rispettivamente alla temperatura della camicia e a quella del reattore. L'andamento del calore prodotto e di quello rimosso, al variare della temperatura, sono riportati in Figura 2.1: si può notare che mentre il calore prodotto ha un andamento di tipo esponenziale con la temperatura, il calore rimosso ha un andamento lineare.



**Figura 2.1:** calore prodotto e calore smaltito al variare della temperatura del sistema di reazione. L'andamento del reattore rimosso è riportato per tre valori della temperatura di camicia.

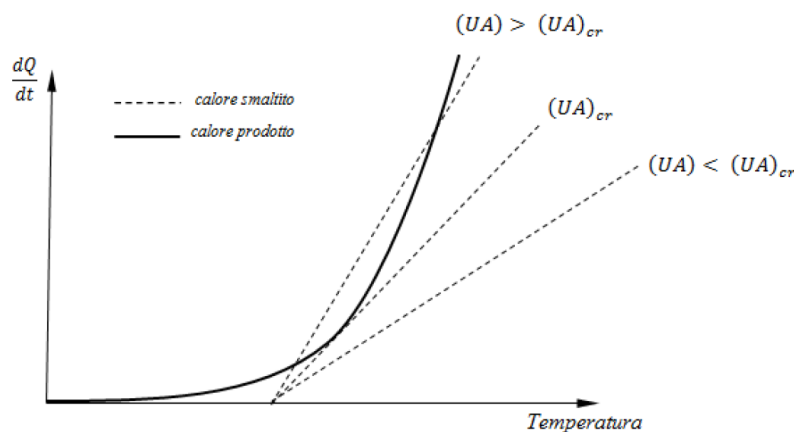
Dalla figura 2.1 è possibile notare il verificarsi di 3 differenti situazioni:

1. se la temperatura del fluido refrigerante è  $T_{a1}$ , il calore sviluppato dalla reazione è sempre superiore a quello scambiato alla camicia, indipendentemente dalla temperatura del sistema reagente, ciò significa che non si è in grado di controllare lo scambio termico della reazione. La temperatura continuerà ad aumentare e si innescherà una reazione fuggitiva.

2. Nel caso in cui la temperatura del fluido refrigerante sia  $T_{a2}$ , il calore sviluppato eguaglia quello scambiato, tuttavia si tratta di un equilibrio instabile dato che un minimo aumento di temperatura della massa reagente comporta un aumento della produzione di calore secondo l'equazione [1.3], e perciò il ritorno automatico nella condizione di reazione fuggitiva. La temperatura  $T_{a2}$  è molto importante in quanto rappresenta la più alta temperatura di raffreddamento utilizzabile per non incorrere in una reazione fuggitiva.

3. Infine, se la temperatura del fluido refrigerante è  $T_{a3}$ , esistono due punti di equilibrio in cui il calore sviluppato eguaglia quello rimosso ( A, B ), tuttavia solo uno dei due risulta una condizione stabile. Il punto B infatti, come per il punto critico del caso 2, non è stabile e minimi aumenti di temperatura comporterebbero l'innesco di una reazione fuggitiva. Al contrario, il punto A risulta stabile in quanto un aumento della temperatura verrebbe bilanciato immediatamente dal maggior calore smaltito e viceversa una diminuzione verrebbe bilanciata dal maggior calore prodotto, riportando in ogni caso il sistema alla temperatura iniziale.

Oltre alla temperatura del refrigerante è importante considerare anche il coefficiente globale di scambio termico, che permette di variare la pendenza della retta del calore smaltito come si nota nella figura seguente. Le considerazioni sono le stesse del caso precedente.



**Figura 2.2:** calore prodotto e calore smaltito al variare della temperatura del sistema di reazione, al variare del coefficiente di scambio termico

Dal grafico si può notare l'importanza del coefficiente di scambio termico nel controllo della reazione: in particolare, una sua diminuzione nel corso della reazione (ed è questo il caso che si andrà a studiare), diminuisce notevolmente la capacità di controllare la temperatura del sistema.

Riassumendo, si può concludere che esiste una temperatura critica di alimentazione del refrigerante da non superare per evitare l'innescarsi di una reazione fuggitiva. Inoltre, un coefficiente di scambio troppo basso può portare al superamento del valore critico, con il conseguente sviluppo di una runa way.

## **2.2 Analisi dell'incidente**

L'incidente oggetto di questo studio ha interessato uno stabilimento impiegato nella produzione di resine a base di metilmetacrilato, nel quale è avvenuta un'esplosione seguita da incendio che ha comportato la distruzione di gran parte dello stabile.

### ***2.2.1 Descrizione dell'incidente e delle sue conseguenze***

La prima segnalazione dell'incidente<sup>(5)</sup> è avvenuta alle ore 18.45, dopo un'esplosione seguita da un incendio, sviluppatosi, secondo le testimonianze, nell'area nord orientale dell'edificio; l'area è stata isolata dalle forze di polizia, mentre l'incendio è stato affrontato dai vigili del fuoco. La messa in sicurezza dell'area ha comportato l'evacuazione di ottanta persone residenti nelle vicinanze.

Per effetto dell'esplosione, frammenti del vetro che costituiva il tetto sono stati trovati a cinquanta metri di distanza, ed è stata osservata la rottura di finestre distanti cento metri dall'edificio, e qualche danno ad una fabbrica a duecento metri di distanza.

L'incendio ha continuato a divampare fino a quasi le due del mattino, solo allora è stato possibile avvicinare una parte dello stabilimento per controllare la situazione, mentre altre fiamme continuavano a divampare dal reattore di nuova installazione. Quasi tutto l'intero edificio è stato consumato dalle fiamme, ed in seguito a controlli preliminari, esso è risultato fortemente instabile ed a rischio crollo; attualmente lo stabilimento è stato completamente demolito.

Gli ultimi focolai sono stati spenti intorno alle 14.00 del giorno successivo, ed i residenti evacuati sono tornati nelle loro case solo alle ore 16.00; fortunatamente non ci sono state vittime o feriti.



### 2.2.2 Descrizione del processo

La compagnia produceva nell'impianto, con un processo collaudato da vent'anni, una resina acrilica a base di metilmetacrilato, utilizzata in processi di "coating" come copertura superficiale resistente all'acqua. I processi all'interno dello stabilimento si limitavano essenzialmente alla miscelazione di più intermedi, senza far avvenire reazioni chimiche vere e proprie.

La materia prima, composta da una sorta di prepolimero (uretani e alcani), era stoccata in contenitori riscaldati per mantenere la fluidità del composto. Tale composto, come risulta dalle schede di sicurezza, è combustibile ma non infiammabile (flash point > 100°C). Il prepolimero era inviato ad uno dei miscelatori presenti nell'impianto dove veniva addizionato a del idrossipropilmetacrilato (HPMA) per eliminare eventuali tracce di isocianato; per compensare la moderata esotermicità della reazione, questa veniva condotta alla temperatura di 80 gradi centigradi in un reattore regolato termicamente da una camicia. L'intermedio così ottenuto miscelato veniva quindi miscelato per un tempo di circa due ore con varie combinazioni di monomeri (MMA, n-BMA,EHA) a temperature di 40 – 50°C, nel miscelatore interessato dall'incidente. A seconda delle composizioni utilizzate si creano alcuni tipi differenti di resine. Lo stoccaggio dei monomeri avveniva in contenitori sigillati e protetti e lo stesso intermedio, contenendo circa il 50% di monomero volatile, con flash point inferiore alla temperatura ambiente, veniva stoccato in appositi contenitori situati in una zona protetta. La resina viene poi addizionata di vari additivi e pigmenti colorati per formare il prodotto finale. Lo stadio successivo del processo prevedeva di addizionare dei pigmenti, miscelati con stabilizzatori in reattore semibatch, ottenendo un prodotto, utilizzato principalmente per il "coating".

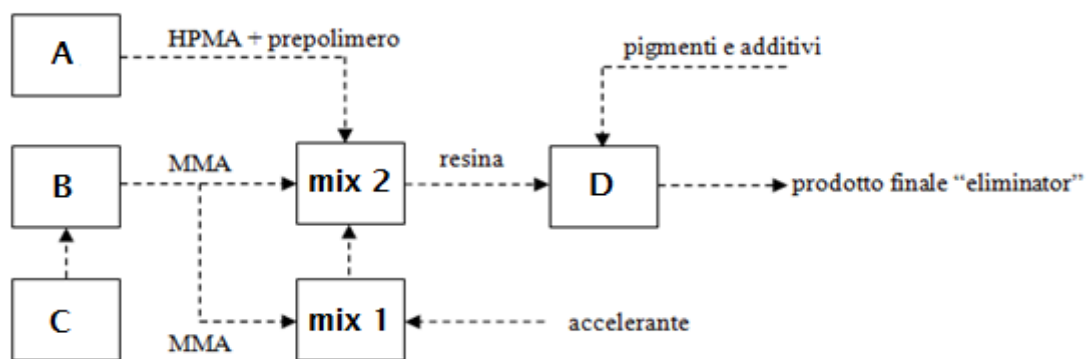
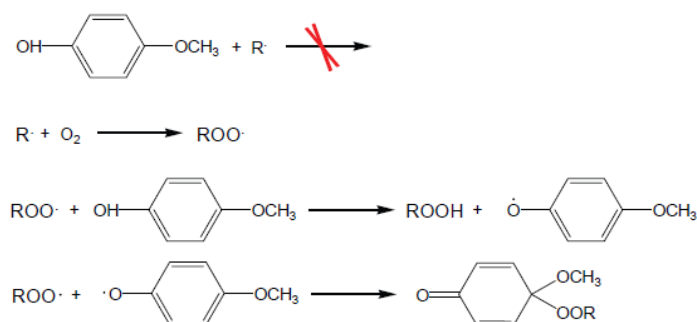


Figura 2.3 Schema a blocchi del processo

In figura 2.3 è possibile osservare uno schema a blocchi di parte del processo utilizzato nello stabilimento. Nei serbatoi B e C è stoccato il monomero metilmetacrilato che viene inviato in parte nel miscelatore (indicato con “mix 1” in figura) dove viene addizionato all’accelerante, e il rimanente nel miscelatore, indicato come “mix 2”. In quest’ultimo veniva addizionato il prepolimero con l’HPMA e la miscela MMA/accelerante che arrivava dal mix 1. Terminata la miscelazione il prodotto veniva rifinito nel miscelatore D. Come verrà discusso nel prossimo paragrafo, il reattore mix 2 è stato ritenuto la fonte dell’incidente.

Il componente principale della resina, il metilmetacrilato, ha la tendenza a reagire in modo auto accelerante, di conseguenza per motivi di sicurezza veniva addizionato con metilidrochinone, che ha un effetto di inibizione in presenza di ossigeno. Il metilidrochinone è in grado di reagire con i perossidi formati nel sistema, responsabili dell’inizio della polimerizzazione, trasferendo un radicale su di se e trasferendo un idrogeno nella molecola di perossido. Il metilidrochinone radicale può a sua volta reagire con un altro perossido formando una nuova molecola non radicalica. Il meccanismo di inibizione è schematizzato in Figura 2.4.



**Figura 2.4** meccanismo di inibizione della polimerizzazione radicalica in presenza di metilidrochinone

### 2.2.3 Gli acceleranti utilizzati

L’uso degli acceleranti nei processi di polimerizzazione, affiancato dall’uso di iniziatori chimici, permette di far avvenire la polimerizzazione in tempi relativamente brevi a temperature contenute: in loro assenza, la polimerizzazione del metilmetacrilato impiegherebbe tempi molto lunghi a basse temperature, e l’alternativa di condurre il processo a temperature elevate determina una serie di complicazioni legate alla sicurezza ed alla qualità del prodotto. Il meccanismo tramite il quale gli iniziatori reagiscono con i perossidi (generati dall’iniziatore chimico) per formare dei radicali amminici cationici, è illustrato in Figura 2.4.

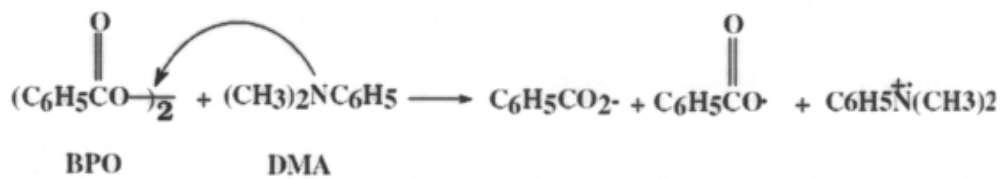


Figura 2.4: meccanismo di intervento dell'accelerante

Secondo quanto riportato in letteratura in assenza dei perossidi, gli acceleranti non possono generare radicali autonomamente; tuttavia è stato osservato che, anche in sistemi inibiti ed a temperatura ambiente, avviene la formazione di piccole quantità di perossidi del MMA, con la capacità di influenzare significativamente la velocità di reazione. Gli studi condotti fino a questo momento non evidenziano effetti sulla propagazione o sulla terminazione della reazione da parte degli acceleranti.

#### 2.2.4 Le cause dell'incidente

La prima ipotesi formulata riguardava una possibile fuoriuscita di metilmetacrilato da una delle linee che collegavano i serbatoi ai miscelatori; l'ispezione effettuata non ha però confermato questa ipotesi, dato che tutte le valvole di intercettazione erano chiuse e visibili dall'esterno.



Figura 2.5: effetto dell'esplosione sulla struttura dello stabilimento

Un testimone ha assicurato di aver visto un "fireball" innalzarsi dallo stabilimento al momento dell'esplosione, segno che la miscela esplosiva doveva essere molto ricca in combustibile (ben oltre il rapporto stechiometrico), quindi solo una perdita molto consistente poteva causare una simile esplosione (Figura 2.5). Una tale fuoriuscita di sostanza poteva

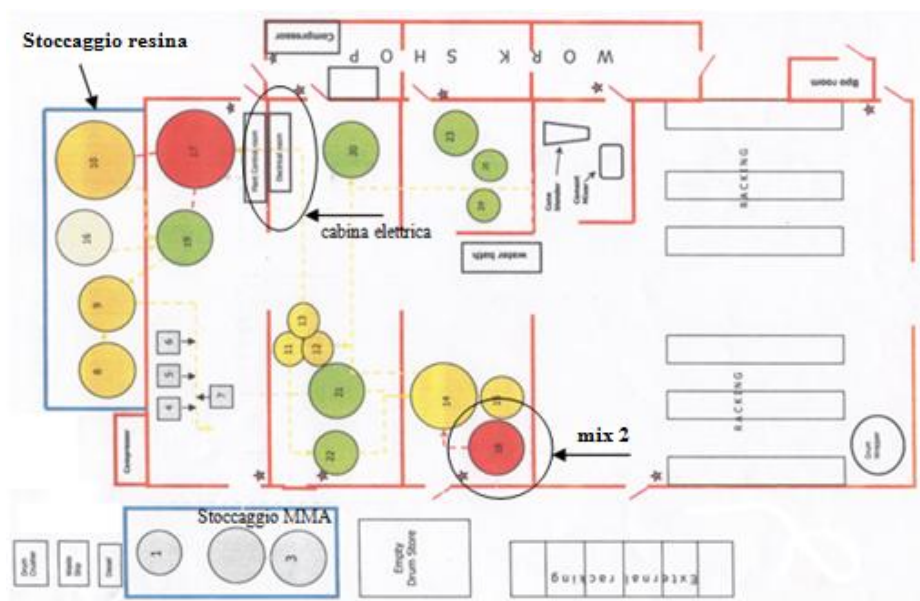
essere conseguente di un forte surriscaldamento, oltre la temperatura di ebollizione, e quindi di una successiva vaporizzazione.

Sostanza	Composizione (%)	Massa (Kg)
Metilmetacrilato	65	1770
DIPPT	0.01	23
polimetilmetacrilato	30.7	829
Altri additivi	<5	≈ 130

*Tabella 2.1: Composizione all'interno del miscelatore T18.*

Dal rapporto dell'incidente è emerso che i lavoratori hanno lasciato lo stabilimento circa alle 16.30. In quel momento vi era nel serbatoio mix1 del prodotto (tabella 2.1) e del metilmetacrilato con accelerante nel serbatoio mix 1.

La fonte più ovvia per la fuoriuscita è stata individuata proprio nel miscelatore mix 2, contenente una grande quantità (quasi 2 tonnellate) di metilmetacrilato. Un innalzamento incontrollato di temperatura avrebbe causato la vaporizzazione di parte del monomero (temperatura di ebollizione 100°C) con conseguente diffusione del vapore infiammabile in parte dell'impianto. L'innesco della nube, anche se il punto non è stato individuato con certezza, è avvenuta probabilmente a causa dalla cabina elettrica, in figura 2.6, presente a poca distanza dal serbatoio mix 2.



*Figura 2.6: planimetria dello stabilimento e posizione degli elementi critici*

Il serbatoio mix 2, visibile in Figura 2.8, non possedeva alcun controllo automatico, l'unico sensore posizionato era un termometro all'uscita del fluido riscaldante della camicia, costituito da vapore a bassa pressione; l'unico sistema di sicurezza era costituito da un disco di rottura per scongiurare l'esplosione del serbatoio a causa di sovrappressioni.

Il serbatoio mix 1 è stato trovato vuoto durante l'indagine post-incidentale, tuttavia la possibilità che il metilmetacrilato sia evaporato da questo serbatoio anziché dal mix 1 è comunque stata scartata. All'interno il serbatoio risultava in effetti pulito e senza incrostazioni, segno che il contenuto è fuoriuscito prima di surriscaldarsi.



*Figura 2.7: cabina elettrica dello stabilimento dopo l'incendio*



*Figura 2.8: foto effettuate dopo l'incidente (a) il miscelatore T18, (b) il contenuto del miscelatore*

Questo studio cercherà quindi di analizzare la cinetica di polimerizzazione del metilmetacrilato nelle stesse condizioni del serbatoio mix 2 dello stabilimento. In particolare si studierà approfonditamente la questione relativa alla presenza degli acceleranti nella miscela di metilmetacrilato per comprendere il loro effetto nella reazione, le temperature alla quale è possibile l'instaurarsi di una reazione fuggitiva e i tempi in cui questa si potrà sviluppare.

## **2.3 Metodo d'analisi dell'incidente**

L'obiettivo di questa Tesi è di ottenere dei modelli che permettano di prevedere e simulare il comportamento in condizioni di runaway per il metilmetacrilato addizionato con diversi acceleranti, tra i quali il DIPPT che veniva utilizzato per il processo descritto. E' quindi possibile, utilizzando i modelli che verranno descritti nel seguito della Tesi, vedere se, e per quali condizioni, è stato possibile lo sviluppo di una reazione fuggitiva con conseguente aumento di temperatura all'interno del reattore T18, e se questo è ammissibile come causa dell'incidente.

### **2.3.1 Descrizione del programma**

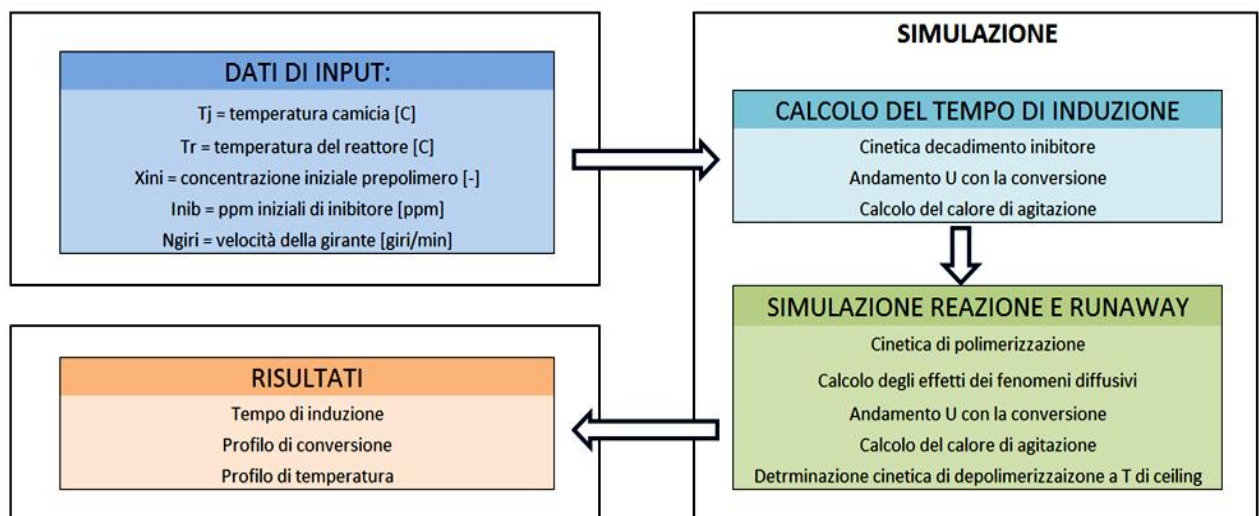
Il programma utilizzato per simulare la reazione di runaway, è basato su un codice in linguaggio Visual Basic, che restituisce i risultati sottoforma di dati e grafici in un foglio di calcolo Excel.

I dati di input necessari, oltre alla scelta della miscela reattiva ed al tipo di reazione (in un reattore adiabatico o incamiciato), sono la temperatura di camicia (nel secondo caso), la temperatura iniziale all'interno del reattore, la concentrazione iniziale di inibitore e quella di prepolimero, espressa in termini di conversione del metilmetacrilato.

La simulazione è costituita di due blocchi principali: in un primo tempo viene simulato il periodo di induzione, attraverso l'uso di modelli che simulano la cinetica di decadimento dell'inibitore, lo scambio termico tra camicia e reattore attraverso una modellazione del coefficiente di scambio globale in funzione della conversione, ed il calore fornito dall'agitazione. La seconda parte, deputata alla simulazione della reazione e della runaway vera e propria, utilizza modelli per la determinazione dell'effetto di fenomeni cinetici e diffusivi sulla reazione. Per alte temperature, prossime a quella di ceiling, deve essere implementato un modello che riproduca i fenomeni di depropagazione antagonisti alla cinetica di crescita del polimero.

Alla fine del tempo limite stabilito all'interno del codice (che può essere modificato dall'utente), vengono restituiti i dati relativi alla variazione di concentrazione dell'inibitore, alla variazione di conversione del monomero ed alla temperatura del sistema in funzione del tempo.

Il programma è stato scritto sulla base di un codice precedente (Rubinato, 2012), che simulava l'andamento di una reazione runaway sulla base del tipo di miscela reattiva, temperatura di camicia e temperatura del reattore, attraverso un modello cinetico della polimerizzazione ed un modello dei fenomeni diffusivi basato sulla teoria dei volumi liberi, descritta nel capitolo seguente. La teoria dei volumi liberi, ed il modello cinetico per la reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato puro ed addizionato di acceleranti, erano noti precedentemente a questo studio, e saranno richiamati nel capitolo seguente.



**Figura 2.9:** schema concettuale del funzionamento del programma. Nei blocchi di sinistra sono forniti i dati di input necessari ed i risultati che il programma restituisce; all'interno dei blocchi di destra, sono riportati i modelli utilizzati all'interno della simulazione

Nel seguito di questa Tesi sono stati ricavati i modelli per descrivere:

- la cinetica di inibizione in funzione della temperatura e della concentrazione di inibitore;
- la variazione del coefficiente globale di scambio termico in funzione della conversione;
- il calore di agitazione
- e il fenomeno del ceiling.

Questi modelli sono stati successivamente implementati nel programma al fine di ottenere maggiore capacità descrittiva e flessibilità rispetto alle condizioni operative, al fine del raggiungimento dei risultati esposti nel seguito.

# Nomenclatura

$\dot{Q}_{chem}$  = calore di reazione [J]

$t$  = tempo [s]

$V$  = volume del reattore [L]

$\Delta H_r$  = entalpia di reazione [J/mol]

$r^A$  = velocità produzione del componente A [mol/s]

$C_A$  = concentrazione del componente A [mol/L]

$A$  = fattore preesponenziale [1/s]

$E_a$  = energia di attivazione [J/mol]

$n$  = ordine di reazione [-]

$R$  = costante universale dei gas [J/(K mol)]

$T_j$  = temperatura di camicia [K]

$T_r$  = temperatura del reattore [K]

$U$  = coefficiente globale di scambio termico [J/(m<sup>2</sup> K)]

$A$  = superficie di scambio termico [m<sup>2</sup>]

MMA: metilmetacrilato

DMA: N,N-dietilalanina

DIPPT: N,N-dimetil-paratoluide



## Bibliografia

1. W.E. Backer, M. J. Tang, *Gas, dust and hybrid explosion*, Elsevier, Amsterdam 1991 pag 43-45
2. R. King, *Safety in the process industries*, Butterworth Heinemann, 1994 pag 193-195
3. N. N. Semenov, *Thermal theory of combustion and explosion*, Progress of Physical Science, 1940
4. P. Cardillo, *Incidenti in ambiente chimico, guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, Stazione Sperimentale per i combustibili, San Donato Milanese, 1998
5. V. Casson: Integrated calorimetric techniques applied to runaway reactions analysis, Ph.D Thesis, Università di Pisa (2012)
6. Perry R. H., Green D. (1984), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8 Edn., McGraw-Hill, New York, Section 23, p. 26.



# Capitolo 3

## Modellazione dei fenomeni cinetici, diffusivi e di ceiling

In questo capitolo verrà discussa la parte teorica che è stata necessaria alla regressione delle costanti relative alla cinetica di inibizione, per il metilmetacrilato puro e nel caso dei quattro acceleranti. Successivamente verrà esposto il modello ai volumi liberi, che permette di determinare l'influenza dei fenomeni diffusivi sull'andamento della conversione; infine verrà fatta una breve introduzione sui fenomeni di ceiling, e verrà ricavato il modello utilizzato all'interno della simulazione.

### 3.1 Modellazione parametri per la cinetica d'inibizione

Il calcolo del tempo di induzione è un passaggio di fondamentale importanza per questo studio, in quanto è necessario per determinare le condizioni in cui è avvenuto l'incidente; dai dati a disposizione, risulta che il tempo intercorso tra l'alimentazione del reattore e la prima segnalazione dell'avvenuta esplosione, fosse intorno alle quattro ore<sup>1</sup>. Verranno per questo motivo indagate le condizioni per cui l'evento è potuto avvenire entro tale intervallo di tempo, ma per fare questo è necessario avere un modello che riesca a riprodurre la cinetica di consumo dell'inibitore al variare dei parametri operativi: una volta ricavato questo modello, esso verrà implementato nel programma finalizzato alla simulazione dell'incidente. Ci si trova dunque di fronte alla doppia esigenza di avere da una parte il calcolo rigoroso della cinetica di decadimento dell'inibitore, e dall'altra un modello che riesca a dare rapidamente e con poco peso computazionale delle indicazioni sul tempo di induzione. Il programma necessita di entrambi questi aspetti, di conseguenza si è calcolato in un primo momento un modello che fornisca il tempo di induzione, a temperatura costante, e alla concentrazione iniziale di inibitore pari a quella delle prove sperimentali da cui sono stati regrediti i dati utilizzati. In un secondo momento, introducendo l'ipotesi di una cinetica di prim'ordine<sup>2</sup>, si è proceduto a esplicitare le concentrazioni di inibitore, rendendole una variabile nel calcolo. Infine, si è

proceduto a calcolare i parametri cinetici per il decadimento dell'inibitore, che permettono di determinare il tempo di induzione in maniera indiretta e quindi più lenta, ma allo stesso tempo rigorosa, garantendo una buona flessibilità del calcolo alla concentrazione iniziale di inibitore e alla variazione di temperatura in sistemi non isotermi.

### 3.1.1 Ipotesi di ordine $n$ : calcolo dei tempi di induzione

Come primo passo viene ricavata un'espressione che permetta di calcolare il tempo di induzione in funzione della temperatura del sistema, considerato isoterma per tale relazione; si considera una cinetica di ordine non noto, la cui definizione di velocità di reazione<sup>3</sup> è la seguente:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad 3.1$$

E' possibile integrare la funzione considerando di partire con un concentrazione iniziale  $C_0$  al tempo zero ed arrivare alla concentrazione finale  $C$  al tempo  $\tau_I$ .

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = -k \int_0^{\tau_I} dt \quad 3.2$$

Il primo termine dell'equazione precedente non è risolvibile nel momento in cui non si conosce l'ordine della reazione. E' però possibile proseguire la trattazione, senza perdere di generalità, inglobandolo nel termine generico  $I$ .

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^n} = I \quad 3.3$$

In questo modo il tempo di induzione risulta:

$$\tau_I = \frac{-I}{k}; \quad 3.4$$

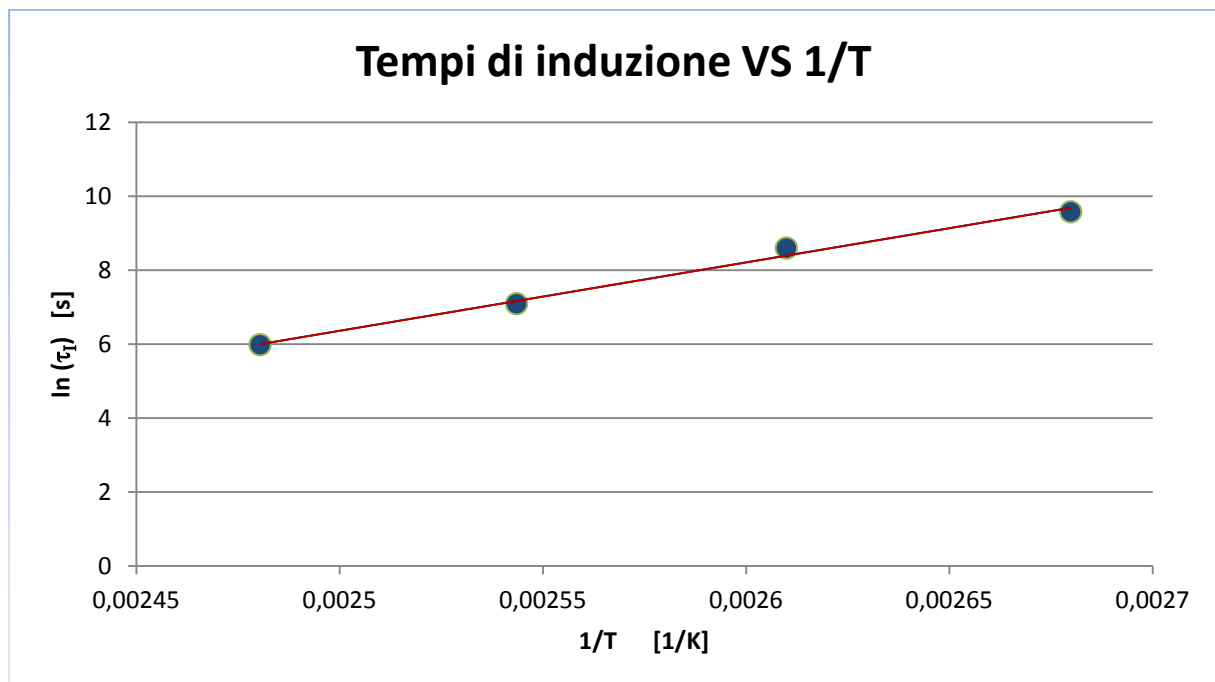
esprimendo la costante cinetica  $k$  secondo Arrhenius, la precedente diventa:

$$\tau_I = \frac{-I}{Ae^{\frac{-Ea}{RT}}} \quad 3.5$$

e in forma logaritmica

$$\ln \tau_I = \ln(-I) - \ln A + \frac{Ea}{RT} = \ln\left(\frac{-I}{A}\right) + \frac{Ea}{RT}. \quad 3.6$$

Si può a questo punto notare che, considerando  $\ln \tau_I$  una variabile dipendente dell'inverso della temperatura  $1/T$  (con  $1/T$  variabile indipendente), l'espressione precedente risulta essere l'equazione di una retta, come mostrato in Figura 3.1;



**Figura 3.1:** logaritmo tempi di induzione ricavati sperimentalmente rapportati all'inverso della temperatura. E' evidente l'andamento lineare dei punti del grafico, che saranno per questo motivo interpolati da una retta.

di conseguenza, nel momento in cui si grafica il logaritmo dei tempi di induzione rispetto all'inverso della temperatura, e si interpolano i dati con una retta di regressione, è possibile ricavare i valori del fattore preesponenziale  $A^*$  e dell'energia di attivazione  $E_a^*$  dall'equazione della retta stessa. Più precisamente, la retta sarà nella forma  $\ln \tau_I = a + b(1/T)$ , dove  $a$  e  $b$  sono due coefficienti numerici, quindi dall'uguaglianza con la 3.6, si ottiene:

$$b = \left(\frac{-Ea^*}{RT}\right) \quad 3.7$$

$$a = \ln\left(\frac{-I}{A^*}\right). \quad 3.8$$

E' da notare che il calcolo del tempo di induzione è determinabile con una espressione simile a quella di Arrhenius per il calcolo della costante cinetica:

$$\tau_I = A^* e^{\left(\frac{-E_a^*}{RT}\right)} \quad 3.9$$

ma a differenza della sopracitata, i parametri (che proprio per questo sono segnati da un asterisco) hanno significato fisico molto diverso: il parametro  $A^*$  dipende dal fattore preesponenziale  $A$ , ma anche dalle concentrazioni iniziale ed e finale, mentre la pseudo energia di attivazione  $E_{att}^*$  è pari a quella di Arrhenius con un segno negativo davanti.

La relazione dipende in modo implicito dalla concentrazione di inibitore alla quale i dati sperimentali del tempo di induzione sono stati ricavati; è quindi valida esclusivamente per simulazioni che prevedano quegli stessi valori come condizione di input. Inoltre non è adatta a rappresentare sistemi con comportamento non isoterma durante il periodo di induzione.

### 3.1.2 Ipotesi di ordine 1: calcolo del tempo di induzione

Dal momento in cui la cinetica di consumo dell'inibitore è considerata del primo ordine, è possibile esplicitare la grandezza precedentemente definita come  $I$  nel modo seguente:

$$I = \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \ln \frac{C}{C_0}. \quad 3.10$$

Sostituendo nella 3.6 si ottiene:

$$\ln \tau_I = \ln \left( \frac{-\ln(C/C_0)}{A} \right) + \frac{Ea}{RT} \quad 3.11$$

da cui si possono ridefinire, in funzione dei parametri della retta di regressione dei dati sperimentali, l'energia di attivazione ed il fattore preesponenziale, esplicitando però all'interno di quest'ultimo la dipendenza dalla concentrazione iniziale.

$$Ea^* = -b \cdot R \quad 3.12$$

$$A^* = \exp \left[ \ln \left( -\ln \frac{C}{C_0} \right) - \ln A \right] = \exp (a). \quad 3.13$$

Grazie a questa è possibile determinare il valore di tempi di induzione anche per concentrazioni di inibitore diverse da quella utilizzata per le prove sperimentali  $C_0$ . Il fattore preesponenziale a concentrazione iniziale di inibitore  $C_{var}$  è calcolabile come:

$$A_{var}^* = \exp \left[ a - \ln \left( -\ln \frac{C}{C_0} \right) + \ln \left( -\ln \frac{C}{C_{var}} \right) \right], \quad 3.14$$

dove  $C_0$  è la concentrazione usata sperimentalmente. Anche questa formulazione è inadatta alla simulazione del comportamento di sistemi non isotermi. Tuttavia è un primo passo per una rappresentazione più rigorosa della cinetica di inibizione, dal momento che i tempi di induzione sono l'unico dato cinetico misurabile durante le prove sperimentali; inoltre viene utilizzata nella simulazione qualora sia sufficiente un calcolo approssimato del tempo di induzione, visto che computazionalmente è molto meno pesante del calcolo più rigoroso che sarà discusso nel seguito.

### 3.1.3 Ipotesi di primo ordine: calcolo dei parametri di Arrhenius

Se invece si è interessati a determinare la velocità di decadimento della concentrazione dell'inibitore, è utile ricavare il fattore preesponenziale *reale*, che nei confronti del parametro  $A^*$  descritto in precedenza ha questa relazione:

$$A = \exp \left[ \ln \left( -\ln \frac{C}{C_0} \right) - \ln A^* \right] \quad 3.15$$

$$Ea = -Ea^* = b \cdot R \quad 3.16$$

che permettono di trovare la costante cinetica reale:

$$k = A \cdot e \left( \frac{-Ea}{RT} \right) \quad 3.17$$

Grazie a questa si può calcolare il decadimento della concentrazione di inibitore al tempo  $t$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad 3.18$$

dove per ipotesi si è posto il tempo iniziale pari a zero.

All'interno del programma preposto a simulare l'incidente, la procedura per ricavare il modo rigoroso il tempo di induzione è la seguente: si parte dalla definizione generale di cinetica di prim'ordine:

$$\int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{C} = -k \int_{t_0}^{t_1} dt \quad 3.19$$

dove si è  $C_0$  la concentrazione al tempo  $t_0$ , e  $C_I$  la concentrazione al tempo  $t_I$ .  
Esprimendo ora l'equazione precedente in termini discretizzati, si ottiene:

$$C_{i+1} = C_i \cdot e[k(t_{i+1} - t_i)] \quad 3.20$$

o, chiamando  $\Delta t_{i+1} = t_{i+1} - t_i$

$$C_{i+1} = C_i^{k\Delta t_{i+1}}. \quad 3.21$$

Questo è il metodo usato ad ogni iterazione per calcolare il valore della concentrazione di inibitore; nel momento in cui, dopo  $n$  iterazioni, la concentrazione calcolata risulta essere uguale o inferiore a quella limite per l'inizio della reazione, il tempo di induzione può essere ottenuto come:

$$\tau_I = \sum_{i=1}^n \Delta t_{i+1}. \quad 3.22$$

E' evidente come la precisione e la durata del calcolo siano strettamente collegate alla definizione del  $\Delta t$ : se questo è molto grande il tempo di calcolo sarà breve e la sensibilità rispetto a variazioni di temperatura sarà bassa. Al contrario la scelta di un delta stretto porterà ad una buona precisione in tempi più lunghi.

## 3.2 Effetto dei fenomeni diffusivi: il modello ai volumi liberi

### 3.2.1 Introduzione

L'utilizzo di un modello per la descrizione dell'effetto gel si rende necessario per la descrizione dell'andamento della conversione nel tempo nel momento in cui i fenomeni diffusivi diventano controllanti, facendo deviare la reazione dal primo ordine che la caratterizza per basse conversioni.

Data la funzione della velocità globale di reazione,

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_{ap}[M] \quad 3.23$$

e ricavando  $[M]$  dalla definizione di conversione



$$X = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} \quad 3.24$$

nella forma

$$[M] = [M_0](1 - X) \quad 3.25$$

si ottiene

$$\frac{d[M_0] \cdot (1 - X)}{dt} = -k_{ap} [M_0] \cdot (1 - X) \quad 3.26$$

Essendo  $[M]_0$  costante, è possibile portarlo fuori dall'integrale e semplificarlo.

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap} \cdot (1 - X) \quad 3.27$$

si può ora descrivere la costante di reazione come descritto in precedenza.

La variazione della conversione nel tempo diventa:

$$\frac{dX}{dt} = \alpha \cdot k_{ap0} \cdot (1 - X) \quad 3.28$$

evidenziando l'importanza della descrizione dei parametri  $k_{ap0}(T)$  e  $\alpha(X, T)$  nella definizione della velocità di reazione.

### 3.2.2 Il modello ai volume liberi

Questo modello, utilizzato nel seguito della trattazione, si basa sul concetto di volume libero, che si riferisce al volume disponibile per il movimento delle molecole presenti in soluzione. Concettualmente diverso dal volume non occupato, il volume libero ha grande importanza perché permette le traslazioni delle molecole di polimero (consentendo la terminazione) e di quelle di monomero (consentendo la crescita di catena).

L'obiettivo del modello è quello di calcolare il valore del parametro  $\alpha$  al variare di una serie di parametri definiti nel seguito. Il parametro  $\alpha$  è stato definito come:

$$\alpha = \frac{g_p}{\sqrt{g_t}} \quad 3.29$$

dove il parametro  $g_t$ , che descrive l'effetto gel, è calcolato come:

$$g_t = e[A \cdot (v_f - v_{fcr})] \quad 3.30$$

nel caso in cui il volume libero  $v_f$  sia inferiore al volume libero critico  $v_{fcr}$ , ovvero quando si sia in condizione di effetto gel, oppure è definito pari a uno nelle altre condizioni. Il parametro  $A$  è definito in funzione dalla temperatura come

$$A = -0.4142 \cdot T + 95.198 \quad 3.31$$

nel caso il composto sia metilmetacrilato puro, in alternativa

$$A = -0.7017 \cdot T + 117.48 \quad 3.32$$

per metilmetacrilato con accelerante.

Il termine al denominatore della 3.29 è  $g_p$ , che descrive l'effetto glass, e si ottiene dalla 3.33:

$$g_p = 0.000853 \cdot \exp(101.3807 \cdot v_f) \quad 3.33$$

se il volume libero è inferiore a quello critico per la reazione di propagazione, o è posto pari a uno in alternativa.

Si noti che i volumi critici per le due costanti sono diversi, dal momento che il volume libero, che decresce nel corso della reazione, prima diventa minore del primo valore critico, quello per la reazione di terminazione, dando inizio all'effetto gel, e solo in un secondo momento diminuisce a tal punto da diventare inferiore al secondo valore del volume critico, quello per la reazione di propagazione (considerato costante ad un valore intorno a  $v_{fcr}=0.069$ ), dando inizio all'effetto glass e bloccando definitivamente l'andamento della reazione.

Il volume critico per la reazione di terminazione, è definito da una relazione secondo cui dipende dalla temperatura del sistema:

$$v_{f,cr} = 0.1856 + 0.0002965(T - 273.16). \quad 3.35$$

Matematicamente il volume libero è ottenuto sommando i contributi del monomero e del polimero, secondo la seguente relazione

$$v_f = \Phi_p v_{f,p} + \Phi_m v_{f,m}, \quad 3.36$$

dove i contributi del volume libero sono ricavati da relazioni semiempiriche del tipo:

$$v_{f,m} = 0.025 + \alpha_m(T - T_{gm}) \quad 3.37$$

$$v_{f,p} = 0.025 + \alpha_p(T - T_{gp}) \quad 3.38$$

La costante 0.025 è assunta come valore del volume libero alla temperatura di transizione vetrosa, ed è un valore mediato che si è visto essere abbastanza corretto per molti polimeri; i valori di  $\alpha$  e le temperature di transizione vetrosa, riassunte nella tabella sottostante, sono invece proprietà specifiche delle sostanze.

comp.	$\alpha$	Tg [K]
MMA	0,001	167
PMMA	0,00048	387

*Tabella 3.1: coefficiente  $\alpha$  e temperatura di transizione vetrosa per monomero e polimero del metilmetacrilato*

Le altre due variabili necessarie a determinare il volume libero sono  $\Phi_m$  e  $\Phi_p$ , cioè le frazioni molari rispettivamente del monomero e del polimero; è sufficiente trovare il valore di quella del monomero, dalla 3.39, per ricavare l'altra per differenza, dal momento che la loro somma è pari a uno. L'espressione della frazione di monomero è

$$\Phi_m = \frac{1-X}{1+\varepsilon X} \quad 3.39$$

che è in funzione della conversione X, mentre  $\varepsilon$  è il fattore di contrazione volumetrica, determinato come

$$\varepsilon = \frac{\rho_m}{\rho_p} - 1. \quad 3.40$$

Le densità del monomero e del polimero, dipendenti dalla temperatura, sono state calcolate dalle seguenti relazioni empiriche<sup>4</sup>:

$$\rho_m = -9.4146 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1.3028 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1.1552 \cdot T + 9.6339 \cdot 10^2 \quad 3.41$$

$$\rho_p = -0.0014 \cdot T^2 - 0.2309 \cdot T + 1195 \quad 3.42$$

### 3.3 Fenomeni di depolimerizzazione: un metodo per la descrizione del ceiling

#### 3.3.1 Introduzione

Da prove sperimentali (V. Casson)<sup>1</sup> condotte in condizioni adiabatiche con la tecnica del “heat wait and search”, emerge che, per il sistema reagente oggetto di questo studio, oltre una soglia di temperatura, generalmente diversa a seconda dell’accelerante utilizzato, i profili di temperatura e conversione non seguono più l’andamento giustificabile secondo il solo modello dei volumi liberi, ma tendono a rallentare la loro velocità di crescita fino ad assumere un andamento asintoticamente costante, e questo determina la limitazione della conversione finale.

Ciò è spiegabile con l’introduzione di una cinetica di depolimerizzazione (A. Raudino, M. E. Fragalà et al. 1999)<sup>5</sup> che, trascurabile a basse temperature, diventa progressivamente competitiva con la cinetica di crescita, fino a raggiungere un equilibrio per un determinato valore di temperatura, detto “di ceiling”. Questo comporta che per reazioni di polimerizzazione condotte a temperatura superiore a quella di ceiling, la conversione risulta inferiore a quella prevista dal modello ai volumi liberi, fermandosi a valori ben al di sotto di quelli tipici relativi all’inizio dell’effetto glass.

Il fenomeno descritto, tipico dei monomeri acrilici, è particolarmente rilevante per il PMMA per il quale si ha una depolimerizzazione vera e propria per temperature superiori a quella di ceiling con resa quantitativa in monomero. Il valore del punto, o temperatura di ceiling per l’MMA dipende, come dimostrato da Feliu e Maschio (1999), dal tipo di accelerante utilizzato, e può variare entro un certo intervallo.

La temperatura di ceiling può essere descritta in termini termodinamici<sup>6</sup> dalla 3.43

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{(\Delta S_p^0 + R \ln[M])} \quad 3.43$$

dove  $\Delta S_p^0$  è l’entropia della reazione, R è la costante dei gas e [M] è la concentrazione di monomero. Sperimentalmente<sup>5</sup> si è rilevato che per sistemi con solo MMA la temperatura di ceiling si trova intorno ai 220° C, ma sono a disposizione dati sperimentali che indicano come in realtà questo valore sia inferiore<sup>1</sup>. Questi dati sperimentali (V. Casson, 2012), ottenuti tramite la calorimetria adiabatica ARC, saranno utilizzati al fine di formulare un modello empirico basato sulla temperatura di ceiling, che preveda l’andamento della conversione nel

momento in cui diventano rilevanti i fenomeni di propagazione delle catene polimeriche. I dati sono rappresentati in Figura 3.2 e 3.3.

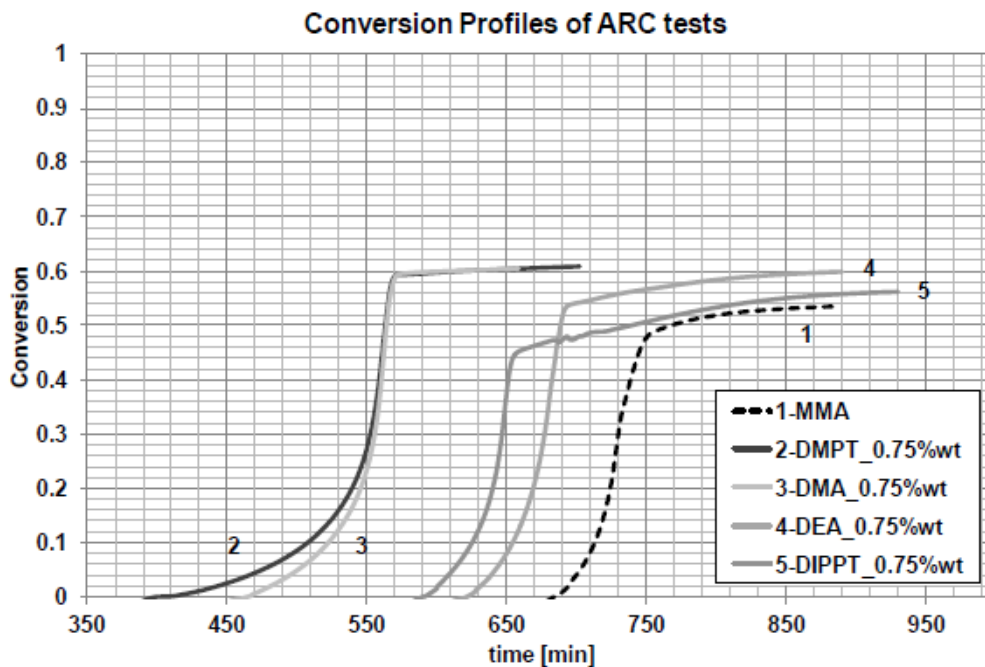


Figura 3.2: andamento dei profili di conversione con modalità "heat wait search", effettuati con calorimetro ARC<sup>1</sup>

Il valore della temperatura di ceiling per l'MMA puro e addizionato con i diversi acceleranti è visibile in Figura 3.3; esso risulta variabile in base al tipo di accelerante utilizzato.

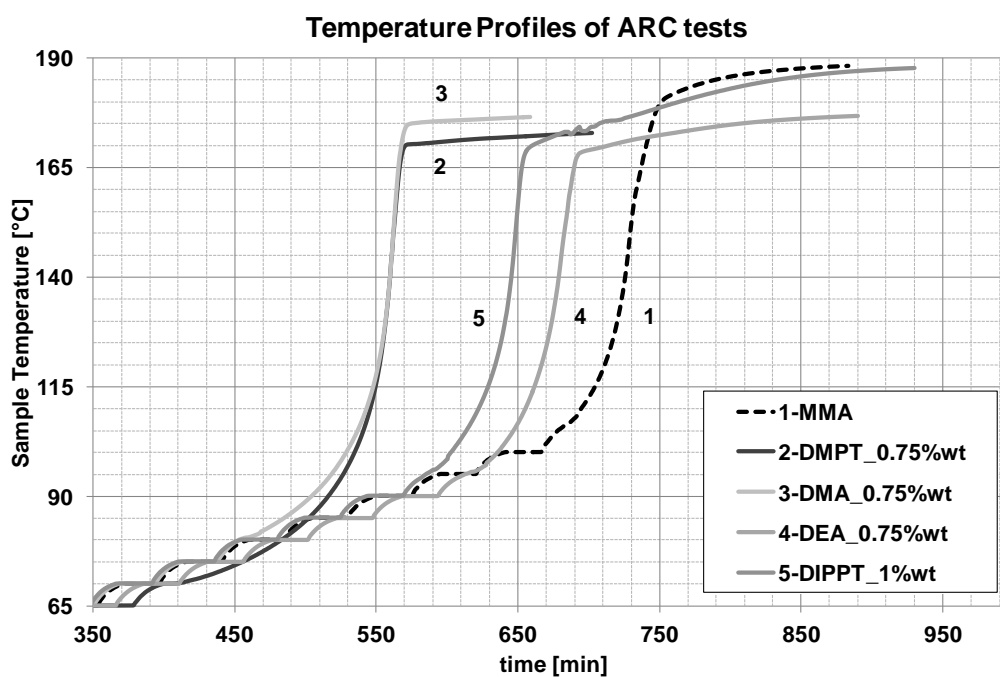


Figura 3.3: andamento dei profili di temperatura<sup>1</sup>. È evidente il cambiamento di pendenza della curva in prossimità della temperatura di ceiling

### 3.3.2 Aspetti cinetici dei fenomeni di ceiling

Dal punto di vista cinetico, il fenomeno del ceiling rappresenta una reazione di depolimerizzazione antagonista alla cinetica di propagazione, e influisce nella velocità globale di crescita come espresso nella 3.44:

$$r_p = k_{ap}[P_0][M] - k_{dp}[M] \quad 3.44$$

dove  $k_{dp}$  è una costante cinetica di depolimerizzazione che, irrilevante nelle prime fasi della reazione, diventa sempre più importante al crescere della temperatura. Nel momento in cui viene raggiunta la temperatura di ceiling, le velocità della reazione di crescita e della reazione di depolimerizzazione si eguagliano, con l'effetto dell'arresto della crescita della conversione. Alla luce di questo, la 3.44 si può riformulare come segue:

$$k_{ap}[P_0][M] - k_{dp}[M] = 0$$

da cui si ha che la costante cinetica  $k_{dp}$  è esprimibile a  $T_c$  come:

$$k_{dp} = k_{ap}[P_0] \quad 3.45$$

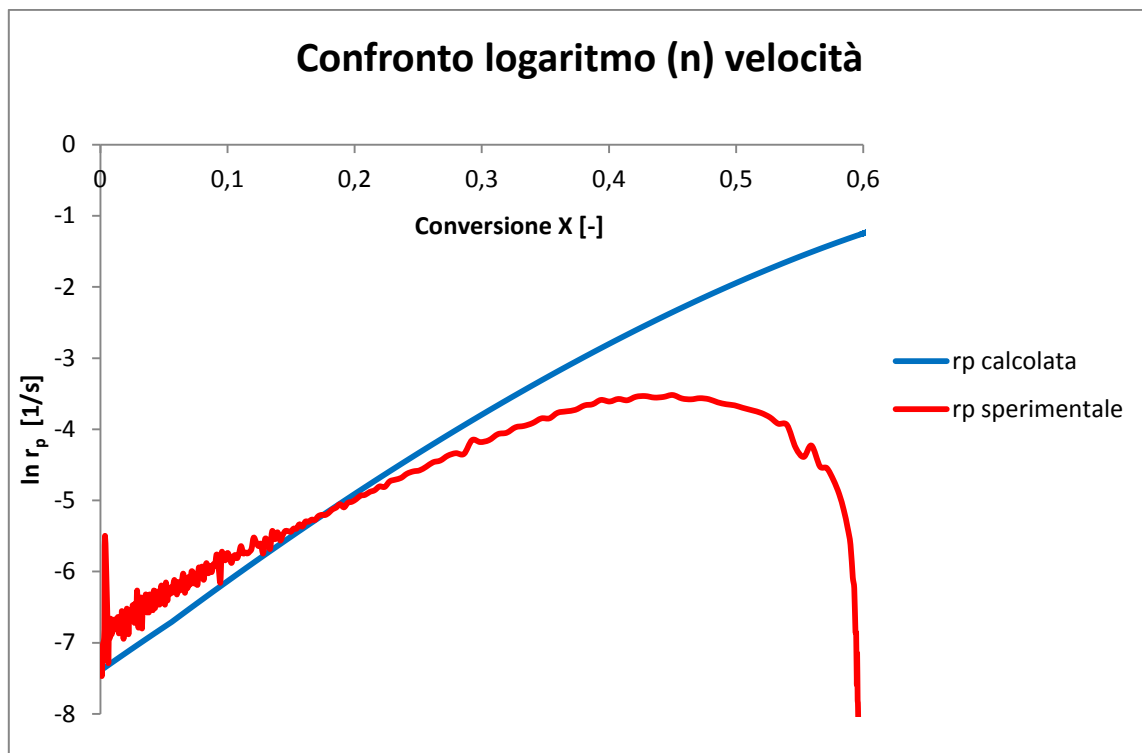
### 3.3.3 Determinazione dei parametri di ceiling da dati sperimentali

La determinazione dell'andamento della  $k_{dp}$  è stata effettuata a partire da un parametro  $\beta$ , definito come il rapporto tra la velocità di polimerizzazione misurata sperimentalmente e quella prevista dall'attuale modello privo di ipotesi sul ceiling.

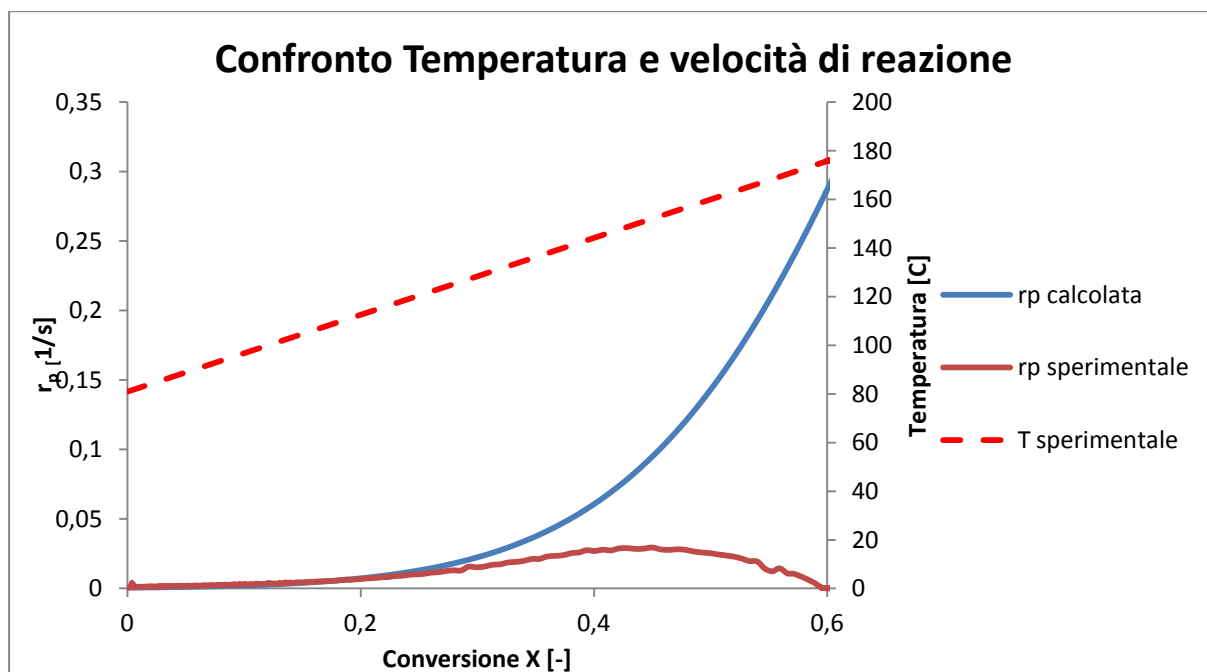
$$\beta = \frac{r_{exp}}{r_{teorica}} \quad 3.46$$

Dalla definizione del parametro  $\beta$  si attende che sia pari a uno nelle prime fasi della reazione, durante le quali i dati sperimentali dovrebbero essere uguali a quelli calcolati, e che si abbassi progressivamente fino a tendere ad un valore prossimo a zero per conversioni più alte, nel caso si raggiunga la temperatura di ceiling.

La differenza tra le due velocità dopo l'inizio dei fenomeni di ceiling è evidente dai grafici in figura in Figura 3.4 e 4.5



**Figura 3.4:** confronto tra il logaritmo in base  $n$  della velocità di polimerizzazione sperimentale, e quella calcolata con il modello ai volumi liberi, senza tener conto dei fenomeni di ceiling. Profili relativi ad un campione di metilmetacrilato con 0.75% di DMA. I dati sperimentali sono stati ottenuti con calorimetria adiabatica con la tecnica di “heat, wait and search”, temperatura di set point è di 80°C.



**Figura 3.5:** confronto tra i profili di velocità dei reazioni, e temperatura, in assenza di un modello per il ceiling per i dati calcolati. Il campione e le condizioni sperimentali sono analoghe a quelle descritte nelle figura precedente

Nei fatti l'andamento del  $\beta$  così calcolato non segue il comportamento previsto, e questo avviene per due ragioni: in primo luogo, i dati di laboratorio sono soggetti a fluttuazioni connaturate con la strumentazione usata, in cui il segnale è soggetto a disturbo e che, assenti nel modello teorico, portano a fluttuazioni anche del parametro beta. Il problema è stato risolto applicando a ciascun valore il seguente filtro:

$$\beta_i = \frac{\sum_{j=i-n}^{i+n} \beta_j}{2n+1} . \quad 3.47$$

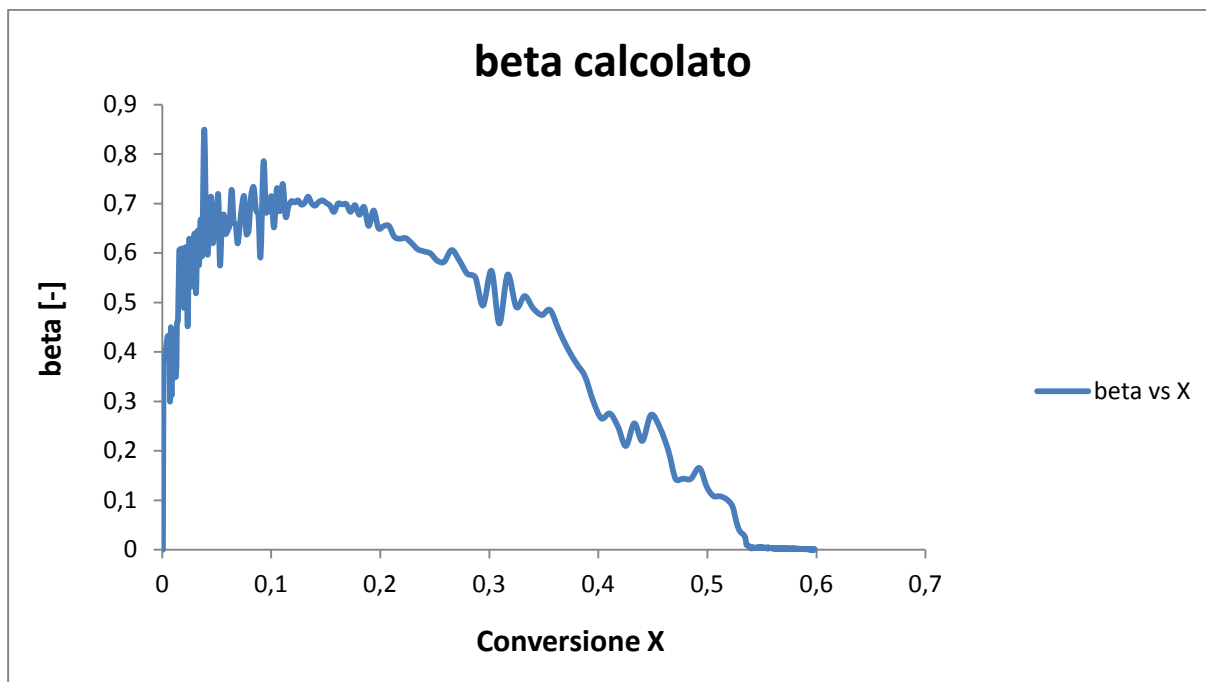
Il valore di  $n$  è stato posto uguale a due (equivalente ad una media su cinque valori), in quanto è stato ritenuto sufficientemente basso da non alterare in modo rilevante l'andamento del profilo di velocità sperimentale, ed allo stesso tempo sufficiente a ridurre la maggior parte delle oscillazioni a cui il profilo stesso è soggetto.

Inoltre, persistono alcune differenze tra modello e dati empirici che portano il valore iniziale di  $\beta$  a divergere leggermente dal valore unitario, assumendo valori di poco superiori od inferiori.

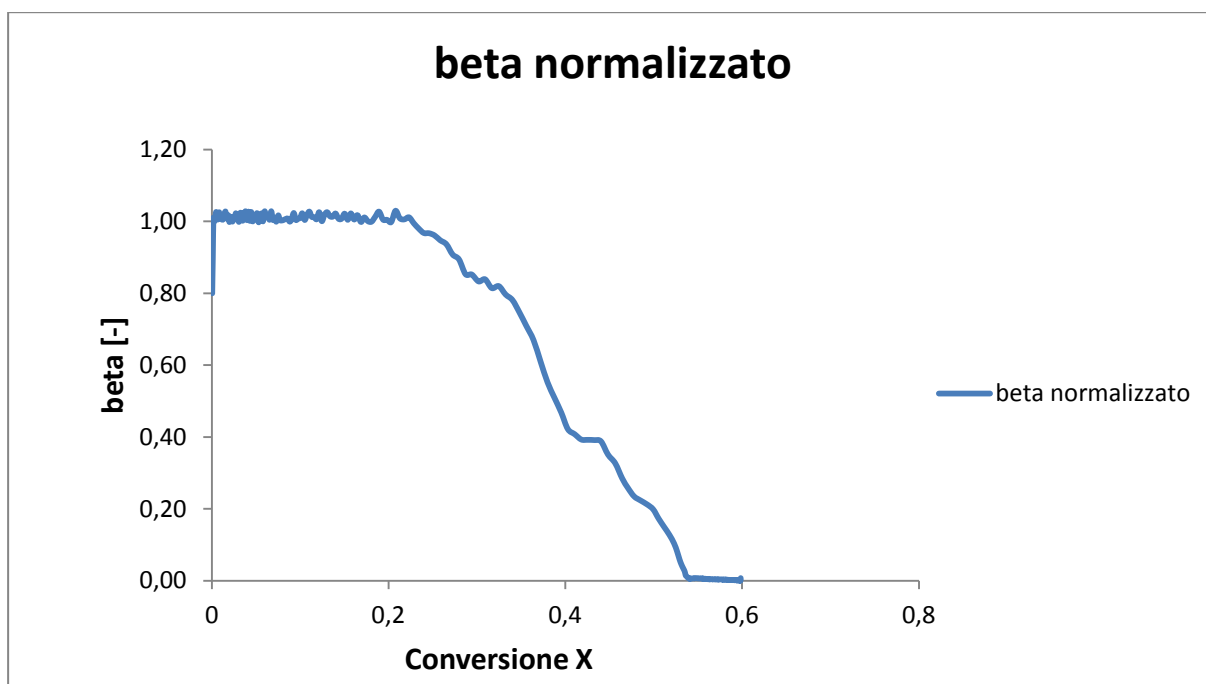
Per correggere questo scostamento è stata calcolata la media dei valori di  $\beta$  nell'intervallo *precedente* all'inizio dei fenomeni di ceiling, quindi i valori di  $\beta$  sono stati normalizzati, dividendoli per la media così ottenuta. Questa procedura ha come risultato un profilo del parametro  $\beta$  che risponde ai requisiti richiesti. E' possibile notare che in alcuni casi il rapporto tra le due velocità inizia ad abbassarsi a valori di conversione inferiori a quelli previsti per il solo effetto di ceiling: in questi casi detto parametro, oltre ad introdurre le cinetiche di depolimerizzazione, opera anche una correzione sul modello, che tende nelle prime fasi a sovrastimare leggermente la velocità di polimerizzazione,

La differenza tra il beta che risulta dalla divisione delle due velocità e quello normalizzato è evidente nel confronto tra i grafici in Figura 1.3 e 1.4.





*Figura 3.6: il parametro beta come rapporto tra le due velocità sperimentale e calcolata; si evidenziano fluttuazioni e scostamento dal valore unitario nelle prime fasi*



*Figura 3.7: il parametro beta, dopo essere stato filtrato e normalizzato, presenta un andamento più regolare, e costituisce il profilo cercato per la descrizione del ceiling.*

I profili ottenuti con la procedura precedentemente descritta hanno un andamento simile, ma sono quantitativamente diversi, a seconda dell'accelerante utilizzato: sono state quindi determinate delle curve di regressione dipendenti dalla temperatura, in grado di riprodurre in modo accettabile il profilo di beta.

### 3.3.4 Determinazione della costante cinetica di depolimerizzazione

Al fine di descrivere l'andamento dei fenomeni di ceiling con particolare attenzione alla dipendenza dalla temperatura, è stato ricavata la costante cinetica apparente dal parametro beta sopra descritto.

Tale parametro era stato definito come:

$$\beta = \frac{r_{exp}}{r_{teorica}} = \frac{\alpha \cdot k_{ap0}[M] - k_{dp}[M]}{\alpha \cdot k_{ap0}[M]} \quad 3.48$$

Inserendo ora la 3.25 nella definizione di beta, si ottiene la seguente espressione:

$$\beta = 1 - \frac{k_{dp}}{\alpha \cdot k_{ap0}} \quad 3.49$$

E' possibile ora esplicitare la costante cinetica apparente del ceiling:

$$k_{dp} = (1 - \beta)\alpha \cdot k_{ap0}. \quad 3.50$$

La forma esplicita, una volta inserita all'interno del modello, garantisce una dipendenza più diretta dalla temperatura, oltre ad essere numericamente più stabile della forma precedente, e per questo sarà preferita all'uso di  $\beta$ .

# Nomenclatura

$I$  = parametro contenente la variazione di concentrazione per l'ordine generico  $n$  [-]

$\tau_I$  = tempo di induzione [s]

$E_a$  = energia di attivazione [J/mol]

$A$  = fattore preesponenziale [1/s]

$E_{a^*}$  = pseudo energia di attivazione [J/mol]

$A^*$  = pseudo fattore preesponenziale [1/s]

$R$  = costante universale dei gas [J/mol K]

$C_0$  = concentrazione di inibitore utilizzata sperimentalmente [ppm]

$C$  = concentrazione di inibitore [ppm]

$[n]$  = concentrazione del componente  $n$  [mol/L]

$k_t$  = costante cinetica di terminazione della reazione [1/s]

$k_{tc}$  = costante cinetica di terminazione per combinazione [1/s]

$k_{td}$  = costante cinetica di terminazione per di sproporzione [1/s]

$k_{ap}$  = costante cinetica apparente della reazione [1/s]

$k_{ap0}$  = costante cinetica apparente all'inizio della reazione [1/s]

$k_{t0}$  = costante cinetica iniziale di terminazione [1/s]

$k_{p0}$  = costante cinetica iniziale di propagazione [1/s]

$g_t$  = parametro per la descrizione dell'effetto gel [-]

$g_p$  = parametro per la descrizione dell'effetto glass [-]

$\alpha$  = parametro per la descrizione dell'effetto dei fenomeni diffusivi [-]

$v_f$  = volume libero [-]

$v_{f,m}$  = volume libero del monomero [-]

$v_{f,p}$  = volume libero del polimero [-]

$v_{f,cr}$  = volume libero critico [-]

$T$  = temperatura [K]

$T_g$  = temperatura di transizione vetrosa [K]

$\varepsilon$  = fattore di contrazione volumetrica [-]

$\rho_m$  = densità monomero [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_p$  = densità polimero [kg/m<sup>3</sup>]

$\Phi_m$  = frazione di monomero [-]

$\Phi_p$  = frazione di polimero[-]

$\Delta H_p$  = entalpia di reazione, [J/mol·K]

$\Delta S_p^0$  = entropia di reazione, [J/mol·K]

$\beta$  = rapporto tra le velocità di polimerizzazione [-]

$k_{dp}$  = velocità di depolimerizzazione [1/s]

MMA: metilmetacrilato

DMPT: N,N-dimetilalanina

DMA: N,N-dietilalanina

DIPPT: N,N-dimetil-paratoluide

DEA: N,N-diisopropil-p-toluide

## Bibliografia

1. V. Casson : Integrated calorimetric techniques applied to runaway reactions analysis, Ph D Thesis, Università di Pisa (2012)
2. G. Odian: *Principles of Polymerization*, Wiley (2004), pag 256-259
3. P. Canu: *Cinetica chimica per l'ingegneria*, Edizioni Progetto (2003)
4. Nising P. (2006), High-Temperature Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in a Continuous Pilot Scale Plant, Ph. D. Thesis N° 3460, École Polytechnique Fédérale De Lausanne
5. A. Raudino, M. E. Fragalà, et al. Modeling of low-temperature depolymerization of poly (methyl methacrylate) promoted by ion beam, *J. Chem. Phys.* **111**, 1721 (1999)
6. Maschio, G., Feliu, J., Ligthart, J., Ferrara, I., Bassani, C., (1999), *The use of adiabatic calorimetry for the process analysis and safety evaluation in free radical polymerization*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 58, N. 1



# Capitolo 4

## Modellazione e bilancio termico del reattore

In questo capitolo sono descritte le caratteristiche del reattore coinvolto nell'incidente, ed in particolare verranno illustrati i termini del bilancio termico sul reattore stesso. Successivamente verrà ricavato l'andamento del coefficiente globale di scambio in funzione della conversione, sulla base di dati sperimentali a disposizione; infine verrà fatta un'analisi dell'incidenza del mixing sullo scambio termico, al fine di determinare se c'è un contributo significativo del calore di mescolamento sullo sviluppo della reazione runaway.

### 4.1 Bilancio termico sul reattore

Nel processo che è stato oggetto dell'incidente, il reattore in cui si è sviluppata la reazione fuggitiva era un blender in cui in effetti veniva eseguito il miscelamento del sistema monomero, accelerante e additivi: non essendo prevista al suo interno un polimerizzazione, il reattore non era fornito di particolari di sistemi di controllo<sup>1</sup>, di conseguenza non è stata intrapresa alcuna azione nel caso di deviazione dei parametri operativi dal loro valore previsto.

#### 4.1.1 Descrizione del reattore

Per lo stadio di blending del polimero veniva utilizzato un reattore cilindrico incamiciato, su cui era montato un agitatore con funzione di garantire il miscelamento del sistema; la camicia era riscaldata con vapore acqueo a bassa pressione, quindi si presuppone che il riscaldamento massimo raggiungibile fosse di circa cento gradi centigradi.

Le caratteristiche geometriche del reattore<sup>1</sup> sono riassunte nella tabella 4.1.

Altezza [m]	$\phi$ [m]	Fatt. Geom. [-]	Sup. bagnata [m <sup>2</sup> ]	Massa reagente [kg]
2	1,8	0,9	9,32	2860

*Tabella 4.1: caratteristiche del reattore industriale coinvolto nell'incidente*

### 4.1.2 Bilancio termico sul reattore

Pur non essendo un vero e proprio reattore, nel bilancio seguente è stato inserito il termine di generazione del calore per reazione, probabilmente non considerato in fase di progettazione. È possibile scrivere il bilancio termico<sup>2</sup> di questo reattore come:

$$\frac{dQ}{dT} = \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{scamb} + \dot{Q}_{loss} + \dot{P}_{stirr} , \quad 4.1$$

dove i termini presenti nel bilancio rappresentano:

Accumulo di calore  $dQ/dt$  :

può essere riscritto come:

$$\frac{dQ}{dT} = \rho \cdot V \cdot C_p \frac{dT_r}{dt} \quad 4.2$$

Dove  $C_p$  è la capacità termica del sistema, espressa in  $J/kg \cdot K$  e  $T_r$  è la temperatura del sistema di reazione in K. Il volume  $V$  del sistema è espresso in  $m^3$ , mentre la densità  $\rho$  è in  $kg/m^3$ .

Calore prodotto dalla reazione  $\dot{Q}_{chem}$ :

$$\dot{Q}_{chem} = r \cdot V(-\Delta H_r) \quad 4.3$$

Dove  $r$  è la velocità di reazione [ $moli/sec$ ],  $V$  è il volume di reazione,  $\Delta H_r$  è il calore di reazione [ $J/mol$ ].

Calore scambiato tra il reattore e la camicia esterna:

$$\dot{Q}_{scamb} = U \cdot A_s(T_j - T_r) \quad 4.4$$

Dove  $A$  è la superficie di scambio,  $T_j - T_r$  è la differenza di temperatura tra il fluido in camicia e il sistema di reazione mentre  $U$  [ $W/m^2K$ ], coefficiente globale di scambio termico, è definito come:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{s}{k} + \frac{1}{h_j} , \quad 4.5$$

nella quale  $h_r$  è il coefficiente di film di scambio termico interno del reattore,  $h_j$  è il coefficiente di film di scambio termico della camicia, mentre  $k$  ed  $s$  sono rispettivamente la



conducibilità termica della parete tra camicia e reattore ed il suo spessore. I termini relativi allo sporcamento sono stati trascurati.

Il calore disperso verso l'ambiente esterno  $\dot{Q}_{loss}$ :

$$\dot{Q}_{loss} = (U \cdot As)_{est}(T_{amb} - T_j). \quad 4.6$$

In questa trattazione, il calore disperso verso l'esterno verrà trascurato.

$\dot{P}_{stirr}$  è la potenza sviluppata dall'agitazione del reattore:

$$\dot{P}_{stirr} = 2\pi \cdot M_g \cdot N_{giri} \quad 4.7$$

dove  $M_d$  è il momento torcente dell'agitatore, e  $N_{giri}$  il numero di giri dell'agitatore; questo termine, in genere trascurato, può avere valori significativi per miscele ad alta viscosità come quelle polimeriche. Nel corso di questo lavoro, il calore di agitazione verrà ricavato da una correlazione sperimentale, descritta nel seguito.

## 4.2 Determinazione del coefficiente globale di scambio

Il coefficiente globale di scambio termico  $U$  è stato ricavato in funzione della conversione, a partire da dati sperimentali ottenuti da un reattore da laboratorio, e debitamente riscaldati. Da uno studio precedente, svolto da I. Ferrara (1999)<sup>2</sup>, sono disponibili i dati dei coefficienti di scambio termico in funzione della conversione, per il reattore di laboratorio. Il sistema preso a riferimento era la polimerizzazione di MMA, lo stesso monomero dell'incidente, in soluzione con etilacetato; il sistema perciò non è identico, ma molto simile per quanto riguarda i valori e l'andamento di  $U$ . Le specifiche relative al reattore di laboratorio da cui sono stati ricavati i dati sul coefficiente di scambio sono esposti in tabella:

A [m <sup>2</sup> ]	D[m]	k [W/m <sup>2</sup> *K]	$\rho_{liq}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\Phi_{ag}$ [m]	N [giri/min]	Cp [J/(Kg*K)]
0,08445	0,115	0,125	914	0,0575	200	2050

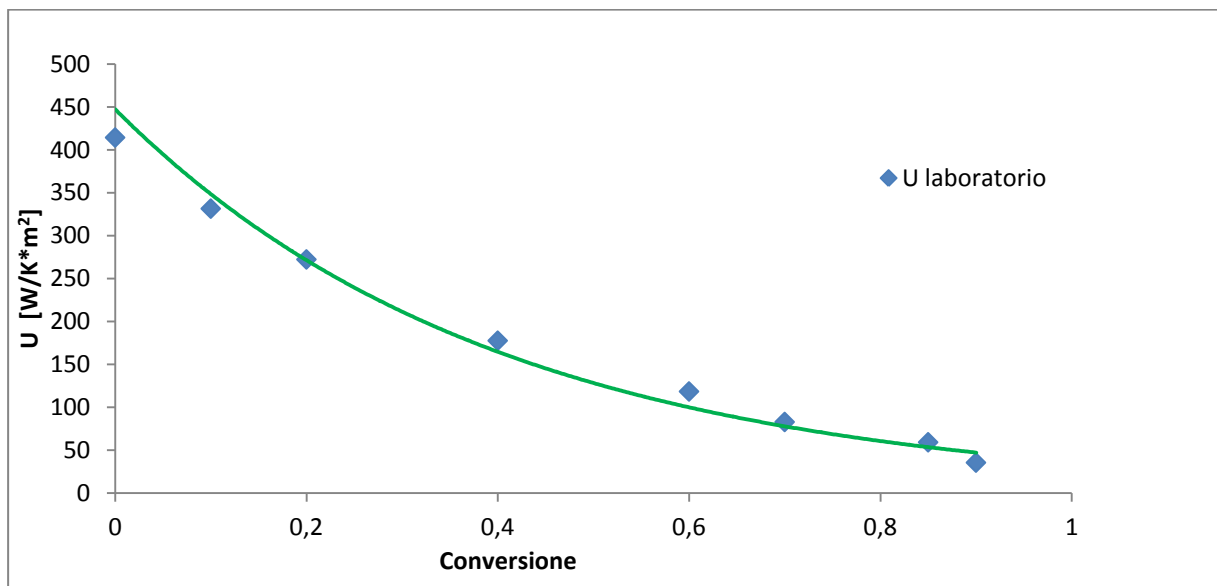
*Tabella 4.2: caratteristiche del reattore di laboratorio*

I dati dei coefficienti globali di scambio termico in funzione della conversione, sono riportati in Tabella 4.3

X	UA [W/K]	U [W/K*m2]
0	35	414,4
0,05	28	331,6
0,1	23	272,4
0,2	15	177,6
0,3	10	118,4
0,35	7	82,9
0,425	5	59,2
0,45	3	35,5

**Tabella 4.3:** valori del coefficiente globale di scambio termico al variare della conversione

L'andamento del coefficiente globale  $U$  in funzione della conversione è illustrato nel grafico sottostante:



**Figura 4.1:** andamento del coefficiente globale di scambio in funzione della conversione e curva di regressione esponenziale dei dati

Richiamando ora la formula da cui si ricava il coefficiente globale di scambio:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{s}{k} + \frac{1}{h_j}, \quad 4.8$$

considerato che il coefficiente di scambio termico di film  $h_r$  è controllante rispetto agli altri termini, si può approssimare la 4.8 come segue:

$$\frac{1}{U} \approx \frac{1}{h_r}. \quad 4.9$$

Assumendo il diametro  $D$  come dimensione caratteristica del reattore, si ricava il numero di Nusselt.

$$Nu = \frac{h_r \cdot l}{k} \approx \frac{U \cdot D}{k} \quad 4.10$$

Il calcolo dei numeri di Reynolds e di Prandtl, definiti come:

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{k} \quad 4.11$$

$$Re = \frac{\rho \cdot N_{giri} \cdot D_{giri}}{\mu} \quad 4.12$$

necessita invece della conoscenza della viscosità al variare della conversione.

Si introduce ora una correlazione<sup>2</sup> che pone il numero di Nusselt in funzione di quelli di Reynolds e Prandtl per un sistema di metilmetacrilato in soluzione di etilacetato:

$$Nu = 0.555 \cdot Re^{0.5875} \cdot Pr^{0.33} \quad 4.13$$

Impostando una viscosità di tentativo per ogni valore di conversione, è possibile ricavare numericamente il valore che verifica in ogni punto la 4.13.

Si ottiene in questo modo, una serie di valori di viscosità in funzione della conversione: questo risultato è molto utile, in quanto la viscosità è una proprietà fisica intensiva invariante rispetto alla geometria del sistema di reazione, quindi a parità di conversione risulterà uguale sia nel sistema sperimentale, che in quello industriale.



Figura 4.2: andamento della viscosità con conversione crescente

Per questo motivo, una volta sostituiti i parametri geometrici del reattore di laboratorio (il diametro e lo spessore di parete del reattore) con quelli relativi alla scala industriale<sup>1</sup>, illustrati nella tabella sottostante,

A [m <sup>2</sup> ]	D[m]	k [W/m*K]	$\rho_{liq}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\Phi_{ag}$ [m]	N [giri/min]	Cp [J/(Kg*K)]
9,3258	1,8	0,125	914	0,9	0,90	2050

*Tabella 4.4: caratteristiche del reattore industriale*

si può risalire con un procedimento a ritroso al valore del coefficiente  $U$  per il reattore dell'incidente. Si nota per determinare il coefficiente  $U$ , sono stati utilizzati dei valori del numero di giri e del diametro del reattore rispondenti ad una similitudine basata sul numero di Reynolds: si è considerato che tale numero adimensionale rimanesse costante, nonostante il cambiamento di scala, in quanto si presuppone la presenza nei due reattori dello stesso regime fluidodinamico<sup>3</sup>, ipotesi ragionevole all'aumentare della viscosità ad alte conversioni.

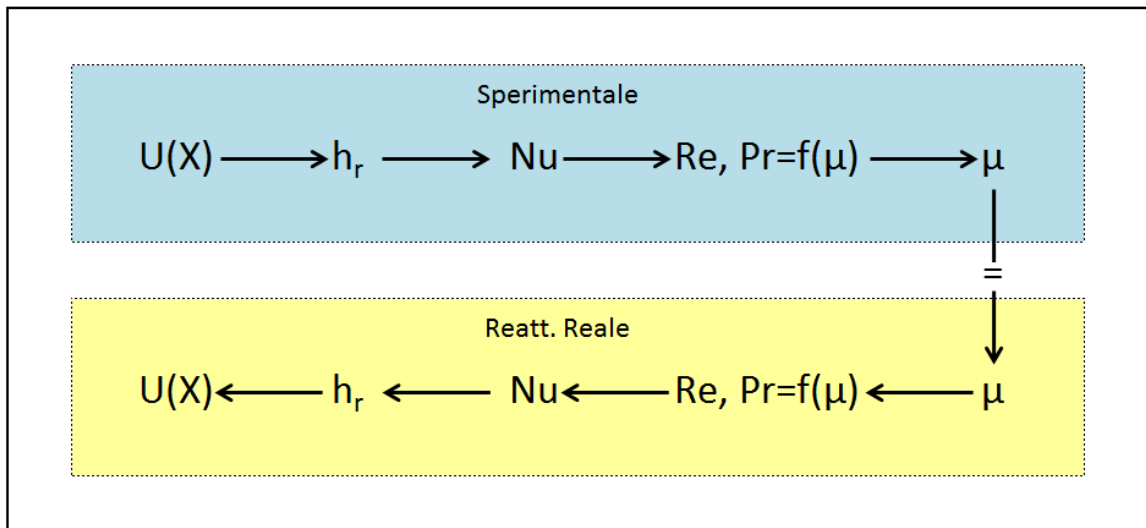
Si può quindi formulare che:

$$Re_{exp} \cong Re_{ind}. \quad 4.14$$

Alla luce di questo, si è considerato che il rapporto tra proprietà fisiche (densità e viscosità) rimanesse anch'esso costante nei due casi. Dal momento che il diametro della girante è definito abbastanza strettamente dalla geometria del reattore, è stato fissato il suo valore pari alla metà del diametro del reattore; si è potuto di conseguenza calcolare il numero di giri, dalla 4.15.

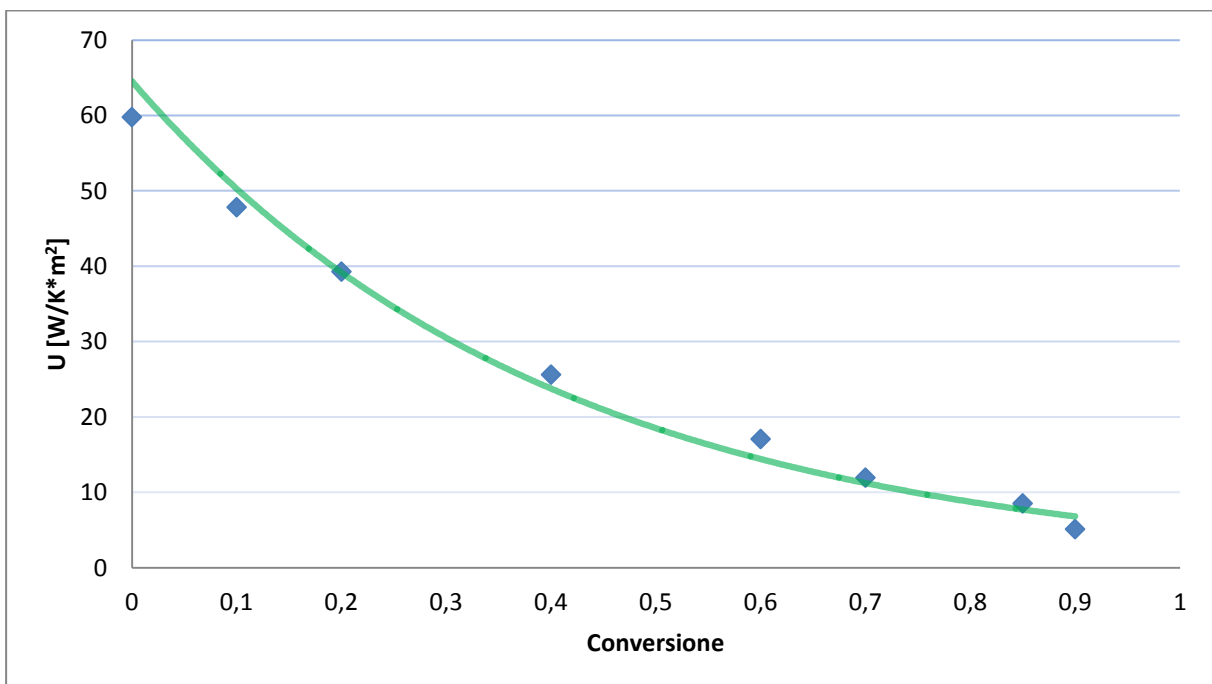
$$\frac{\rho_{exp}}{\mu_{exp}} \approx \frac{\rho_{ind}}{\mu_{ind}} \Rightarrow N_{exp} \cdot D_{exp}^2 = N_{ind} \cdot D_{ind}^2 \quad 4.15$$

Il procedimento completo utilizzato per la determinazione del coefficiente del reattore è illustrato in Figura 4.3.



**Figura 4.3:** procedura utilizzata per ottenere un relazione sull'andamento di  $U$  nel reattore industriale

Il risultato ottenuto è un modello dell'andamento del coefficiente globale di scambio termico  $U$  in funzione della conversione: nel momento in cui viene fatta una regressione esponenziale dei punti, si ottiene una relazione che permette di ottenere  $U$  in funzione di  $X$  da utilizzare all'interno della simulazione.



**Figura 4.4:** andamento di  $U$  nel reattore industriale: dati ricavati in funzione delle conversioni e curva di regressione esponenziale.

L'equazione della curva di regressione verrà usata nel seguito per avere una indicazione del coefficiente globale di scambio termico con la progressione della conversione del sistema reagente.

### 4.3 Determinazione del contributo termico del mescolamento

Il mixing nei reattori industriali (del tipo di quello in esame), oltre a mantenere una concentrazione omogenea e costante del contenuto, ha una funzione di controllo della temperatura, disperdendo accumuli di calore che possono formarsi a livello locale e prevenendo fenomeni di hot spot<sup>4</sup>. Tuttavia, in presenza di una polimerizzazione, la viscosità cresce di alcuni ordini di grandezza, rendendo sempre più onerosa la potenza meccanica richiesta per la miscelazione; inoltre può accadere che per valori di viscosità particolarmente alti, l'agitazione meccanica diventi un'ulteriore fonte di energia che va ad aggiungersi al calore di reazione, contribuendo quindi alla progressione della runaway invece che al suo controllo. Infine, per valori ancora maggiori di viscosità, l'agitatore non è più in grado di muoversi all'interno di una miscela ormai quasi solida, e quindi il suo effetto diventa nullo.

Si vuole ora determinare se l'azione dell'agitatore in presenza di una viscosità crescente possa aver portato un contributo rilevante all'innescio o allo sviluppo di una reazione fuggitiva; nel caso del reattore industriale, il mixing aveva funzione di omogeneizzare la miscela di monomero e il prepolimero, quindi ci si aspetta che avesse un numero di giri basso, caratteristico per questa funzione.

Dalle fotografie del reattore in seguito all'incidente, si può osservare all'interno del reattore la presenza di frangiflutti, probabilmente necessari in un impiego precedente, e questo comporta che le dimensioni dello stirrer fossero inferiori a quelle totali del reattore.



*Figura 4.5: interno del reattore dopo l'incidente: si nota la presenza di frangiflutti.*

### 4.3.1 Calcolo del calore fornito dall'agitazione

Il primo passo per il calcolo del calore fornito dall'agitatore è il calcolo del numero di Reynolds per il mixing, che è espresso dalla 4.16:

$$Re = \frac{\rho \cdot N_{giri} \cdot D_{gir}}{\mu} \quad 4.16$$

Per il diametro della girante è stato assunto il valore ipotizzato nel paragrafo 4.2; il numero di giri, invece, è una variabile della quale si farà una breve analisi di sensitività, ma per le caratteristiche costruttive e lo scopo del mixing sarà comunque un valore basso.

Nei sistemi con mescolamento, il numero di Reynolds è correlabile al numero di potenza dell'agitatore, definito come:

$$Ne = \frac{\dot{P}_{ag}}{\rho \cdot N_{giri}^3 \cdot D_{gir}^5} \quad 4.17$$

La relazione esistente tra questi due numeri adimensionali, deriva generalmente da correlazioni empiriche determinate sperimentalmente.

Per il caso in questione, ci si è riferiti alla correlazione sviluppata da I. Ferrara<sup>2</sup> per polimerizzazioni in soluzione a concentrazione iniziale di monomero del 50 %. Secondo questa relazione, il numero di potenza (qui espresso con  $Ne$ , numero di Newton) è pari a:

$$Ne = 7.852 \cdot \left(\frac{1}{Re}\right) + 0.782 \quad 4.18$$

I dati sperimentali dalla quale è stata regredita la 4.18 sono mostrati in Figura 4.6.

Si effettua ora un'approssimazione secondo cui, la potenza richiesta al motore dell'agitatore sia la stessa che l'agitatore fornisce alla massa di reagente, trascurando quindi eventuali dispersioni, e che questa potenza venga interamente dissipata in calore all'interno della miscela di reazione.

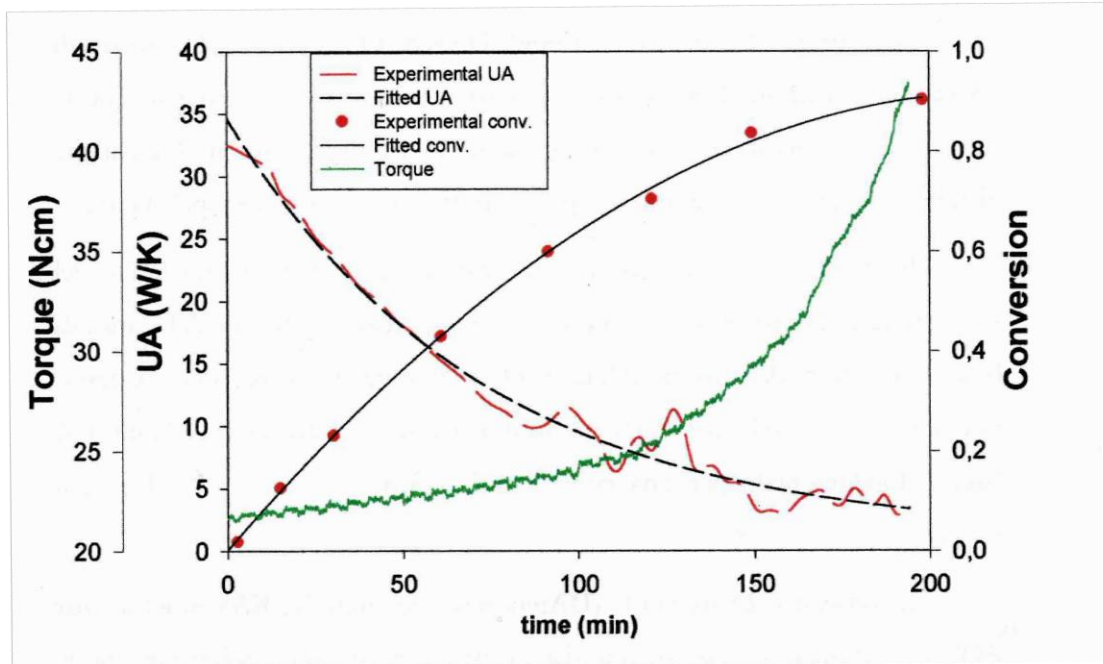


Figura 4.6: grafico dei dati dai quali è stata ricavata la relazione tra numero di Newton e numero di Reynolds. Tratto da "Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo studio di processi di polimerizzazione", Ferrara (1999)<sup>1</sup>

Si assume quindi che la potenza richiesta al motore sia la stessa potenza termica che l'agitatore fornisce al sistema, secondo la 4.19

$$\dot{P}_{stirr} \cong \dot{Q}_{ag}. \quad 4.19$$

Si può quindi determinare il calore fornito dall'agitazione dall'espressione del numero di potenza.

$$Q_{ag} = Ne \cdot D_{gir}^5 \cdot N_{giri}^3 \cdot \rho \quad 4.20$$

### 4.3.2 Analisi di sensitività del numero di giri

Mentre per il diametro della girante varia limitatamente in un intervallo che va da metà a poco meno dell'intero diametro interno del reattore, il numero di giri può variare da pochi giri al minuto fino ad arrivare all'ordine di alcune centinaia.<sup>3</sup>

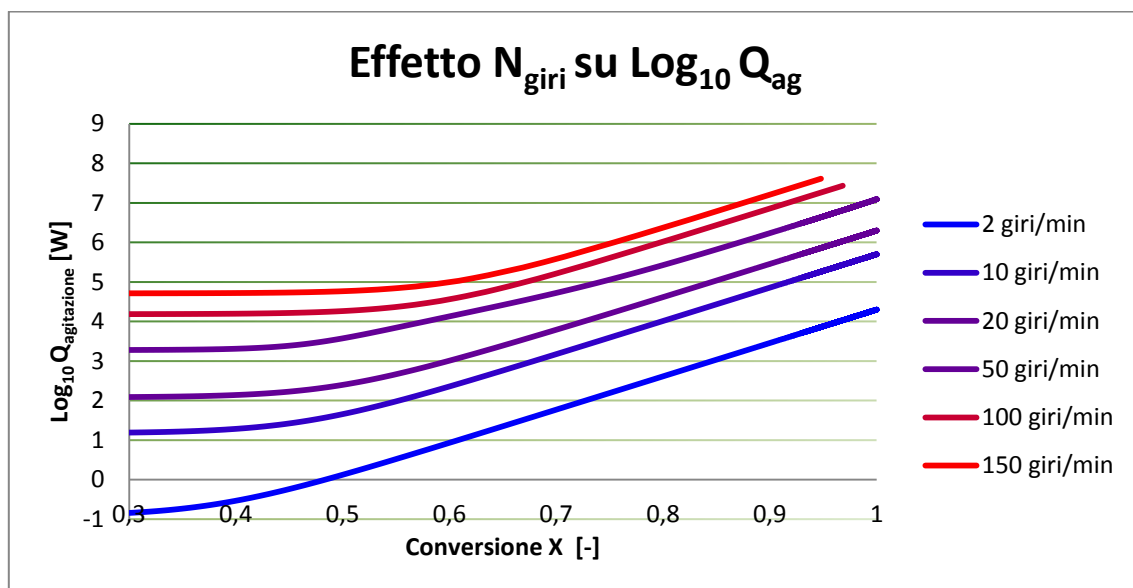
Al fine di valutare l'effetto del mescolamento sulla temperatura del sistema di reazione studiato, sono state simulate diverse possibilità con numero di giri crescente. Il sistema considerato è quello del reattore industriale, con alimentazione costituita da metilmetacrilato con il 30% di prepolimero; le caratteristiche fisiche di questo sistema, a parità di conversione, sono sostanzialmente identiche a quelle che si avrebbero con l'aggiunta di acceleranti. Per



questo motivo i risultati ottenuti sono estendibili anche per le altre miscele reattive studiate in questa Tesi.

Nel grafico in Figura 4.6, è riportato l'andamento della potenza termica sviluppata dal mescolamento all'aumentare del numero di giri: l'esigenza di una rappresentazione in scala logaritmica è legata al fatto che, un aumento di poche decine di giri al minuto, ha come conseguenza un aumento della potenza termica di ordini di grandezza.

Il comportamento delle curve nella figura sottostante, è il seguente: dopo un breve intervallo di conversione nel quale il calore fornito è costante, la potenza termica fornita al sistema aumenta di più ordini di grandezza, a causa dell'accresciuta quantità di polimero del sistema che ne aumenta la viscosità. si può inoltre notare che, le curve relative ad un numero maggiore di giri, iniziano a crescere più tardi rispetto a quelle a giri inferiori. Questo è spiegabile alla luce del fatto che, ad alti giri, la quantità di calore è consistente anche per conversioni basse; questo comporta un aumento di temperatura del sistema che va ad comportare l'abbassamento della densità, diminuendo anche la potenza termica richiesta.



**Figura 4.6:** andamento del calore sviluppato dal mescolamento, al variare della conversione, per diversi casi di numero di giri. La potenza termica sviluppata è espressa in scala logaritmica decimale.

Per i valori più alti di conversione, che non sono stati riportati nel grafico, la viscosità del sistema è talmente alta, a causa della quasi completa polimerizzazione, che di fatto l'agitatore è bloccato, e quindi non porta più un contributo termico.

I valori numerici della potenza sviluppata sono riportati in Tabella 4.5.

X	Q <sub>ag</sub> 10 r/min [KW]	Q <sub>ag</sub> 20 r/min [KW]	Q <sub>ag</sub> 50 r/min [KW]	Q <sub>ag</sub> 100 r/min [KW]	Q <sub>ag</sub> 150 r/min [KW]
0,3	0,01569	0,12296	1,90	15,1	50,9
0,4	0,01949	0,13850	2,04	32,1	282,5
0,5	0,0518	0,2752	4,15	148,4	549,3
0,6	0,2569	1,14	14,6	249,0	712,5
0,7	1,610	6,64	55,8	426,4	975,4
0,8	10,52	42,2	272,6	1093,8	1907,8
0,9	71,8	286,6	1728,6	5437,9	8155,2
1	499,1	1996,5	12479,3	49920,2	112235,3

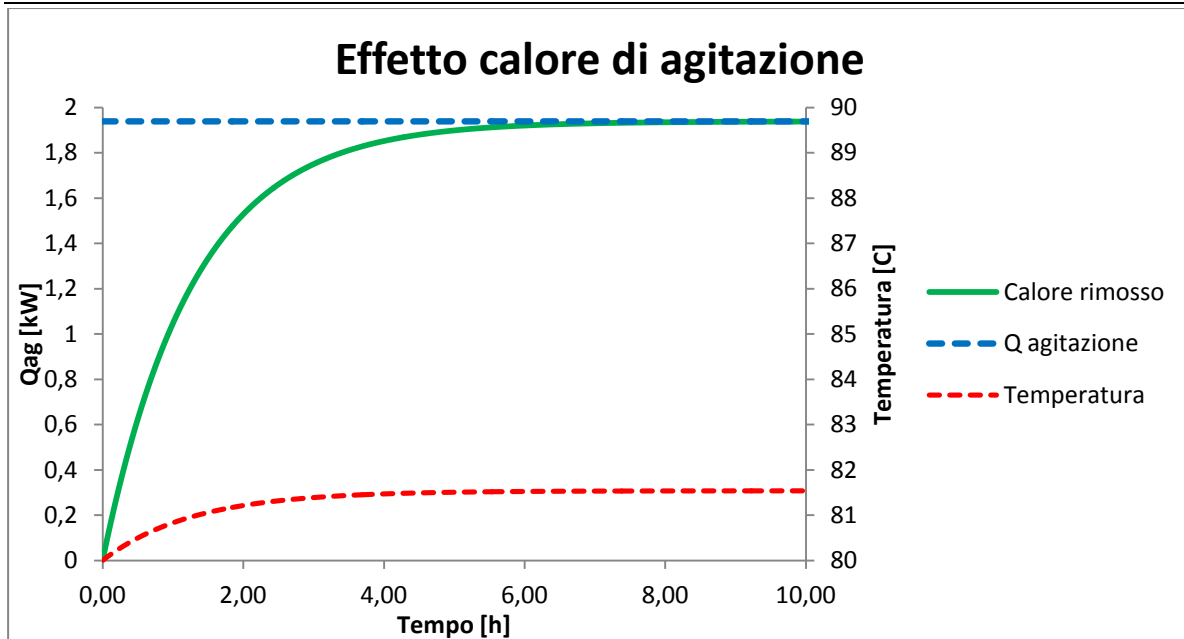
*Tabella 4.5: valori della potenza termica sviluppata per agitazione, al variare di conversione e numero di giri*

I risultati fin'ora ottenuti mostrano l'importanza che può assumere l'agitazione nel fornire calore al sistema, dimostrando che questa voce non è assolutamente da trascurare in fase di progettazione: in particolare per la presenza di miscele polimeriche, che possono raggiungere viscosità molto alte, o in casi nei quali sia necessario controllare la temperatura.

Tuttavia, lo scopo dell'agitazione nel caso di studio, era quello di omogeneizzare il contenuto del reattore, pratica per cui il numero di giri richiesto è generalmente molto basso.

Inoltre, non è stato fin'ora considerato il calore rimosso dalla camicia, che si opporrebbe ad un aumento di temperatura del sistema. E' stato quindi valutato il caso di un reattore ad 80 gradi centigradi, con camicia di raffreddamento alla stessa temperatura; anche in questo caso è stata presa come miscela reagente quella costituita dal metilmetacrilato, senza acceleranti, con il 30% di prepolimero; è stato scelto un numero di giri pari a 50 giri al minuto, quindi molto superiore al caso reale.

Si può notare dalla Figura 4.8 che un iniziale innalzamento della temperatura del sistema viene contrastato efficacemente dall'azione della camicia, con il risultato che la temperatura si riassetta su un nuovo equilibrio che supera di poco più di un grado e mezzo rispetto a quella di partenza.



**Figura 4.8:** il calore rimosso dalla camicia ( $Q_{jacket}$ ) cresce fino ad eguagliare quello fornito dall'agitazione; l'effetto complessivo è un innalzamento di meno di 1,6 °C.

Appare quindi evidente come il contributo del mescolamento, alle condizioni del caso studiato, appaia secondario rispetto ad altri parametri, e quindi non si può considerare causa determinante allo sviluppo della reazione fuggitiva.

Il modello sviluppato è stato ugualmente inserito nel programma, e sarà utilizzato nelle simulazioni successive.

# Nomenclatura

- $Ea$  = energia di attivazione [J/mol]  
 $\dot{Q}_{chem}$  = calore di reazione [J]  
 $\dot{Q}_{scamb}$  = calore scambiato con la camicia [J]  
 $\dot{Q}_{loss}$  = calore disperso nell'ambiente [J]  
 $\dot{P}_{stirr}$  = calore di agitazione [J]  
 $T_j$  = temperatura di camicia [K]  
 $T_r$  = temperatura del reattore [K]  
 $V$  = volume del reattore [L]  
 $h_r$  = coefficiente di scambio termico di film lato reattore [ $W/m^2 K$ ]  
 $h_j$  = coefficiente di scambio termico di film lato camicia [ $W/m^2 K$ ]  
 $s$  = spessore parete reattore [m]  
 $k$  = conduttività termica [ $W/mK$ ]  
 $\Delta H_r$  = entalpia di reazione [J/mol]  
 $r$  = velocità di reazione [mol/s]  
 $C_A$  = concentrazione del componente A [mol/L]  
 $A$  = fattore preesponenziale [1/s]  
 $Ea$  = energia di attivazione [J/mol]  
 $n$  = ordine di reazione [-]  
 $R$  = costante universale dei gas [ $J/(K mol)$ ]  
 $U$  = coefficiente globale di scambio termico [ $J/(m^2 K)$ ]  
 $As$  = superficie di scambio termico [ $m^2$ ]  
 $A$  = fattore preesponenziale [1/s]  
 $k_{ap0}$  = costante cinetica apparente all'inizio della reazione [1/s]  
 $T$  = temperatura [K]  
 $\rho_m$  = densità monomero [ $kg/m^3$ ]  
 $\rho_p$  = densità polimero [ $kg/m^3$ ]  
 $\Delta H_p$  = entalpia di reazione, [ $J/mol \cdot K$ ]  
 $\beta$  = rapporto tra le velocità di polimerizzazione [-]  
 $k_{dp}$  = velocità di depolimerizzazione [1/s]

## Bibliografia

1. V. Casson : Integrated calorimetric techniques applied to runaway reactions analysis, Ph D Thesis, Università di Pisa (2012)
2. Ferrara I., Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo studio di processi di polimerizzazione, Ph. D Thesis, Università di Messina (1999)
3. R.K. Sinnott, Chemical Engineering Design, Coulson and Richardson Chemical Engineering series, vol.6, Elsevier 2005
4. P. Cardillo, *Incidenti in ambiente chimico, guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, Stazione Sperimentale per i combustibili, San Donato Milanese, 1998.
5. A. Rubinato, *Studio della cinetica di autoaccelerazione della reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato*, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Padova 2012.



# Capitolo 5

## Determinazione costanti cinetiche e attività sperimentale

Nel seguente capitolo verranno esposti i risultati ottenuti nella ricerca dei parametri cinetici, ovvero, sulla base teorica esposta nei capitoli precedenti, verranno ricavate le costanti cinetiche relative al decadimento dell'inibitore per il monomero puro e in presenza di acceleranti.

In seguito, verrà esposta l'attività sperimentale che è stata realizzata al fine di ottenere maggiori informazioni sulla cinetica di polimerizzazione ed il tempo di inibizione del DMPT, con la possibilità di ottenere dai risultati informazioni valide anche per gli altri acceleranti.

Infine, verrà illustrato l'andamento del parametro  $\beta$  determinato per la descrizione dei fenomeni di ceiling, con un confronto dei risultati ottenuti dal modello con dati sperimentali.

### 5.1 Determinazione delle costanti cinetiche per la reazione di decadimento dell'inibitore

La procedura per il calcolo dei tempi di induzione e delle relative costanti cinetiche illustrata nel Capitolo 2, è stata applicata a dati sperimentali sui tempi di induzione ottenuti da prove sperimentali con DSC (Casson, 2012)<sup>1</sup>.

I tempi di induzione che risultano da queste prove, rilevati per il metilmetacrilato puro e con l'aggiunta di acceleranti a diverse temperature, sono riassunti in Tabella 5.1.

T [°C]	t <sub>ind</sub> MMA [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DMA [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DMPT [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DIPPT [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DEA [h]
100	3,61	/	2,95	2,56	/
110	1,23	1,37	1,16	1,06	2,30
120	0,35	0,42	0,36	0,39	0,84
130	0,15	0,15	/	0,15	0,26

*Tabella 5.1: tempi di induzione del metilmetacrilato e acceleranti per diverse temperature*

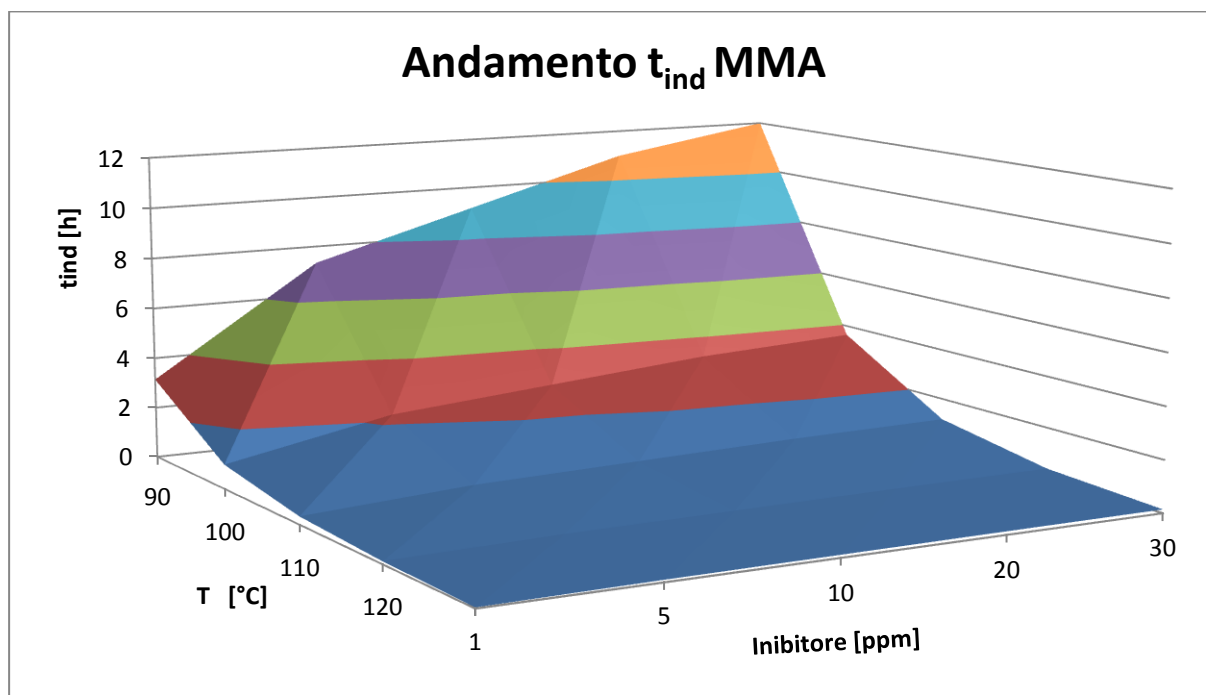
Nota la concentrazione iniziale di inibitore, e la concentrazione limite alla quale inizia la reazione di polimerizzazione (rispettivamente 30 ppm e 0.3 ppm di inibitore), sono state ricavati il fattore pre esponenziale e l'energia di attivazione dalla 3.15 e 3.16.

I risultati sono espressi in tabella 5.2.

Alimentazione	A [1/s]	Ea [J/mol]
MMA	2,78E+15	134985
MMA+DMA	1,76E+16	141321
MMA+DMPT	4,07E+14	128542
MMA+DIPPT	2,17E+13	119005
MMA+DEA	4,41E+15	138735

*Tabella 5.2: parametri di Arrhenius relativi alla cinetica del consumo di inibitore*

Una prima analisi di sensitività, mostra quanto importante sia l'influenza della temperatura del sistema reagente sul tempo di induzione, che varia di ordini di grandezza per una variazione di qualche decina di gradi.

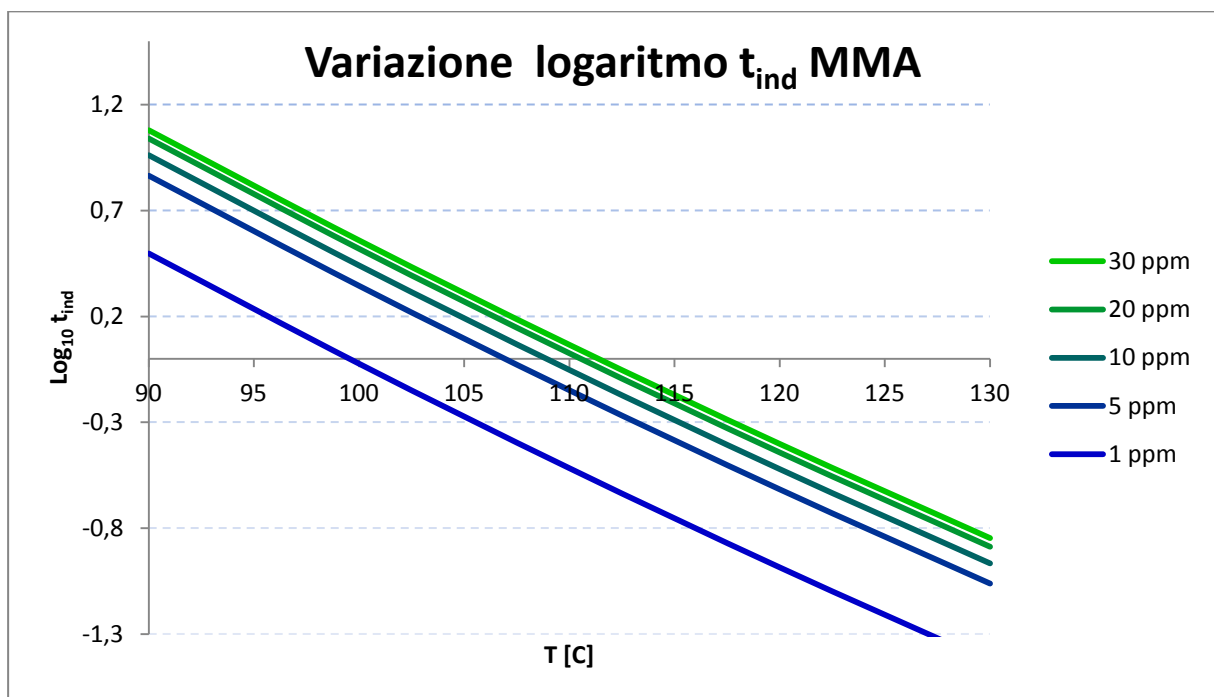


*Figura 5.1: andamento del tempo di induzione rispetto alla temperatura del sistema e della quantità iniziale di inibitore, per un intervallo di temperatura dai 90 ai 130 °C*



In Figura 5.1 è mostrata la dipendenza<sup>2</sup> da temperatura e concentrazione iniziale di inibitore; a titolo esemplificativo sono stati presi i grafici relativi al metilmetacrilato puro.

Dal grafico è evidente che la temperatura ha una forte influenza sulla cinetica di inibizione; tuttavia anche la concentrazione dell'inibitore ha un ruolo rilevante, e questo è visibile in Figura 5.2, che rappresenta la variazione di  $t_{ind}$  per il metilmetacrilato puro: a causa della grande variazione del tempo di induzione con la temperatura, per motivi di chiarezza i tempi sono stati espressi in scala logaritmica decimale.



*Figura 5.2: andamento dei tempi di induzione per diverse concentrazioni di inibitore, al variare della temperatura*

Da grafico 5.2 si può vedere come i tempi di induzione varino esponenzialmente con la temperatura, mentre la variazione della dose iniziale di inibitore cambia l'intercetta con l'asse delle ordinate. Questo implica che, a parità di temperatura, un dosaggio inferiore di inibitore porta a tempi di induzione minori.

Si evidenzia che la combinazione tra temperatura del sistema dosaggio dell'inibitore hanno un controllo sui tempi di induzione e come si vedrà in seguito, sulla dinamica dell'incidente.

## 5.2 Descrizione dell'attività sperimentale

Le prove sperimentali descritte nel seguito, sono state svolte per una molteplicità di motivi: primo fra tutti, hanno permesso di ottenere dei dati sul comportamento del DMPT, scelto

inquanto il DIPPT, coinvolto nell'incidente, è difficilmente reperibile; tuttavia il DMPT è l'accelerante più simile dal punto di vista degli effetti sul tempo di induzione, quindi i risultati possono essere generalizzati. Inoltre, è stato possibile confrontare i risultati di prove effettuate con il DSC e con la polimerizzazione in fiala: è emerso che i risultati sono gli stessi a parità di temperatura, nonostante la quantità di monomero utilizzata nella polimerizzazione in fiala sia di circa quattro ordini di grandezza rispetto ai campioni usati per la DSC. Infine, sono state condotte prove a temperatura più bassa rispetto a quelle effettuate con DSC, e con i risultati ottenuti è stato possibile migliorare le previsioni del modello relative ai tempi di induzione, nella fascia di temperatura all'interno della quale è avvenuto presumibilmente l'incidente in analisi.

### **5.2.1 Introduzione**

Allo scopo di avere informazioni sul tempo di induzione al variare della temperatura, sono state condotte delle polimerizzazioni isoterme di metilmetacrilato con accelerante DMPT. La miscela di alimentazione con monomero ed accelerante, contenuta in provette, è stata tenuta in un bagno termostatico; l'andamento della reazione è stato monitorato attraverso un controllo di temperatura, effettuato tramite una termo resistenza inserita in una delle provette. Per studiare la variazione della conversione nelle varie fasi della runaway, la reazione alla stessa temperatura è stata condotta in più provette con la medesima alimentazione, che sono state estratte dal bagno in tempi diversi, e sulle quali è stata effettuata in seguito un'analisi tga.

### **5.2.2 Apparato sperimentale**

Le provette contenenti i campioni sono state immerse in un bagno termostatico di tipo Julabo MH 5, che raggiunge la temperatura impostata manualmente attraverso una termoresistenza, mantenendola costante rispetto a variazioni esterne attraverso un sistema di controllo e ricircolo del liquido contenuto. Il liquido con il quale è stato riempito il bagno è una miscela di glicoli ed acqua, stabile fino ai 125 °C; all'interno della vaschetta contenente il fluido è possibile alloggiare fino a nove provette. Dal momento che per le prove in oggetto ne sono state utilizzate solo sette, gli spazi nel coperchio destinati all'inserimento delle altre due sono stati tappati per minimizzare evaporazione di liquido e perdite di calore.



*Figura 5.3: il bagno termostatico di tipo Julabo; il cavo rosso visibile in figura è la termoresistenza per il monitoraggio della temperature del sistema*

La misura della temperatura è stata effettuata all'interno di una provetta di riferimento attraverso l'uso di una termo resistenza collegata ad un multimetro Keithley 2000, in grado di convertire il segnale in arrivo in segnale leggibile da computer, permettendo in questo modo il monitoraggio costante della temperatura nel tempo.

### **5.2.3 Procedura utilizzata**

#### **Preparazione dell'alimentazione**

Al fine di valutare i vari gradi di polimerizzazione nel corso della reazione, vengono preparate cinque provette contenenti il metilmetacrilato (MMA) più l'accelerante, che per queste prove è 4,4 N-trimetilanilina (DMPT), in percentuale pari allo 0.75% del monomero utilizzato. Al fine di favorire la precisione e la correttezza delle proporzioni, la miscela monomero/accelerante viene preparata in un matraccio a parte in una dose pari a 15/20 volte quella da inserire nelle provette. La precisione nel dosaggio dell'accelerante è fondamentale, per questo viene inserito per primo nel matraccio, con l'utilizzo di un contagocce, in modo

che sia possibile aggiungere o rimuovere DMPT fino a che la dose non è quella esattamente prevista. A questo punto si può aggiungere, nella giusta proporzione, anche il MMA.

La preparazione di una miscela da utilizzare per molte prove, dà la sicurezza che il reagente sia esattamente lo stesso in ciascuna di queste, permettendo confronti oggettivi tra prodotti di polimerizzazioni effettuate in tempi e condizioni diverse. Inoltre permette di eliminare in gran parte l'errore in cui si incorre durante l'aggiunta di accelerante nelle dosi singole, operazione nella quale anche una sola goccia di DMPT in più corrisponde a raddoppiare la dose di accelerante previsto.

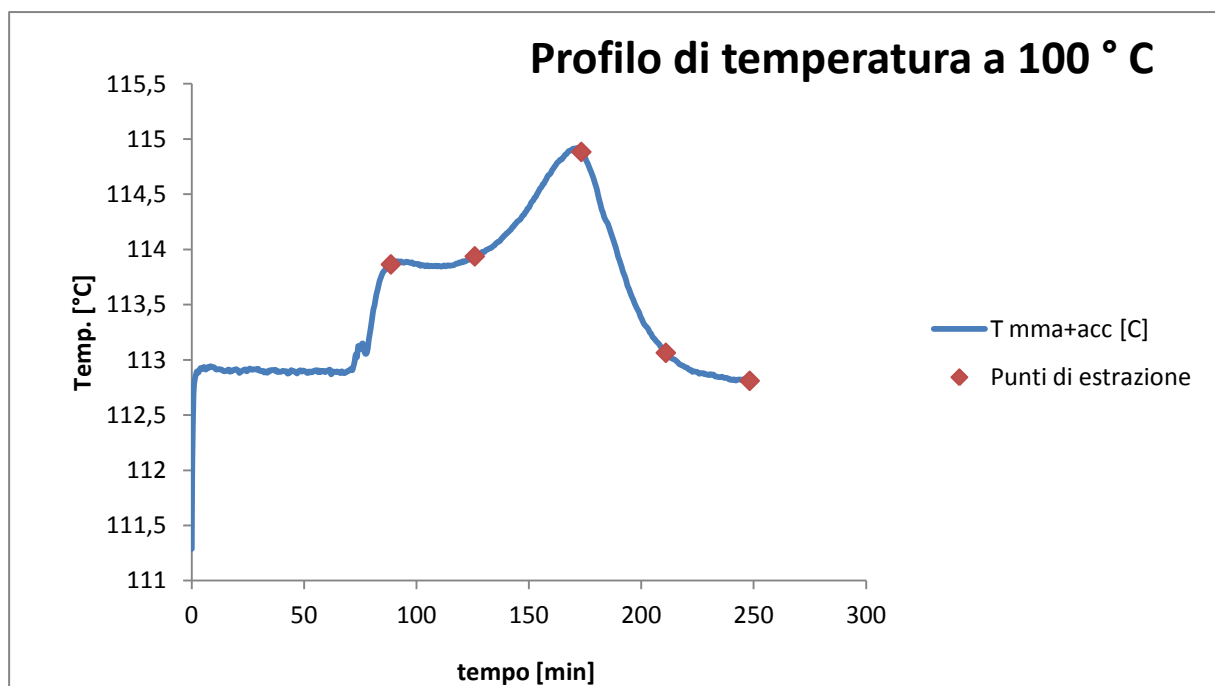
#### *5.2.4 Modalità di esecuzione delle prove*

In ciascuna delle provette utilizzate nell'esperienza sono stati inseriti circa due grammi della soluzione preparata precedentemente; le provette sono state quindi immerse nel bagno termostatico ed estratte nel seguente ordine:

- n.1: estratta dopo l'inizio della polimerizzazione, nel momento in cui il calore di reazione e il calore rimosso dal bagno si bilanciano, raggiungendo un nuovo equilibrio termico;
- n.2: estratta nel momento in cui la temperatura inizia nuovamente a salire, sintomo che la conversione è tale da rendere significativo l'effetto gel, quindi all'inizio della runaway;
- n.3: estratta dal bagno dopo che la temperatura, raggiunto un picco, torna di nuovo a scendere. In questa fase anche la cinetica di accrescimento subisce le conseguenze dell'aumentata viscosità, entrando nel campo dell'effetto glass;
- n.4: prelevata quando la temperatura si assesta ad un nuovo livello di equilibrio, generalmente intermedio tra quello precedente alla reazione e quello descritto al pt.1. Il campione qui prelevato descrive una fase in cui la reazione avviene ancora, ma ad una velocità inferiore a quella iniziale.
- n.5: prelevata in un tempo ancora successivo, quando la reazione è avanzata ulteriormente e la conversione è vicina al massimo raggiungibile.
- La sesta provetta, contrassegnata dalla lettera "T", è stata inserita nel bagno con all'interno della miscela MMA/DMPT una termo resistenza: le informazioni sull'andamento della reazione derivano dalla temperatura raggiunta all'interno di questa provetta. Tuttavia, al termine dell'esperimento, la sonda utilizzata risulta essere

ricoperta dal PMMA, rimosso (dopo la rottura della provetta) lasciandolo per un tempo di circa quindici ore a bagno in etilacetato; questo però comporta lo scioglimento di parte del prodotto, rendendolo inutilizzabile per analisi successive.

- Una settima provetta, contenente MMA senza accelerante e contrassegnata con la lettera “M”, è stata immersa nel bagno ed estratta insieme alla provetta 5, al fine di confrontare la diversa consistenza del polimero ottenuto a parità di tempo, con e senza l’accelerante.



*Figura 5.4: andamento della temperatura osservato durante le prove sperimentali. Sono segnati in rosso i punti di estrazione dei campioni*

Per riuscire a valutare il grado di polimerizzazione al tempo di estrazione dal bagno termostatico, bisogna assicurarsi che la reazione non continui dopo questo momento. Per questo motivo, la provette appena estratte vengono immerse in un bagno di quenching costituito da acqua e ghiaccio, e quando si sono sufficientemente raffreddate (tempo di qualche minuto) vengono conservate in freezer alla temperatura di  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A questa temperatura la velocità di reazione è talmente bassa da poter essere considerata nulla.

## 5.3 Risultati delle prove

### 5.3.1 Prova a 110°C (MMA+DMPT)

n. prova [-]	m [g]	t quench [min]	lordo iniz. [g]	lordo fin. [g]	evap [g]	Evap. [%]
1	2,1171	88,7	9,1411	9,1409	0,0002	0,01
2	2,1483	126	9,1685	9,1681	0,0004	0,02
3	2,0187	173,4	8,9889	8,987	0,0019	0,09
4	2,0170	211	8,9497	8,9466	0,0031	0,15
5	2,0574	248,3	8,9226	8,9221	0,0005	0,02
M	2,2102	248,3	9,164	9,1636	0,0004	0,02

Tabella 5.3: dati relativi alla prova a 110 °C

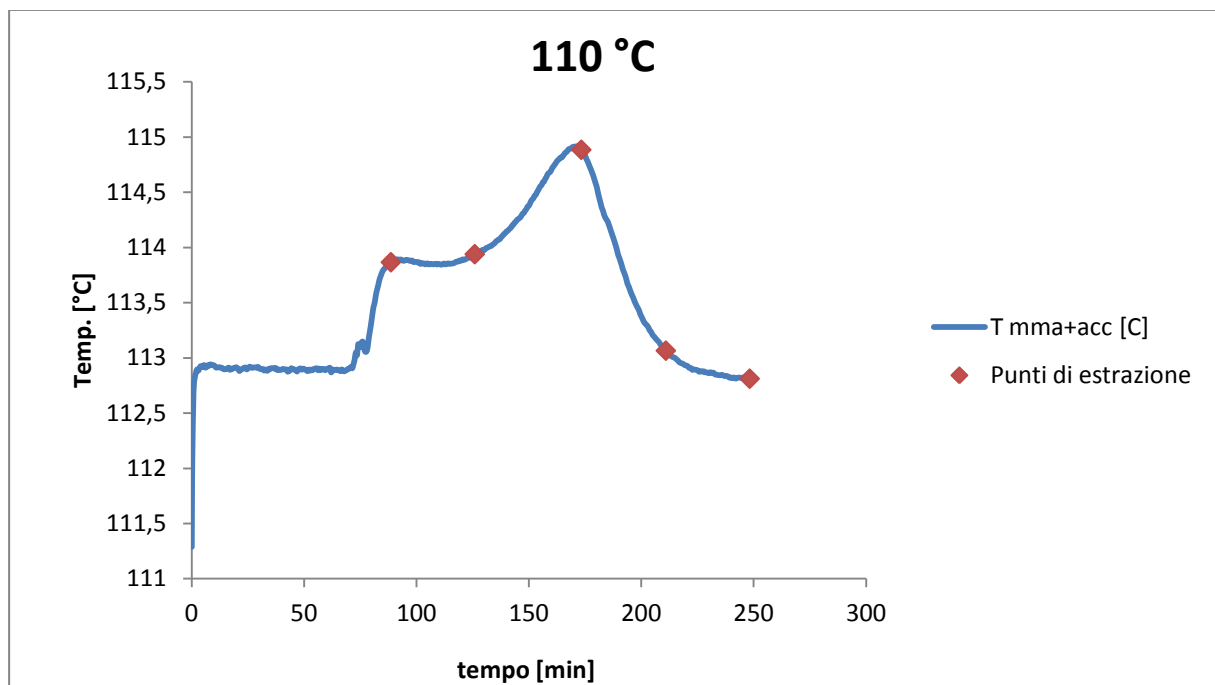


Figura 5.5: profilo di temperatura per la prova a 110 °C

Dall'andamento della curva di temperatura, si può osservare che la polimerizzazione, iniziata in seguito ad un tempo di induzione di circa 88 minuti, sviluppa una runaway che porta ad un picco intorno ai 173 minuti. Si può inoltre vedere che esiste una divergenza tra la temperatura segnata dal bagno termostatico, che è quella impostata di 110 °C, e quella misurata dalla termo resistenza, che è circa di tre gradi superiore; si considera corretta quella del bagno. Questo scostamento si evidenzierà anche nelle prove successive, per le quali ci si riferirà allo stesso modo alla temperatura segnata dal Julabo 5.

Confrontando il peso dei campioni misurato precedentemente e successivamente alla prova, si vede che la diminuzione di peso dovuta all'evaporazione del solvente è inferiore allo 0.1 %, ed è quindi del tutto trascurabile.

### 5.3.2 Prova a 100°C (MMA+DMPT)

n. prova [-]	m [g]	t quench [min]	tara media [g]	lordo fin. [g]	netto fin. [g]	evap. [g]	evap. [%]
1	2,0393	192	5,1157	6,9917	1,876	0,1633	8,008
2	2,0211	246,5	5,1157	7,006	1,8903	0,1308	6,472
3	2,0328	320.2	5,1157	6,9878	1,8721	0,1607	7,905
4	2,0037	367	5,1157	6,9704	1,8547	0,149	7,436
5	2,0276	408	5,1157	7,0089	1,8932	0,1344	6,629
M	2,0026	409	5,1157	7,0055	1,8898	0,1128	5,633

Tabella 5.4: dati relativi alla prova a 100 ° C

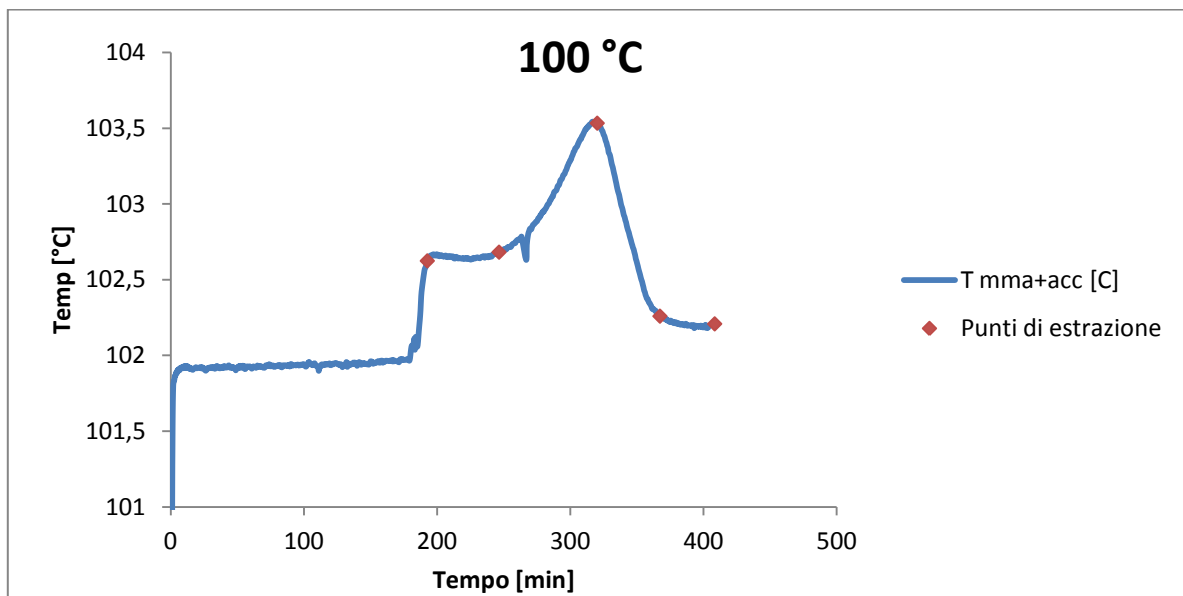


Figura 5.6: profilo di temperatura per la prova a 100 ° C

### 5.3.3 Prova a 95°C (MMA+DMPT)

n. prove [-]	m [g]	t quench [min]	lordo iniz. [g]	lordo fin. [g]	evap [g]	evap [%]
1	2,0559	308,4	9,3105	9,31	0,0005	0,02
2	2,1199	357	9,1304	9,127	0,0034	0,16
3	2,0198	464	9,052	9,0499	0,0021	0,10
4	2,0026	511,2	8,8701	8,8645	0,0056	0,28
5	2,0386	551,2	8,9588	8,9551	0,0037	0,18
M	2,0059	551,2	8,9732	8,9703	0,0029	0,14

Tabella 5.5: dati relativi alla prova a 95 ° C

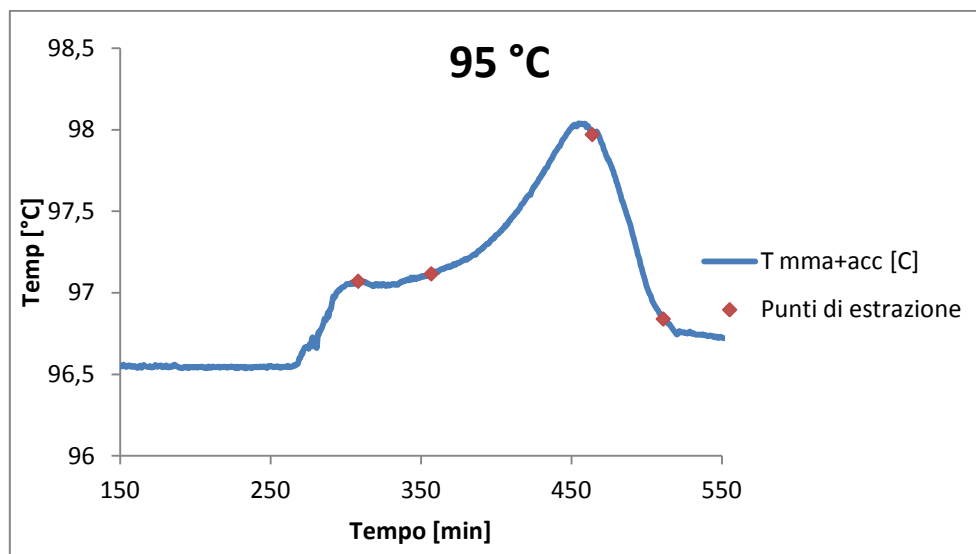


Figura 5.7: profilo di temperatura per la prova a 95 °C

### 5.3.4 Prova a 90 °C (MMA+DMPT)

n. prova [-]	m [g]	t quench [min]	lordo iniz. [g]	lordo fin. [g]	evap [g]	evap [%]
5	2,0128	984,6	9,0692	8,9276	0,1416	1,56

Tabella 5.6: dati relativi alla prova a 90 °C

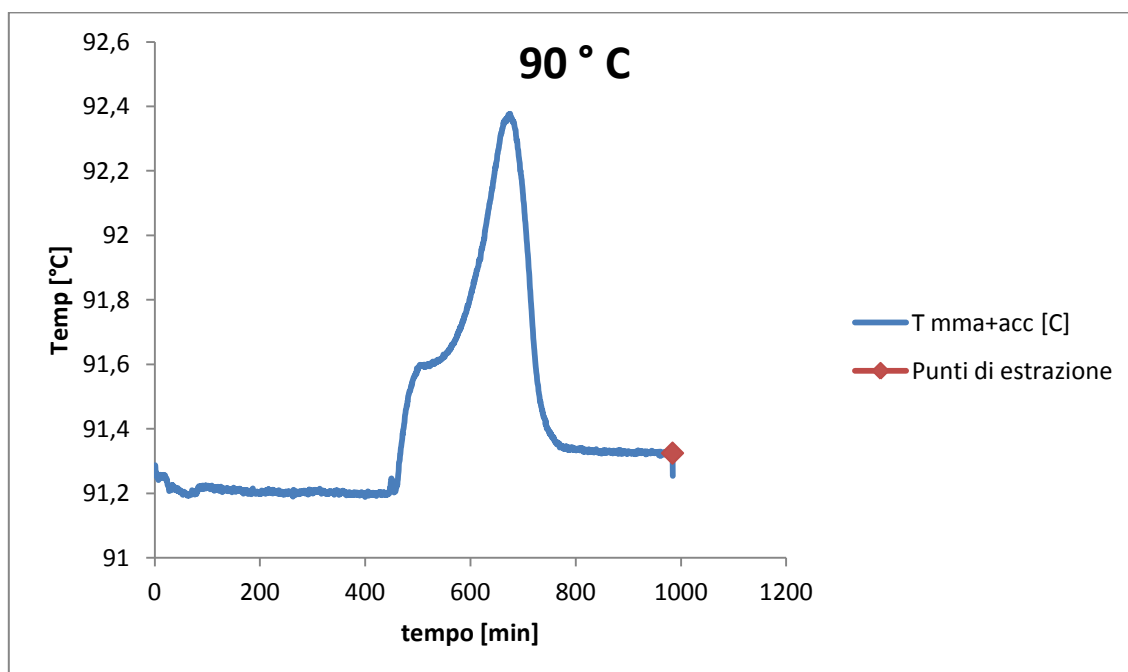
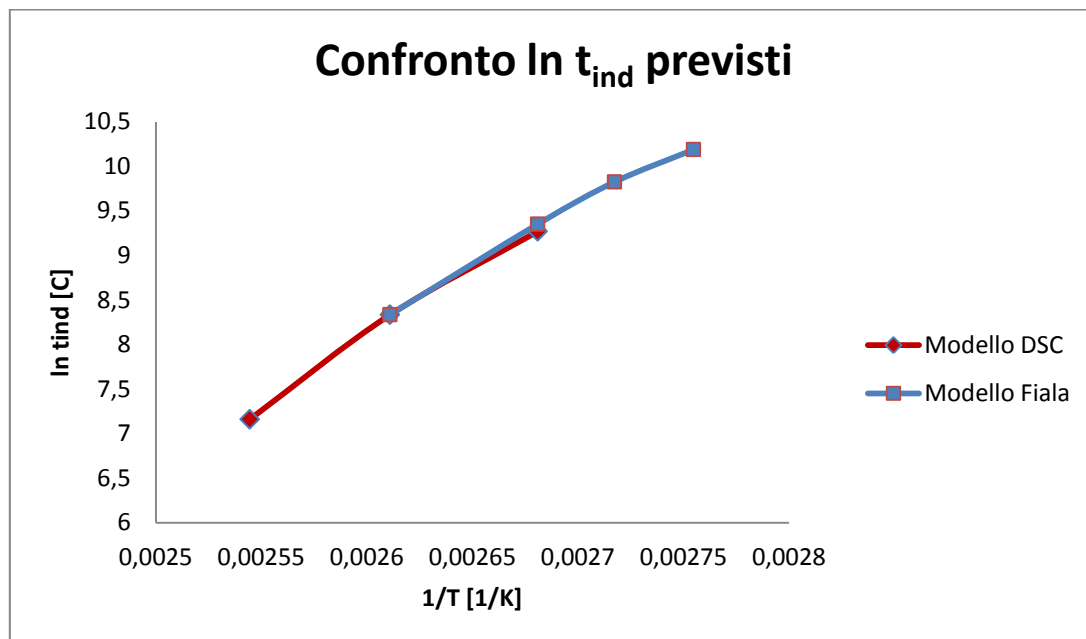


Figura 5.8: profilo di temperatura per la prova a 90 °C



## 5.4 Analisi dei risultati e aggiornamento modello cinetico

Una prima analisi che può essere eseguita prevede il confronto fra i tempi di induzione ottenuti dalle prove in fiala con quelli a disposizione da prove precedenti, condotte con la tecnica DSC<sup>1</sup>.



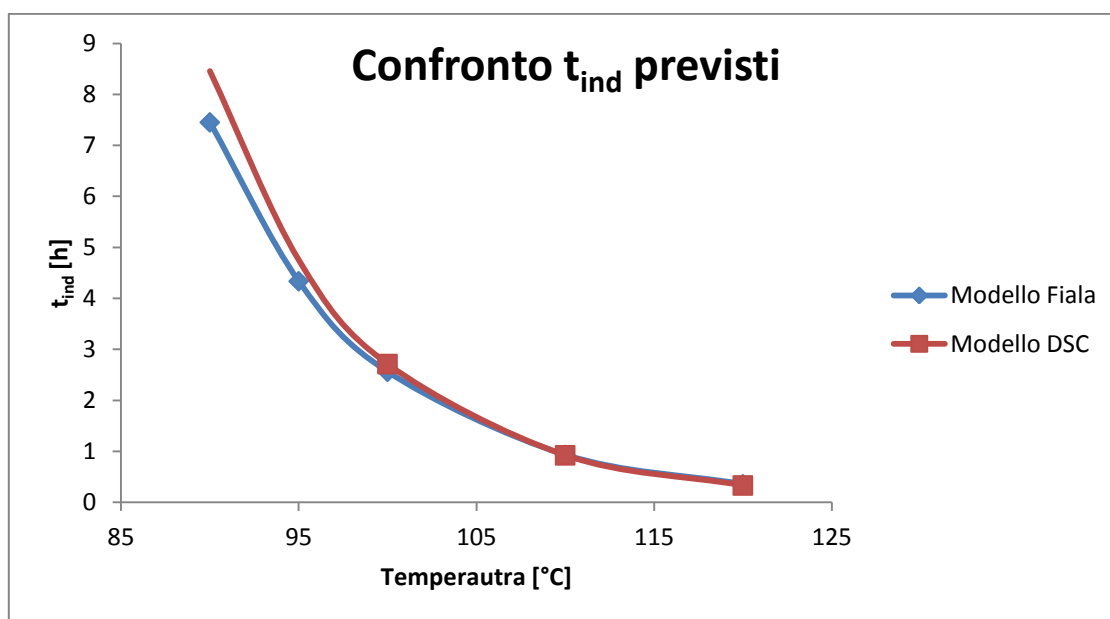
*Figura 5.9: confronto tra i dati sperimentali ottenuti mediante l'uso di DSC e quelli ottenuti da polimerizzazione in fiala*

Come si può vedere dal grafico, i risultati ottenuti con le due tecniche diverse hanno lo stesso andamento, risultando sovrapponibili quando sono state condotte prove alla stessa temperatura. Quindi, il fatto che nelle prove DSC venisse impiegata una massa molto ridotta di campione, non limita la capacità descrittiva dei suoi risultati rispetto a situazioni in cui la reazione avviene in una massa maggiore, ed è questo il caso della polimerizzazione in fiala e del reattore reale. Questo risultato è positivo, in quanto è un'ulteriore conferma della validità dei dati per il MMA con altri acceleranti, di cui i dati cinetici sono stati ottenuti esclusivamente tramite prove DSC.

In secondo luogo, avendo acquisito un maggior numero di punti sui quali regredire la costante cinetica come spiegato nel Capitolo 2, è possibile aggiornare il modello cinetico. Il confronto con i risultati precedenti, riportati in Tabella 5.7, è visibile anche in Figura 5.10.

T [C]	t <sub>ind</sub> exp [h]	t <sub>ind</sub> ex modello [h]	t <sub>ind</sub> modello nuovo [h]
90	7,39	8,46	7,45
95	5,14	4,75	4,34
100	3,20	2,71	2,56
110	1,16	0,92	0,93
120	0,36	0,33	0,36

**Tabella 5.7:** confronto tra i tempi di induzione determinati sperimentalmente, quelli previsti dal modello precedente ed infine quelli ottenuti dal modello aggiornato



**Figura 5.10:** previsione sui tempi di induzione tra il modello sviluppato esclusivamente da dati DSC, e da dati da polimerizzazione in fiala, con prove aggiuntive a 95 e 90° C. Si può notare la sovrastima dei tempi di induzione a basse temperature del modello precedente

## 5.5 Analisi termo gravimetrica dei campioni

Al fine di valutare l'andamento della conversione nel corso della reazione, è stata effettuata un'analisi termo gravimetrica di un set di campioni (quello relativo alla prova a 100 gradi centigradi), che essendo stati estratti in tempi diversi durante la reazione, presentano gradi diversi di conversione.

### 5.5.1 Cenni generali sull'analisi TGA

La termogravimetria è una metodica di analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un

termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale. La strumentazione utilizzata per la termogravimetria è composta da una bilancia termica, un forno, un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso e da un computer per il controllo dello strumento.

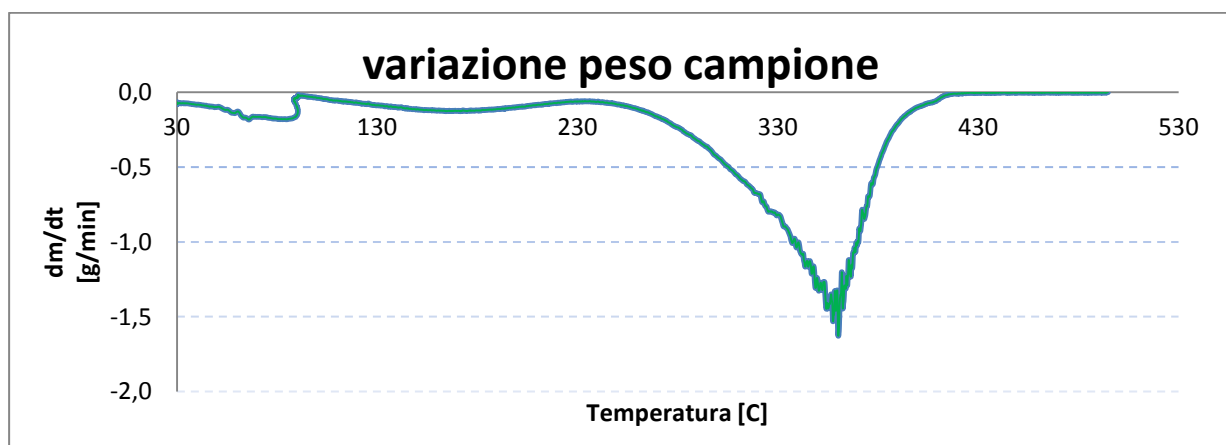
Le prove sono state effettuate sui campioni, in atmosfera inerte (azoto); al fine di evitare i problemi di stabilizzazione iniziale della bilancia, legati all'evaporazione del monomero presente nel campione prima dell'inizio dell'analisi, è stata verificata preliminarmente la diminuzione di peso del campione dovuta a questo fenomeno. La perdita di peso registrata prima dell'effettuazione della TGA, è stata imputata all'evaporazione del solo monomero; di conseguenza, al momento dell'analisi dei risultati, si è tenuto conto anche della percentuale di peso persa prima della termogravimetria.

In Figura 5.11 è possibile notare il comportamento di un campione all'aumentare della temperatura: si può notare la presenza di tre picchi.

Il primo, inferiore ai cento gradi, temperatura di ebollizione del monomero, rappresenta la perdita di peso legata all'evaporazione di metilmetacrilato.

In un intervallo di temperatura leggermente più alta, si nota un altro picco, legato alla presenza nel campione di oligomeri.

L'ultimo picco, che ha il suo valore maggiore intorno ai 340 gradi centigradi, rappresenta la diminuzione in peso dovuta alla decomposizione e all'evaporazione delle catene polimeriche di dimensioni maggiori.



**Figura 5.11:** curva differenziale ottenuta dall'analisi TGA, effettuata su un campione estratto dal bagno termostatico a 100 °C subito dopo l'inizio della reazione. La scarsa entità della prima curva, legata alla presenza del monomero, è spiegabile dal fatto che il metilmetacrilato è evaporato quasi interamente nella fase di stabilizzazione del campione.

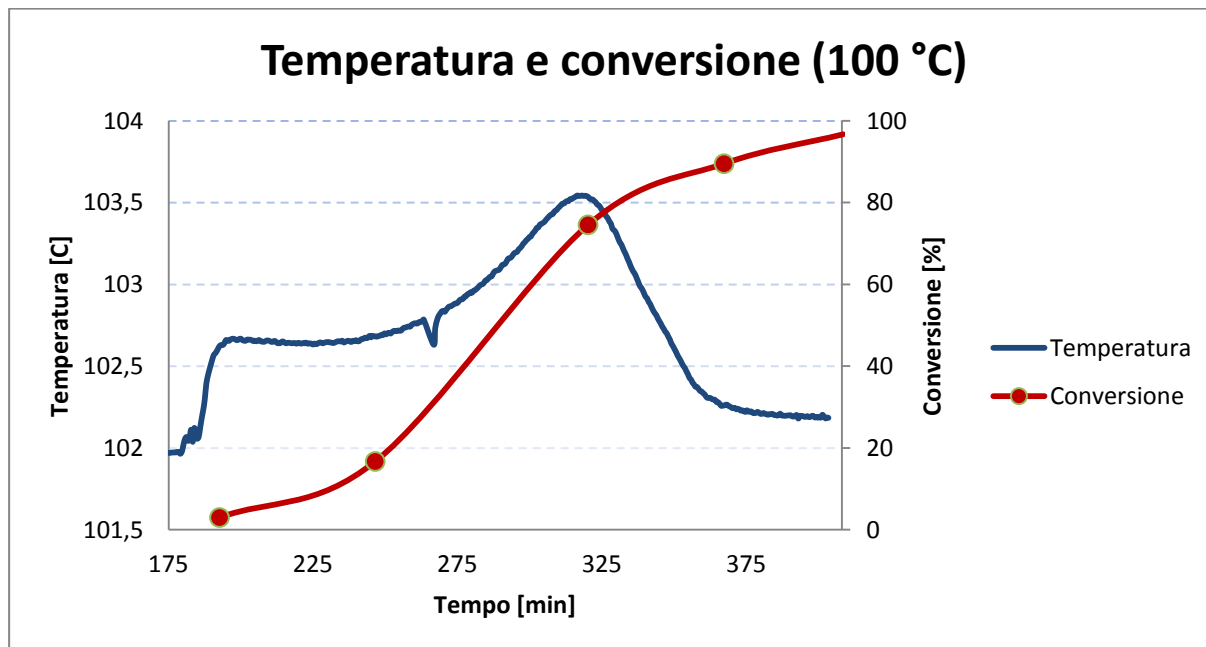
### 5.5.2 Risultati dell'analisi

Contando anche la percentuale di monomero evaporato prima dell'analisi termo gravimetrica, è stata calcolata la quantità di monomero reagito presente all'interno dei campioni. I risultati sono riassunti in Tabella 5.8.

n.	t [min]	T [°C]	X <sub>MMA</sub> [-]
1	192,7	102,62	0,03
2	246,5	102,68	0,17
3	320,2	103,53	0,75
4	367,3	102,26	0,90
5	408,4	102,21	0,97

*Tabella 5.8: i tempi di estrazione, la temperatura e la conversione delle prove sottoposte ad analisi, al momento dell'estrazione dal bagno termostatico*

Si può quindi concludere, che l'andamento della conversione durante le polimerizzazione in fiala, per la prova a cento gradi, è quello riportato in Figura 5.12.



*Figura 5.12: andamento di temperatura e conversione per la prova di polimerizzazione in fiala di MMA + DMPT a 100 ° C. Il picco negativo nel grafico relativo alla temperatura (poco prima dei 275 minuti) è legato ad un disturbo del controllo di temperatura, e non rappresenta una perturbazione della temperatura del sistema.*

## 5.6 Determinazione dei parametri di ceiling

Sulla base teorica<sup>3,4</sup> discussa nel Capitolo 2, e dai dati ricavati dalle prove sperimentali ARC<sup>1</sup>, è stato possibile ricavare l'andamento del parametro  $\beta$  per il metilmetacrilato puro e addizionato dei vari acceleranti. I risultati sono visibili in Figura 5.13.

Al fine di riprodurre le curve così trovate, sono state ricavate delle interpolanti in funzione della temperatura. Le funzioni ricavate sono nella forma:

$$\beta = \frac{a}{\left(\frac{T}{T_{max}}\right)^c + b} \cdot \frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_{inizio}} \quad 3.51$$

dove  $T_{max}$  è la temperatura di ceiling, mentre  $T_{inizio}$  è la temperatura alla quale i fenomeni di depolimerizzazione iniziano a manifestarsi;

comp.	a	b	c	$T_{max}[C]$	$T_{inizio}[C]$
MMA	0,061	-0,704	1	188	141
MMA+DMPT	0,126	-0,009	2,8127	172	83
MMA+DMA	0,52	0,016	1	176	88
MMA+DIPPT	1,35	0,8	1,2	187	113
MMA+DEA	1,25	0,01	1,2	176	96

*Tabella 5.9: i parametri ottenuti dalla regressione delle curve del parametro beta*

$a$ ,  $b$  e  $c$  sono parametri determinati empiricamente.

Una volta noto il  $\beta$ , è stato possibile dalla 3.50 risalire alla costante cinetica di depolimerizzazione:

$$k_{dp} = (1 - \beta) \cdot \alpha \cdot k_{ap0} \quad 3.50$$

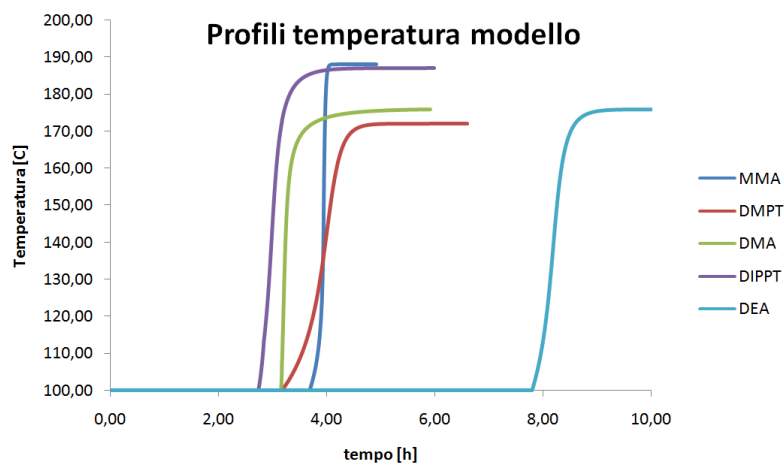
L'espressione 3.50 è equivalente all'eguaglianza tra le due velocità, di crescita e di depolimerizzazione, che si possono ottenere moltiplicando per la concentrazione iniziale di monomero entrambe le costanti cinetiche.

Partendo dalla 3.50, è possibile determinare il fattore preesponenziale e l'energia di attivazione della reazione di depolimerizzazione, riportate in Tabella 5.10,

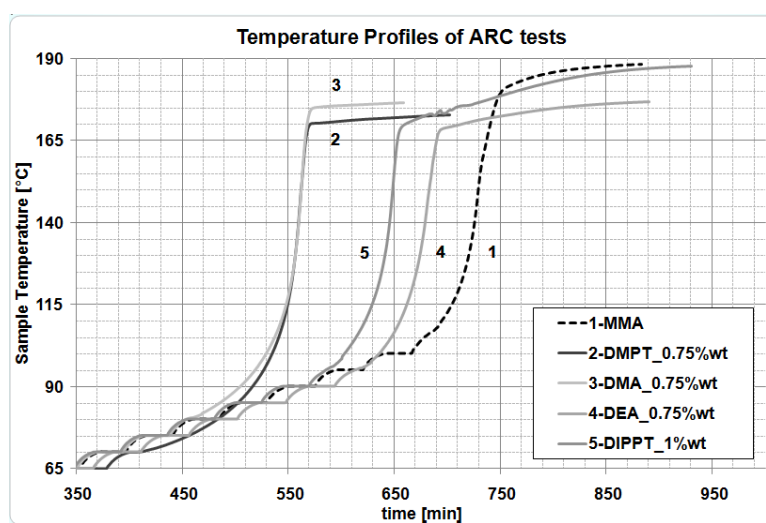
Alimentazione	A [1/s]	Ea [J/mol]
MMA	3,49E+07	83256
MMA+DMA	4,69E+07	89407
MMA+DMPT	5,29E+07	82236
MMA+DIPPT	4,89E+07	91375
MMA+DEA	3,86E+07	88956

**Tabella 5.10:** i parametri per la determinazione della costante cinetica di depolimerizzazione

che possono essere implementate nel programma ponendo la condizione di porre la costante cinetica pari a zero prima del raggiungimento della temperatura a cui inizia a manifestarsi il fenomeno di ceiling.



**Figura 5.13:** Profili di temperatura ottenuti simulando una reazione di polimerizzazione in adiabatico con temperatura di partenza pari a cento gradi, prepolimero pari al 30% e condizioni di reazione del reattore dell'incidente.



**Figura 5.15:** Profili di temperatura da dati sperimentali<sup>1</sup> ottenuti con la tecnica "heat wait and search"

Il confronto tra profili di temperatura sperimentali e quelli ottenuti tramite una simulazione mostra che l'andamento dei due casi è simile: si può infatti vedere come il modello riproduca adeguatamente l'arresto della crescita della temperatura nel momento in cui si arriva in prossimità del punto di ceiling.

I tempi delle due grafici risultano invece diversi, ma questo è dovuto al fatto che i dati sperimentali sono stati ottenuti con il metodo dell'"heat wait and search", mentre la simulazione riproduce un reattore adiabatico che parte già ad alte temperature.

Il confronto con i dati sperimentali consente di verificare la capacità predittiva del modello, che sarà utilizzato nella simulazione dell'incidente per tenere conto anche di cinetiche di depolimerizzazione ad alte temperature, sarà svolto in maniera più approfondita nel capitolo seguente.

# Nomenclatura

$A$  = fattore preesponenziale [1/s]

$E_a$  = energia di attivazione [J/mol]

$k_{ap0}$  = costante cinetica apparente all'inizio della reazione [1/s]

$T$  = temperatura [K]

$\beta$  = rapporto tra le velocità di polimerizzazione [-]

$k_{dp}$  = velocità di depolimerizzazione [1/s]

$m$  = massa [g]

MMA: metilmetacrilato

DMPT: N,N-dimetilalanina

DMA: N,N-dietilalanina

DIPPT: N,N-dimetil-paratoluide

DEA: N,N-diisopropil-p-toluide



## Bibliografia

6. V. Casson : Integrated calorimetric techniques applied to runaway reactions analysis, Ph D Thesis, Università di Pisa (2012)
7. G. Odian: *Principles of Polymerization*, Wiley (2004), pag 256-259
8. A. Raudino, M. E. Fragalà, et al. *Modeling of low-temperature depolymerization of poly (methyl methacrylate) promoted by ion beam*, J. Chem. Phys. **111**, 1721 (1999)
9. Maschio, G., Feliu, J., Ligthart, J., Ferrara, I., Bassani, C., (1999), *The use of adiabatic calorimetry for the process analysis and safety evaluation in free radical polymerization*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 58, N. 1
10. Ferrara I., Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo studio di processi di polimerizzazione, Ph. D Thesis, Università di Messina (1999)
11. R.K. Sinnott, Chemical Engineering Design, Coulson and Richardson Chemical Engineering series, vol.6, Elsevier 2005
12. A. Rubinato, *Studio della cinetica di autoaccelerazione della reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato*, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Padova 2011



# Capitolo 6

## Risultati delle simulazioni

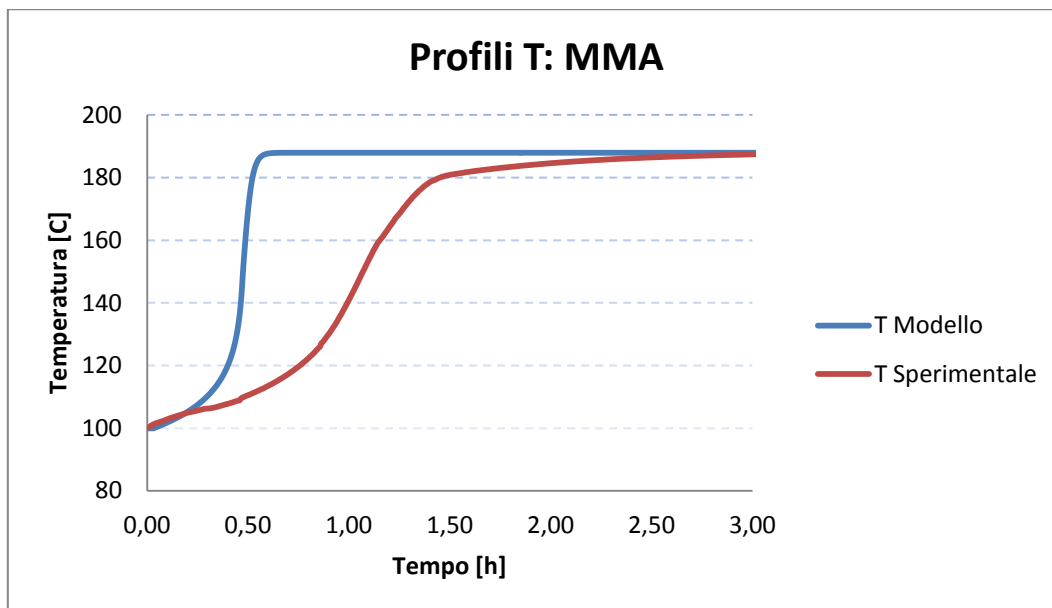
Nel seguente capitolo verranno esposti i risultati delle simulazioni effettuate per il MMA + DIPPT utilizzando un programma con codice scritto con il linguaggio Visual Basic, nel quale sono stati implementati i modelli sviluppati per la previsione del tempo di induzione, per il calore sviluppato dall'agitazione, per lo scambio termico e per gli effetti della cinetica di depolimerizzazione. Verranno confrontati i risultati di simulazioni di un reattore adiabatico con i dati sperimentali ottenuti con calorimetria adiabatica ARC<sup>1</sup>, al fine di valutare l'andamento in prossimità della temperatura di ceiling. In seguito verranno esposti i risultati delle simulazioni per un reattore con camicia di raffreddamento, al fine di avere informazioni sull'andamento dei tempi di induzione e la variazione di monomero presente al termine della reazione. Infine, verrà valutato in modo più specifico il caso del sistema MMA + DIPPT, accelerante impiegato nel reattore dell'incidente, e verranno valutate le conseguenze di tre eventi incidentali: un'esplosione, un fireball ed un flashfire.

### 6.1 Simulazione sistema adiabatico e confronto con dati ARC

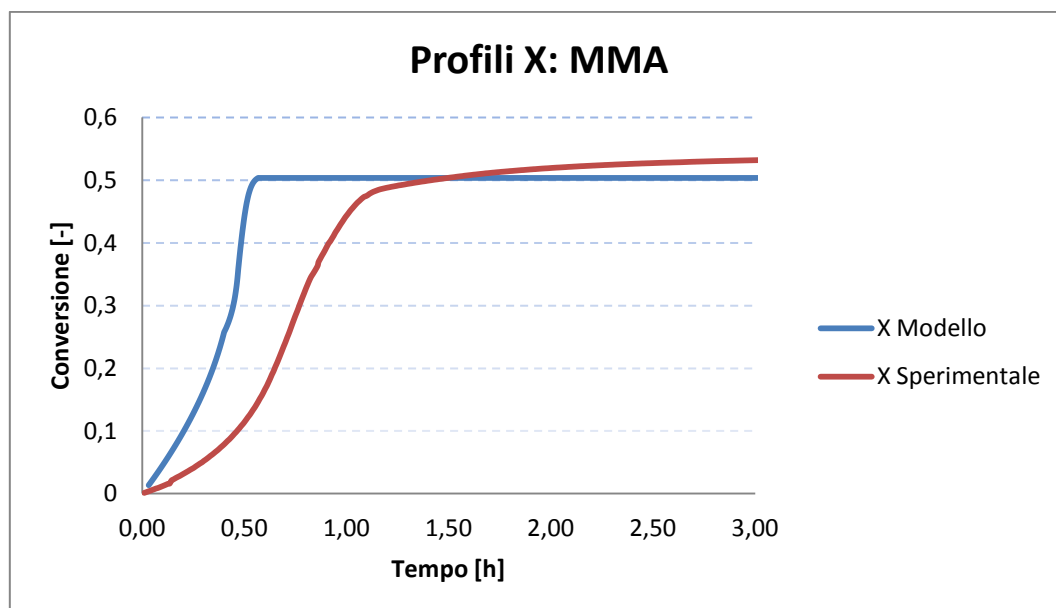
E' possibile utilizzare il programma al fine di simulare un sistema adiabatico, ponendo come condizione che il coefficiente di scambio termico  $U$  non sia variabile con la conversione, ma pari a zero per tutta la durata della reazione. Di fatto, si simula il comportamento del reattore senza la camicia di raffreddamento.

E' quindi possibile effettuare un confronto tra i dati ottenuti dal modello per una reazione adiabatica con temperatura iniziale del sistema di 100 gradi centigradi, e i dati a disposizione da prove ARC (<sup>1</sup>), ottenuti con la tecnica del "heat, wait and search", da cui è stato regredito il modello per la simulazione della cinetica di depolimerizzazione alla temperatura di ceiling.

Le condizioni iniziali poste per la simulazione, a parte la temperatura, sono quelle dei campioni utilizzati nelle prove sperimentali: 30 ppm di iniziatore e concentrazione pari a 0.3 di prepolimero.



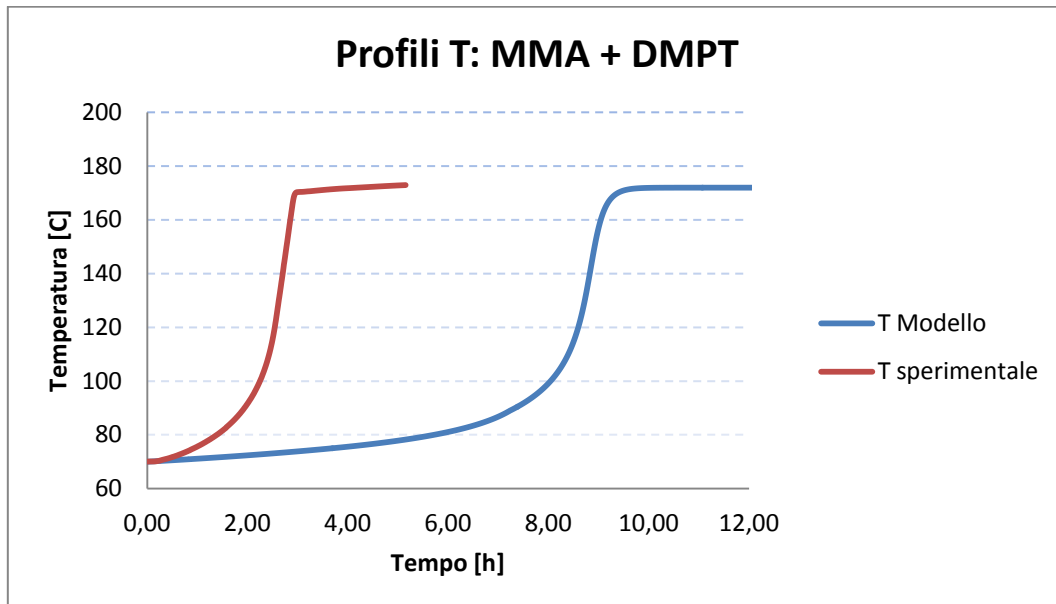
*Figura 6.1: confronto tra il profilo di temperatura ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA puro*



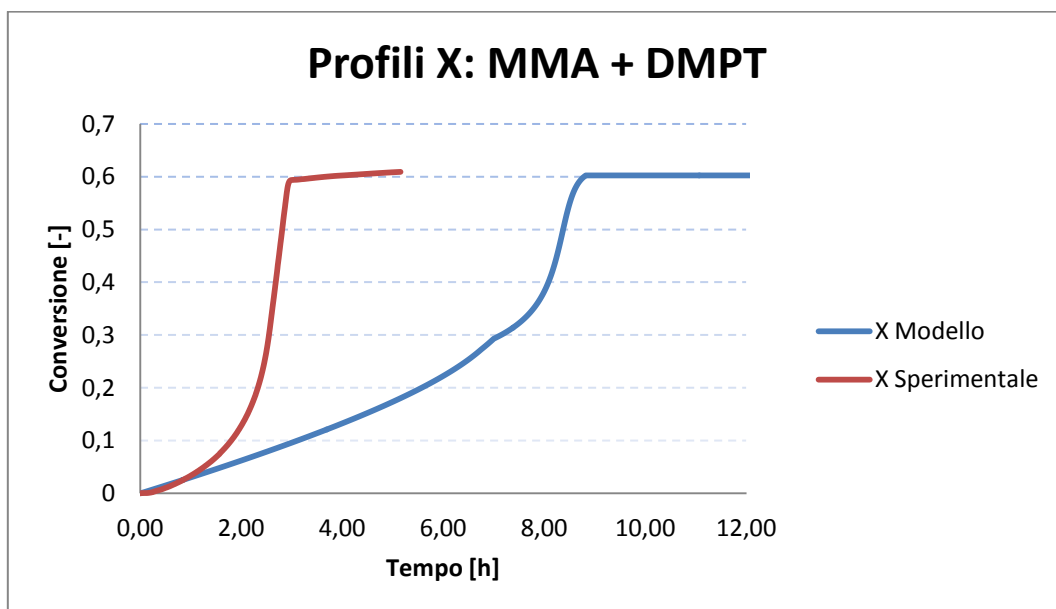
*Figura 6.2: confronto tra il profilo di conversione ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA puro*

E' possibile vedere dai grafici che la temperatura di ceiling per il MMA puro viene riprodotta correttamente dalla simulazione, mentre la conversione è leggermente sottostimata. La velocità del modello è maggiore di quella osservata sperimentalmente. Tuttavia queste

discrepanze, in questo caso e nei successivi, possono essere attribuite al diverso profilo di temperatura delle prove sperimentali dovuto alla fase heat, wait and search.

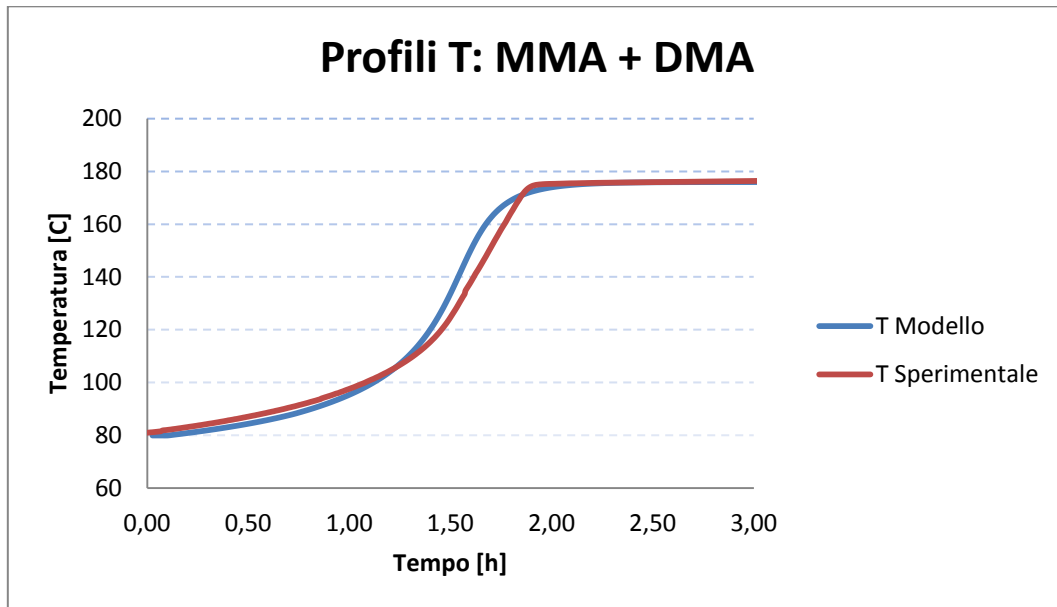


*Figura 6.3:* confronto tra il profilo di temperatura ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DMPT

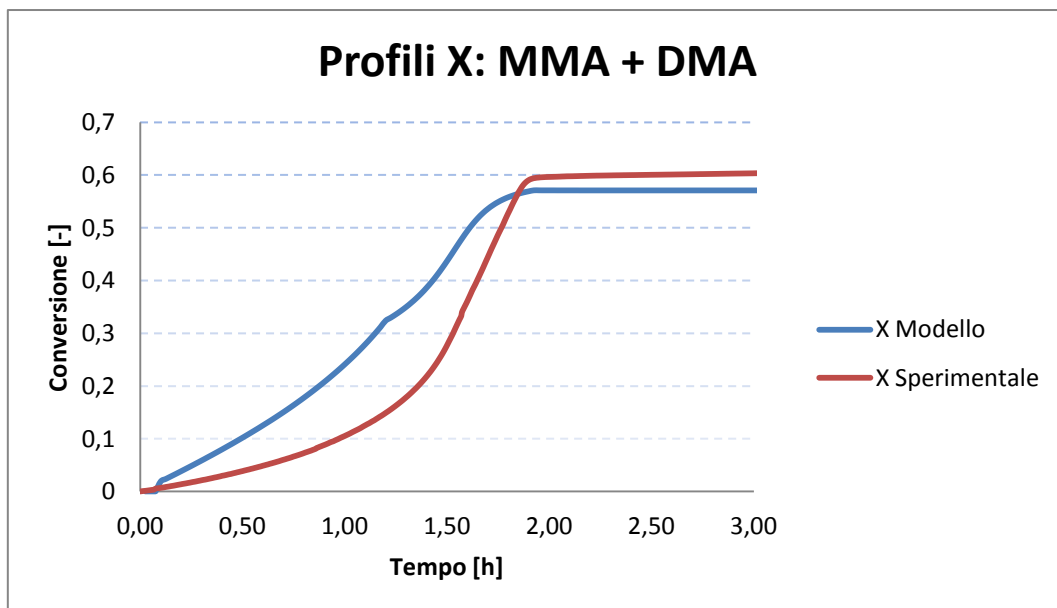


*Figura 6.4:* confronto tra il profilo di conversione ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DMPT

In questo caso si può notare che la velocità di reazione del modello è inferiore a quella delle prove sperimentali; questo comportamento si osserva unicamente per questa prova, che ha temperatura di onset più bassa rispetto alle altre.

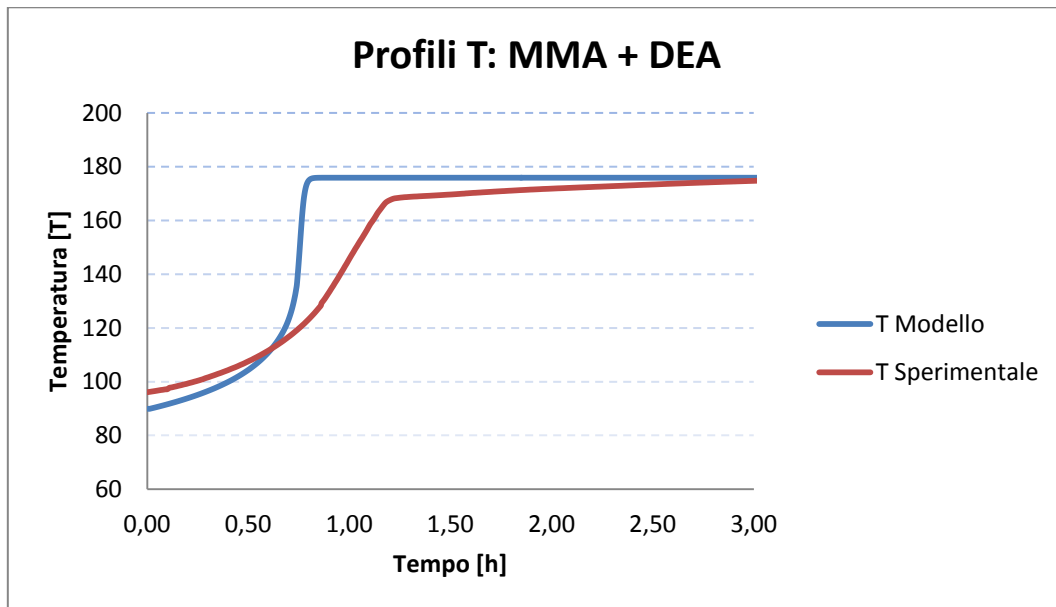


*Figura 6.5:* confronto tra il profilo di temperatura ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DMA

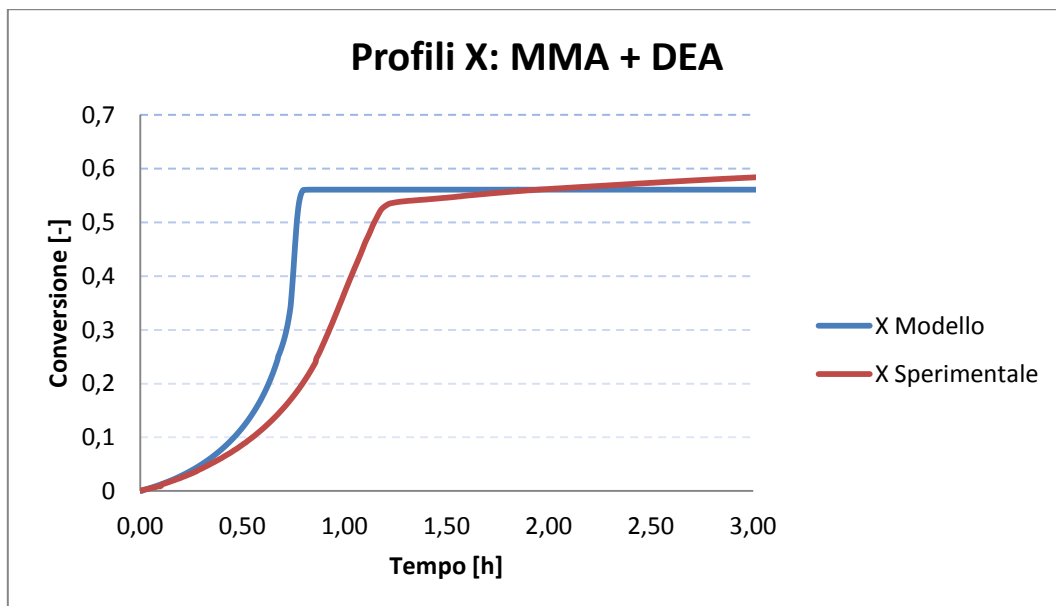


*6.6:* confronto tra il profilo di conversione ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DMA

In questo caso si nota che la temperatura di ceiling è prevista in maniera corretta; la conversione ottenuta dal modello, invece, risulta leggermente sottostimata rispetto a quella osservata sperimentalmente.

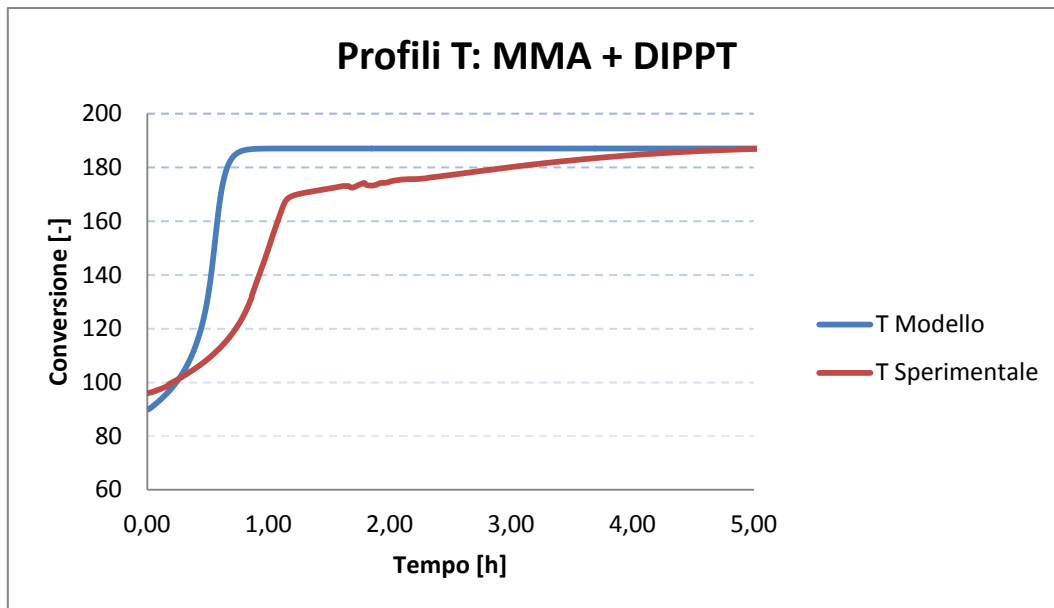


*Figura 6.7:* confronto tra il profilo di temperatura ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DEA

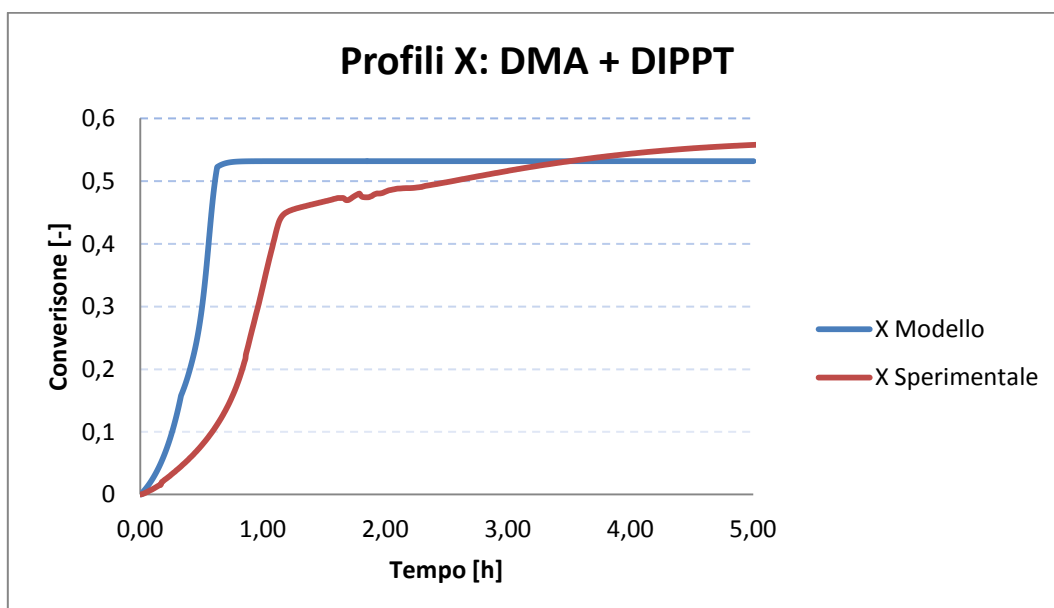


*6.8:* confronto tra il profilo di conversione ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DEA

Anche in questo caso si può notare che la conversione finale prevista è inferiore a quella sperimentale.



**Figura 6.9:** confronto tra il profilo di temperatura ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DIPPT



**Figura 6.10:** confronto tra il profilo di conversione ottenuto con prove ARC<sup>(1)</sup>, e quello ottenuto da una simulazione di un reattore adiabatico: MMA con DIPPT

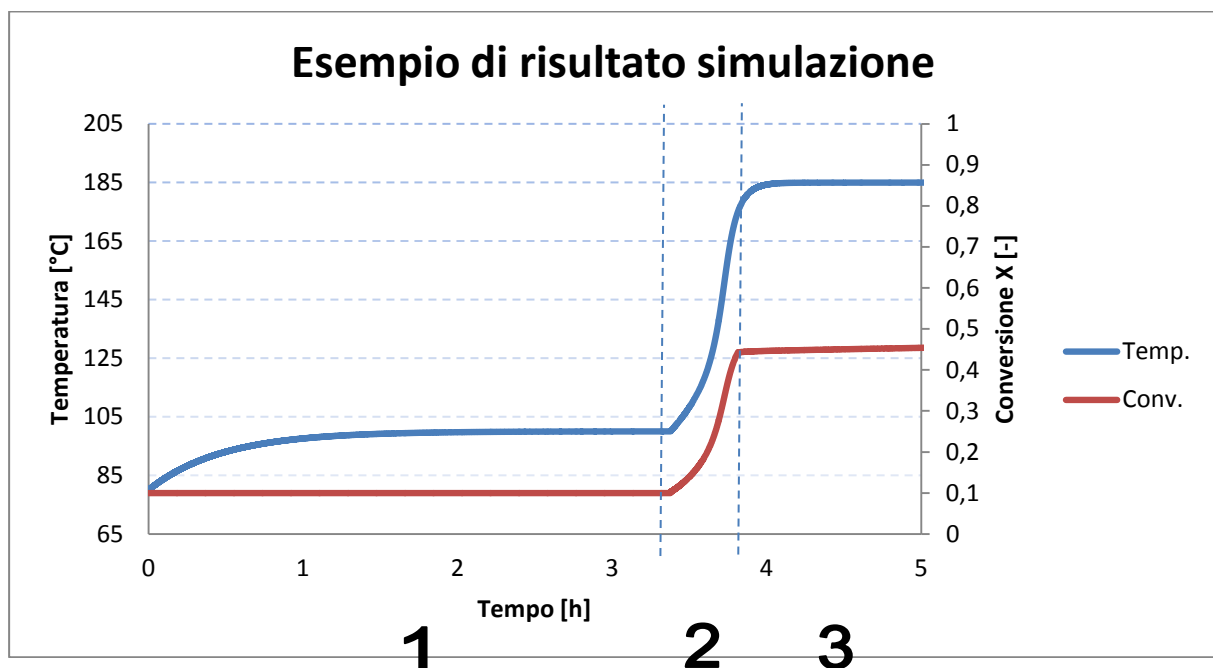
Dall'esame comparativo dei dati sperimentali, e dei profili del modello, si può concludere dal confronto tra i profili di temperatura visti finora, risulta che il modello riproduce adeguatamente la temperatura di ceiling, per il metilmetacrilato puro e per ciascuno dei casi in cui è stato addizionato con accelerante. La conversione, invece, presenta in molti dei grafici un valore inferiore a quello delle prove ARC; tuttavia, la differenza è abbastanza ridotta, di



conseguenza il modello può essere considerato valido anche su questo. Per quanto riguarda il periodo di tempo che si osserva prima dell'aumento della temperatura dovuto alla reazione fuggitiva, le prove non sono paragonabili, in quanto la tecnica “heat, wait and search” non è riproducibile nella simulazione; inoltre, il tempo zero delle prove sperimentali non corrisponde al tempo di inizio della reazione.

## 6.2 Simulazioni con temperatura di camicia costante

Introducendo il modello che pone il coefficiente globale di scambio termico in funzione della viscosità<sup>2</sup>, è possibile simulare un reattore con regolazione della temperatura data da una camicia esterna. In queste simulazioni, i profili risultanti hanno l'andamento mostrato nella figura sottostante, ottenuta da una simulazione con temperatura del reattore di 80° C, temperatura della camicia di 100 gradi centigradi, 30 ppm di inibitore e concentrazione di prepolimero del 30%.



**Figura 6.11** risultati di una simulazione con temperatura del reattore di 80°C, della camicia di 100 gradi centigradi, 30 ppm di inibitore e concentrazione di prepolimero del 30%; la miscela di reazione è stata impostata come MMA con 0.75% di DIPPT

E' possibile riconoscere nel grafico le varie fasi del processo:

1. Durante il periodo iniziale, corrispondente al tempo di induzione, la conversione rimane costante e la temperatura del reattore si avvicina a quella della camicia. Il contributo, in termini di calore, dato dall'agitazione, non è rilevante.

2. Successivamente avviene l'inizio della polimerizzazione e l'innesco del decorso runaway, con incrementi molto significativi della temperatura e della conversione; questo fenomeno dura fino al raggiungimento della temperatura di ceiling, alla quale le cinetiche di crescita e depolimerizzazione raggiungono un equilibrio. Ai fini della simulazione dell'incidente, questo è il punto in cui il rischio è maggiore: dal momento che la crescita della conversione si arresta a causa del fenomeno del ceiling, si ha una grande quantità di metilmetacrilato non reagito, per lo più in fase vapore, in un ambiente alla temperatura massima raggiungibile all'interno del reattore.

3. Da questo punto in poi la conversione non varia più, mentre la temperatura rimane alta, visto che le reazioni di polimerizzazione e depolimerizzazione sono in equilibrio, ed il coefficiente di scambio termico è ad un valore molto basso a causa dell'elevata viscosità del sistema. Rimane significativo per la descrizione dell'incidente il periodo antecedente al raggiungimento della temperatura di ceiling; nei risultati che saranno esposti sono riportati, oltre al tempo di induzione  $t_{ONSET}$  e la temperatura di inizio della reazione  $T_{ONSET}$ , la temperatura massima raggiunta  $T_{MAX}$  (corrispondente in molti casi a quella di ceiling) e la conversione del monomero  $X_{FINALE}$  al termine della simulazione. Quest'ultimo è un dato significativo, perché indica quanto metilmetacrilato è presente (in fase vaporesosa) al momento del raggiungimento dei massimi valori di temperatura, ed è quindi esposto al rischio di innesco.

### 6.3 Valutazione dell'influenza delle condizioni iniziali sui profili

Al fine di illustrare in modo migliore come i parametri di processo influiscano sull'andamento di temperatura e conversione nel corso della reazione, sono riportati nel seguito i profili risultanti dalle simulazioni, al variare delle condizioni iniziali.

Visto l'importanza che riveste nel caso di studio, i risultati esposti nel seguito riguardano un miscela reagente di metilmetacrilato addizionata di DIPPT: tuttavia le osservazioni fatte per questo caso sono del tutto generalizzabili anche per gli altri acceleranti, i cui profili non sono riportati per evitare ripetizioni.

### 6.3.1 Influenza della temperatura di camicia

I casi rappresentati nei grafici sottostanti fanno riferimento a simulazioni con parametri di partenza riassunti in Tabella 6.1.

alimentaz. [-]	X iniz. [-]	inib. [ppm]	Tr [C]	Tj [C]
MMA + DIPPT	0,3	30	90	80
MMA + DIPPT	0,3	30	90	90
MMA + DIPPT	0,3	30	90	100
MMA + DIPPT	0,3	30	90	110

Tabella 6.1: riassunto delle condizioni iniziali delle quattro simulazioni

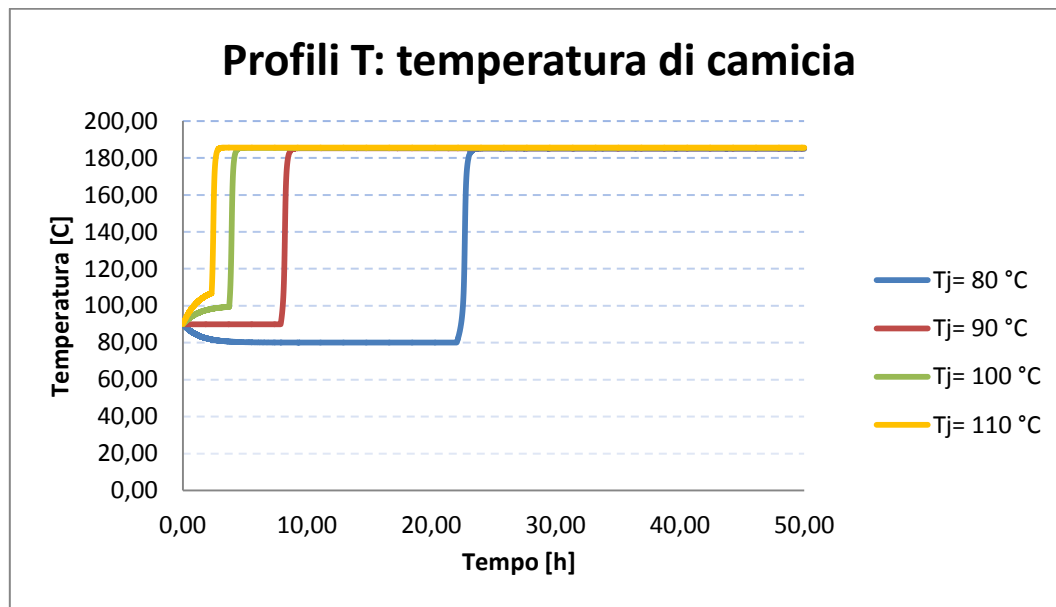
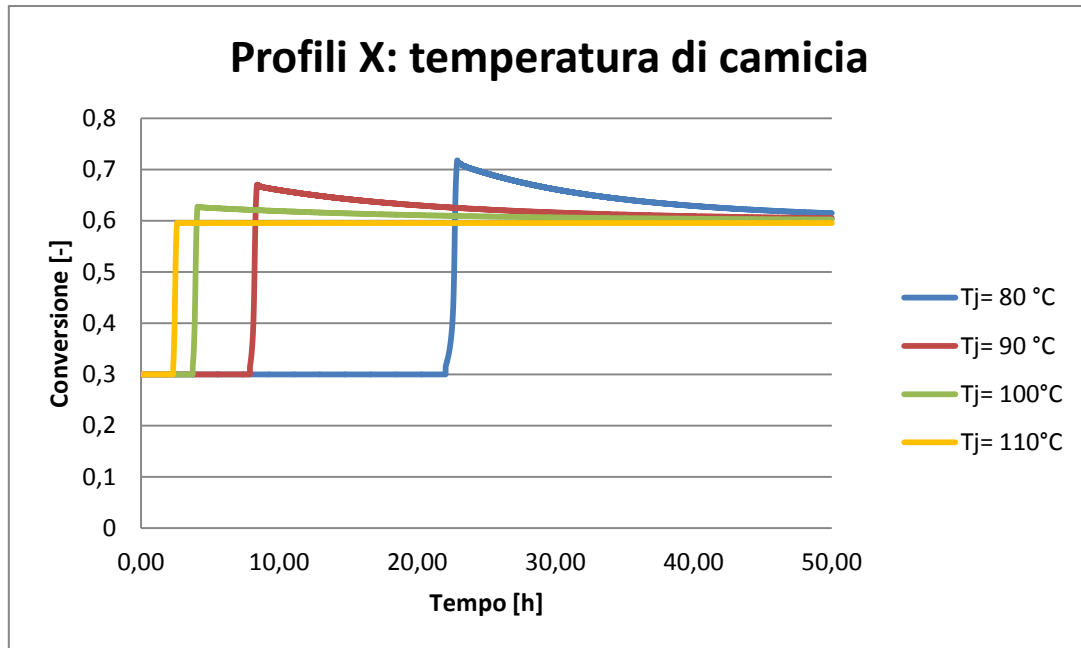


Figura 6.12: profili di temperatura per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della temperatura della camicia  $T_j$

Come si può vedere in Figura 6.12, nelle prime fasi della simulazione l'unica variazione della temperatura è quella dovuta alla variazione della temperatura interna del reattore che, in un tempo inferiore alle 5 ore, tende a portarsi alla temperatura della camicia. Si può notare anche l'influenza sulla cinetica della fase di inibizione: maggiore è la  $T_j$  iniziale, più veloce è il consumo di metilidrochinone, e di conseguenza il tempo di induzione è minore.



**Figura 6.13:** profili di conversione per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della temperatura della camicia  $T_j$

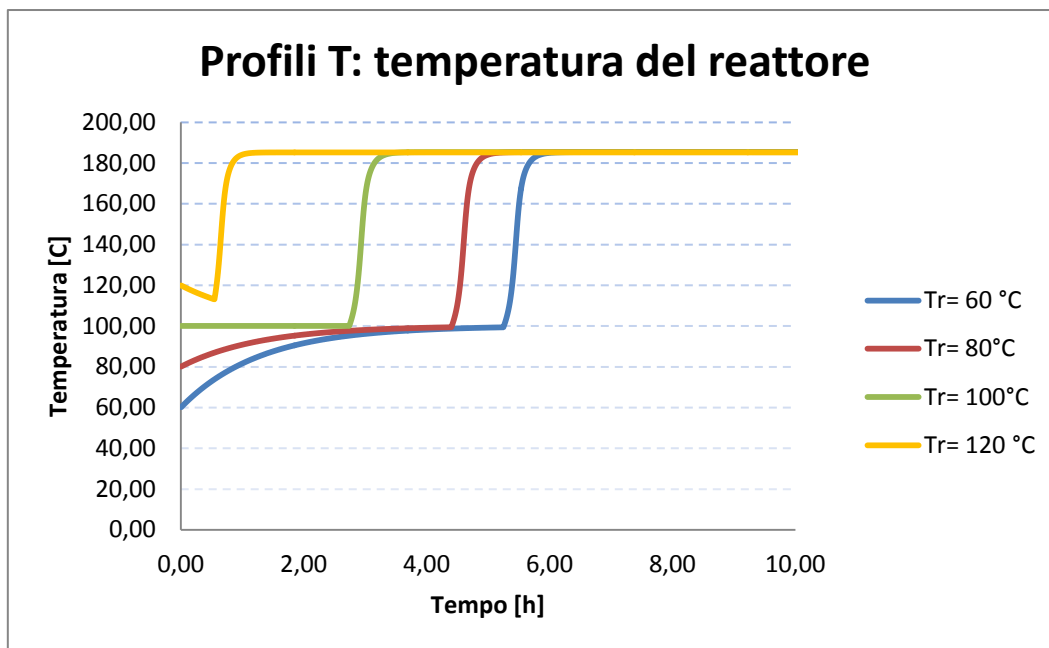
Il diverso tempo di induzione dei quattro profili è spiegabile alla luce di quanto detto per il grafico delle temperature: una maggior  $T_j$  riduce il tempo di consumo dell'inibitore. Si nota che la conversione maggiore viene raggiunta nel caso in cui la temperatura di camicia è più bassa; tuttavia, al raggiungimento della temperatura di ceiling, interviene un fenomeno di depolimerizzazione che riporta tutti i profili al valore di conversione di equilibrio

### 6.3.2 Influenza della temperatura del reattore

Nel seguito viene valutato l'effetto della variazione della temperatura iniziale dell'alimentazione al reattore, sui profili di temperatura e conversione. Gli altri parametri, che sono stati tenuti costanti, sono riassunti nelle Tabella 6.2.

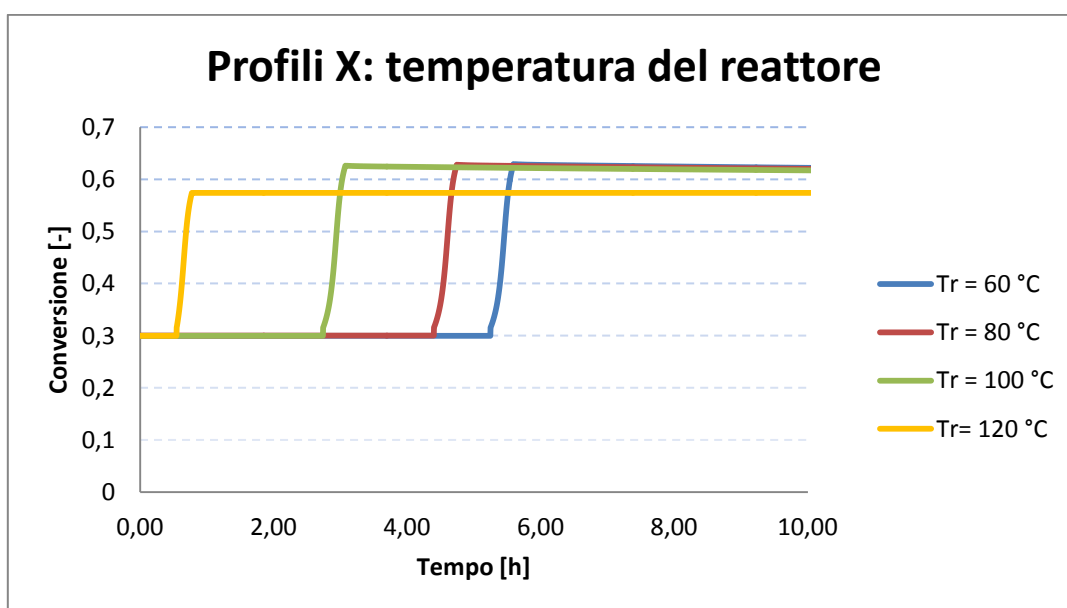
alimentaz. [-]	X iniz. [-]	inib. [ppm]	Tr [C]	Tj [C]
MMA + DIPPT	0,3	30	60	100
MMA + DIPPT	0,3	30	80	100
MMA + DIPPT	0,3	30	100	100
MMA + DIPPT	0,3	30	120	100

**Tabella 6.2:** riassunto delle condizioni iniziali delle quattro simulazioni al variare della temperatura iniziale del reattore



**Figura 6.14:** profili di temperatura per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della temperatura del reattore  $Tr$

Secondo quanto mostrato dal grafico in Figura 6.14, la temperatura iniziale del reattore ha un effetto non trascurabile sul tempo d'inizio della reazione: nei primi tre casi in figura, la temperatura si porta a quella di camicia in un intervallo di tempo comparabile, ma il periodo di transizione mostra avere un effetto sulla cinetica del consumo di inibitore: i grafici che partono da temperatura più basse sono quelli con i tempi di induzione più lunghi. Nel caso a 120 gradi, la reazione inizia *prima* che il contenuto del reattore sia arrivato alla condizione di equilibrio con la camicia, in un tempo inferiore ai 60 minuti.



**Figura 6.15:** profili di conversione per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della temperatura del reattore  $Tr$

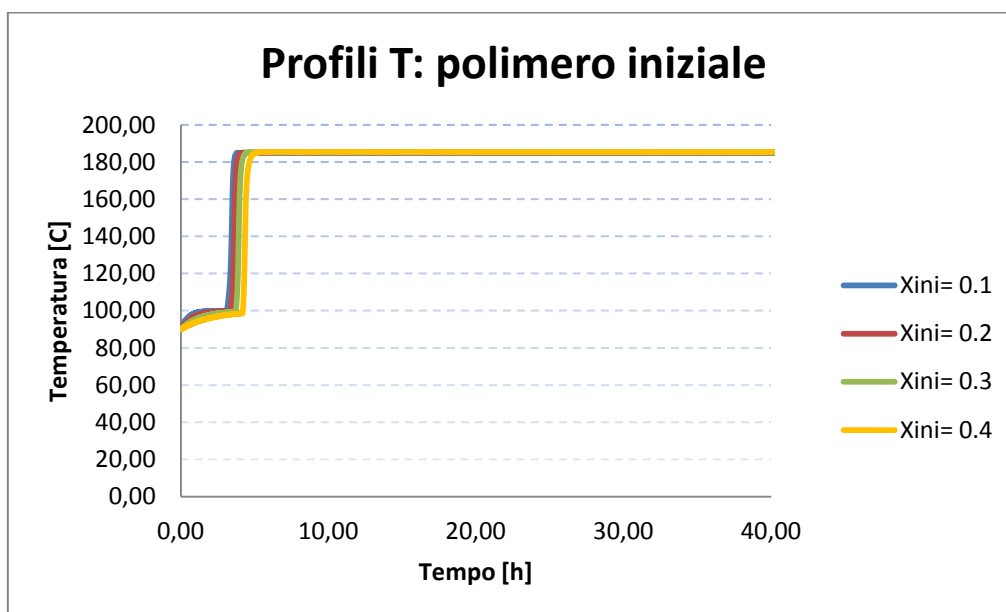
I profili di conversione non mostrano avere comportamenti significativamente diversi al variare del parametro di partenza: solo il profilo relativo a  $T_r = 120^\circ\text{C}$ , risulta leggermente inferiore agli altri, a causa del raggiungimento più rapido della temperatura di ceiling.

### 6.3.3 Influenza della concentrazione di prepolimero

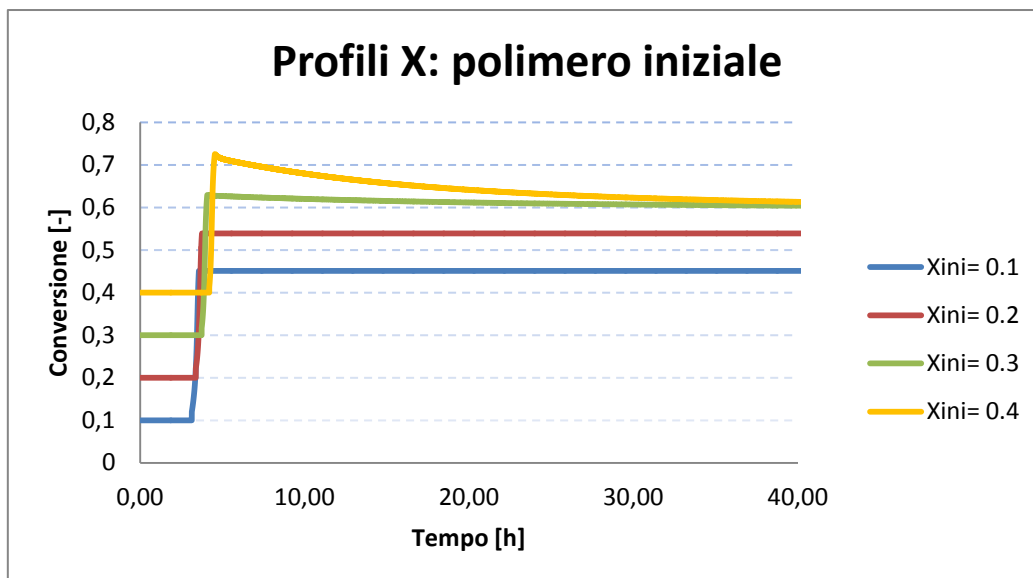
I dati di partenza delle simulazioni, riportati in tabella, mostrano che la temperatura del reattore è inferiore a quella di camicia. Si è operata questa scelta al fine di mostrare l'influenza della concentrazione di prepolimero sul coefficiente globale di scambio termico.

alimentaz. [-]	X iniz. [-]	inib. [ppm]	Tr [C]	Tj [C]
MMA + DIPPT	0,1	30	90	100
MMA + DIPPT	0,2	30	90	100
MMA + DIPPT	0,3	30	90	100
MMA + DIPPT	0,4	30	90	100

**Tabella 6.3:** riassunto delle condizioni iniziali delle quattro simulazioni al variare della concentrazione di prepolimero



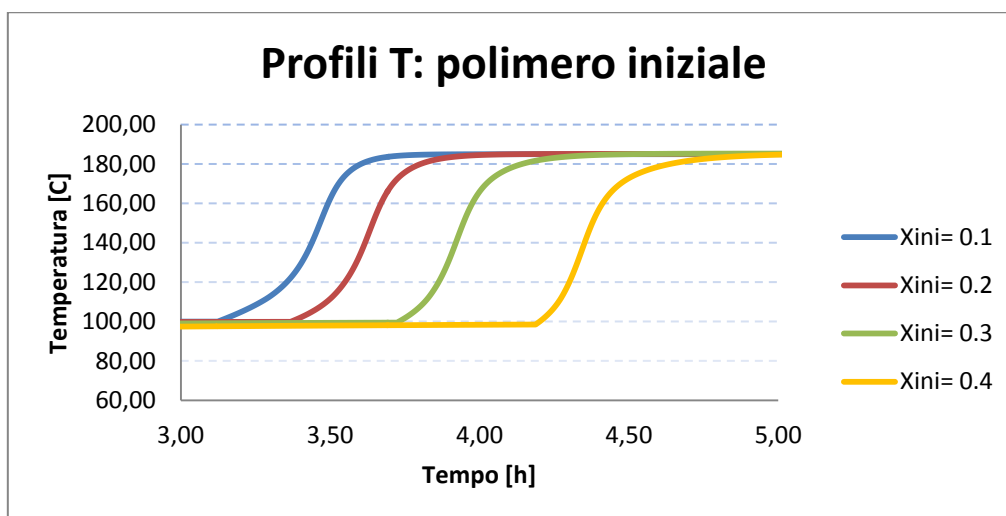
**Figura 6.16:** profili di temperatura per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della quantità iniziale di prepolimero



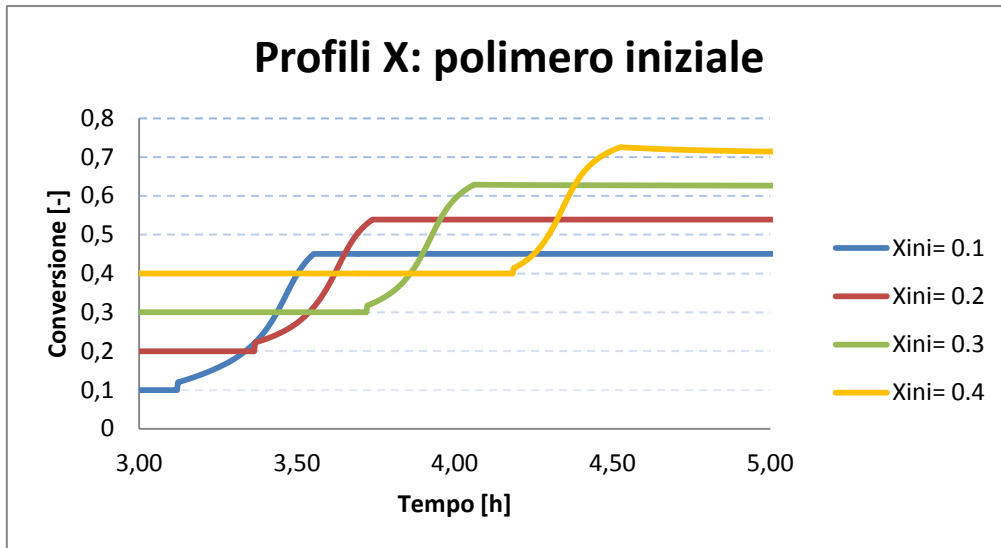
**Figura 6.17:** profili di conversione per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della quantità iniziale di prepolimero

Dal grafico dei profili di conversione si nota che una maggior conversione iniziale porta, di conseguenza, ad una conversione finale maggiore, che è data dalla somma del polimero prodotto più quello già presente.

L'effetto della concentrazione iniziale di PMMA nel sistema, è visibile dal diverso profilo delle curve durante il periodo di induzione (ingrandimenti in Figura 6.18 e 6.19), che ha una durata diversa nei quattro casi. Infatti, la presenza maggiore di polimero porta all'abbassamento del coefficiente globale di scambio termico, allungando i tempi del riscaldamento del reattore: è evidente che la reazione che inizia in tempo minore è quella con la concentrazione iniziale di PMMA più bassa.



**Figura 6.18:** profili di temperatura per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della quantità iniziale di prepolimero: ingrandimento



**Figura 6.19:** profili di conversione per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della quantità iniziale di prepolimero: ingrandimento

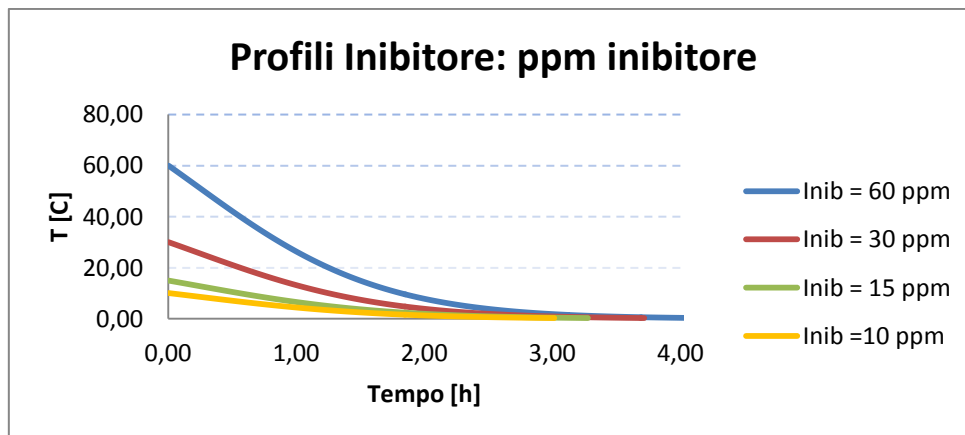
### 6.3.4 Influenza della concentrazione di inibitore

In Tabella 6.3 sono esposte le condizioni iniziali alle quali sono state svolte le simulazioni.

alimentaz. [-]	X iniz. [-]	inib. [ppm]	Tr [C]	Tj [C]
MMA + DIPPT	0,3	60	90	100
MMA + DIPPT	0,3	30	90	100
MMA + DIPPT	0,3	15	90	100
MMA + DIPPT	0,3	10	90	100

**Tabella 6.3:** riassunto delle condizioni iniziali delle quattro simulazioni al variare della temperatura iniziale del reattore

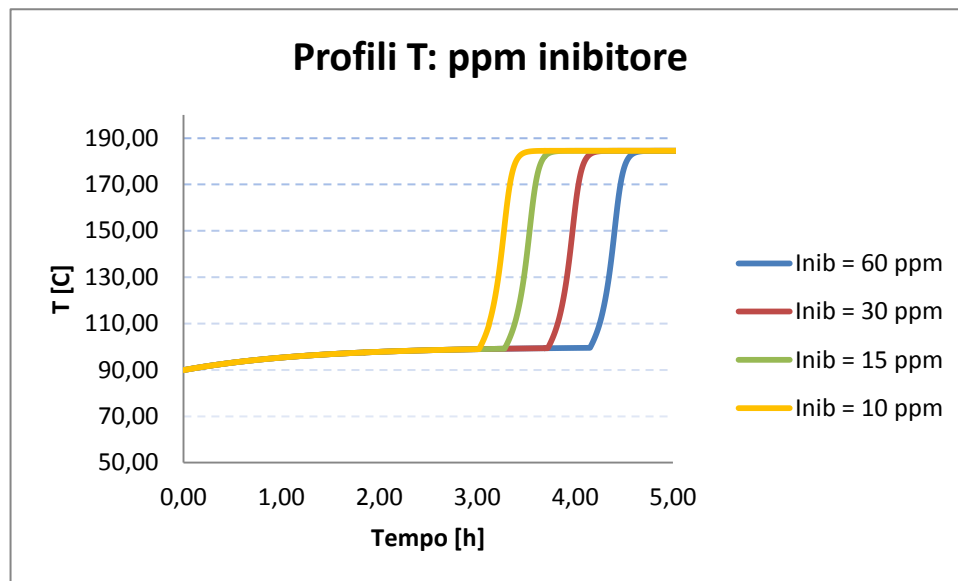
Il decadimento dell'inibitore segue un andamento del primo ordine, come mostrato in figura.



**Figura 6.20:** profili di concentrazione di inibitore per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della quantità iniziale di inibitore



I profili di temperatura sono i seguenti:



**Figura 6.21:** profili di temperatura per MMA+DITTP, parametri costanti al variare della quantità iniziale di inibitore

La variazione della concentrazione di inibitore ha effetto sui tempi di induzione: per questo motivo, in caso di sottodosaggio di inibitore, la reazione potrebbe iniziare prima del raggiungimento da parte del reattore della temperatura di camicia, e quindi potrebbe avere una velocità iniziale più alta. Oltre a questo, non si notano variazioni significative sull'andamento termico del sistema una volta iniziata la reazione. Analoghe considerazioni si possono fare per quanto riguarda l'andamento della conversione, che non viene qui riportato.

## 6.4 Risultati delle simulazioni

Nel seguito verranno esposti i risultati delle simulazioni realizzate per miscele reattive costituite da MMA, puro e con i vari acceleranti. Lo scopo di queste simulazioni è valutare l'influenza dei vari parametri e osservare per quali condizioni avviene una reazione runa way entro le quattro ore dall'alimentazione di un reattore batch, in quanto questo è il tempo nel quale è avvenuto l'incidente che è oggetto di questo studio. Le variabili della simulazione sono: la temperatura di camicia, la temperatura iniziale del reattore  $T_r$ , la concentrazione iniziale di inibitore e la concentrazione iniziale di prepolimero  $X_{in}$ . Sono stati riportati solo i risultati ottenuti con l'ipotesi di una temperatura di camicia pari a 100 gradi, in quanto per valori inferiori i tempi di induzione sono notevolmente superiori alle quattro ore.

### 6.4.1 Risultati delle simulazioni per il MMA senza acceleranti

Inhibitor quantity [ppm]	X <sub>in</sub> [-]	T <sub>J</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]	X <sub>FIN</sub> [-]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	t <sub>ONSET</sub> [h]
60	0	100	65	188,0	0,40	100,0	4,8
60	0,1	100	65	188,0	0,54	100,0	5,2
60	0,2	100	65	188,0	0,54	100,0	5,8
60	0,3	100	65	188,0	0,54	99,8	6,8
60	0,4	100	65	160,1	1,00	99,3	8,3
30	0	100	65	188,0	0,46	100,0	4,3
30	0,1	100	65	188,0	0,54	100,0	4,6
30	0,2	100	65	188,0	0,54	100,0	5,2
30	0,3	100	65	188,0	0,54	99,7	6,2
30	0,4	100	65	158,9	1,00	99,1	7,7
60	0	100	80	188,0	0,41	100,0	4,7
60	0,1	100	80	188,0	0,54	100,0	4,9
60	0,2	100	80	188,0	0,54	100,0	5,4
60	0,3	100	80	188,0	0,54	99,8	6,1
60	0,4	100	80	188,0	0,54	99,3	7,2
30	0	100	80	188,0	0,54	100,0	4,1
30	0,1	100	80	188,0	0,54	100,0	4,4
30	0,2	100	80	188,0	0,54	100,0	4,8
30	0,3	100	80	188,0	0,54	99,7	5,5
30	0,4	100	80	188,0	0,54	99,1	6,6

**Tabella 6.4:** risultati per la simulazione di reazioni fuggitive con MMA, al variare delle condizioni iniziali

Dai risultati della simulazione, sono presenti casi tra quelli ipotizzati in cui la reazione fuggitiva avvenga prima delle quattro ore. Si può vedere che nei quattro casi nei quali la concentrazione di prepolimero è più alta, la conversione arriva al valore unitario: questo accade perché, nel corso della reazione, non si raggiunge la temperatura di ceiling.

### 6.4.2 Risultati delle simulazioni per il MMA con DMA

Inhibitor quantity [ppm]	X <sub>in</sub> [-]	T <sub>J</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]	X <sub>FIN</sub> [-]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	t <sub>ONSET</sub> [h]
60	0	100	65	176,0	0,37	100,0	9,5
60	0,1	100	65	176,0	0,55	100,0	9,9
60	0,2	100	65	176,0	0,62	100,0	10,6
60	0,3	100	65	176,0	0,62	100,0	11,6
60	0,4	100	65	176,0	0,62	99,9	13,3
30	0	100	65	176,0	0,44	100,0	8,4
30	0,1	100	65	176,0	0,55	100,0	8,8
30	0,2	100	65	176,0	0,62	100,0	9,4
30	0,3	100	65	176,0	0,62	100,0	10,4
30	0,4	100	65	176,0	0,62	99,9	12,1
60	0	100	80	176,0	0,39	100,0	9,4
60	0,1	100	80	176,0	0,49	100,0	9,7
60	0,2	100	80	176,0	0,59	100,0	10,1
60	0,3	100	80	176,0	0,62	100,0	10,9
60	0,4	100	80	176,0	0,62	99,9	12,1
30	0	100	80	176,0	0,39	100,0	8,2
30	0,1	100	80	176,0	0,49	100,0	8,5
30	0,2	100	80	176,0	0,59	100,0	9,0
30	0,3	100	80	176,0	0,62	100,0	9,7
30	0,4	100	80	176,0	0,62	99,9	10,9

**Tabella 6.5:** risultati per la simulazione di reazioni fuggitive con MMA e DMA, al variare delle condizioni iniziali

Le simulazioni svolte ipotizzando l'uso di DMA come accelerante, mostrano dei tempi di induzione maggiori al metilmetacrilato non addizionato in accelerante: questo è un fenomeno che è confermato dai dati sperimentali sui tempi di induzione (Tabella 5.1). Come conseguenza, per nessuno dei casi simulati la reazione avviene entro le quattro ore. Inoltre, in nessun caso viene raggiunta la conversione completa.

### 6.4.3 Risultati delle simulazioni per il MMA con DEA

Inhibitor quantity [ppm]	X <sub>in</sub> [-]	T <sub>J</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]	X <sub>FIN</sub> [-]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	t <sub>ONSET</sub> [h]
60	0	100	65	187,0	0,41	100,0	5,8
60	0,1	100	65	187,0	0,57	100,0	6,1
60	0,2	100	65	187,0	0,62	100,0	6,8
60	0,3	100	65	187,0	0,62	99,9	7,8
60	0,4	100	65	187,0	0,62	99,6	9,4
30	0	100	65	187,0	0,46	100,0	5,1
30	0,1	100	65	187,0	0,57	100,0	5,5
30	0,2	100	65	187,0	0,67	100,0	6,1
30	0,3	100	65	187,0	0,62	99,9	7,1
30	0,4	100	65	187,0	0,62	99,4	7,6
60	0	100	80	187,0	0,41	100,0	5,6
60	0,1	100	80	187,0	0,52	100,0	5,9
60	0,2	100	80	187,0	0,61	100,0	6,3
60	0,3	100	80	187,0	0,62	99,9	7,1
60	0,4	100	80	187,0	0,62	99,6	8,3
30	0	100	80	187,0	0,41	100,0	4,9
30	0,1	100	80	187,0	0,52	100,0	5,2
30	0,2	100	80	187,0	0,61	100,0	5,7
30	0,3	100	80	187,0	0,62	99,9	6,4
30	0,4	100	80	187,0	0,62	99,4	7,6

**Tabella 6.6:** risultati per la simulazione di reazioni fuggitive con MMA e DEA, al variare delle condizioni iniziali

L'aggiunta della DEA al metilmetacrilato, ne aumenta i tempi di induzione, come rilevato nei dati sperimentali<sup>1</sup>. Nessuna delle prove si è fermata a temperatura inferiori a quella di ceiling, di conseguenza nessuna ha raggiunto la conversione massima

#### 6.4.4 Risultati delle simulazioni per il MMA con DMPT

Inhibitor quantity	X <sub>in</sub>	T <sub>J</sub>	T <sub>R</sub>	T <sub>MAX</sub>	X <sub>FIN</sub>	T <sub>ONSET</sub>	t <sub>ONSET</sub> (modello aggiornato)
[ppm]	[-]	[°C]	[°C]	[°C]	[-]	[°C]	[h]
60	0	100	65	188,0	0,60	100,0	4,2
60	0,1	100	65	188,0	0,60	100,0	4,6
60	0,2	100	65	188,0	0,60	100,0	5,2
60	0,3	100	65	188,0	0,60	99,9	6,1
60	0,4	100	65	157,3	1,00	99,6	7,6
<b>30</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>65</b>	<b>188,0</b>	<b>0,46</b>	<b>100,0</b>	<b>3,7</b>
30	0,1	100	65	188,0	0,60	100,0	4,1
30	0,2	100	65	188,0	0,60	100,0	4,7
30	0,3	100	65	188,0	0,60	99,9	5,6
30	0,4	100	65	158,9	1,00	99,4	7,0
60	0	100	80	188,0	0,41	100,0	4,1
60	0,1	100	80	188,0	0,60	100,0	4,3
60	0,2	100	80	188,0	0,60	100,0	4,8
60	0,3	100	80	188,0	0,60	99,9	5,4
60	0,4	100	80	188,0	0,60	99,6	6,5
<b>30</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	0,60	<b>100,0</b>	<b>3,6</b>
<b>30</b>	<b>0,1</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	0,60	<b>100,0</b>	<b>3,8</b>
30	0,2	100	80	188,0	0,60	100,0	4,3
30	0,3	100	80	188,0	0,60	99,9	4,9
30	0,4	100	80	188,0	0,60	99,4	5,9

*Tabella 6.7: risultati per la simulazione di reazioni fuggitive con MMA, al variare delle condizioni iniziali. Sono riportati i tempi di induzione calcolati con due diversi modelli, di cui il secondo regredito su un maggior numero di dati.*

Il DMPT è l'accelerante con il quale sono state svolte le prove sperimentali: per questo motivo, è a disposizione il modello cinetico regredito con i nuovi dati ottenuti dalle prove. Si nota l'effetto di riduzione dei tempi di induzione, rispetto al solo MMA

#### 6.4.5 Valutazione dei risultati delle simulazioni

Dai risultati esposti nel Paragrafo 6.3.1, si può osservare come l'influenza delle condizioni iniziali abbia effetti comuni sulle diverse miscele reattive: come previsto, l'aumento della temperatura iniziale del reattore ha l'effetto di ridurre il tempo di induzione, così come la riduzione della concentrazione di prepolimero e di inibitore iniziale.

Per quanto riguarda il confronto tra i vari acceleranti, si può osservare che la previsione del tempo di induzione risulta talvolta superiore al valore atteso, sulla base dei dati in Tabella 5.1,

riportata nel seguito. Si può concludere, che gli effetti sulla cinetica di induzione sono diversi per ogni accelerante, in particolare risultano in una diminuzione per DMPT e DIPPT, ed in un aumento per DMA e DEA.

T [°C]	t <sub>ind</sub> MMA [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DMA [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DMPT [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DIPPT [h]	t <sub>ind</sub> MMA+DEA [h]
100	3,61	/	2,95	2,56	/
110	1,23	1,37	1,16	1,06	2,30
120	0,35	0,42	0,36	0,39	0,84
130	0,15	0,15	/	0,15	0,26

*Tabella 5.1: tempi di induzione del metilmetacrilato e acceleranti per diverse temperature*

## 6.5 Analisi dei risultati per il DIPPT

Vengono qui riportati i risultati per simulazioni, effettuate su MMA e DIPPT, alle condizioni alle quali può essere avvenuto l'incidente. In seguito all'analisi dei dati, verranno fatte delle valutazioni su possibili scenari incidentali.

### 6.5.1 Risultati delle simulazioni

Il DIPPT ha la caratteristica di avere i tempi di induzione minori rispetto agli altri acceleranti studiati. A differenza delle altre miscele reattive, sono stati simulati al variare delle altre condizioni i casi in cui la temperatura di camicia è pari a 90 gradi centigradi e a 100 gradi centigradi.

Inhibitor quantity [ppm]	X <sub>in</sub> [-]	T <sub>J</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]	X <sub>FIN</sub> [-]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	t <sub>ONSET</sub> [h]
60	0	90	65	188,0	0,40	90,0	9,5
60	0,1	90	65	188,0	0,62	90,0	9,8
60	0,2	90	65	188,0	0,62	90,0	10,3
60	0,3	90	65	188,0	0,62	90,0	11,1
60	0,4	90	65	160,1	1,00	89,9	12,4
30	0	90	65	188,0	0,46	90,0	8,3
30	0,1	90	65	188,0	0,62	90,0	8,6
30	0,2	90	65	188,0	0,62	90,0	9,1
30	0,3	90	65	188,0	0,62	90,0	9,9
30	0,4	90	65	158,9	1,00	89,9	9,7

Inhibitor quantity [ppm]	X <sub>in</sub> [-]	T <sub>J</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]	X <sub>FIN</sub> [-]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	t <sub>ONSET</sub> [h]
30	0	90	80	188,0	0,62	90,0	8,1
30	0,1	90	80	188,0	0,62	90,0	8,3
30	0,2	90	80	188,0	0,62	90,0	8,5
30	0,3	90	80	188,0	0,62	90,0	9,0
30	0,4	90	80	188,0	0,62	89,9	9,7
60	0	90	80	188,0	0,41	90,0	9,3
60	0,1	90	80	188,0	0,61	90,0	9,4
60	0,2	90	80	188,0	0,62	90,0	9,7
60	0,3	90	80	188,0	0,62	90,0	10,2
60	0,4	90	80	188,0	0,62	89,9	10,8

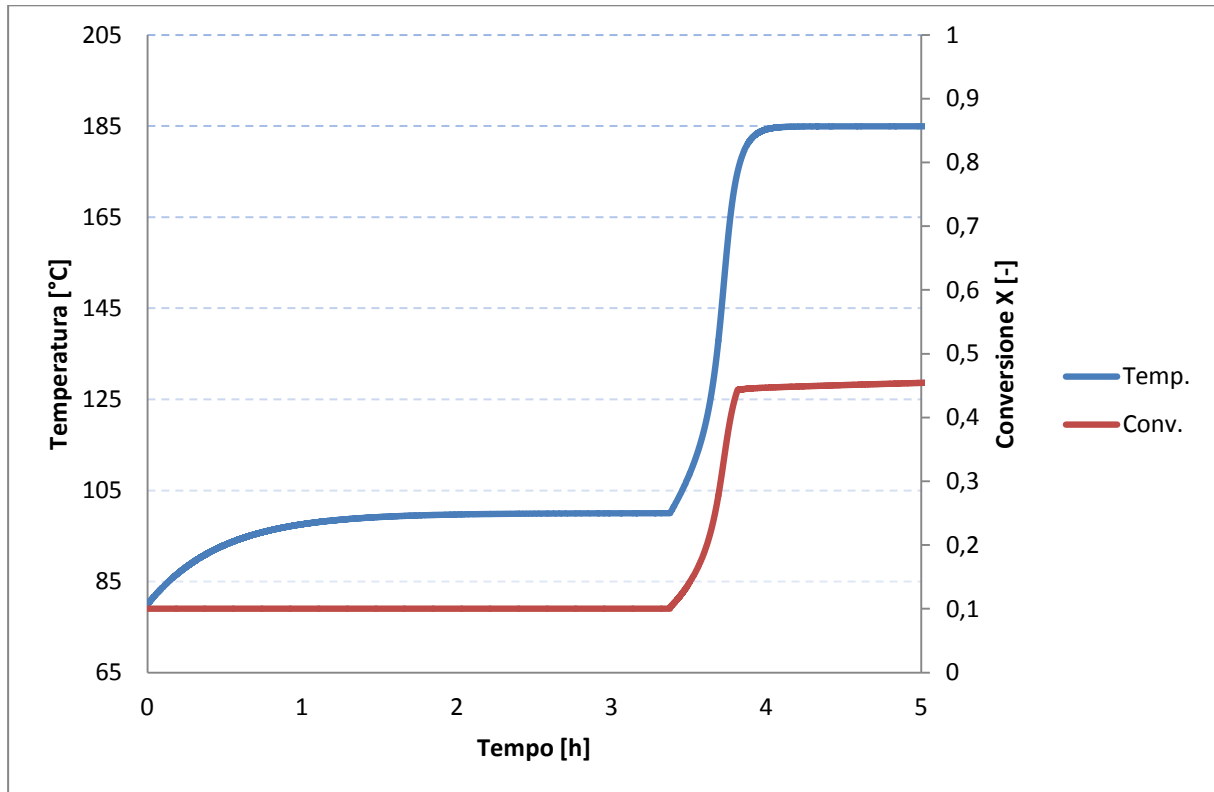
*Tabella 6.8: risultati per la simulazione di reazioni fuggitive con MMA e DIPPT, al variare delle condizioni iniziali. La temperatura di camicia è fissata a 90°C*

Inhibitor quantity [ppm]	X <sub>in</sub> [-]	T <sub>J</sub> [°C]	T <sub>R</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]	X <sub>FIN</sub> [-]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	t <sub>ONSET</sub> [h]
<b>60</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>65</b>	<b>188,0</b>	<b>0,40</b>	<b>100,0</b>	<b>3,7</b>
<b>60</b>	<b>0,1</b>	<b>100</b>	<b>65</b>	<b>188,0</b>	<b>0,62</b>	<b>100,0</b>	<b>4,0</b>
60	0,2	100	65	188,0	0,62	99,9	4,6
60	0,3	100	65	188,0	0,62	99,5	5,5
60	0,4	100	65	160,1	1,00	98,6	6,9
<b>30</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>65</b>	<b>188,0</b>	<b>0,46</b>	<b>100,0</b>	<b>3,3</b>
<b>30</b>	<b>0,1</b>	<b>100</b>	<b>65</b>	<b>188,0</b>	<b>0,62</b>	<b>100,0</b>	<b>3,6</b>
30	0,2	100	65	188,0	0,62	99,8	4,2
30	0,3	100	65	188,0	0,62	99,3	5,1
30	0,4	100	65	158,9	1,00	98,3	6,4
<b>60</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	<b>0,41</b>	<b>100,0</b>	<b>3,5</b>
<b>60</b>	<b>0,1</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	<b>0,61</b>	<b>100,0</b>	<b>3,8</b>
60	0,2	100	80	188,0	0,62	99,9	4,2
60	0,3	100	80	188,0	0,62	99,5	4,8
60	0,4	100	80	188,0	0,62	98,7	5,8
<b>30</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	<b>0,62</b>	<b>100,0</b>	<b>3,1</b>
<b>30</b>	<b>0,1</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	<b>0,62</b>	<b>100,0</b>	<b>3,4</b>
<b>30</b>	<b>0,2</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>188,0</b>	<b>0,62</b>	<b>99,8</b>	<b>3,8</b>
30	0,3	100	80	188,0	0,62	99,3	4,4
30	0,4	100	80	188,0	0,62	98,3	5,3

*Tabella 6.9: risultati per la simulazione di reazioni fuggitive con MMA e DIPPT, al variare delle condizioni iniziali. La temperatura di camicia è fissata a 100°C*

Dai risultati delle simulazioni, emergono nove casi nei quali sono presenti combinazioni di fattori che portano a prevedere l'incidente entro le quattro ore dall'alimentazione del reattore,

tutti per l'ipotesi di temperatura di camicia pari a 100 gradi centigradi. In Figura 6.15 è riportato il profilo del caso in cui la reazione avviene nel tempo più breve.



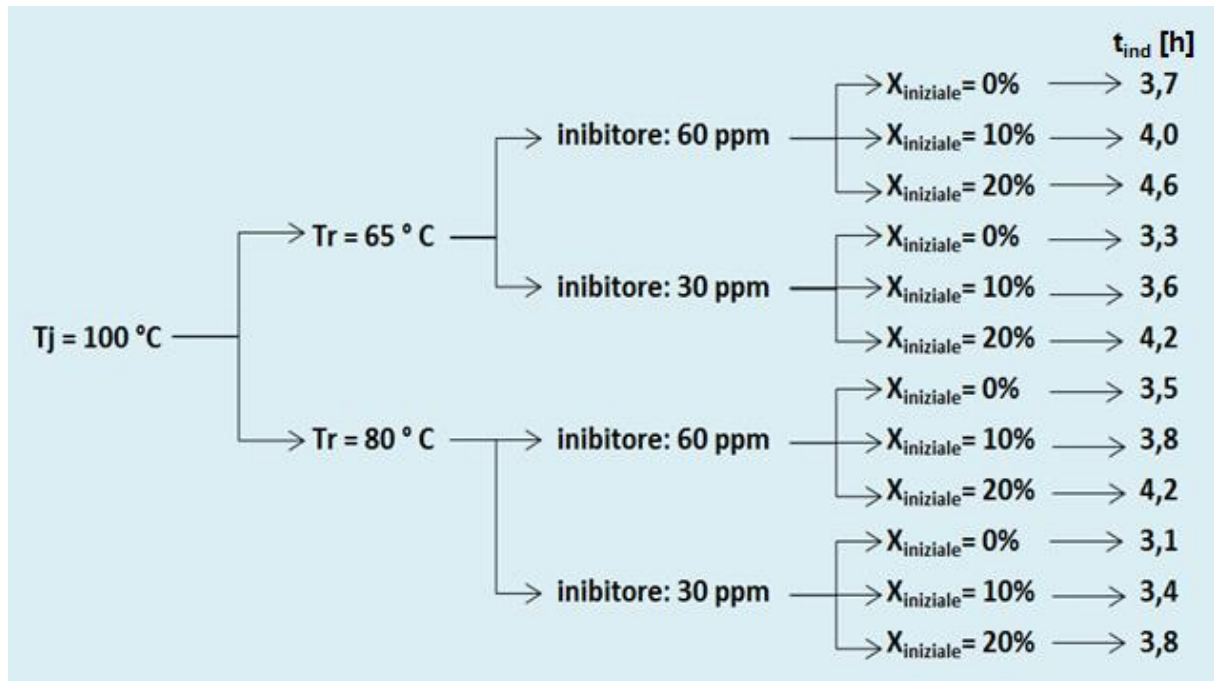
*Figura 6.15: simulazione del caso in cui la combinazione di condizioni iniziali porta allo sviluppo della reazione in tempi più rapidi.*

Nella simulazione in Figura 6.15 si tratta una miscela reagente di metilmetacrilato e DIPPT; le condizioni iniziali prevedono una temperatura di camicia pari a 100 °C, temperatura iniziale del reattore di 80 °C e 30 ppm di inibitore; la conversione iniziale pari è a zero. Questo risulta essere il caso tra quelli simulati che presenta il tempi di induzione minore, pari a 3,1 ore, con una rapida crescita della temperatura che porta il sistema a toccare il punto di ceiling entro le quattro ore dall'alimentazione. La conversione finale è di circa il 45% del monomero alimentato.



### 6.5.2 Analisi dei risultati

L'influenza dei vari parametri determinanti le condizioni iniziali è riassunta in Figura 6.16:



**Figura 6.16:** combinazioni di condizioni iniziali tali da portare allo sviluppo di una reazione fuggitiva, di cui nove entro le 4 ore dall'alimentazione

Emerge un ruolo importante della temperatura della camicia del reattore nella reazione fuggitiva: solo per valori alti di questo parametro si può verificare una reazione runaway. Altro parametro di grande importanza è la concentrazione di prepolimero iniziale alimentata: questa infatti ha una influenza diretta sul coefficiente globale di scambio termico, cioè sulla velocità con la quale la miscela presente all'interno del reattore si porta alla temperatura di camicia. Avendo il monomero una conducibilità termica maggiore del polimero, è evidente che nel caso in cui la concentrazione di prepolimero sia inferiore a quella prevista, la miscela ha una sensibilità più alta alla temperatura di camicia. Questo significa una maggior velocità di raffreddamento, e quindi un maggior grado di sicurezza, nel caso la camicia funzioni alle temperature desiderate; ma se al contrario la camicia assume temperature molto alte (ed è il caso di questa ipotesi), la scarsità di prepolimero assume un ruolo importante nell'abbassare il tempo di inizio di una reazione runaway. Inoltre, ha influenza sul valore della conversione al momento del raggiungimento della temperatura di ceiling: un sottodosaggio di prepolimero, a parità di massa di reagente, ha l'effetto di aumentare la quantità di monomero presente in fase vapore, nella fase in cui viene raggiunta la temperatura massima all'interno del reattore.

Un ulteriore fattore che riveste un modesto ruolo all'interno del caso di studio, è la temperatura di alimentazione della miscela: appare dai risultati che una temperatura iniziale del reattore più alta di 15°C, implica una diminuzione del tempo di induzione di poco meno di 15 minuti. Tuttavia, per tempi di induzione più lunghi di quelli in esame, si può osservare che il reattore si porta in tempi brevi alla temperatura di camicia, e quindi quest'ultima rimane il parametro più importante; inoltre, l'ipotesi di un'alimentazione ad alta temperatura risulta improbabile data l'assenza di scambiatori sull'alimentazione del monomero. Infine, un sottodosaggio dell'inibitore porta all'accorciamento del tempo di induzione di qualche decina di minuti. Seppure questi ultimi due parametri siano secondari, si può notare che in caso di valori alterati per entrambi la reazione fuggitiva inizia sotto alle quattro ore anche per quantità di prepolimero pari al 20%, condizione che nei casi precedenti non si verificava.

### 6.5.3. Valutazione degli effetti di eventi incidentali

Partendo da uno dei casi studiati in precedenza, nel quale il tempo di induzione risultava inferiore alle quattro ore, sono stati valutati gli effetti di un innesco del monomero presente in fase vapore all'interno del reattore. È stato preso in esame il caso in cui la temperatura di camicia era pari a 100 gradi centigradi, con dosaggio di inibitore pari a 30 ppm e concentrazione di prepolimero pari al 10%.

Alle condizioni della simulazione, sarebbe interessata all'esplosione una massa di vapori del metilmetacrilato pari a 1056 chilogrammi ad una temperatura di 180 gradi centigradi.

Le proprietà chimico fisiche del metilmetacrilato sono riassunte in Tabella 6.10, mentre i dati relativi alle condizioni atmosferiche ipotizzate per la simulazione sono riassunti in Tabella 6.11.

Chemical Name:	METHYL METHACRYLATE MONOMER
Molecular Weight:	100.12 g/mol
AEGL-1 (60 min):	17 ppm
AEGL-2 (60 min):	120 ppm
AEGL-3 (60 min):	570 ppm
IDLH:	1000 ppm
LEL:	17000 ppm
UEL:	125000 ppm
Ambient Boiling Point:	100.3° C
Vapor Pressure at Ambient Temperature:	0.021 atm
Ambient Saturation Concentration:	20,890 ppm or 2.09%

*Tabella 6.10: caratteristiche chimico fisiche del metilmetacrilato, utilizzate per la simulazione*

Wind:	3 meters/second from NE
Ground Roughness:	urban or forest
Cloud Cover:	10 tenths
Stability Class:	D
Air Temperature:	10° C
Relative Humidity:	50%
No Inversion Height	

*Tabella 6.11: condizioni atmosferiche ipotizzate al momento dell'incidente*

Le dimensioni del serbatoio coinvolto, sono quelle in Tabella 4.1, qui richiamata:

Altezza [m]	$\phi$ [m]	Fatt. Geom. [-]	Sup. bagnata [m <sup>2</sup> ]	Massa reagente [kg]
2	1,8	0,9	9,32	2860

*Tabella 4.1: caratteristiche del reattore industriale coinvolto nell'incidente*

L'analisi delle conseguenze è stata effettuata con il software ALOHA, codice dedicato alla simulazione delle conseguenze a seguito di un rilascio di sostanza tossica o infiammabile.

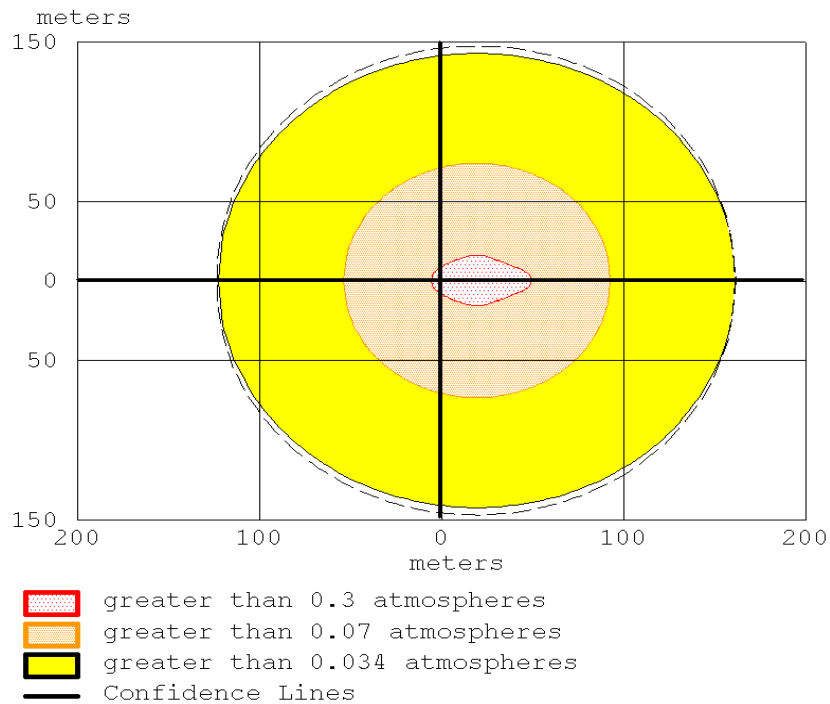
### 6.5.3.1 Conseguenze di un'esplosione

I risultati della simulazione sono riassunti in Tabella 6.12:

Sovrapress. 0.3 atm [m]	Sovrapress. 0,07 atm [m]	Sovrapress. 0,034 atm [m]
50	94	163

*Tabella 6.12: distanza raggiunta dalla sovrappressione*

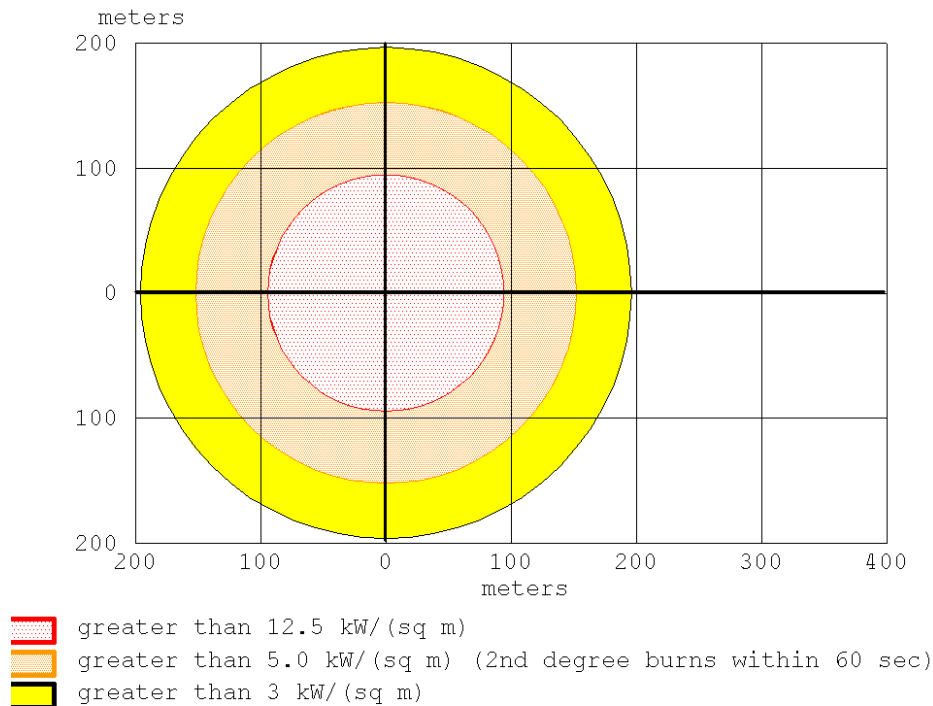
Il grafico che riporta i valori di sovrappressione è riportato in Figura 6.13; il valore di sovrappressione di 0.3 atmosfere è considerato in grado di apportare danni considerevoli alle strutture, mentre una sovrappressione di 0.07 atmosfere comporta la rottura del 90% dei vetri delle strutture circostanti. Infine, oltre la soglia di sovrappressione di 0.034, diminuisce considerevolmente la possibilità di riportare un danno serio.



**Figura 6.17:** valori di sovrappressione per un'esplosione di 1056 kg di metilmetacrilato in fase vapore

### 6.5.3.2 Conseguenze di un fireball

Gli effetti di un fireball sviluppato in seguito all'innescio dei vapori di metilmetacrilato, sono riportati in Figura 6.18:



**Figura 6.18:** valori potenza termica sviluppata per un'esplosione di 1056 kg di metilmetacrilato in fase vapore

Risulta che un innesco dei vapori potrebbe generare un fireball di 59 metri, per la durata di 5 secondi. Gli effetti in termini di potenza termica rilasciata sono riassunti in Tabella 6.13.

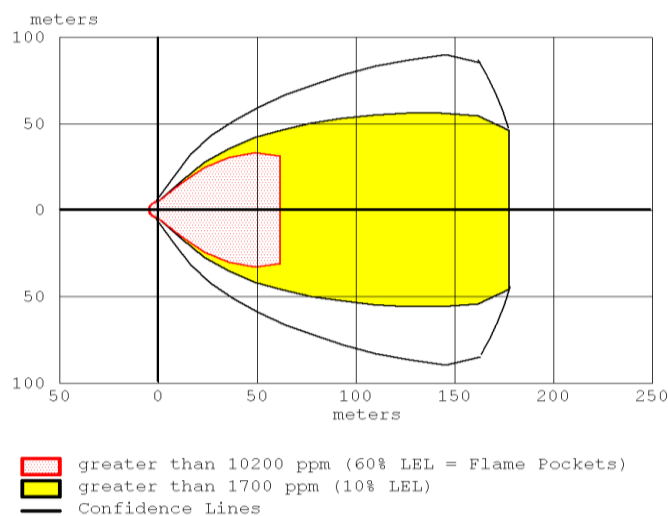
$P=12.5 \text{ kW}/(\text{m}^2) \text{ [m]}$	$P=5 \text{ kW}/(\text{m}^2) \text{ [m]}$	$P=3 \text{ kW}/(\text{m}^2) \text{ [m]}$
94	152	196

**Tabella 6.13:** potenza termica rilasciata dal fire ball

Al di sopra dei  $12.5 \text{ kW}/\text{m}^2$  si registra una mortalità elevata per le persone esposte, e lesioni irreversibili per un irraggiamento superiore ai  $5 \text{ kW}/\text{m}^2$ . Si riportano lesione, seppure più lievi, per un irraggiamento pari a  $3 \text{ kW}/\text{m}^2$ . Dai risultati della simulazione emerge che, in caso di fireball, eventuali persone presenti entro una distanza di 152 metri avrebbero potuto incorrere in lesioni di estrema gravità.

### 6.5.3.3 Conseguenze di un flash fire

Infine, è stata valutata l'estensione di un flash fire derivante dall'innesco dei vapori fuoriusciti dal reattore: per quanto riguarda le condizioni iniziali, si è ipotizzato che la fuoriuscita avvenga da una nube di vapore dalla sommità di vapore. E' stato calcolato un rilascio di massa pari a 979 chilogrammi. Le conseguenze generate dall'innesco della massa rilasciata considerando il 60% e il 10% del limite di esplosività inferiore sono pari rispettivamente a 62 metri e 178 metri. L'innesco del flash fire può essere generato da una fonte di calore lontana rispetto alla posizione del rilascio e quindi le distanze di danno possono subire delle variazioni a seconda dove si trovi l'innesco.



**Figura 6.19:**effetti di un flash fire causato dall'innesco dei vapori fuoriusciti dal reattore

> 10200 ppm = 60% LEL [m]	> 1700 ppm = 10% LEL [m]
62	178

*Tabella 6.14: distanza alla quale arrivano le conseguenze del flash fire*

Tale ipotesi è plausibile vista la presenza di fonti di calore nell'area interessata dall'incidente.

#### 6.5.4 Conclusioni

In base ai risultati ottenuti, risulta possibile che una deviazione dei parametri di processo abbia portato come conseguenza l'inizio di una reazione di polimerizzazione con conseguente sviluppo di runaway<sup>3,4</sup> in un tempo inferiore alle quattro ore.

Il parametro più importante a tal proposito è la temperatura della camicia adibita al controllo termico del reattore: una deviazione del valore del set-point, in particolare un aumento non voluto della temperatura della camicia, può aver portato in tempi brevi al consumo completo dell'inibitore e quindi all'inizio della reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato.

La camicia in questione, riscaldata da vapore a bassa pressione, era sprovvista di sistemi di controllo della temperatura, e di conseguenza<sup>5</sup> nel caso fosse avvenuta questa deviazione non c'è stato modo di rilevarlo o attuare una correzione. Questo è dovuto al fatto che il reattore incidentato era in effetti un blender, e nella valutazione del rischio non era stata ipotizzata una reazione runaway.

Il tempo di induzione è risultato inoltre sensibile alla concentrazione iniziale di inibitore: un dosaggio inferiore al previsto può aver contribuito all'inizio della reazione in tempi inferiori a quelli previsti.

Si è anche osservato che l'eventualità di un sottodosaggio del prepolimero porta ad un duplice effetto: nella fase di induzione, quello di alzare il coefficiente globale di scambio termico, accelerando il surriscaldamento del sistema in caso di comportamento anomalo della camicia. Inoltre, nel momento in cui il sistema raggiunge la temperatura di ceiling, è stato dimostrato esserci ancora una quantità considerevole di monomero non reagito in fase vapore, che con ogni probabilità è stato responsabile, in seguito ad innesco, dell'esplosione che ha causato l'incendio nello stabilimento. La quantità di vapore che poteva essere presente al momento dell'innesco è tanto più alta quanto più bassa è la concentrazione iniziale di prepolimero.

Non è stato osservato un effetto determinante da parte del calore sviluppato dalla miscelazione del reattore. Non si esclude che l'innesco di altre sostanze infiammabili, presenti all'interno dello stabilimento, in seguito all'esplosione del reattore, possano aver partecipato alla distruzione dell'edificio.

Per le finalità delle simulazioni, i dati di output sono ampiamente significativi: dalle verifiche effettuate nei capitoli precedenti ed in questo stesso, risulta che la simulazione riproduce in modo molto preciso la temperatura di ceiling, ed in modo ampiamente soddisfacente i tempi di induzione, l'effetto del mescolamento e della variazione del coefficiente globale di scambio termico. Tuttavia, molte volte le conversioni finali risultano più basse rispetto a quanto previsto dalle prove adiabatiche a disposizione: questo può in parte essere spiegato date le dimensioni e la tipologia molto diverse dell'ambiente di reazione. Tuttavia, è da verificare la possibilità che, a parità di conversione, la simulazione sovrastimi leggermente la temperatura del sistema, arrivando quindi al punto di ceiling con conversioni minori. Inoltre, le assunzioni sulla distribuzione delle fasi all'interno del reattore, nella versione attuale del programma, sono conseguenti ad ipotesi semplificative molto forti; allo stato attuale il programma non ha equazioni di stato al suo interno, ma si comporta come se l'intero contenuto del reattore fosse liquido prima del raggiungimento della temperatura di ceiling, e diviso tra polimero solido e fase vapore al di sopra di quella temperatura. Questi sono gli aspetti prioritari che potrebbero essere migliorati in futuro.

# Nomenclatura

$X_{in}$  = conversione iniziale di monomero (-)

$T_J$  = temperatura della camicia ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_R$  = temperatura del reattore ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{MAX}$  = temperatura massima ( $^{\circ}\text{C}$ )

$X_{MAX}$  = conversione al raggiungimento del punto di ceiling (-)

$T_{ONSET}$  = temperatura di inizio reazione ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t_{ONSET}$  = tempo di inizio reazione o di induzione (h)

$t_{ind}$  = tempo di induzione



## Bibliografia

1. V. Casson, (2012). *Integrated calorimetric techniques applied to runaway reactions analysis*. Ph.D Thesis, Università di Pisa
2. Ferrara I., Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo studio di processi di polimerizzazione, Ph. D Thesis, Università di Messina (1999)
3. W.E. Backer, M. J. Tang, *Gas, dust and hybrid explosion*, Elsevier, Amsterdam 1991 pag 43-45
4. R. King, *Safety in the process industries*, Butterworth Heinemann, 1994 pag 193-195
5. P. Cardillo, *Incidenti in ambiente chimico, guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, Stazione Sperimentale per i combustibili, San Donato Milanese, 1998.

MMA: metilmetacrilato

DMPT: N,N-dimetilalanina

DMA: N,N-dietilalanina

DIPPT: N,N-dimetil-paratoluide

DEA: N,N-diisopropil-p-toluide



# Conclusioni

Questa tesi si proponeva di studiare il comportamento del metilmetacrilato in presenza di acceleranti, in particolare nell'ambito delle reazioni fuggitive. Nello specifico, sono stati analizzati i tempi di induzione, la cinetica del processo e la determinazione della temperatura di ceiling del monomero addizionato con DMPT, DMA, DIPPT e DEA. Infine è stato analizzato un incidente che ha visto il coinvolgimento di MMA e di DMPT, con tutta probabilità conseguenza di una reazione runaway all'interno di un blender dove questi due composti venivano miscelati. Al fine di creare un programma che riuscisse a simulare alcuni aspetti della reazione avvenuta durante l'incidente, è stata svolta un'analisi sulla variazione del coefficiente globale di scambio termico all'avanzare della reazione, ed è stato sviluppato un modello per la predizione del calore fornito dal mescolamento; questi aspetti, oltre a quelli cinetici prima nominati, sono stati implementati all'interno di un codice che permette di simulare la cinetica ed i fenomeni diffusivi di una reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato.

E' noto da studi precedenti come l'impiego di acceleranti durante la polimerizzazione di metilmetacrilato, agisca sul meccanismo di produzione di radicali dell'iniziatore, portando ad un aumento della velocità di reazione rispetto ad un sistema reagente di solo monomero, a parità di temperatura. L'effetto degli acceleranti sul tempo di induzione, invece, non è altrettanto univoco: mentre il DMPT e il DIPPT hanno come effetto la diminuzione del tempo di induzione, per quanto riguarda DEA e DMA questo non si verifica, si osserva al contrario un rallentamento della velocità di decomposizione dell'inibitore. Questo fatto era descritto da precedenti prove sperimentali DSC, dalle quali è stato ricavato un modello cinetico per la previsione dei tempi di induzione al variare della temperatura e della concentrazione di inibitore.

Ulteriori prove sperimentali, svolte durante il periodo di tesi, hanno consentito di avere i profili di temperatura per reazioni di polimerizzazione in fiala del metilmetacrilato, condotta in un bagno isoterma. Da queste prove si è potuto ottenere ulteriori dati sui tempi di induzione del metilmetacrilato addizionato di DIPPT, che hanno consentito di validare il modello esistente, nel range di temperature nel quale erano stati ricavati i dati DSC, e di estenderlo per

temperature inferiori, a cui il modello precedente tendeva a sovrastimare leggermente i tempi di induzione.

E' stata successivamente studiato l'effetto della temperatura di ceiling, sulla base di prove sperimentali ottenute con la calorimetria adiabatica. Da queste prove risulta che la temperatura di ceiling è sensibilmente minore rispetto al valore riportato da altre fonti in letteratura, e indicato intorno ai 220 °C.

Le prove adiabatiche indicano invece dei valori di temperatura diversi per ognuna delle miscele monomero accelerante, in un intervallo che va dai 188 ai 176 °C.

Sulla base dei dati sperimentali a disposizione, è stato sviluppato un modello per la previsione del coefficiente globale di scambio termico, in funzione della conversione: questo è stato possibile partendo dal presupposto che in sistemi diversi, a parità di conversione, le caratteristiche fisiche del sistema siano equivalenti. E' risultato evidente dai risultati ottenuti che, ad alte conversioni in massa di metilmetacrilato, il valore del coefficiente di scambio è di circa dieci volte minore rispetto a conversioni basse; questo è legato in maniera importante alla potenziale perdita di controllo termico del sistema reagente, ed è quindi un aspetto non trascurabile in sistemi esposti al rischio di reazioni fuggitive, come quello studiato.

Una successiva trattazione, basata sempre su dati sperimentali, ha permesso di valutare l'incidenza del calore fornito ai sistemi reagenti dall'azione di agitazione. E' risultato che un aumento di qualche decina di giri al minuto dell'agitatore, per il sistema in oggetto, può portare ad un aumento di ordini di grandezza della potenza termica fornita; inoltre, nel corso di una reazione che vede la crescita esponenziale della viscosità, come è quella di polimerizzazione di metilmetacrilato, anche il calore di mescolamento aumenta esponenzialmente con la conversione.

Questi risultati sono stati implementati nel programma creato allo scopo di simulare il comportamento di un reattore di polimerizzazione di MMA in presenza di acceleranti, simile a quello oggetto dell'incidente. Il programma dava la possibilità di inserire nei dati di input, oltre all'accelerante utilizzato, anche la temperatura di camicia del reattore, la temperatura iniziale del reattore, la quantità di inibitore usato, la quantità iniziale di prepolimero, il numero di giri dell'agitatore e il diametro della girante dello stesso. Gli output standard sono i profili di temperatura e conversione del sistema, ma è possibile visualizzare altre informazioni modificando il codice del programma. Sono quindi state svolte delle simulazioni per studiare

il caso dell'incidente che ha portato alla distruzione di uno stabilimento, originato presumibilmente da una reazione fuggitiva.

Le considerazioni che si possono fare sulla base dei risultati delle simulazioni sono le seguenti.

- La temperatura di camicia è sicuramente il parametro determinante, visto che ha un'influenza molto forte sulla cinetica di decadimento dell'inibitore, e quindi anche una miscela inibita a temperatura superiore ai 90° C può sviluppare una runaway nel giro di poche ore. Nel caso dell'incidente, si sarebbe probabilmente potuto diminuire la probabilità di eventi incidentali applicando un sistema di controllo della temperatura della camicia, che nel caso trattato era mancante.
- La concentrazione di inibitore ha un ruolo importante sul tempo di induzione: un sottodosaggio iniziale di inibitore diminuisce il tempo necessario per arrivare alla soglia inferiore di concentrazione dello stesso, e quindi un inizio anticipato della reazione.
- La temperatura iniziale del reattore, corrispondente a quella a cui i reattivi vengono alimentati, ha un effetto transitorio, visto che viene rapidamente equilibrata dalla camicia. Nonostante questo, per temperature molto alte, può avere un effetto tale sul tempo di induzione da anticipare notevolmente lo sviluppo della reazione, addirittura prima di arrivare alla condizione di equilibrio con la camicia.
- La concentrazione iniziale di prepolimero condiziona in vari modi il corso della reazione: una concentrazione alta corrisponde ad uno scambio termico meno efficace, alla luce della sua influenza sul coefficiente globale, di cui si è parlato in precedenza. Di conseguenza, nella normale conduzione del processo, un sottodosaggio di prepolimero migliora lo scambio, quindi se la camicia ha la temperatura prevista, migliora eventuali off-set della temperatura dei reagenti. Se invece, come è probabilmente accaduto nel corso della reazione, la temperatura della camicia è maggiore, un migliore scambio termico dovuto ad una dose bassa di prepolimero porta ad un consumo più veloce di inibitore e ad uno sviluppo più rapido della runaway.
- Il calore ceduto dal mescolamento, per il numero di giri previsto per uno stadio di blender, si è rivelato del tutto secondario agli altri fattori.

Secondo i risultati delle simulazioni, una perdita di controllo della temperatura nei tempi riportati dalle descrizioni dell'incidente, può essere avvenuta da una combinazione dei fattori prima descritti, tra cui riveste una importanza fondamentale la temperatura della camicia.

Il programma utilizzato, di cui sono stati confrontati alcuni risultati con i dati sperimentali, dimostra una buona capacità descrittiva, in particolare dei tempi di induzione e della temperatura di ceiling, fornendo dati di output nel complesso affidabili.

Rimangono tuttavia alcuni margini di miglioramento: dal momento che, confrontando risultati delle simulazioni con dati sperimentali, a volte la temperatura calcolata risulta maggiore di quella reale a parità di conversione, andrebbe verificato se questo è dovuto alla diversità dei sistemi reagenti, o se esiste realmente una leggera sovrastima.

Altro aspetto da approfondire, è la distribuzione delle fasi all'interno del reattore: andrebbe implementato un modello in grado di descrivere il cambiamento di stato della miscela reattiva all'interno del reattore. Anche questo aspetto può essere approfondito nel corso di analisi future.



```

G = 1.8 / 2#                                'Geometric factor:
Diameter = G * Height (D=xH)
V0 = 3.14 * G ^ 2 * H ^ 3 / 4              'volume réacteur
(m3)
Awet = 3.14 * G * H ^ 2 * (txremp + G / 4) 'Wet surface (m2)
m = V0 * txremp * rol                       'reactant mass
(kg)
Phi = (m * cpl + m5m3 * CpSS) / (m * cpl)  'Adiabaticity
Indicator
CpSS = 477                                  'SS Heat capacity
(J.kg-1.K-1)
vl = 1 / rol                                'Specific volume
(m3/kg)
m5m3 = 1000                                'Tank mass (kg)

Dgir = Sheets("Input").Cells(12, 8)        'Diametro girante
Ngiri = Sheets("Input").Cells(11, 8)       'Numero di giri

'*****
'
'                               Free Volume Model
'*****
alfap = 0.00048                            'parametro alfa
polimero
alfam = 0.001                              'parametro alfa
monomero
Tgp = 387                                  'Temperatura di
transizione vetrosa polimero
Tgm = 167                                  'Temperatura di
transizione vetrosa monomero

vfcr = 0.2                                 'volume libero
critico
vfcr1 = 0.05                               'volume libero
critico primo
'*****
'
'                               Acquisizione dati di Input
'*****
Temp = Sheets("Input").Cells(4, 8) + 273
Text = Sheets("Input").Cells(5, 8) + 273
CIN = Sheets("Input").Cells(6, 8)
X = Sheets("Input").Cells(8, 8)
dt = Sheets("Input").Cells(9, 12)
'*****
'
'                               Inizializzazione variabili di iterazione
'*****
tend = 1500000                             'end time (s)

```



```

Xini = X                                     'concentrazione
iniziale monomero
tstep = 0.5                                  'intervallo di
tempo minimo per il display risultati iterazione
Deltatind = dt                               'inizializzazione
delta t per iterazione tempo di induzione
Tempstep = 0.5                               'intervallo di
temperatura minimo per il display risultati iterazione
txremp = 0.6                                 'fill level (-)
tind = 0                                      'inizializzazione
tempo di induzione per calcolo Deltatind
tindtot = 0                                  'inizializzazione
tempo di induzione complessivo
U = fU(X)                                     'inizializzazione
coefficiente globale di scambio termico jacket
Astar = fAstar()                             'calcolo fattore
pseudopreesponenziale per calcolo tind
Tempini = Temp                               'Temperatura
iniziale
k = 1                                         'contatore primo
ciclo
i = 1                                         'contatore secondo
ciclo
switch = 1
rop = frop(Temp)                             'densità polimero
rom = from(Temp)                             'densità monomero
romix = rom * rop / (rop * (1 - X) + rom * (X))
visc = 0.0035 * Exp(19.398 * X)
Re = romix * (Ngiri / 60) * (Dgir ^ 2) / visc
Ne = 7.852 * (1 / Re) + 0.784
Qag = Ne * ((Dgir) ^ 5) * ((Ngiri / 60) ^ 3) * romix

Sheets("Input").Cells(3, 4) = U
'*****
'                               Ciclo di risoluzione: Tempo di Induzione
'*****
For k = 1 To 100 Step 1

Tempold = Temp
Flag:

'Bilancio di energia. Temperatura all'interno del reattore
dopo il tempo Deltatind
Temp = Temp - ((U * Awet * (Temp - Text)) - Qag) / (m * cpl) *
Deltatind

'Verifica conservazione seconda legge TD
'If Not Temp = Text Then
'If (Tempini - Text) / ((Temp - Text)) < 0 Then
'Temp = Tempold

```

```

'Deltatind = 0.25 * Deltatind
'GoTo Flag
'End If
'End If

'Bilancio di materia.Concentrazione dell'inibitore dopo
l'intervallo Deltatind
kind = fkind(Temp)
CIN = CIN * Exp(-kind * Deltatind)

'Verifica dell'effetto della camicia. Aggiustamento del
Deltatind
tindtot = tindtot + Deltatind

'Verifica del valore minimo di concentrazione inibitore
If CIN < Sheets("Input").Cells(7, 8) Then k = 100 Else k = 1

'Esposizione dei risultati
Sheets("Data").Cells(i + 2, 3) = tindtot / 3600
Sheets("Data").Cells(i + 2, 4) = Temp - 273
Sheets("Data").Cells(i + 2, 5) = CIN
Sheets("Data").Cells(i + 2, 6) = X

i = i + 1
Next k

'*****
'                               Ciclo di risoluzione: Reazione e Runaway
'*****
Tempini = Temp                               'temperatura
iniziale reazione

ooo = 1
tprev = 0
Tempprev = Temp
For t = 0 To tend Step dt

If Abs(Temp - Tempprev) > Tempstep Then
ooo = 1
Else
End If

If Abs(t - tprev) > tstep Then
ooo = 1
Else
End If

```



```
'Ferma la routine per temperature sopra i 1000
If Temp >= 1000 Then
Exit For
Else
End If

If t / 3600 + tindtot / 3600 > 50 Then Exit For

Next t

Sheets("Input").Select

End Sub
```

## Modulo 2

```
Option Explicit
Dim f As Double
```

```
'*****Function relative al tempo di induzione
```

```
Public Function fkind(Temp) As Double
```

```
If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 1 Then fkind = 2.78265E+15 *
Exp(-134985 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3,
8) = 2 Then fkind = 350429000000000# * Exp(-128096 / (8.314 *
Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 3 Then fkind =
407000000000000# * Exp(-128542 / (8.314 * Temp)) Else If
Sheets("Input").Cells(3, 8) = 4 Then fkind = 21700000000000# *
Exp(-119005 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3,
8) = 5 Then fkind = 4.41E+15 * Exp(-138735 / (8.314 * Temp))
```

```
'calcolo della fkind
```

```
End Function
```

```
Public Function fU(X) As Double
```

```
'fU = 0
fU = 605.39 * Exp(-4.995 * X)
```

```
End Function
```

```
Public Function ftind(Temp, Astar) As Double
```

```
If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 1 Then ftind = Astar *
Exp(134985 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3,
8) = 2 Then ftind = Astar * Exp(128542 / (8.314 * Temp)) Else
If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 3 Then ftind = Astar *
Exp(138735 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3,
8) = 4 Then ftind = Astar * Exp(119005 / (8.314 * Temp)) Else
If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 5 Then ftind = Astar *
Exp(141321 / (8.314 * Temp))
```

```
End Function
```

```
Public Function fAstar() As Double
```

```
If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 1 Then fAstar = Exp((-34.035)
- Log(-Log(0.01)) + Log(-Log((Sheets("Input").Cells(7, 8)) /
(Sheets("Input").Cells(6, 8)))))) Else If
Sheets("Input").Cells(3, 8) = 2 Then fAstar = Exp((-32.113) -
Log(-Log(0.01)) + Log(-Log((Sheets("Input").Cells(7, 8)) /
```

```

(Sheets("Input").Cells(6, 8)))) Else If
Sheets("Input").Cells(3, 8) = 3 Then fAstar = Exp((-34.496) -
Log(-Log(0.01)) + Log(-Log((Sheets("Input").Cells(7, 8)) /
(Sheets("Input").Cells(6, 8)))) Else If
Sheets("Input").Cells(3, 8) = 4 Then fAstar = Exp((-29.18) -
Log(-Log(0.01)) + Log(-Log((Sheets("Input").Cells(7, 8)) /
(Sheets("Input").Cells(6, 8)))) Else If
Sheets("Input").Cells(3, 8) = 5 Then fAstar = Exp((-35.88) -
Log(-Log(0.01)) + Log(-Log((Sheets("Input").Cells(7, 8)) /
(Sheets("Input").Cells(6, 8))))

```

End Function

```

'*****Function
relative alla reazione*****

```

Public Function fkap0(Temp) As Double

```

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 1 Then fkap0 = 28976624 *
Exp(-85099 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3,
8) = 2 Then fkap0 = 194170019232# * Exp(-112378 / (8.314 *
Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 3 Then fkap0 =
159730727 * Exp(-89434 / (8.314 * Temp)) Else If
Sheets("Input").Cells(3, 8) = 4 Then fkap0 = 798109 * Exp(-
71606 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("Input").Cells(3, 8) =
5 Then fkap0 = 3782894 * Exp(-77526 / (8.314 * Temp))

```

'calcolo della kap0 nuova subroutine  
End Function

Public Function from(Temp) As Double

```

from = -9.4146 * 10 ^ -6 * ((Temp - 273) ^ 3) + 1.3028 * 10 ^
-3 * ((Temp - 273) ^ 2) - 1.1552 * (Temp - 273) + 9.6339 * 10
^ 2

```

'calcolo densità monomero al variare della temperatura.  
'Range di validità da 0 a 300 C  
End Function

Public Function frop(Temp) As Double

```

frop = -0.0014 * ((Temp - 273) ^ 2) - 0.2309 * (Temp - 273) +
1195

```

'calcolo densità monomero al variare della temperatura  
End Function

Public Function feps(rom, rop) As Double

```

feps = (rom / rop) - 1

```

```
'calcolo coefficiente espansione volumetrica monomero/polimero
End Function
Public Function fvm(X, eps) As Double

fvm = (1 - X) / (1 + eps * X)
'calcolo frazione volumetrica monomero
End Function
Public Function fvp(vm) As Double

fvp = 1 - vm
'calcolo frazione volumetrica polimero
End Function
Public Function fvmf(Temp) As Double

fvmf = 0.025 + 0.001 * (Temp - 167)
'calcolo volume libero monomero
End Function
Public Function fvpf(Temp) As Double

fvpf = 0.025 + 0.00048 * (Temp - 387)
'calcolo volume libero polimero
End Function
Public Function fvf(vm, vp, vfm, vfp) As Double

fvf = vm * vfm + vp * vfp
'calcolo volume libero miscela
End Function
Public Function fA(Temp) As Double

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 1 Then fA = -0.4142 * (Temp -
273) + 95.198 Else fA = -0.7017 * (Temp - 273) + 117.48

'calcolo coefficiente esponenziale per gt
End Function
Public Function fvfcr(Temp) As Double

fvfcr = ((0.025 + 0.001 * (Temp - 167)) * 0.84) + ((0.025 +
0.00048 * (Temp - 387)) * 0.16)
'calcolo volume libero critico
End Function
Public Function fgt(vf, vfcr, A) As Double

If vf < vfcr Then fgt = Exp(A * (vf - vfcr)) Else fgt = 1

'calcolo gt
End Function
Public Function fgp(vf, vfcr1) As Double

If vf < vfcr1 Then fgp = 0.000853 * Exp(101.3807 * vf) Else
fgp = 1
```

```
'calcolo gp
End Function
Public Function falfa(gt, gp) As Double

falfa = gp / (gt ^ 0.5)

'calcolo alfa
End Function
Public Function fqr(dXdt) As Double

fqr = 543350 * dXdt
'qr [W/kg] = DHreaz [J/kg] * dXdt [K/s]
End Function
Public Function fbeta(X, Temp, Xmax, Tmax, alfa) As Double
Tmax = 550

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 1 Then
If Temp < (144 + 273) Then fbeta = 1
If Temp > (144 + 273) Then fbeta = (6.08422131429946E-02 /
(((Temp - 273) / 188) ^ 1) - 0.704179333553051)) * (((188 -
(Temp - 273)) / 40))
Xmax = 0.54
Tmax = 188 + 273
End If

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 2 Then
If Temp < (89 + 273) Then fbeta = 1
If Temp > (89 + 273) Then fbeta = (0.125744 / (((Temp - 273)
/ 172) ^ 2.812782) - 0.00948)) * (((172 - (Temp - 273)) / (172
- 87)))
Xmax = 0.62
Tmax = 170 + 273
End If

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 3 Then
If Temp < (135 + 273) Then fbeta = 1
If Temp > (135 + 273) Then fbeta = (1.25 / (((Temp - 273) /
176) ^ 1.2) + 0.016391)) * (((176 - (Temp - 273)) / (176 -
133)))
Xmax = 0.56
Tmax = 176 + 273
End If

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 4 Then
If Temp < (113 + 273) Then fbeta = 1
If Temp > (113 + 273) Then fbeta = (1.35 / (((Temp - 273) /
187) ^ 1.2) + 0.8)) * (((187 - (Temp - 273)) / (187 - 113)))
Xmax = 0.6
Tmax = 176 + 273
```



```
End If

If Sheets("Input").Cells(3, 8) = 5 Then
If Temp < (88 + 273) Then fbeta = 1
If Temp > (88 + 273) Then fbeta = (0.52 / (((Temp - 273) /
176) ^ 1) - 0.016391)) * (((176 - (Temp - 273)) / (176 - 88)))
Xmax = 0.62
Tmax = 174 + 273
End If

If Temp > (Tmax - 1) Then
If X < Xmax Then
alfa = 0
Else: alfa = (-2.3174 * X + 1.1722) * Abs((X - Xmax) / Xmax)
End If
End If
End Function
Public Function dXdt(alfa, kap0, beta, X, Temp, switch, Tmax)
As Double

dXdt = alfa * kap0 * (1 - X) * beta

End Function

Public Function frol(Temp) As Double

frol = 0.025 * Temp ^ 2 - 9.1515 * Temp + 923.1

End Function
Function dTdt(m, qr, U, Awet, Temp, Text, cpl, Phi, Qag, beta,
Tmax) As Double

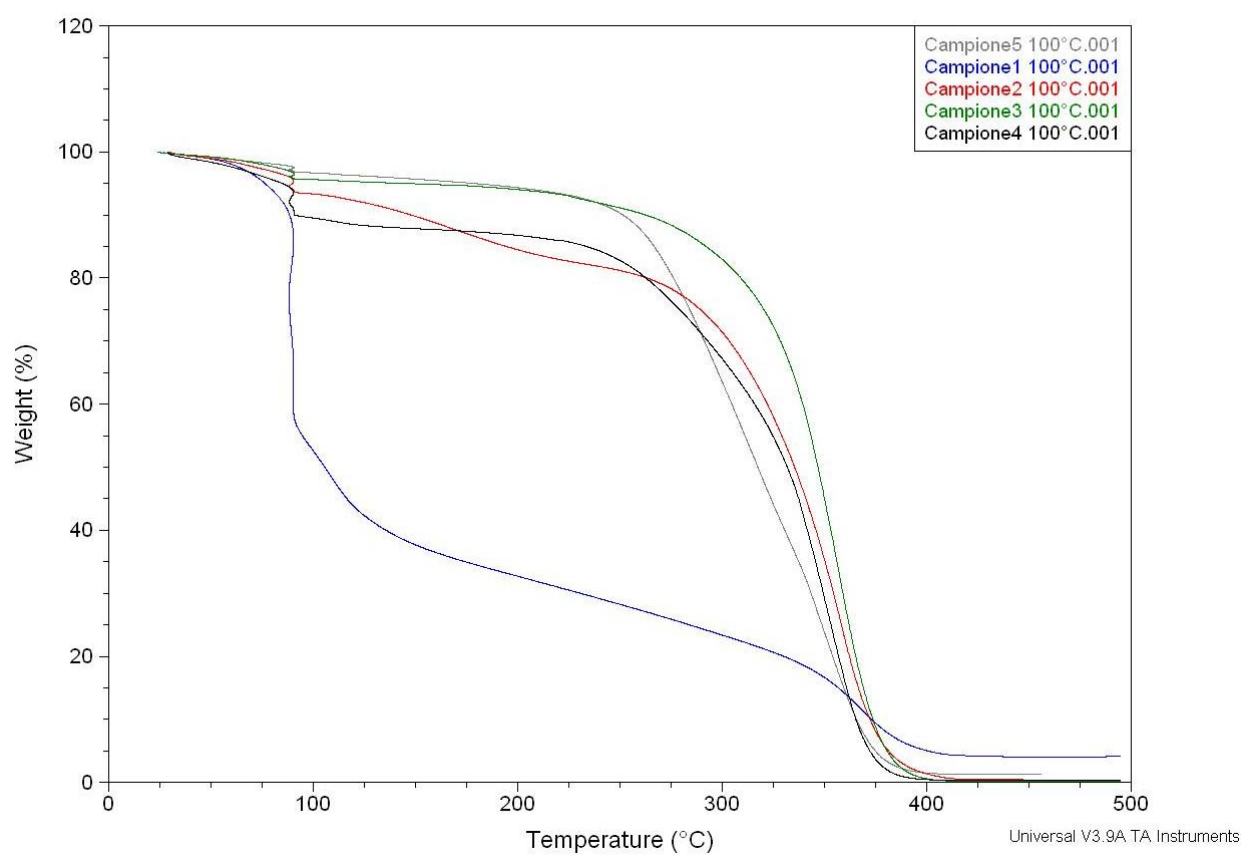
dTdt = (m * qr - (U * Awet * (Temp - Text)) + Qag) / (Phi * m
* cpl)

End Function
```



## Appendice B

*Termogravigramma ottenuto dall'analisi del contenuto delle provette estratte in tempi diversi durante la prova di polimerizzazione isoterma in fiala a 100°C. Variazione di peso su temperatura.*



*Termogravigramma ottenuto dall'analisi del contenuto delle provette estratte in tempi diversi durante la prova di polimerizzazione isoterma in fiala a 100°C. Variazione di peso su tempo.*

