



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

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

**SVILUPPO DI UN MODELLO DI REATTORE
DI POLIMERIZZAZIONE IN SOLUZIONE DEL
METILMETACRILATO**

Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Giuseppe Maschio

Laureando: FRANCESCO RIGON

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

INDICE

INTRODUZIONE	5
Capitolo 1: PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE RADICALICA DI MONOMERI ACRILICI	9
1.1 Reazioni di polimerizzazione radicalica	9
1.1.1. Generalità	9
1.1.2. Reazione d'inizio	11
1.1.3. Reazione di propagazione	13
1.1.4. Reazione di trasferimento di catena	14
1.1.5. Reazione di termine	14
1.2 Tecniche di polimerizzazione	16
1.2.1 Generalità	16
1.2.2 Polimerizzazione in soluzione	18
1.3 Dinamica e gestione ottimale dei reattori di polimerizzazione	16
1.3.1. Generalità	16
1.3.2. Reattori di polimerizzazione discontinui	17
1.3.3. Effetto dell'incremento di viscosità sullo scambio di calore e sul sistema di agitazione	17
1.3.3.1. <i>Effetto dell'incremento di viscosità sul trasferimento del calore</i>	18
1.3.3.2. <i>Effetto della variazione della viscosità sulla potenza di agitazione</i>	21
1.3.4 Relazioni per la determinazione dei coefficienti di scambio termico	22
Note Bibliografiche	25
Capitolo 2: CINETICA DELLA REAZIONE DI POLIMERIZZAZIONE DEL METILMETACRILATO	27
2.1. Cinetica della reazione	27
2.2. Influenza dei fenomeni diffusivi sulla cinetica di reazione	29
Note Bibliografiche	32

Capitolo 3: SVILUPPO DEL MODELLO MATEMATICO	33
<i>Introduzione</i>	33
3.1. Sviluppo del bilancio materiale e della distribuzione dei pesi molecolari	34
3.2. Sviluppo del bilancio di energia	38
3.2.1 Parametri termodinamici e fisici del modello	40
3.3. Metodo di Eulero e Condizioni Iniziali	41
3.3.1. Metodo di Eulero	41
3.3.2. Condizioni Iniziali	42
<i>Note Bibliografiche</i>	43
Capitolo 4: RISULTATI DELLE SIMULAZIONI E DISCUSSIONE	45
<i>Introduzione</i>	45
4.1. Confronto con i dati sperimentali	46
4.1.1 Confronto con la prima campagna sperimentale	46
4.1.2 Confronto con la seconda campagna sperimentale	49
4.1.3 Conclusioni	51
4.2. Simulazione di un reattore industriale	52
4.2.1 Condizioni normale funzionamento	52
4.2.2 Blocco agitazione	53
4.2.3 Sporramento pareti del reattore	55
4.2.4 Errore nel dosaggio dei reagenti	55
4.2.5 Scale-up	58
4.3 Discussione dei Risultati	60
<i>Note Bibliografiche</i>	62
CONCLUSIONI	63
<i>Lista dei simboli</i>	65
APPENDICE	67

INTRODUZIONE

Questo lavoro di tesi verte su uno studio finalizzato alla realizzazione di un modello per la reazione di polimerizzazione in soluzione del Metilmetacrilato. Tale modello ha lo scopo di seguire la cinetica e l'andamento dei pesi molecolari e della polidispersità durante la reazione di polimerizzazione, in un sistema non isoterma, quindi risolvendo anche l'equazione di bilancio dell'energia. L'ottimizzazione ed il miglioramento delle condizioni di sicurezza e di qualità dei prodotti sono tra gli obiettivi principali delle industrie chimiche, in particolare delle industrie del settore della chimica fine (farmaceutiche, vernici, polimeri, ecc.), quindi un modello che possa simulare il processo è uno strumento prezioso per valutare modifiche alle condizioni di esercizio e simulare criticità.

L'importanza industriale e commerciale dei materiali polimerici ha indirizzato molti ricercatori verso uno studio sempre più approfondito delle reazioni di polimerizzazione in sistemi concentrati ad elevata conversione, problematica molto interessante per l'ingegneria in quanto sovente i meccanismi di reazione e la determinazione dei parametri cinetici vengono studiati in sistemi diluiti, mentre nella pratica industriali sono comuni sistemi concentrati ad elevata viscosità.

L'ottimizzazione di un processo si rende quindi necessaria al fine di diminuire i costi, aumentare la produttività, migliorare la qualità dei prodotti ottenuti, prevenire gli incidenti e ridurre l'impatto ambientale. La conduzione ottimale di un processo, richiede la conoscenza sia dei parametri puramente cinetici e termodinamici che di quelli di processo nonché la valutazione dei limiti di sicurezza della reazione stessa. Questi influenzano l'andamento della reazione e le proprietà dei prodotti ottenuti.

Nel caso delle reazioni di polimerizzazione il processo è ulteriormente complicato dalla drastica variazione delle proprietà del sistema reagente, in particolare della viscosità, durante il corso della reazione stessa. Questo incremento di viscosità influenza fortemente non solo la

cinetica, con una forte autoaccelerazione della velocità del processo in quanto la reazione diventa controllata da fenomeni diffusivi (*effetto gel o effetto Trommsdorff*), ma anche la distribuzione dei pesi molecolari, i processi di scambio di calore e di materia e la qualità del miscelamento all'interno nel reattore.

Per la realizzazione del modello è stata sviluppata una tecnica che, utilizzando funzioni generanti, descrive il comportamento dinamico di un reattore miscelato semplicemente attraverso equazioni differenziali ordinarie. Sulla base di questa tecnica è stato sviluppato un modello matematico ed un programma di calcolo per valutare la conversione, il peso molecolare medio, la polidispersità, la viscosità e la temperatura per la polimerizzazione radicalica del metilmetacrilato in soluzione di etilacetato.

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

La tesi è strutturata essenzialmente in due parti. La prima parte, di carattere sostanzialmente teorico, è suddivisa in tre capitoli.

Il primo capitolo si propone di dare una panoramica dei processi di polimerizzazione radicalica di monomeri acrilici ed in particolare del processo di polimerizzazione radicalica del Metilmetacrilato introducendo anche le problematiche connesse alla conduzione di tali processi su scala industriale.

Nel secondo capitolo viene descritta la cinetica che caratterizza la reazione di polimerizzazione.

Mentre terzo capitolo viene presentato il modello del reattore, i parametri necessari al suo funzionamento, e il bilancio di energia che determina la temperature all'interno del reattore, mentre un listato del programma di calcolo è allegato in appendice.

Nella seconda parte sono illustrate le simulazioni che sono state fatte, una prima serie è stata utilizzata per validare il modello sulla base dei dati sperimentali in nostro possesso. La seconda serie di simulazioni è stata eseguita per analizzare la dinamica di un ipotetico reattore di scala industriale, di cui sono stati ipotizzate alcune situazioni critiche quali: guasto al sistema di

agitazione, sporramento delle pareti del reattore e errori nel dosaggio dei reagenti. Infine è stato simulato uno scale-up di un reattore dalla scala di laboratorio a quella industriale, andando ad evidenziare le problematiche dell'operazione e i limiti del modello.

Capitolo 1

PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE RADICALICA DI MONOMERI ACRILICI

1.1 Reazioni di polimerizzazione radicalica

1.1.1 Generalità

La polimerizzazione radicalica é un tipico esempio di reazione a catena che ha come punto di partenza la costituzione di una specie chimica ad alta reattività (reazione di inizio), e come punto finale lo spegnimento della specie reattiva (reazione di termine). Tra questi due stadi, si ha un grande numero di reazioni di addizione di monomero simili fra loro in cui, il sito reattivo formato da un radicale libero, si sposta ogni volta su atomi diversi (reazione di propagazione). Durante la propagazione, le molecole di monomero si addizionano una per una ad un centro attivo: di conseguenza questo rimane sempre incorporato nella stessa molecola (catena in crescita), la cui massa molecolare aumenta in modo generalmente assai rapido.

In molte polimerizzazioni a catena (specie in soluzione o in presenza di un agente di trasferimento) é presente un'ulteriore reazione, di entità relativamente modesta, ma con effetti rilevanti sulle caratteristiche del prodotto: la reazione di trasferimento di catena. Questa reazione provoca l'arresto della crescita della macromolecola, ma non della crescita cinetica, in quanto il centro attivo migra sull'agente di trasferimento e da origine ad una seconda macromolecola vivente.

Da un punto di vista termodinamico, il processo di polimerizzazione a catena di monomeri olefinici, comporta una diminuzione dell'entropia del sistema ($-80\text{--}180 \text{ J/K mol}$) derivante da una perdita di entropia traslazionale, unito ad una variazione di entalpia anch'essa negativa ($-30\text{--}150 \text{ KJ/mol}$). La causa della esotermicità del processo é da addebitare alla "trasformazione" di un legame in uno meno energetico.

Lo schema classico di un processo di polimerizzazione radicalica é riassunto in **Tab.1.1**.

Tab. 1.1 Schema generale semplificato della polimerizzazione radicalica

<i>Stadi</i>	<i>Espressioni cinetiche della velocità</i>
<u>Reazione di inizio:</u>	
1a) $I \Rightarrow 2R^\bullet$	$v_r = 2fk_d[I]$
1b) $R^\bullet + M \Rightarrow P_1^\bullet$	$v_i = k_i [M][R^\bullet]$
<u>Reazione di propagazione:</u>	
2a) $P_1^\bullet + M \Rightarrow P_2^\bullet$	
2b) $P_n^\bullet + M \Rightarrow P_{n+1}^\bullet$	$v_p = k_p [P][M]$ dove $[P^\bullet] = \sum_n [P_n^\bullet]$
<u>Reazione di trasferimento:</u>	
3a) $P_n^\bullet + A-B \Rightarrow P_nA + B^\bullet$	$v_{tr} = k_{tr}[P^\bullet][AB]$
3b) $B^\bullet + M \Rightarrow P_1^\bullet$	$v_{ri} = k_{ri}[M][B^\bullet]$
<u>Reazione di terminazione:</u>	
4a) $P_n^\bullet + P_m^\bullet \Rightarrow P_{n+m}$	
4b) $P_n^\bullet + P_m^\bullet \Rightarrow P_n + P_m$	$v_t = k_t [P^\bullet]^2$ dove $k_t = k_{t.d} + k_{t.c}$

1.1.2 Reazione d'inizio

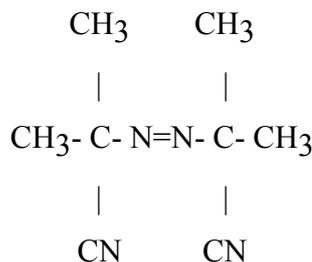
Si definisce reazione d'inizio la reazione (o serie di reazioni) che trasforma una molecola di monomero in un radicale capace di propagare e quindi, di formare una catena macromolecolare.

L'innesco della catena può avvenire in diverse maniere. Solitamente, per il metilmetacrilato, monomero utilizzato in questo studio, l'inizio viene affidato ad una sostanza chiamata iniziatore. Essa é capace di generare frammenti radicalici che, attaccando una molecola di monomero, trasferiscono su di essa il centro attivo per avviare lo stadio successivo detto “propagazione”.

L'iniziatore è una sostanza a basso peso molecolare, che fornisce dei radicali liberi detti primari. Il radicale così formato è in grado di reagire rapidamente con un monomero insaturo, addizionandovisi scindendo il doppio legame e formando così un nuovo radicale, generalmente più stabile del precedente, che costituisce il centro attivo della polimerizzazione. Questo processo rappresenta la reazione d'inizio della catena.

I perossidi e gli azocomposti, entrano nel novero degli iniziatori più comunemente usati nella polimerizzazione radicalica. Tra gli iniziatori radicalici vengono impiegati molto

frequentemente il Benzoinperossido (BPO), il Laurilperossido (LPO) e l'Azobisisobutirronitrile (AIBN). In questo lavoro è stato utilizzato l'Azobisisobutirronitrile (AIBN).



Nell'AIBN l'elevata energia dei legami C-N ed N=N (rispettivamente 70 e 100 kcal/mole) non lascerebbe presupporre un impiego come iniziatore. Tuttavia, la formazione di una molecola di N₂, fornisce una forte spinta alla reazione di decomposizione (il calore di formazione dell'azoto è 225 kcal/mole). L'AIBN si decompone esattamente secondo una reazione di 1° ordine e poiché in ogni decomposizione si formano due radicali isobutirronitrilici da ciascuna molecola, per cui la velocità di formazione dei radicali è doppia di quella di decomposizione. La costante di velocità di questa reazione in metilmetacrilato è data dalla seguente espressione di Arrhenius^{(1),(4)}:

$$k_d = 1.33 * 10^{15} \exp\left(\frac{30700}{RT}\right) \quad [l/mol * \text{s}^{-1}] \quad (1.1)$$

In **Tab. 1.2** sono riportati i parametri chimici dell'AIBN.

Tab. 1.2 Parametri chimici del AIBN.

INIZIATORE	PM	T(°C) di dimezzamento in ore:			A s ⁻¹	Ea kJ/mole
		0.1	1	10		
AIBN	164.21	102	79	59	1.33E+15	128.44

Non tutti i radicali primari prodotti riescono ad iniziare la reazione, in quanto alcuni (circa il 30%), si consumano in reazioni secondarie competitive. Infatti questi radicali vengono prodotti in una “gabbia” formata dalle molecole del solvente (se presente), e possono impiegare un tempo relativamente grande per diffondere al di fuori della gabbia stessa. Può anche accadere che i radicali primari che innescano la reazione siano inferiori a quelli prodotti dalla decomposizione

dell'iniziatore a causa di una loro ricombinazione prima della diffusione con riformazione dello stesso iniziatore oppure, come nel caso dell'AIBN, con formazione di tetrametil-succinodinitrile (1) e/o dimetil-N-(2-ciano,2-propil)chetimmina (2) composti stabili e pertanto inattivi.



Qualunque sia il meccanismo di disattivazione dell'iniziatore, il risultato finale è sempre una diminuzione dei radicali effettivamente disponibili per la polimerizzazione rispetto a quelli prodotti nella decomposizione. Per tenere conto di una tale riduzione, si introduce nell'equazione cinetica che esprime la velocità di formazione dei radicali, un fattore di efficienza f (o fattore di resa radicalica) definito appunto come la frazione dei radicali primari prodotti che causa l'inizio di una catena. Esso è dato dal rapporto tra la velocità con la quale viene effettivamente iniziata una catena polimerica e quella con la quale vengono prodotti i radicali primari ($f = v_i / v_p$). Nel nostro caso è stato utilizzato un fattore $f = 0.4$ (costante durante tutto l'arco della reazione⁽²⁾)

1.1.3 Reazione di propagazione

L'addizione successiva di altre molecole di monomero sul radicale secondario P_1^\bullet , costituisce la fase di propagazione o di accrescimento di catena. Durante lo stadio di propagazione della catena, le molecole di monomero si possono aggiungere al macroradicale secondo una disposizione testa-coda o testa-testa.

La costante di velocità di questa reazione in metilmetacrilato è data dalla seguente espressione di Arrhenius⁴:

$$k_p = 4.41 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-4350}{RT}\right) \quad [l/mol^*] \quad (1.2)$$

1.1.4 Reazioni di trasferimento di catena

I radicali polimerici in accrescimento, oltre a reagire con il monomero nella propagazione o con altri radicali nella terminazione, possono reagendo con altre molecole, trasferire a queste il centro attivo formando una molecola di polimero "morta" e un nuovo radicale. La reattività di quest'ultimo verso il monomero è in genere molto grande, per cui attraverso la reazione di riinizio una nuova catena può ricominciare a crescere. Normalmente questa reazione non altera la velocità di polimerizzazione, ma ha l'effetto solo di riduzione del peso molecolare perché agisce come una terminazione della catena in crescita.

La reazione di trasferimento può avvenire con tutte le sostanze presenti nel sistema: monomero, polimero, solvente, iniziatore e agente di trasferimento. Dato che le reazioni sono entrambe in competizione con quella di propagazione, l'effetto globale del trasferimento sulla polimerizzazione dipenderà essenzialmente dalle velocità relative di tali reazioni e quindi più esattamente dal rapporto tra la k_{tr} e la k_p , che è detto appunto costante di trasferimento.

La costante di velocità di queste reazioni in metilmetacrilato sono date dalla seguente espressione di Arrhenius⁴:

$$k_{tr,m} = 4.67 * 10^{-2} \exp\left(\frac{-888}{RT}\right) \quad [l/m] \quad (1.3)$$

$$k_{tr,s} = 6.55 * 10^{14} \exp\left(\frac{-24000}{RT}\right) \quad [l/m] \quad (1.4)$$

dove: $k_{tr,m}$ costante di velocità di trasferimento al monomero e $k_{tr,s}$ costante di velocità di trasferimento al solvente

1.1.5 Reazioni di termine

La caratteristica tipica delle più comuni reazioni di termine nella polimerizzazione radicalica è di essere reazioni bimolecolari nei riguardi delle catene in accrescimento. Lo spegnimento dei radicali può avvenire secondo due meccanismi: la reazione di accoppiamento (4a) e quella di disproporzionamento (4b). Nella seconda si ha formazione di una catena insatura e di una satura mediante estrazione di un atomo di H₂ dalla posizione β rispetto al radicale e addizione su un'altra

catena. La terminazione per disproporzionamento non altera il numero delle catene né la loro lunghezza, si forma però una molecola di polimero con un doppio legame terminale.

Viceversa la terminazione per accoppiamento, in cui due catene crescenti si uniscono con un legame covalente, produce un numero di macromolecole uguale alla metà di quello degli atti di inizio, e conseguente incremento della massa molecolare della catena. Il verificarsi dell'una o dell'altra reazione dipende essenzialmente da due fattori: la natura del radicale in crescita (in particolare la sua facilità a perdere un atomo di idrogeno) e la temperatura.

Per fare una trattazione completa sulla reazione di terminazione bisogna ricordare che questa reazione possiede in genere una bassa energia di attivazione e quindi una elevata probabilità di collisione tra i due radicali. La terminazione bimolecolare tra due macroradicali in una soluzione, comporta pertanto, una rapidissima reazione chimica tra due specie presenti a concentrazione molto bassa e che devono quindi diffondere l'una verso l'altra prima della reazione stessa. E' logico pensare che lo stadio più lento che controlla il processo complessivo sia quello fisico della diffusione dei reagenti.

La costante di velocità di queste reazioni in metilmetacrilato sono date dalla seguente espressione di Arrhenius^{(3),(4)}

$$k_{ta} = 0.108 * k_t \quad (1.5)$$

$$k_{td} = 0.892 * k_t \quad (1.6)$$

$$k_{t0} = 6.5 * 10^7 \exp\left(\frac{-700}{RT}\right) \quad [l/mol*] \quad (1.7)$$

dove: k_{ta} costante di velocità di terminazione per accoppiamento e k_{td} costante di velocità di terminazione per disproporzione, mentre k_{t0} è la costante di velocità di terminazione condizioni standard.

1.2 Tecniche di polimerizzazione

1.2.1 Generalità

I processi di polimerizzazione possono essere classificati, in funzione del numero di fasi presenti nel sistema reagente, in polimerizzazioni omogenee ed eterogenee.

Nella polimerizzazione omogenea (caratteristica dei sistemi in massa ed in soluzione), monomero, solvente ed iniziatore costituiscono un'unica fase ed il solvente del monomero è solvente anche del polimero.

Nella polimerizzazione eterogenea, caratteristica dei sistemi in sospensione, in emulsione e per precipitazione, vi è la concomitanza di due fasi (organica ed acquosa generalmente) nelle quali vengono disciolti i reagenti da utilizzare.

Una delle caratteristiche principali delle reazioni di polimerizzazione è il cambiamento della viscosità nel corso della reazione. In sistemi omogenei, la viscosità aumenta di alcuni ordini di grandezza (l'effetto più marcato si osserva nelle polimerizzazioni in massa rispetto a quelle in soluzione); per sistemi eterogenei, la variazione della viscosità apparente del sistema è modesta per reazioni in emulsione e trascurabile nei sistemi in sospensione.

Tale variazione influenza la cinetica del processo (effetto gel) e le funzionalità del reattore, per quel che riguarda lo scambio termico e l'agitazione.

L'andamento qualitativo della viscosità e del coefficiente di scambio termico in funzione della conversione nei principali sistemi di polimerizzazione è riportato in **fig 1.1**

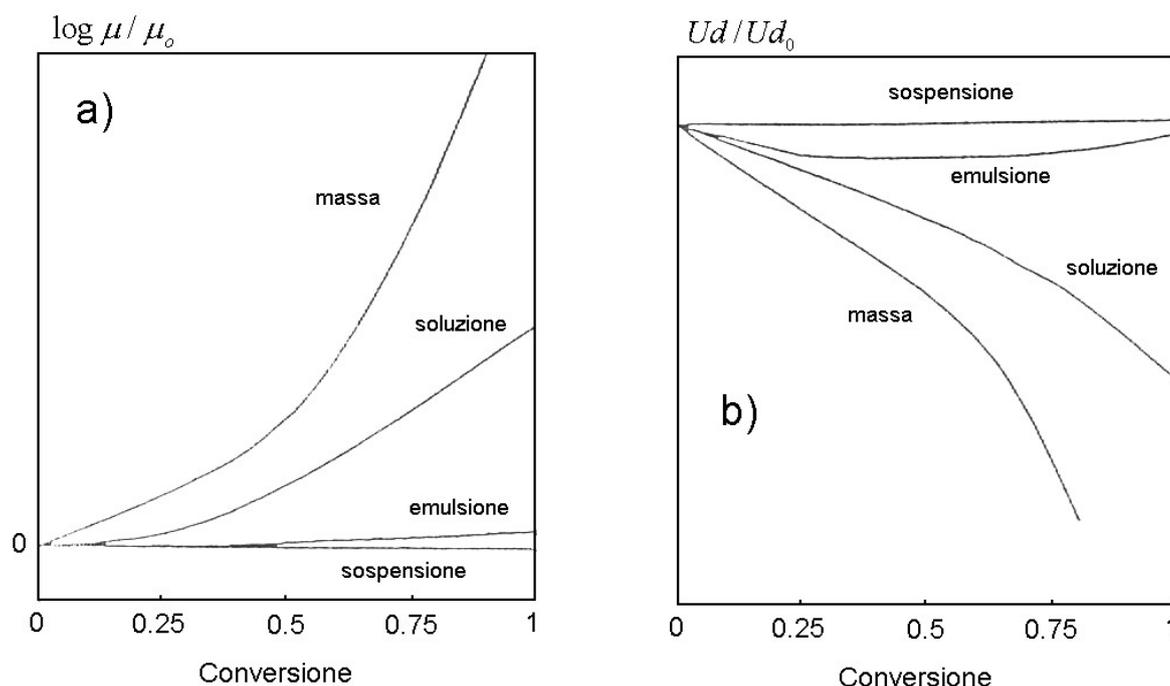


Fig 1.1 Profilo di viscosità e di coefficiente di scambio termico nei processi di polimerizzazione

Da questi grafici è possibile osservare come i profili dei due parametri varino sensibilmente nel caso di reazioni in massa ed in soluzione mentre rimangono praticamente inalterati in quelli in sospensione ed in emulsione.

Le principali caratteristiche dei diversi tipi di polimerizzazione sono riassunte in **Tab. 1.3** ponendo particolare riguardo ai vantaggi ed agli svantaggi nell'utilizzo e visualizzando i principali prodotti polimerici ottenuti industrialmente per ogni processo.

Tab.1.3 Descrizione delle principali tecniche di polimerizzazione

Polimerizzazione e in	Vantaggi	Svantaggi	Produzioni Industriali
Massa	elevata produttività del reattore bassi costi di separazione elevata purezza dei prodotti assenza di reazioni di trasferimento con il solvente	viscosità molto alta problemi di agitazione e scambio termico formazione di incrostazioni sulle pareti	LDPE, LLDPE, PVC, PS, HIPS, PMMA, Poliesteri, PA.
Soluzione	viscosità non elevata agitazione e scambio termico più agevoli rispetto alla massa minor sporco delle pareti	bassa produttività del reattore alti costi di separazione uso di solventi tossici e/o infiammabili presenza di reazioni di trasferimento con il solvente	SBR, PVA, PAN, PS, BR, PMMA, PVAL, EDPM.
Sospensione	bassa viscosità del sistema scambio termico buono costi di separazione contenuti buona purezza dei prodotti	produttività del reattore ridotta operazioni solo discontinue problemi di smaltimento delle acque formazione di incrostazioni sulle pareti	PS, PVC, PMMA, SAN, PP, PTFE, PAN, HDPE.

Emulsione	bassa viscosità del sistema scambio termico buono applicazione diretta del lattice (in alcuni casi)	costi di separazione elevati scarsa purezza dei prodotti problemi di smaltimento delle acque formazione di incrostazioni sulle pareti	PVC, ABS, PVA, PMMA, SAN, CR, PTFE, SBR, NBR.
------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------

In seguito prendiamo in esame la tecnica oggetto del nostro studio.

1.2.2 Polimerizzazione in soluzione

Rispetto alla polimerizzazione in massa si introduce un solvente nel sistema reagente che serve per limitare o ridurre alcuni problemi. La variazione della concentrazione del monomero porta ad un più facile smaltimento del calore oltre che ad una più efficace agitazione. Inoltre la presenza del solvente riduce l'incremento di viscosità tipico delle reazioni in massa anche se non è sufficiente ad abbatterlo completamente, infatti l'effetto gel è ancora presente e ben visibile nei sistemi in soluzione.

Da non trascurare poi il fatto che la presenza del solvente può essere molto utile industrialmente se il polimero ottenuto è impiegato direttamente in soluzione (ad esempio nel campo degli adesivi e delle vernici).

La presenza del solvente provoca però un abbassamento della velocità di reazione e porta all'ottenimento di prodotti con valori di peso molecolare più bassi e con proprietà meccaniche più scadenti. Infatti, la presenza di possibili reazioni di trasferimento di catena con il solvente porta ad un minor valore della vita media dei macroradicali e, conseguentemente, ad una diminuzione del peso molecolare medio del polimero. A ciò bisogna aggiungere il problema connesso alla separazione del polimero dalla soluzione al termine della reazione; questo problema incide in maniera significativa sull'economia dell'impianto per quel che riguarda la purificazione del polimero ed il recupero del solvente.

Per ovviare a quest'ultimo problema, negli ultimi anni, è stata studiata la possibilità di utilizzare come solventi fluidi supercritici.

1.3 Dinamica e gestione ottimale dei reattori di polimerizzazione:

Problematiche connesse alla conduzione di un processo di polimerizzazione (agitazione e scambio termico)

1.3.1 Generalità

Come già evidenziato, le reazioni di polimerizzazione presentano alcune caratteristiche peculiari che le differenziano fortemente da altre classi di reazioni di interesse industriale.

In particolare la viscosità del sistema reagente può crescere di diversi ordini di grandezza durante il corso della reazione, specialmente nei sistemi omogenei, influenzando la cinetica della reazione e la qualità dei prodotti e creando notevoli problemi di agitazione e di scambio termico. Poiché le polimerizzazioni sono fortemente esotermiche, l'incremento di viscosità rende critico il controllo della temperatura del reattore.

Un altro aspetto tipico di queste reazioni è la produzione simultanea di catene polimeriche di diversa lunghezza e con pesi molecolari distribuiti in un ampio intervallo di valori. Poiché tale distribuzione condiziona le proprietà fisiche e meccaniche dei prodotti, essa costituisce un importante indice di prestazione del processo in quanto modificare la distribuzione dei pesi molecolari di un prodotto attraverso operazioni di separazione risulta antieconomico e difficilmente realizzabile su scala industriale.

Per una corretta progettazione e gestione dei reattori di polimerizzazione si deve realizzare una efficace agitazione e un efficace controllo della temperatura di reazione. Quest'ultimo aspetto risulta fondamentale per la conduzione del processo in condizioni di sicurezza.

Diamo adesso un breve accenno sulle caratteristiche dei reattori di polimerizzazione discontinui.

1.3.2 Reattori di polimerizzazione discontinui

Una prima differenziazione dei reattori di polimerizzazione può essere fatta tra reattori discontinui e continui.

Il reattore discontinuo è ancora oggi quello più diffusamente impiegato anche in impianti di grandi potenzialità. Il principale svantaggio di questo tipo di reattore consiste nella necessità di effettuare periodiche operazioni di partenza e fermata del processo e dei tempi morti connessi.

Per avere un'elevata potenzialità è necessario impiegare reattori di grandi volumi o operare a velocità di reazione elevate. Queste soluzioni rendono ancora più critico il problema di

asportare le elevate quantità di calore sviluppate dalla reazione. Tale problema risulta ulteriormente complicato dalla diminuzione del coefficiente di scambio termico dovuto sia all'aumento di viscosità che alla formazione di incrostazioni di polimero sulle superfici di scambio termico. Questi fenomeni si verificano prevalentemente nelle polimerizzazioni in soluzione, mentre per processi in sospensione ed in emulsione l'incremento della viscosità è limitato dalla presenza della fase acquosa.

I reattori di polimerizzazione discontinui industriali sono dei recipienti agitati dotati di una camicia esterna. L'agitazione rappresenta, insieme al sistema di raffreddamento uno degli aspetti più importanti nella progettazione di reattori di polimerizzazione.

Una perfetta agitazione della massa reagente consente una distribuzione uniforme delle concentrazioni delle specie reagenti e della temperatura all'interno del reattore. Inoltre al momento dell'iniezione dell'iniziatore è importante che si abbia una veloce distribuzione dello stesso all'interno della massa reagente. Ne deriva una distribuzione dei pesi molecolari più stretta e conseguentemente una migliore qualità dei prodotti ed un più facile controllo del processo.

L'agitazione ha quindi diversi scopi:

- mantenere la massa il più omogenea possibile,
- mescolare rapidamente i reagenti aggiunti,
- favorire lo scambio termico,
- sfavorire la formazione di depositi sulle pareti.

Criteri di scelta dell'agitatore sono le proprietà fisiche del fluido reagente, in particolare la viscosità, le caratteristiche geometriche del reattore, la velocità di agitazione e la presenza di una o più fasi.

Lo smaltimento del calore di reazione avviene generalmente tramite un fluido di termostatazione che circola nella camicia esterna del reattore. Occorre osservare che mentre la generazione del calore è proporzionale al volume del reattore e quindi al cubo del diametro del reattore, l'area di scambio è proporzionale al quadrato del diametro. All'aumentare delle dimensioni del reattore è necessario usare sistemi addizionali di smaltimento del calore.

1.3.3 Effetto dell'incremento di viscosità sullo scambio di calore e sul sistema di agitazione

La viscosità è un importante parametro nella descrizione di un processo di polimerizzazione; il suo incremento si ripercuote in maniera sensibile sia sulla cinetica della reazione che sul trasferimento di massa e di calore nel corso della polimerizzazione che sull'efficienza del sistema di agitazione.

La viscosità nelle reazioni di polimerizzazione, siano esse in massa o in soluzioni molto concentrate, è una complessa funzione di alcuni parametri:

$$\mu = f(T, C_{pol}, M_w, \gamma, p, c.b., solv)$$

dove T è la temperatura, C_{pol} è la concentrazione del polimero, M_w il peso molecolare medio, γ il gradiente di velocità, p la pressione, c.b. la presenza di ramificazioni e solv. il tipo di solvente.

Per una descrizione quantitativa degli effetti dell'incremento di viscosità sul processo globale è necessario analizzare la sua influenza sui singoli termini delle equazioni di bilancio del reattore.

Per i processi discontinui, l'aumento di viscosità comporta la riduzione del coefficiente globale di scambio termico, l'incremento della potenza assorbita per agitazione nel corso del tempo e di conseguenza una forte riduzione della capacità di smaltimento del calore.

E' più semplice valutare singolarmente quali siano gli effetti della variazione della viscosità sul coefficiente di scambio termico e sulla efficacia della agitazione come descritto da Moritz⁽⁹⁾

1.3.3.1 Effetto dell'incremento di viscosità sul trasferimento del calore.

Le reazioni di polimerizzazione sono, in genere, fortemente esotermiche con una velocità di rilascio del calore di reazione dell'ordine di grandezza di 10^5 kJ/m³ h che deve essere rimosso nel corso della reazione stessa al fine di mantenere la condizione di isothermicità generalmente richiesta. Il problema dello smaltimento del calore è reso critico dall'incremento della viscosità in quanto si osserva simultaneamente una riduzione dell'efficacia di scambio termico dovuto alla riduzione del coefficiente di scambio termico ed un incremento del rilascio del calore, dovuto all'effetto gel, che si manifesta mediante un picco di autoaccelerazione nella velocità di reazione.

Un buon sistema di raffreddamento deve essere progettato in modo da smaltire il flusso massimo di calore possibile dovuto alla reazione.

La rimozione del calore in reattori di polimerizzazione è solitamente effettuata tramite scambio di calore attraverso una camicia esterna. La capacità di scambio termico attraverso la parete del reattore o nella eventuale serpentina interna di raffreddamento, è esprimibile come il flusso di calore scambiato attraverso una superficie:

$$Q_{sc} = UA(T_r - T_j) \quad (1.8)$$

Il coefficiente globale di scambio termico risulta essere una funzione complessa delle proprietà fisiche dei reagenti e delle caratteristiche geometriche del reattore. In particolare, esso risulta funzione di:

- viscosità nel reattore e alla parete
- densità
- capacità termica
- conducibilità termica
- diametro dell'agitatore
- diametro del reattore
- velocità dell'agitatore.

Con l'incremento della viscosità, il miscelamento diviene estremamente difficile e, conseguentemente, il coefficiente di scambio termico decresce ulteriormente durante la reazione.

Una correlazione analitica tra il coefficiente di scambio termico e la viscosità non è semplice da ricavare. Generalmente, il coefficiente di scambio termico è correlato alle proprietà fisiche del sistema di reazione e alle proprietà geometriche del reattore tramite equazioni che legano tra loro numeri adimensionali^{(9),(10),(11),(12)}.

Queste equazioni possono essere rappresentate tramite la seguente:

$$Nu = f(Re, Pr, Vis, \text{rapporto tra costanti geometriche del reattore } d/D, H/D)$$

con

$$Nu = \frac{h_r D}{k} \quad (1.9)$$

$$Re = \frac{\rho d_g^2 N}{\mu} \quad (1.10)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (1.11)$$

$$Vis = \frac{\mu}{\mu_{parete}} \quad (1.12)$$

dove:

h_r = coefficiente di scambio termico lato reattore

D = diametro del reattore

k = conducibilità termica della miscela di reazione

N = numero di giri dell'agitatore

d_g = diametro della girante

ρ = densità del sistema

μ = viscosità del sistema

C_p = calore specifico del sistema

μ_{parete} = viscosità alla parete del reattore

I termini Nu , Re , Pr , Vis , sono rispettivamente noti come i numeri di Nusselt, di Reynolds modificato per un reattore agitato, di Prandl e di viscosità, che è il rapporto tra la viscosità alla temperatura media del reattore e la viscosità di parete del reattore.

In letteratura sono riportate legge di potenza del tipo per descrivere la relazione tra i numeri adimensionali sopra descritti:

$$Nu = C Re^a Pr^b Vis^c (d_g / D)^d \quad (1.13)$$

I valori numerici della costante e degli esponenti presenti nella equazione, sono in genere ottenuti per regressione dei dati sperimentali, ottenuti sul reattore in esame usando fluidi puri con caratteristiche chimico-fisiche note.

Per la polimerizzazione del MMA in soluzione di etilacetato, da precedenti studi sperimentali^{(13),(16)} è stato possibile determinare la seguente correlazione basata sul fitting di dati sperimentali per il sistema in esame :

$$Nu = 0,555 Re^{0,5875} Pr^{0,33} \quad (1.14)$$

1.3.3.2 Effetto della variazione della viscosità sulla potenza di agitazione.

La potenza introdotta per agitazione, eventualmente dissipata come calore nella miscela di reazione, deve essere presa in considerazione durante la polimerizzazione in sistemi omogenei accompagnati da un forte incremento della viscosità.

La potenza dissipata dall'agitatore nei reattori agitati è calcolata dalla relazione:

$$P_{stirrer} = Ne \cdot d_g^5 N^3 \rho$$

Esso è generalmente riportato in letteratura come funzione del numero di Reynolds. In regime fluidodinamico di tipo laminare, ovvero per numeri di Reynolds ≤ 100 qualora si utilizzi un agitatore ad ancora, il numero di Newton è legato al numero di Reynolds dalla equazione

$$Ne = k Re^{-1} \quad (1.16)$$

mentre, operando in regime turbolento, il numero di Newton è quasi indipendente dalla velocità dell'agitatore.

Il numero di Newton è funzione del tipo di agitatore e della geometria del reattore. In particolare esso aumenta in maniera considerevole al diminuire della distanza tra l'agitatore e la parete del reattore.

1.3.4 Relazioni per la determinazione dei coefficienti di scambio termico.

L'obiettivo della caratterizzazione termica di un reattore è l'individuazione di una relazione tra numeri adimensionali che descriva il rapporto tra condizioni fluidodinamiche all'interno del nostro reattore e la capacità di scambio termico all'interno del reattore stesso.

Queste equazioni tra numeri adimensionali, descritte nel paragrafo precedente, ed ottenute per via sperimentale, rivestono una notevole importanza in quanto vengono usate nella procedura di scale-up di un reattore.

L'operazione di scale up si rende necessaria per trasferire i dati ottenuti su scala di laboratorio a reattori industriali. Lo scale-up può essere quindi effettuato partendo dai dati sperimentali ottenuti in un reattore da laboratorio avvalendosi del principio secondo il quale l'esistenza delle stesse condizioni fluidodinamiche all'interno dei reattori geometricamente simili comporta una identica resistenza al trasferimento del calore, a prescindere dalle dimensioni del reattore stesso.

La resistenza globale al trasferimento del calore $1/U$ è ottenuta come somma delle resistenze offerte al trasferimento del calore nel reattore, nella parete e nella camicia esterna.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{s}{k} + \frac{1}{h_j} + r_d \quad (1.17)$$

dove

- U = coefficiente globale di scambio termico
- h_r = coefficiente di film di trasferimento del calore all'interno del reattore
- h_j = coefficiente di film di trasferimento del calore nella camicia esterna
- s = spessore della parete
- k = conducibilità termica della parete
- r_d = fattore di sporcammento

Le resistenze sono rappresentate graficamente nella **fig 1.2** che mostra il profilo delle temperature andando dall'interno del reattore verso la camicia ed evidenzia l'esistenza di due zone adiacenti alla parete del reattore, nelle quali si ipotizzano concentrate le resistenze al trasferimento del calore nel reattore e nella camicia. Tali zone sono comunemente denominate "strato limite" e sono caratterizzate da moto in regime laminare e trasferimento di calore conduttivo. All'interno del film in prossimità della parete il trasferimento di calore è fortemente impedito.

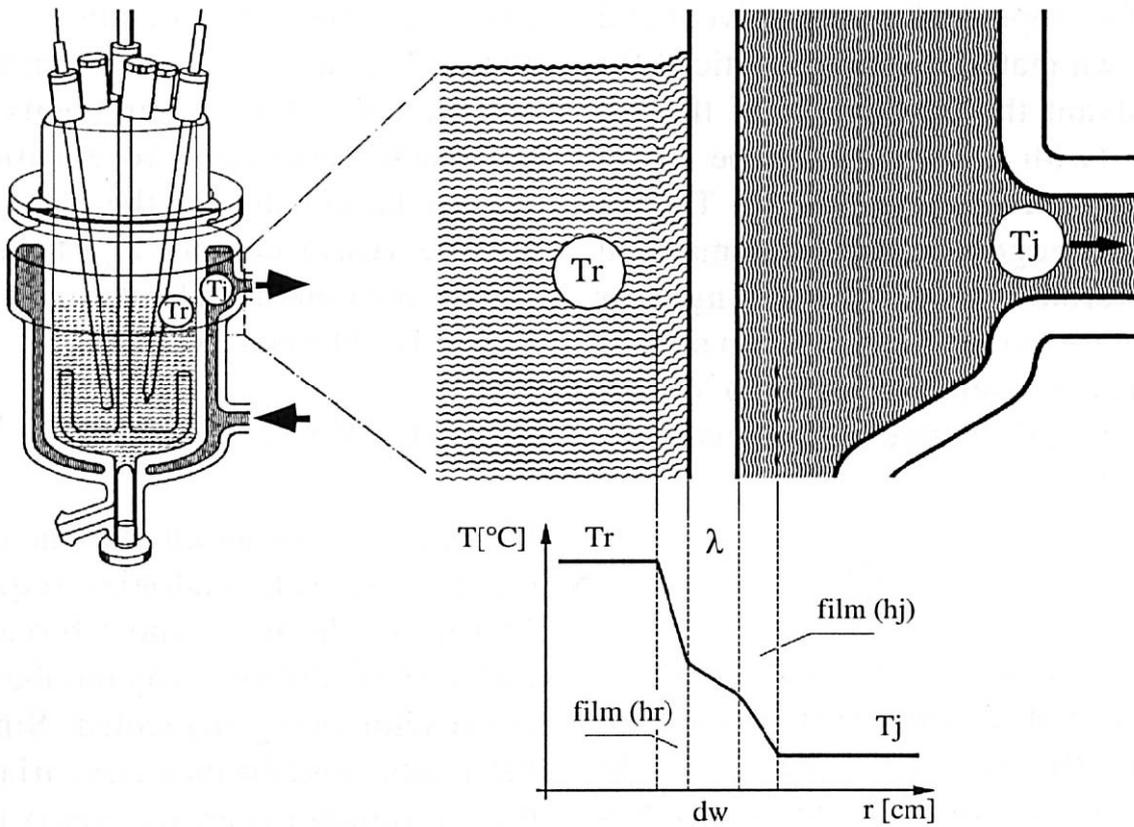


Fig.1.2 Profili di temperature in prossimità della parete del reattore

Generalmente i valori di coefficiente di film lato camicia e le caratteristiche della parete del reattore sono noti o facilmente misurabili, per cui, resta solo da determinare il coefficiente di scambio lato reattore.

Note Bibliografiche

1. E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagally, *Makromol. Chem.*, **1**, 169, (1948)
2. B.W.Brooks, *Proc. Soc.London*,**357**,183,(1982)
3. A. D. Schmidt, W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, pg. 1401, (1982)
4. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook, 2nd ed., Interscience*, New york, (1975)
5. M. Buback , *Makromol. Chem.*, **191**, . 1575-1587, (1990)
6. M. Buback , B. Huckestein , G. T. Russell, *Makromol. Chem.*, **195**, .539-544, (1994)
7. D. W. Van Krevelen and P.J. Hoftyzer, *Principles of Polymer Correlation with Chemical Structure*, Elsevier, Amsterdam 1972
8. W.D. Richards and R.K. Prud'Homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 763, (1986)
9. H. U. Moritz, *Chem. Eng. Tecnol.* **12**, 71-87, (1989)
10. S. Nagata, *Mixing, J. Wiley, Kodansha*, Tokyo, (1975)
11. V. W. Uhl, J. B. Gray, *Academic Press, New York*,(1966)
12. F. A. Holland, F.S.Chapman, *Reinhold Publishing, New York* (1966)
13. S. K. Soh, S. C. Sundberg , *J. Pol. Sci. Chem. Ed.*, **20**, pg. 1331, (1982)
14. D. Q. Kern, *Process Heat Transfert, Mc Graw Hill, Tokyo*,(1950)
15. M.Morbidelli, G. Storti, G. Maschio, *Chim. Ind.* in press, (1999)
16. I. Ferrara, G. Maschio, *Utilizzo di Tecniche Calorimetriche Integrate per lo Studio di Processi di Polimerizzazione*, (1999)

Capitolo 2

CINETICA DELLA REAZIONE DI POLIMERIZZAZIONE DEL METILMETACRILATO

2.1 Cinetica di reazione

Partendo dallo schema cinetico generale descritto al capitolo 1 è possibile ricavare l'espressione che descrive la velocità di polimerizzazione. Tuttavia, la complessità dell'insieme di equazioni cinetiche di cui si dispone, costituisce un sistema di non facile soluzione. Si rende dunque necessario semplificare al massimo lo schema complessivo adottando alcune ipotesi semplificative, che non alterino sostanzialmente la descrizione del processo globale.

Le principali ipotesi introdotte sono:

- a) equivalenza dell'espressione cinetica e di quella stechiometrica;
- b) indipendenza del valore della costante di velocità della reazione di propagazione dalla grandezza del macroradiale. Ne consegue che la velocità di propagazione complessiva può essere espressa con un'unica costante applicata alla sommatoria delle specie attive, cioè:

$$v_p = k_p[P^*][M] \quad (2.1)$$

dove: $[P^*] = \sum_n [P_n^*]$

- c) indipendenza dei valori delle costanti di velocità delle reazioni di termine dalla grandezza dei macroradicali coinvolti;
- d) Le condizioni b) e c) rientrano nell'ipotesi di uguale reattività;

e) lunghezza della catena cinetica e delle catene macromolecolari sufficientemente grande da poter trascurare il consumo di monomero nella reazione di inizio e di trasferimento di catena (ipotesi della lunga catena). Ciò si esprime dicendo che:

$$v_i \ll v_p$$

f) la velocità globale di polimerizzazione non è influenzata dalle reazioni di trasferimento di catena;

g) esistenza di uno stato pseudostazionario per quel che riguarda la concentrazione dei radicali, si suppone che la concentrazione dei radicali attivi formati nella decomposizione dell'iniziatore non dipenda esplicitamente dal tempo, ma solo implicitamente attraverso la concentrazione, nel tempo, di specie stabili:

$$k_i [R^\bullet][M] = 2f k_d [I] \quad (2.2)$$

h) la concentrazione di solvente resti costante nell'ambiente di reazione. In realtà ciò non è vero poiché il solvente partecipa alla polimerizzazione attraverso il trasferimento di catena generando un radicale di uguale reattività che quindi non rallenta né inibisce la polimerizzazione stessa. Peraltro tale trasferimento è quasi trascurabile nel sistema considerato e quindi l'ipotesi fatta è effettivamente valida.

In base a quanto detto sopra e tenendo in considerazione le ipotesi fatte, lo schema cinetico globale delle polimerizzazioni radicaliche risulta essere il seguente:

Reazione di inizio:

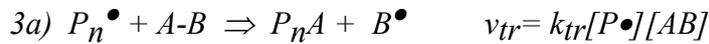


Reazione di propagazione:

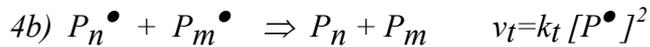
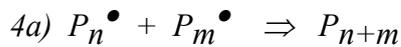


$$\text{dove } [P^\bullet] = \sum_n [P_n^\bullet]$$

Reazione di trasferimento:



Reazione di terminazione:



$$\text{dove } k_t = k_{t,d} + k_{t,c}$$

Avremo, quindi, che per l'iniziatore vale:

$$r_i = -k_d[I] \quad (2.3)$$

Specie attiva R^\bullet :

$$r_i = 2k_{df}[I] - k_i[R^\bullet][M] = 0 \quad (2.4)$$

Monomero:

$$r_M = -(k_p + k_{tr,s}) [M][P_n^\bullet] - k_i[R^\bullet][M] + k_{td}[P_1^\bullet][P_n^\bullet] + k_{tr,m}[M][P_1^\bullet] + k_{tr} \quad (2.5)$$

$$\text{dove: } [P_n^\bullet] = \sum_r [P_r^\bullet]$$

Specie attiva P_1^\bullet :

$$r_{P_1} = k_i[R^\bullet][M] + k_{tr,m}[M] \sum_{r=2} [P_r^\bullet] + k_p[M][P_1^\bullet] + (k_{td} + k_{ta})[P_1^\bullet][P_n^\bullet] + \sum_{r=2} [P_r^\bullet] \quad (2.6)$$

Polimero in crescita ($P_j, j > 2$)

$$r_{P_j} = k_p([P_{j-1}] - [P_j]) + k_{tr,m}[M][P_j] + k_p[M][P_1^\bullet] + (k_{td} + k_{ta})[P_j] \sum_{r=2} [P_r^\bullet] + [P_j] \quad (2.7)$$

Polimero disattivato

$$r_{M_j} = k_{td}[P_j] \sum_{r=1} [P_r^\bullet] + 0.5k_{ta} \sum_{m=1} [P_m^\bullet][P_{j-m}^\bullet] + k_{tr,m}[M][P_j^\bullet] + k_{tr,s}[S][P_j^\bullet] \quad (2.8)$$

2.2 Influenza dei fenomeni diffusivi sulla cinetica di reazione

Lo schema cinetico di una polimerizzazione radicalica, già di per se abbastanza complesso, è ulteriormente complicato dalla influenza dei fenomeni diffusivi, *effetto gel* ed *effetto glass*, il primo si manifesta, già quando la frazione di polimeri raggiunge il 30% circa, mentre il secondo si raggiunge quando il contenuto di polimero è vicino all' 80%. Questi fenomeni modificano considerevolmente la cinetica del processo.

Il primo e più importante fenomeno, l'*effetto gel*, può così essere interpretato. Al procedere della reazione aumentano, sia come numero che come lunghezza, le catene polimeriche. Ciò provoca un incremento della viscosità del sistema per cui la mobilità di queste catene, nel mezzo di reazione, diminuisce. Come conseguenza le reazioni di termine che, come si evince dallo schema cinetico possono avvenire solo per incontro di almeno due catene in crescita, diventano via via meno frequenti. Ciò si traduce in pratica al fatto che, durante l'*effetto gel*, si ha una diminuzione dei valori di k_t . In termini qualitativi con una diminuzione delle k_t ($k_t = k_{td} + k_{ta}$) si ha un aumento della velocità di polimerizzazione globale che rende il processo autoaccelerante, come risulta dalle equazioni (2.6) e (2.7). Per quanto riguarda la qualità del prodotto, l'*effetto gel* si manifesta con un forte incremento di M_w , maggiore rispetto a quello di M_n e porta ad un aumento di polidispersità fino a valori che superano anche 5 (si ricorda che partendo da considerazioni statistiche la PD dovrebbe essere pari a 2). Inoltre la distribuzione dei pesi molecolari diventa via via più allargata fino a divenire bimodale.

Un'altra conseguenza dell'aumento di viscosità del sistema al procedere della reazione, che però ha un suo peso solo alle alte conversioni, è l'*effetto glass*. La viscosità del sistema al procedere della reazione raggiunge valori così alti che anche le unità monomeriche, quando la temperatura è minore della temperatura di transizione vetrosa (T_g), trovano difficoltà a diffondere nel mezzo di reazione; in questa zona quindi, anche le k_p vengono controllate dalla diffusione, per cui il loro valore tende a diminuire. In termini cinetici, si ha una diminuzione drastica della velocità di polimerizzazione globale, fino a raggiungere un valore nullo con conseguente limitazione della conversione finale. A sua volta l'*effetto glass* si fa risentire anche sulla qualità del prodotto con un aumento di PD, ed una lieve diminuzione di M_w .

Il problema dello sviluppo di correlazioni che siano in grado di descrivere quantitativamente l'influenza dell'*effetto gel* e *glass* sulle costanti cinetiche di reazione, riveste un'importanza cruciale ed è stato affrontato da numerosi autori.

Le teorie più utilizzate per descrivere tali fenomeni sono quattro:

- 1) Bueche's theory o entanglement theory⁽⁴⁾
- 2) reptation theory^{(5),(6)}
- 3) la teoria del volume libero^{(7),(8)}
- 4) la teoria sviluppata da Buback^{(1),(2)}

L'idea base dell'entanglement theory è che al di sopra di una certa lunghezza di catena, le molecole di polimero sono abbastanza lunghe da aggrovigliarsi con le molecole vicine e dunque la loro mobilità sarà minore rispetto alle catene di polimero più corte non aggrovigliate. Se si assume che le reazioni di terminazione vengono controllate dalla diffusione, si ha l'inizio dell'*effetto gel* quando la mobilità delle catene in crescita comincia a ridursi a causa dell' "entanglement".

Un'altra teoria fu proposta da De Gennes che considerò gli effetti delle costanti topologiche che regolano i movimenti di una macromolecola confinata dentro un tubo virtuale, definito come il luogo delle sue interazioni (o punti di contatto) con altre molecole. La molecola polimerica è costretta a dimenarsi come un serpente intorno alla sua stessa catena, questo suo modo di muoversi è chiamato "reptation". In un sistema polimero/solvente la concentrazione di polimero è una variabile importante per definire l'effettiva sezione del tubo. Il coefficiente di autodiffusione varia in maniera significativa in funzione della presenza del controllo diffusionale sulla reazione di terminazione.

La terza teoria è quella dei volumi liberi di reazione. Quando tali volumi, che sono funzione della conversione e della temperatura, raggiungono dei valori "critici", anch'essi funzione della temperatura, si verificano gli effetti *gel* e *glass* rispettivamente. Su questa teoria si basa l'approccio più largamente utilizzato per la modellazione del problema, e anche quello utilizzato in questo lavoro. Le correlazioni proposte inizialmente da Ross e Laurence⁽⁹⁾ per la polimerizzazione in massa e successivamente modificate da altri autori^{(10),(11),(12),(13)}, sono state estese ad altri tipi di polimerizzazione radicalica. I due effetti *gel* e *glass* sono trattati separatamente secondo quanto segue. Il calcolo del volume libero del sistema v_f si basa sui contributi del volume libero specifico di ogni specie presente nel sistema:

$$v_f = \phi_m \cdot v_{f,m} + \phi_s \cdot v_{f,s} + \phi_p \cdot v_{f,p} \quad (2.9)$$

dove $\vartheta_M, \vartheta_S, \vartheta_P$ sono le frazioni volumetriche e $v_{f,m}, v_{f,s}, v_{f,p}$ sono i volumi liberi specifici di monomero, solvente e polimero rispettivamente, che rappresentano i volumi in cui le molecole possono muoversi liberamente.

Per quanto riguarda la soluzione di MMA in etilacetato oggetto del nostro studio questi parametri sono stati determinati in precedenti lavori e possono essere così calcolati⁽¹⁴⁾:

$$v_{f,p} = 0.025 + 0.00048(T - 387)$$

$$v_{f,m} = 0.025 + 0.001(T - 167)$$

$$v_{f,s} = 0.025 + 0.001(T - 181)$$

dove T è la temperatura del sistema in K

Punto di partenza è l'introduzione di un coefficiente g_t definito come:

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} \quad (2.10)$$

ossia come rapporto tra le costanti di terminazione istantanea e quella iniziale valutata a diluizione infinita. Tale coefficiente è calcolabile a mezzo delle relazioni basate sui volumi liberi del sistema del tipo:

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} = A \exp(B \cdot v_f) \quad (v_f < v_{f,cr}) \quad (2.11)$$

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} = C \exp[D \cdot (v_f - v_{f,cr})] \quad (v_f > v_{f,cr}) \quad (2.12)$$

dove $v_{f,cr}$ rappresenta il volume libero critico sotto il quale la mobilità delle macromolecole si riduce drasticamente e comincia a manifestarsi l'*effetto gel*.

Anche per una descrizione quantitativa dell'*effetto glass*, si fa ricorso a v_f e un secondo valore di $v'_{f,cr}$. I valori di k_p quindi, vengono calcolati in accordo ad un confronto fra v_f e $v'_{f,cr}$:

$$g_p = \frac{k_p}{k_{p0}} = 1 \quad (v_f = v'_{f,cr}) \quad (2.13)$$

$$g_p = \frac{k_p}{k_{p0}} = E \exp(F \cdot v_f - G \cdot v'_{f,cr}) \quad (v_f < v'_j) \quad (2.14)$$

Risulta chiaro da questa trattazione che i valori di k_p e k_t vengono calcolati in base ai loro valori k_{p0} e k_{t0} in assenza di fenomeni diffusivi utilizzando i parametri g_t e g_p che tengono conto dell'aumento di viscosità del sistema.

Per il sistema in esame è stata utilizzata la correlazione presentata da Ross e Laurence⁽⁹⁾:

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} = 2.3 * 10^{-6} \exp(75 \cdot v_f) \quad (v_f \leq v_{f,cr}) \quad (2.15)$$

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} = 0.10575 \exp[17.15 \cdot v_f - 0.01715 * (T - 273.16)] \quad (v_f > v_{f,cr}) \quad (2.16)$$

dove

$$v_{f,cr} = 0.1856 - 2.965 * 10^{-4} (T - 273.16) \quad (2.17)$$

Note Bibliografiche

17. M. Buback , *Makromol. Chem.*, **191**, . 1575-1587, (1990)
18. M. Buback , B. Huckestein , G. T. Russell, *Makromol. Chem.*, **195**, .539-544, (1994)
19. J.A. Feliu, J. Lighthart, C. Bassani and G. Maschio, *Study of free radical polymerization of MMA by adiabatic calorimetry*, ECCE 1, **1**, pg. 267-270, (1997)
20. F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **20**, pg. 1959, (1952)
21. M. Doi, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2^o*, **74**, pg. 1789, (1978)
22. De Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, pg. 572, (1971)
23. F. L. Marten, A. E. Hamielec, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **43**, pg. 104, (1979)
24. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Metsumoto, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, pg. 424, (1960)
25. T. Ross, R. L. Laurence, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **72**, pg. 74, (1976)
26. S. K. Soh, S. C. Sundberg , *J. Pol. Sci. Chem. Ed.*, **20**, pg. 1331, (1982)
27. G. Maschio, C. Moutier , *J. Appl. Pol. Sci.*, **37**, pg. 825, (1989)
28. G. Maschio, T. Bello, C. Scali, *J. Chem. Eng. Sci.*, **47**, 9/11, pg. 2609, (1992)
29. A. D. Shmidt, W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, pg. 1401, (1982)
30. C. Moutier, G. Maschio, P. Giusti, *Problemi di reattoristica nelle polimerizzazioni: Influenza dell'effetto gel nella polimerizzazione radicalica in soluzione*, (1983)

Capitolo 3

SVILUPPO DEL MODELLO MATEMATICO

Introduzione

Il reattore preso in esame per lo sviluppo del modello matematico è un reattore discontinuo non isoterma incamiciato con la presenza di un agitatore assiale.

La miscelazione è considerata perfetta per quanto riguarda la concentrazione delle specie all'interno del reattore e la temperatura del sistema, considerata uguale in ogni punto. L'ipotesi del perfetto miscelamento è accettabile per le polimerizzazioni in soluzione fino a livelli di frazione polimerica intorno al 30-40 %. Per valori più elevati tale ipotesi deve essere rimossa.

Con queste ipotesi partendo dal bilancio di materia ed energia è stato sviluppato un sistema di equazioni differenziali che viene poi risolto attraverso il metodo di Eulero esplicito implementato col software Matlab

Per la compilazione di questo modello sono necessari numerosi parametri termodinamici e fisici che sono presentati in questo capitolo.

3.1 Sviluppo del bilancio materiale e della distribuzione Pesi Molecolari

Nelle equazioni di bilancio materiale per i vari componenti, compaiono solo i termini di accumulo e generazione o scomparsa dal momento che un reattore discontinuo ha entrate ed uscite

nulle. Si assume che il reattore miscelato sia perfettamente per quel che riguarda le concentrazione delle specie.

Bilanci materiali sulle specie che partecipano alla reazione:

Iniziatore:

$$\frac{dI}{dt} = r_i \quad (3.1)$$

Monomero:

$$\frac{dM}{dt} = r_M \quad (3.2)$$

Specie attiva P_1^\bullet :

$$\frac{dP_1}{dt} = r_{P_1} \quad (3.3)$$

Polimero in crescita ($P_j, j > 2$)

$$\frac{dP_j}{dt} = r_{P_j} \quad (3.4)$$

Polimero disattivato ($M_j, j > 2$):

$$\frac{dM_j}{dt} = r_{M_j} \quad (3.5)$$

dove le velocità $r_i, r_M, r_{P_1}, r_{P_j}, r_{M_j}$ sono espresse dalle (2.3) – (2.8).

Al fine di poter determinare anche i valori dei pesi molecolari si può far ricorso al metodo delle funzioni generanti dei pesi molecolari.

Applicando ora la definizione di funzione generante si ha :

$$G(s, t) = \sum_{r=1}^{\infty} s^r P_r(t)$$

per il polimero attivo e per quello totale (attivo e disattivo compreso il monomero), si ottengono le trasformate che vengono poi utilizzate nelle equazioni di bilancio materiale. Che unite alle definizioni relative ai momenti della distribuzione delle lunghezze di catena per il polimero attivo e totale, permettono di ottenere le equazioni differenziali anche per i momenti delle distribuzioni che costituiscono parte integrante del modello matematico del bilancio di materia:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d [I] \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = & -2k_d f [I] - (k_p + k_{tr,m}) [M][\lambda_0] + k_{td} [P_1][\lambda_0] + \\ & + k_{tr,m} [M][P_1] + k_{tr,s} [S][P_1] \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & 2k_d f [I] + (k_{tr,m} [M] + k_{tr,s} [S])[\lambda_0] + k_{tr,m} [P_1][M] - \\ & - (k_{td} + k_{ta})[\lambda_0][P_1] - k_{tr,s} [S][P_1] - k_p [M][P_1] \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2k_d f [I] - (k_{td} + k_{ta})[\lambda_0]^2 \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2k_d f [I] - k_{tr,m} [M]([\lambda_1] - [\lambda_0]) + k_p [M][\lambda_0] - \\ & - (k_{td} + k_{ta})[\lambda_0][\lambda_1] - k_{tr,s} [S]([\lambda_1] - [\lambda_0]) \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\frac{d\varepsilon_0}{dt} = -\frac{1}{2} k_{ta} [\lambda_0]^2 - k_p [M][\lambda_0] + k_{tr,s} [S][\lambda_0] \quad (3.11)$$

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = k_{tr,s} [S][\lambda_0] \quad (3.12)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = 2k_p [M][\lambda_1] + k_{ta} [\lambda_1]^2 \quad (3.13)$$

Ora grazie all'uso della tecnica delle funzioni generanti è possibile ricavare facilmente da queste i momenti delle distribuzioni:

$$\eta_k = \sum_{i=0}^k a_{ki} \left[\frac{\partial^i F_1(s, t)}{\partial s^i} \right]$$

dove:
$$F_1(s,t) = \sum_{r=1}^{\infty} s^r P_r(t) + \sum_{r=2}^{\infty} s^r M_r(t)$$

è la funzione della distribuzione delle lunghezze di catena del polimero attivo e disattivato, escluso il monomero, e

$$a_{ki} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 3 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Il significato fisico di ciascuno di tali momenti è molto utile nel compilare le equazioni dei modelli. Ad esempio η_0 rappresenta la concentrazione totale di polimero attivo e disattivo presente nel reattore, mentre η_1 rappresenta il numero di unità monometriche presenti nel polimero formato.

Dalla conoscenza degli η_k si traggono quindi facilmente i pesi molecolare medi e la polidispersità per la frazione in crescita delle catene :

$$\text{PMMN} = \text{Peso molecolare medio numerale} = \frac{\eta_1}{\eta_0} W$$

$$\text{PMMP} = \text{Peso molecolare medio ponderale} = \frac{\eta_2}{\eta_1} W$$

$$\text{PD} = \text{Polidispersità} = \frac{\eta_2 \eta_0}{\eta_1^2}$$

Per lo sviluppo del modello si definiscono quindi le seguenti funzioni generanti:

Polimero attivato

$$G(s,t) = \sum_{r=1}^{\infty} s^r P_r(t)$$

Polimero disattivato

$$F(s,t) = \sum_{r=1}^{\infty} s^r M_r(t)$$

Polimero totale attivato e disattivato, compreso anche il monomero

$$H(s,t) = \sum_{r=1}^{\infty} s^r [P_r(t) + M_r(t)]$$

ed i seguenti momento della distribuzione: polimero attivo

$$\lambda_i = \left[\frac{\partial^i G(s,t)}{\partial s^i} \right]_{s=1}$$

polimero totale

$$\varepsilon_i = \left[\frac{\partial^i H(s,t)}{\partial s^i} \right]_{s=1}$$

Ne consegue che: $F_1(s,t) = H(s,t) - sM$

Infine è semplice ricavare:

$$\eta_0 = \varepsilon_0 - M$$

$$\eta_1 = \varepsilon_1 - M$$

$$\eta_2 = \varepsilon_2 + \varepsilon_1 - M$$

Che applicate alle definizioni dei pesi molecolare medi e la polidispersità risultano infine :

$$PMMN = \frac{\varepsilon_1 - M}{\varepsilon_0 - M} W \quad (3.14)$$

$$PMMP = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - M}{\varepsilon_1 - M} W \quad (3.15)$$

$$PD = \frac{PMMP}{PMMN} = \frac{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - M)(\varepsilon_0 - M)}{(\varepsilon_1 - M)^2} \quad (3.16)$$

3.2 Sviluppo del bilancio di Energia

Come per il bilancio di materia nel bilancio di energia compaiono solo i termini di accumulo e generazione o scomparsa dal momento che un reattore discontinuo ha entrate ed uscite nulle, e quindi non vi è calore fornito o sottratto attraverso l'Entalpia trasportata dalla materia in ingresso o uscita

Il bilancio di energia si può quindi esprimere in questo modo:

$$Q_{acc} = Q_{chem} + Q_{sc} + Q_{loss} + P_{stirrer} + Q_c \quad (3.17)$$

I termini dell'equazione sono visualizzati in **fig. 3.1**

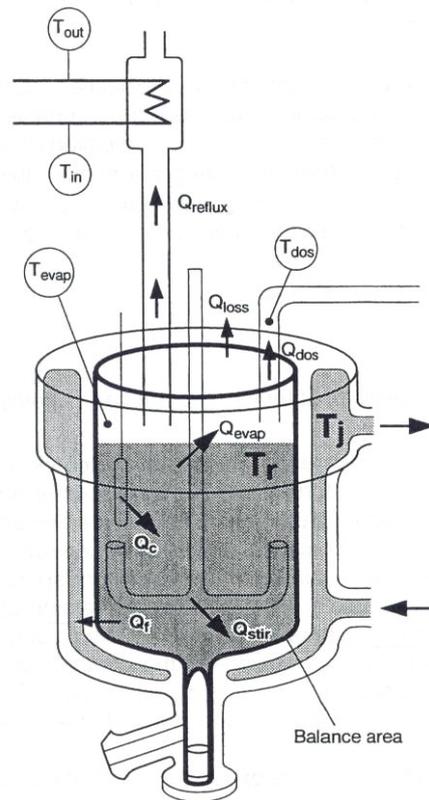


Fig. 3.1: Schematizzazione dei termini dell'equazione di bilancio energetico per un reattore batch agitato

Le espressioni per il calcolo dei vari flussi di calore sono descritte di seguito:

$$Q_{acc} = C_{pr} V_r \frac{dT_r}{dt}$$

Calore accumulato nel reattore

$$Q_{chem} = rV_r(-\Delta H)$$

Calore di reazione

$$Q_{sc} = UA(T_j - T_r)$$

Calore scambiato attraverso il sistema di termoregolazione

$$Q_{loss} = (UA)_0(T_j - T_r)_0$$

Calore disperso verso l'ambiente esterno

$$P_{stirrer} = K Ng d \mu^2 / \rho$$

Calore sviluppato a causa della agitazione⁽⁴⁾

$$Q_c$$

Calore di compensazione

dove:

C_{pr} = calore specifico miscela reagente [Kcal/kg]

V_r = volume reattore [m^3]

ΔH = entalpia di reazione [Kcal/mol]

r = velocità di reazione ($r = -k_p[M][I]^{0.5}$)

U = coeff. globale scambio ter. [Kcal/hr* m^3 *K]

A = area di scambio [m^2]

k = conducibilità termica miscela [W/m*K]

Ng = numero giri agitatore [giri/sec.]

d = diametro reattore [m]

μ = viscosità miscela reagente [Poise]

ρ = densità miscela reagente [kg/m^3]

Nel nostro caso possiamo trascurare alcuni termini che hanno poca o nulla influenza sul bilancio di energia. In particolare si suppone che il calore scambiato con l'esterno Q_{loss} sia nullo, in quanto il reattore è incamiciato e lo scambio di calore avviene principalmente con il fluido di servizio, e il calore di compressione Q_c sia trascurabile poiché non ci sono grandi variazioni di pressione all'interno del reattore, a meno che il reattore non scappi al controllo termico e si instauri una reazione run-away, ma in questo caso ci troviamo in una situazione di emergenza difficile da simulare con il nostro modello.

Il bilancio di energia quindi si trasforma in questa equazione differenziale:

$$\frac{dT_r}{dt} = (Q_{chem} + P_{stirrer} - Q_{sc}) / C_{pr} V \quad (3.18)$$

Per il calcolo del coeff. globale di scambio U è stata usata le relazioni viste al capitolo 1 (1.8)-(1.17).

3.2.1 Parametri termodinamici e fisici del modello

Per il funzionamento del modello è necessario calcolare numerosi parametri, dalle costanti cinetiche viste al capitolo 1, alla viscosità di miscela, in questo paragrafo vengono illustrati tutti i parametri che compaiono nel codice di calcolo (tra parentesi quadre la fonte del dato)

$$\Delta H = \text{entalpia di reazione} = -14 \text{ Kcal/mol} \quad [6]$$

$$C_{pr} = \text{calore specifico miscela reagente} = 2050 \text{ J/kg} \quad [6]$$

$$k_m = \text{conducibilità T. monomero} = -0.0004 \cdot (T - 273) + 0.156 \quad [7]^*$$

$$k_s = \text{conducibilità T. solvente(EA)} = -0.0003 \cdot (T - 273) + 0.151 \quad [6]^*$$

$$k_a = \text{conducibilità T. acqua} = 0.001 \cdot (T - 273) + 0.492 \quad [8]^*$$

$$\rho_m = \text{densità MMA} = 950 \cdot \left(\frac{565 - T}{565 - 288.16} \right)^{0.31} \text{ Kg/m} \quad [6]$$

$$\rho_s = \text{densità EA} = 901 \cdot \left(\frac{523.2 - T}{523.2 - 293.16} \right)^{0.31} \text{ Kg/m}^3 \quad [6]$$

$$\rho_p = \text{densità PMMA} = 1200 \text{ Kg/m}^3 \quad [6]$$

$$\mu_M = \text{viscosità MMA} = 0.0202 \cdot \exp(989.2/T) \text{ cP} \quad [11]^*$$

$$\mu_s = \text{viscosità EA} = 0.014 \cdot \exp(1043/T) \text{ cP} \quad [10]^*$$

$$\mu_p = \text{viscosità PMMA} = 5.2 \cdot 10^{-5} \cdot N^{0.76} \text{ cP} \quad [9]$$

dove T= temperatura in K

Dei parametri con * è inserito in appendice il grafico di regressione della funzione, essendo presenti in letteratura solo dati puntuali e avendo noi bisogno di funzioni continue da poter implementare nel modello, è stato necessario regredire dai dati sperimentali una funzione del parametro rispetto alla Temperatura.

3.3 Metodo di Eulero e Condizioni Iniziali

3.3.1 Metodo di Eulero

Dalle equazioni del modello (3.6)-(3.13) e (3.18) si è quindi sviluppato un programma di calcolo capace di risolvere il sistema di equazioni differenziali con il metodo di Eulero esplicito, che è qui illustrato.

Data l'equazione differenziale nella forma generale:

$$y' = \frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

con la condizione iniziale:

$$y(x = x_0) = y_0$$

definita nel dominio della funzione $x \in [a, b]$, per il modello che stiamo compilando tutte le funzioni sono derivate rispetto al tempo e il dominio risulta quindi $[0, T_{\text{finale}}]$. Ora è necessario prima di tutto discretizzare il dominio con un passo h (nel nostro modello $h=H$), ottenendo i punti discreti $\{x_0, x_1, \dots, x_N\}$, dove $x_n = x_0 + nh$, con $x_0 = a$ e $x_N = b$. A questo punto il procedimento è quello di sostituire l'equazione della tangente alla funzione:

$$y_1 - y_0 = f_{x_0, y_0} \cdot (x_1 - x_0)$$

$$y_2 - y_1 = f_{x_1, y_1} \cdot (x_2 - x_1)$$

...

$$Y - y_{n-1} = f_{x_{n-1}, y_{n-1}} \cdot (x_n - x_{n-1})$$

In questo modo la soluzione diviene una somma di funzioni lineari "troncate":

$$Y = y_0 + f_{x_0, y_0} \cdot (x - x_0)^{Tr} + f_{x_1, y_1} \cdot (x - x_1)^{Tr} + \dots + f_{x_{n-1}, y_{n-1}} \cdot (x - x_{n-1})^{Tr}$$

in cui:

$$(x - x_{i-1})^{Tr} = \begin{cases} 0, & \text{se } x \leq x_{i-1} \\ x - x_{i-1}, & \text{se } x_{i-1} \leq x \leq x_i \\ x_i - x_{i-1}, & \text{se } x_i \leq x \end{cases}$$

per $i = 1, \dots, n$.

Con questo metodo è semplice ricavare che, per esempio, partendo dall'equazione che descrive il monomero (3.7):

$$\frac{dM}{dt} = -2k_d f [I] - (k_p + k_{tr,m}) [M][\lambda_0] + k_{td} [P_1][\lambda_0] + k_{tr,m} [M][P_1] + k_{tr,s} [S][P_1]$$

Si ottiene l'equazione che descrive il monomero, da implementare nel modello:

$$M_k = M_{k-1} + \left(\begin{array}{l} -2k_d f [I] - (k_p + k_{tr,m}) [M][\lambda_0] + k_{td} [P_1][\lambda_0] + \\ + k_{tr,m} [M][P_1] + k_{tr,s} [S][P_1] \end{array} \right) * H \quad (3.19)$$

dove: M_k =moli di monomero al passo k

M_{k-1} =moli di monomero al passo precedente a quello k

$H = \Delta t$ di integrazione o intervallo di discretizzazione

Il programma così sviluppato, il cui testo è riportato in appendice, utilizza il linguaggio MATLAB. I tempi di integrazione sono incredibilmente bassi, nonostante si utilizzi un passo d'integrazione piccolo, e un metodo abbastanza lento, soprattutto grazie alla potenza dei calcolatori moderni, e in secondo battuta grazie alla semplicità del programma di calcolo sviluppato.

3.3.2 Condizioni iniziali

Per l'integrazione di tale sistema si ha bisogno delle condizioni iniziali, ovvero delle concentrazioni delle varie specie presenti nell'ambiente di reazione al tempo zero:

$$I(0) = I_0$$

$$M(0) = M_0$$

$$P_1(0) = \lambda_0(0) = \lambda_1(0) = 0$$

$$\varepsilon_0(0) = \varepsilon_1(0) = M_0$$

$$\varepsilon_2(0) = 0$$

Il valore di ε_0 e ε_1 al tempo zero deriva dalla definizione stessa. Infatti:

$$\varepsilon_0 = \left[\frac{\partial^0 H(s, t)}{\partial s^0} \right]_{s=1} = H(1, t) = M + \sum_{j=2}^{\infty} M_j + \sum_{j=1}^{\infty} P_j$$

$$\varepsilon_1 = \left[\frac{\partial H(s, t)}{\partial s} \right]_{s=1} = M + \left[\frac{\partial}{\partial s} \left(\sum_{j=2}^{\infty} M_j + \sum_{j=1}^{\infty} P_j \right) \right]_{s=1}$$

e dato che al tempo zero non sono presenti nel sistema di reazione macromolecole in crescita né, tanto meno disattivate, si ha:

$$\varepsilon_0(0) = \varepsilon_1(0) = M_0$$

Ora con le condizioni iniziali il modello è completo e può essere risolto.

Note Bibliografiche

31. S. K. Soh, S. C. Sundberg , *J. Pol. Sci. Chem. Ed.*, **20**, pg. 1331, (1982)
32. G. Maschio, C. Moutier , *J. Appl. Pol. Sci.*, **37**, pg. 825, (1989)
33. G. Maschio, T. Bello, C. Scali, *J. Chem. Eng. Sci.*, **47**, 9/11, pg. 2609, (1992)
34. G. Maschio, *Appunti di lezione*, (2010)
35. A. D. Shmidt, W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, pg. 1401, (1982)
36. J.H. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, (1975)
37. Gallant. *Physical Properties of Hydrocarbons*
38. Reid, Prausnitz, Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*
39. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook, 2nd ed.*, Interscience, New york, (1975)
40. Karpushina S.A., Kuznetsov V.V., Khimenko M.T., Trostin V.N., *Pro.Prir.Rastv.Termod.Svo.Rastvorov*, Ivanovo, 1989, 23-27, (1989)
41. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 54, No. 8, 2009

Capitolo 4

RISULTATI DELLE SIMULAZIONI E DISCUSSIONE

Introduzione

I modelli di simulazione non sostituiscono la conoscenza, ma sono piuttosto un mezzo per organizzarla. Quando un modello è utilizzato per analizzare un sistema attuando simulazioni, è importante capire come esso rappresenta i fenomeni fisici, chimici ed eventualmente biologici in esso coinvolti. La conoscenza del modello è infatti prerequisito essenziale per l'utente che voglia valutarne le capacità previsionali.

Per questi motivi il modello è stato confrontato con alcune campagne sperimentali a nostra disposizione, nella prima campagna⁽²⁾ avevamo a disposizione dati di conversione e pesi molecolari medi, il che ha permesso di andare a valutare il comportamento del modello per entrambi gli aspetti. Mentre la seconda campagna⁽³⁾ presentava solo dati di conversione per cui è stato possibile valutare solo quest'aspetto, tuttavia questa serie di dati erano relativi a diverse condizioni operative come temperatura del batch e concentrazione di monomero, perciò hanno permesso di verificare la versatilità del modello in un più ampio intervallo di condizioni operative. Inoltre questa ultima serie di dati sperimentali contiene la determinazione on-line dei coefficienti di scambio termico del reattore e quindi ha permesso di ottenere le correlazioni sperimentali usate per il calcolo del coefficiente globale di scambio termico.

In entrambi i casi si evince che il modello simula abbastanza fedelmente le prove sperimentali, e ciò ha permesso di andare a modellare un reattore su scala industriale (4 m³), di cui sono state ipotizzate quattro situazioni: condizioni di normale utilizzo, blocco dell'agitatore, sporcamento delle pareti reattore ed infine errore nel dosaggio dei reagenti. Infine è stato simulato

uno scale-up di un reattore dalla scala di laboratorio a quella industriale, andando ad evidenziare le problematiche dell'operazione e i limiti del modello.

4.1 Confronto con i dati sperimentali

In questa sezione sono illustrate le simulazioni confrontate con i dati sperimentali per poter valutare il modello rispetto ad una situazione reale, anche se ovviamente le prove di laboratorio sono sempre affette da errori di misura ed errori dovuti alle imperfette condizioni di reazione.

4.1.1 Confronto con la prima campagna sperimentale⁽²⁾

La **fig. 4.1** mostra il grafico delle prove sperimentali condotte con i dati sperimentali⁽²⁾ alla Temperatura di 338K e alla frazione di monomero iniziale di 0.3 con un percentuale di iniziatore (AIBN) pari a 1.1%

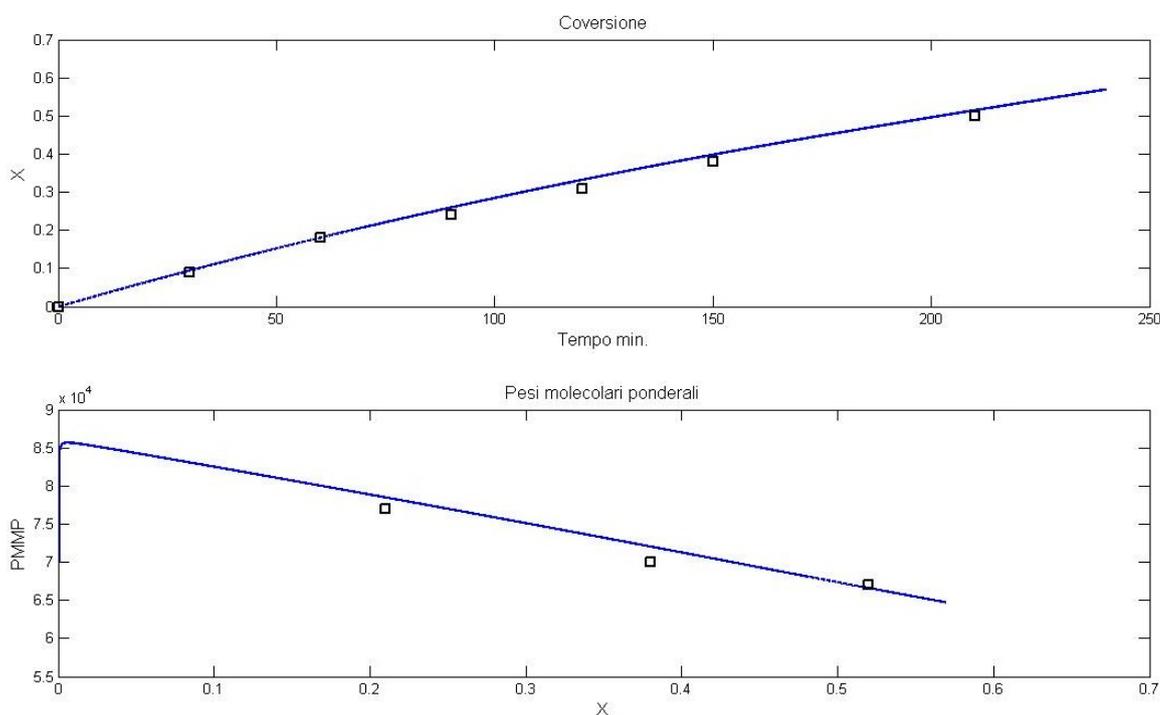


Fig.4.1: dati sperimentali⁽²⁾, fM=0.3 T=338K - modello, □ dati sperimentali

Come si può notare il modello ricalca fedelmente i dati di conversione mentre per quel che concerne i pesi molecolari commette un errore del 1% circa, quindi del tutto accettabile considerando l'incertezza sperimentale di tale valore.

La **fig. 4.2** mostra il grafico delle prove sperimentali⁽²⁾ alla Temperatura di 338K e alla frazione di monomero iniziale di 0.5 con un percentuale di iniziatore pari a 1.1%.

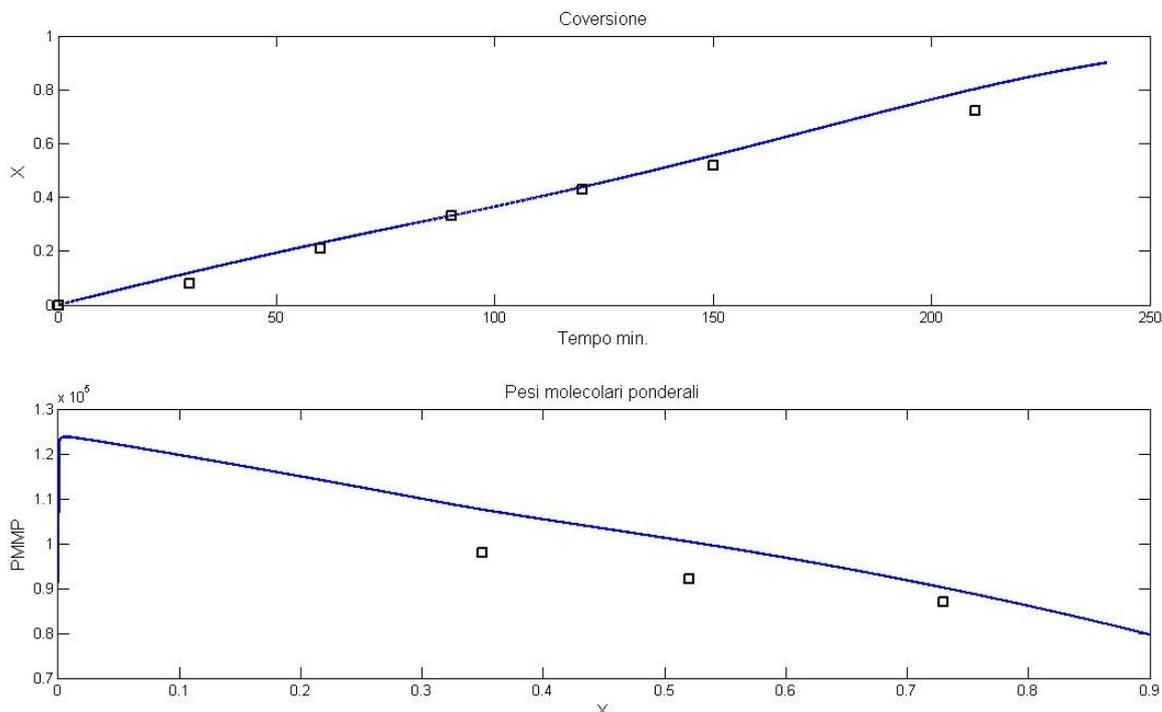


Fig.4.2: dati sperimentali⁽²⁾, fM=0.5 T=338K - modello, □ dati sperimentali

Come per il caso precedente anche qui i dati di conversione sono ben simulati mentre per i pesi molecolari l'errore si aggira attorno al 4% in ogni caso un valore ampiamente accettabile.

4.1.2 Confronto con la seconda campagna sperimentale⁽³⁾

Ora andiamo a vedere il comportamento del modello rispetto ad una diversa campagna sperimentale. Tutte le prove sono state effettuate in un reattore di volume 1.7 l e con un numero di giri dell'agitatore pari a 200 rpm.

Nella **fig. 4.3** è mostrato il grafico delle prove sperimentali⁽³⁾ condotte alla Temperatura di 343 K e alla frazione di monomero iniziale di 0.3 con un rapporto molare dell'iniziatore (AIBN) rispetto al monomero di 1/400.

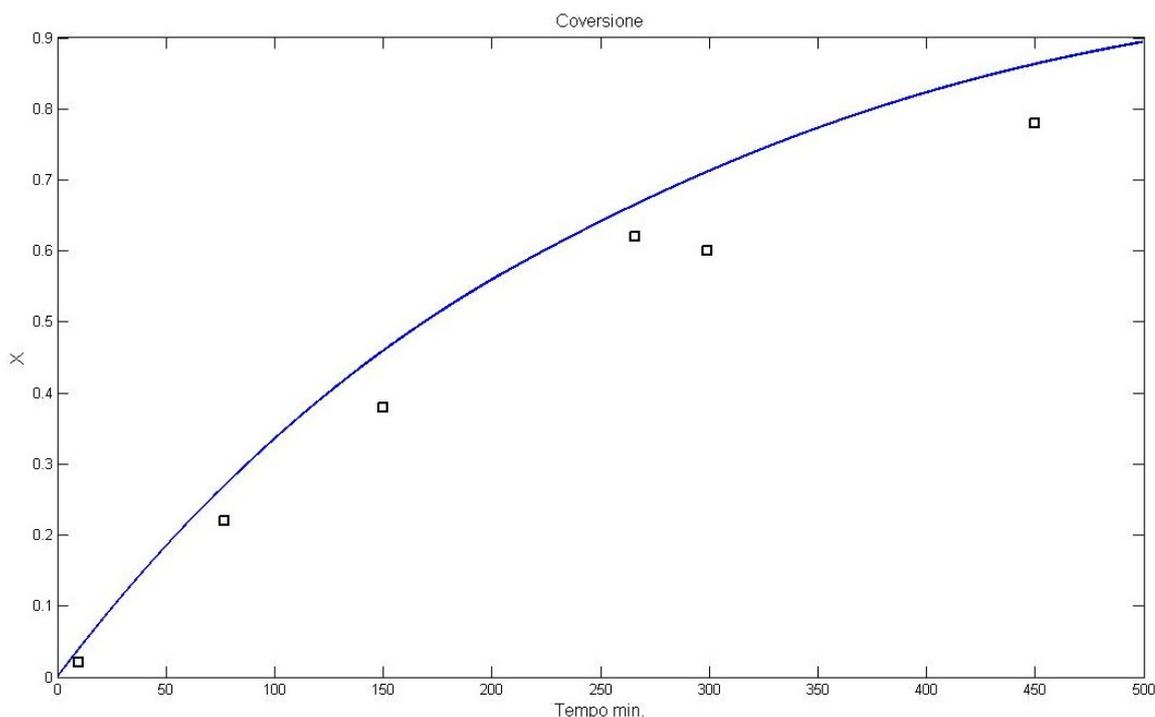


Fig.4.3: dati sperimentali⁽³⁾, $fM=0.3$ $T=343K$ - modello, \square dati sperimentali

L'andamento della conversione sperimentale, sebbene presenti incertezze di carattere sperimentale, risulta coerente con la simulazione. Si può osservare che il modello ne segue l'andamento anche se si mantiene sempre al di sopra della conversione sperimentale, ciò è probabilmente dovuto al valore del fattore di efficienza dell'iniziatore ($f=0.4$) del modello anche esso è spesso suggerito in letteratura¹.

Nella **fig. 4.4** si vede infatti come con un fattore di efficienza inferiore ($f=0.3$) la curva del modello sia molto più vicina ai dati sperimentali. Questo fatto ha anche una spiegazione di tipo fisico: in soluzioni diluite è molto probabile che l'iniziatore attivato incontri il solvente ed essendoci la possibilità del trasferimento di catena anche con il solvente, l'efficienza globale dell'iniziatore risulti inferiore.

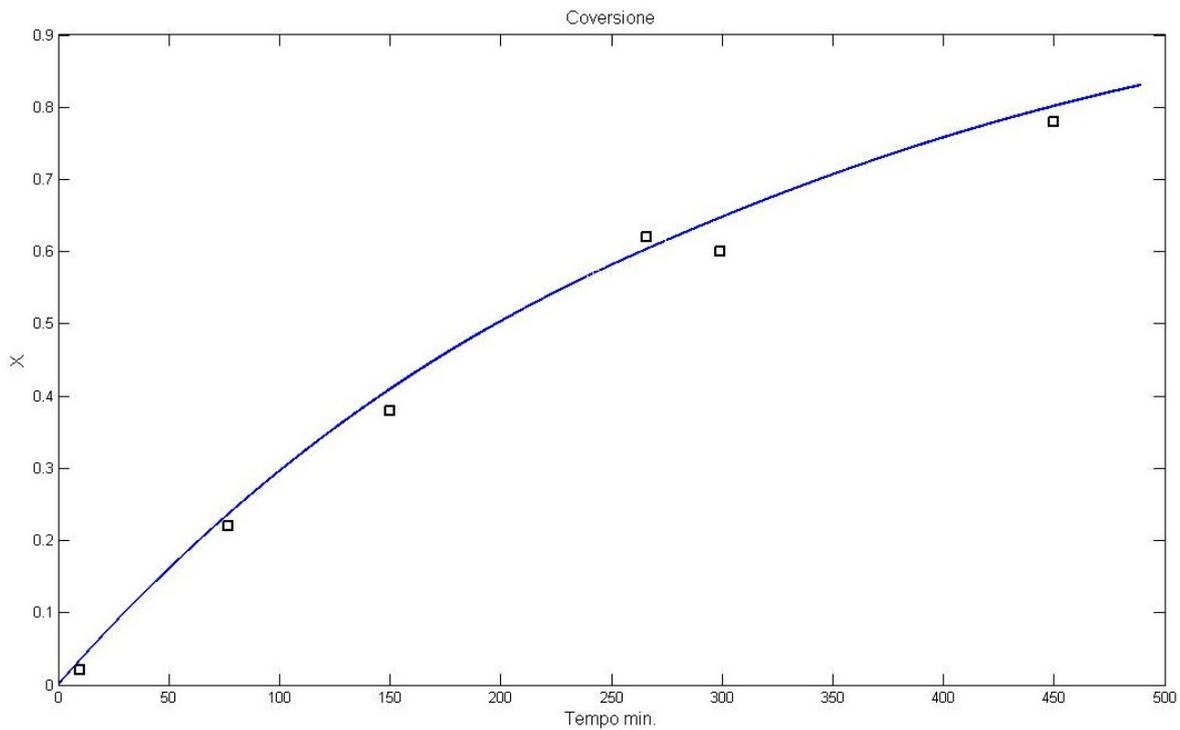


Fig.4.4: dati sperimentali⁽³⁾, $fM=0.3$ $T=343K$ - modello, \square dati sperimentali $f=0.3$

Nella **fig. 4.5** è mostrato il grafico delle prove sperimentali condotte alla Temperatura di 343K e alla frazione di monomero iniziale di 0.5 con un rapporto dell'iniziatore rispetto al monomero di 1/400. Mentre la **fig. 4.6** con le stesse concentrazioni di reagenti illustra la conversione a $T=348K$ e la **fig. 4.7** a $T=353K$.

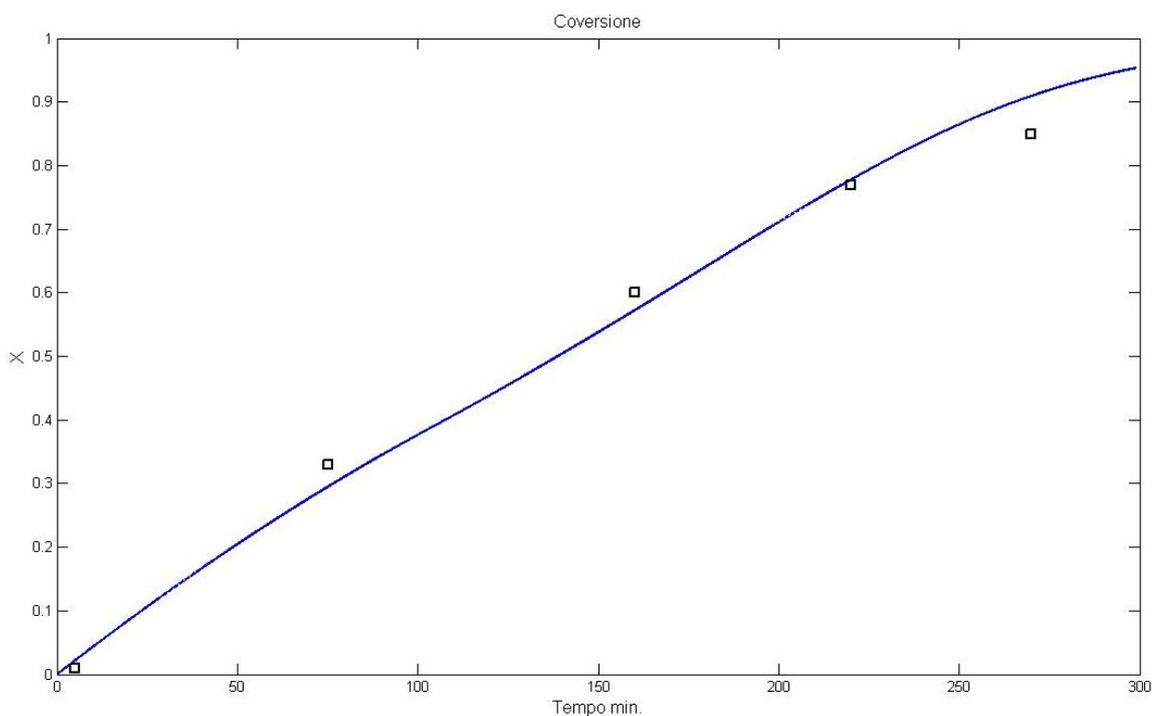


Fig.4.5: dati sperimentali⁽³⁾, $fM=0.5$ $T=343K$ - modello, \square dati sperimentali

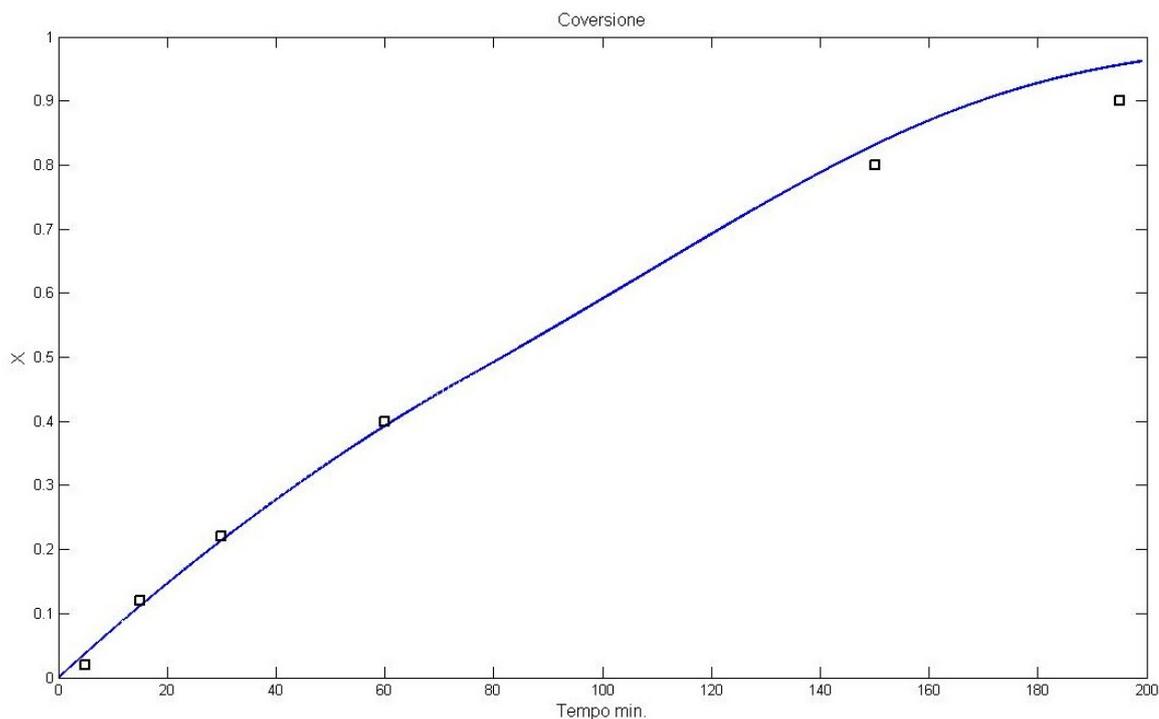


Fig.4.6: dati sperimentali⁽³⁾, fM=0.5 T=348K - modello, □ dati sperimentali

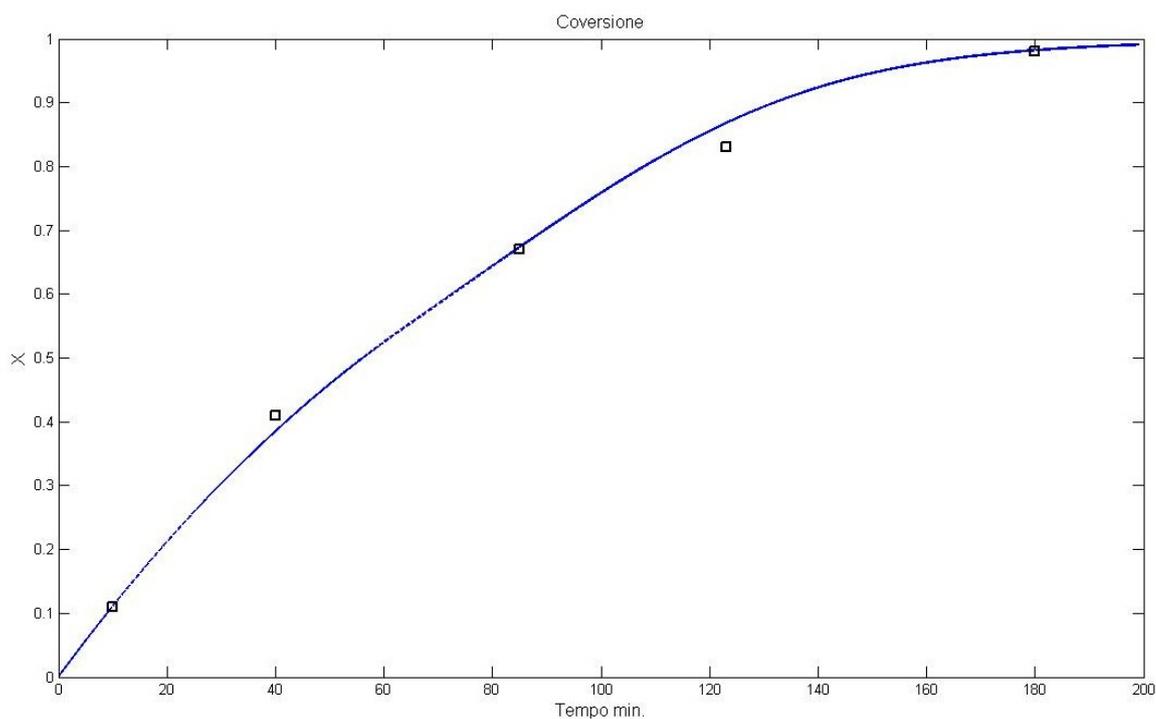


Fig.4.7: dati sperimentali⁽³⁾, fM=0.5 T=353K - modello, □ dati sperimentali

Anche al variare della temperatura, e allo stesso modo per il variare della concentrazione di reagenti si osserva come il modello simuli bene le condizioni sperimentali, a T=353K in particolare, l'andamento della curva sperimentale è pressoché identico alla curva del modello.

4.1.3 Conclusioni

A seguito del confronto con i dati sperimentali si può affermare che il modello, che è stato compilato per simulare la reazione di polimerizzazione del Metilmetacrilato in etilacetato, permetta una buona predizione dei risultati, sia al variare della concentrazione delle specie reagenti sia al variare della temperatura di reazione. Entrambi gli aspetti previsionali, conversione e pesi molecolari, sono stati verificati, per cui si può ritenere il modello affidabile, anche se il valore del peso molecolare viene leggermente sovrastimato.

Da notare inoltre che con i dati della seconda campagna sperimentale⁽³⁾ il controllo termico sul simulatore funziona egregiamente mantenendo l'isotermicità del reattore con una tolleranza di 0.1K.

4.2 Simulazione di un reattore industriale

In seguito agli ottimi riscontri ottenuti nella predizione dei dati sperimentali si è deciso di procedere alla simulazione di un reattore industriale. Si è ipotizzato un reattore dal volume di 4 m³ con un rapporto altezza/diametro pari a 1 e un agitatore assiale con diametro della girante pari a 1/3 del diametro del reattore in accordo con i valori suggeriti in letteratura⁽⁴⁾.

4.2.1 Condizioni di normale funzionamento

Nelle **fig. 4.8** e **4.9** sono confrontati due reattori il primo su scala di laboratorio V=1.7 l e il secondo su scala industriale V=4 m³ dove a parità di condizioni operative, numero giri agitatore=200rpm e temperatura camicia=343K, e uguale concentrazione dei reagenti, frazione monomero 0.5 e percentuale iniziatore di 1.1% in peso sul monomero, si possono apprezzare le differenze di comportamento.

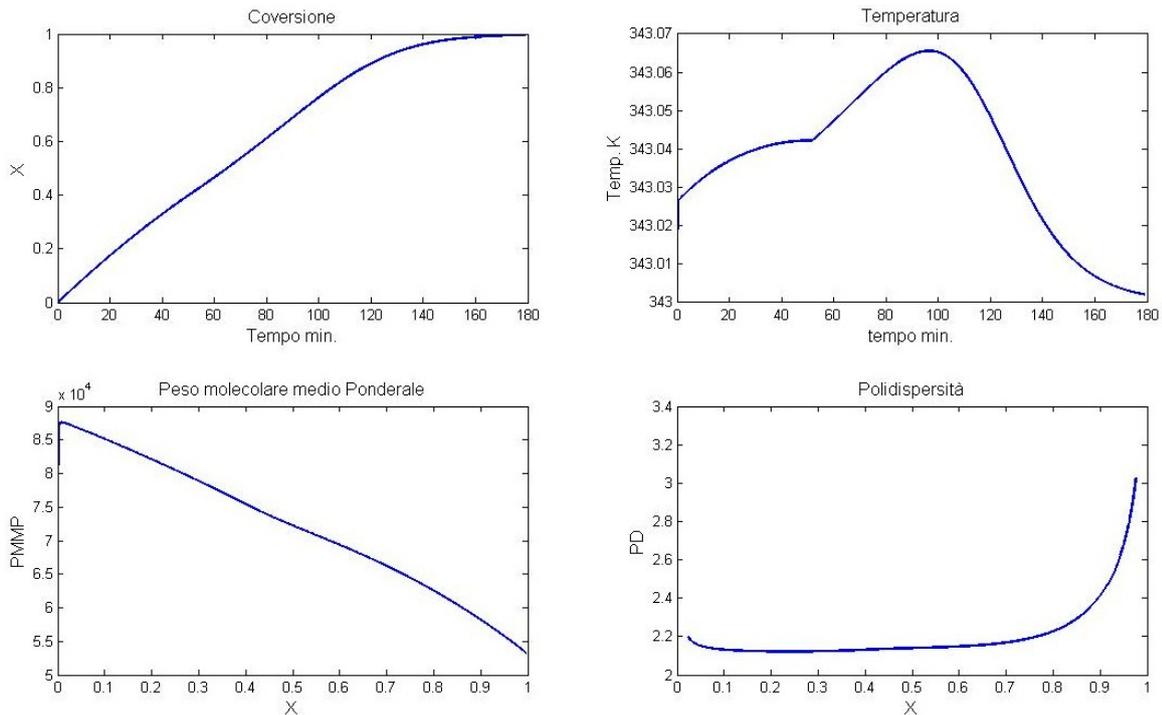


Fig.4.8: Reattore scala di laboratorio $V=1.7l$, $fM=0.5$, $pI=1.1\%$, $T=343K$

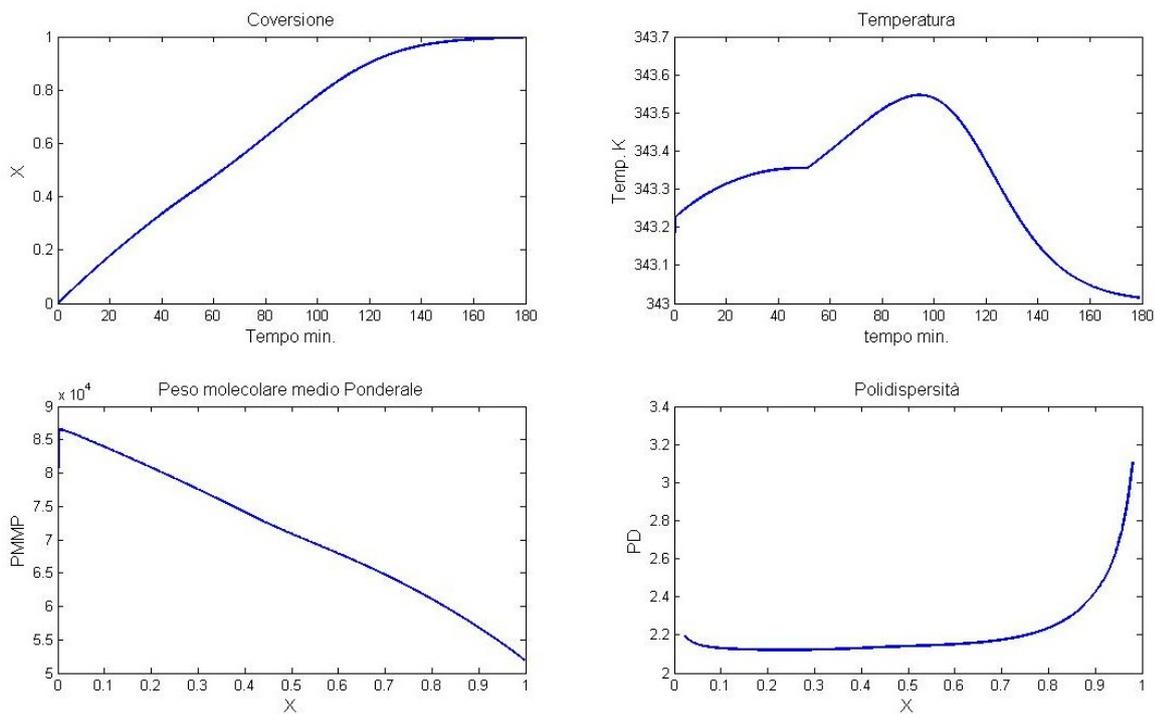


Fig.4.9: Reattore scala industriale $V=4m^3$, $fM=0.5$, $pI=1.1\%$, $T=343K$

Come si può vedere gli andamenti sono pressoché uguali, come era lecito aspettarsi, ma si può notare un leggero scostamento in alcuni valori, nel caso del reattore industriale non è più garantita la perfetta isothermicità infatti vi è un'oscillazione di 0.6K dalla temperatura imposta in camicia, e la qualità del polimero, ovvero il peso molecolare medio, è inferiore, circa del 2%, questa

diminuzione è sicuramente dovuta al fatto che nello scale-up non si sarebbe dovuto mantenere costante il numero di giri dell'agitatore ma piuttosto il numero di potenza:

$$N_p = P_{stirrer} / d_g^5 N^3 \rho$$

dove $P_{stirrer}$ è la potenza richiesta dall'agitazione.

4.2.2 Blocco dell'agitatore

In questa sezione andiamo a simulare dei guasti o mal funzionamenti del reattore, per esempio simuliamo che al tempo $T=70\text{min}$ l'agitatore si blocchi. Per semplicità di confronto manteniamo costanti nelle prove tutti gli altri parametri che avevamo impostato nelle condizioni normali. Quindi partiamo da una frazione di monomero di 0.5, una percentuale in peso dell'iniziatore di 1.1% e una temperatura in camicia di 343K.

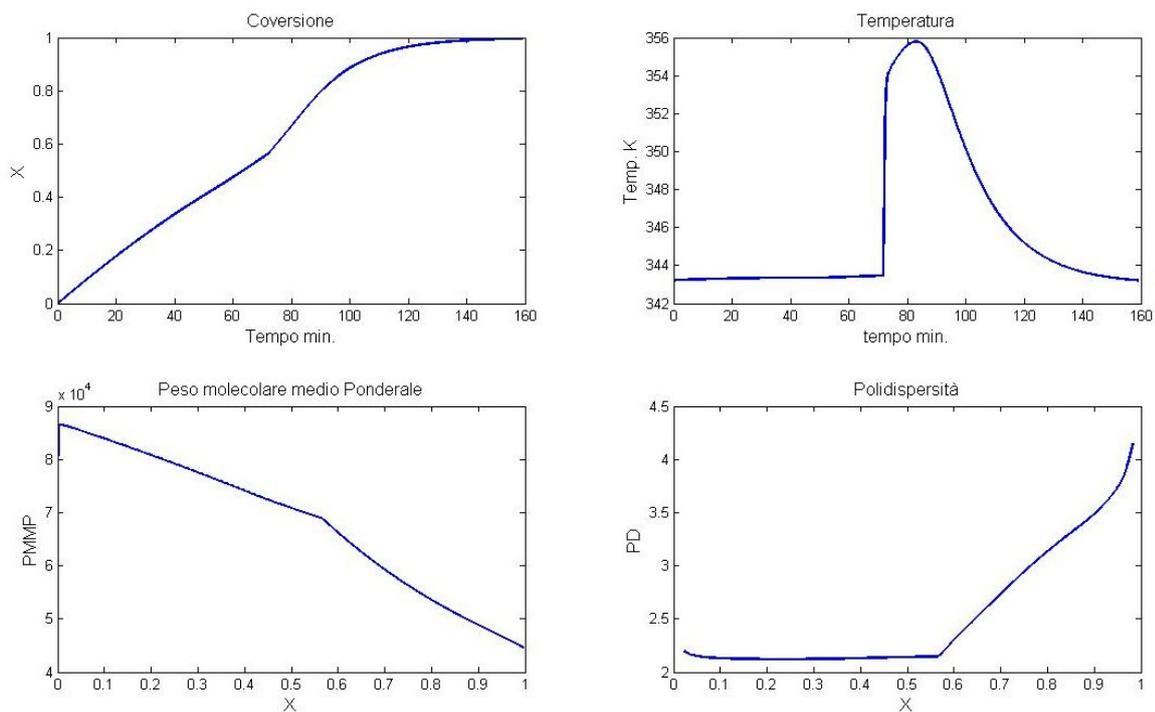


Fig.4.10: Reattore industriale $V=4\text{m}^3$, $fM=0.5$, $pI=1.1\%$, $T=343\text{K}$, blocco agitatore a $t=45\text{min}$

La prima cosa che si nota è che la temperatura all'interno del reattore si alza repentinamente, dato che vi è un crollo nel coefficiente di scambio termico globale U , quindi la rimozione del calore risulta difficoltosa, anche se è mitigata dal fatto che il termine di generazione del calore per

agitazione ($P_{stirrer} = K N_g d \mu^2 / \rho$) va a zero. In seguito all'innalzamento di temperatura all'interno del reattore vi è un aumento di velocità della polimerizzazione, che però comporta un netto peggioramento della qualità del prodotto, infatti il PMMP ha un abbassamento del 20% con un contestuale aumento della Polidispersità.

4.2.3 Sporcamiento delle pareti del reattore

In questo caso invece di un guasto all'agitatore è illustrato un altro tipico problema dei reattori di polimerizzazione, ovvero uno sporcamiento delle pareti del reattore, il che comporta un calo nel coefficiente di scambio globale U. Siamo sempre nella situazione del **caso 4.8** cioè una frazione di monomero di 0.5 una percentuale in peso dell'iniziatore di 1.1% e una temperatura in camicia di 343K e numero giri dell'agitatore pari a 200rpm.

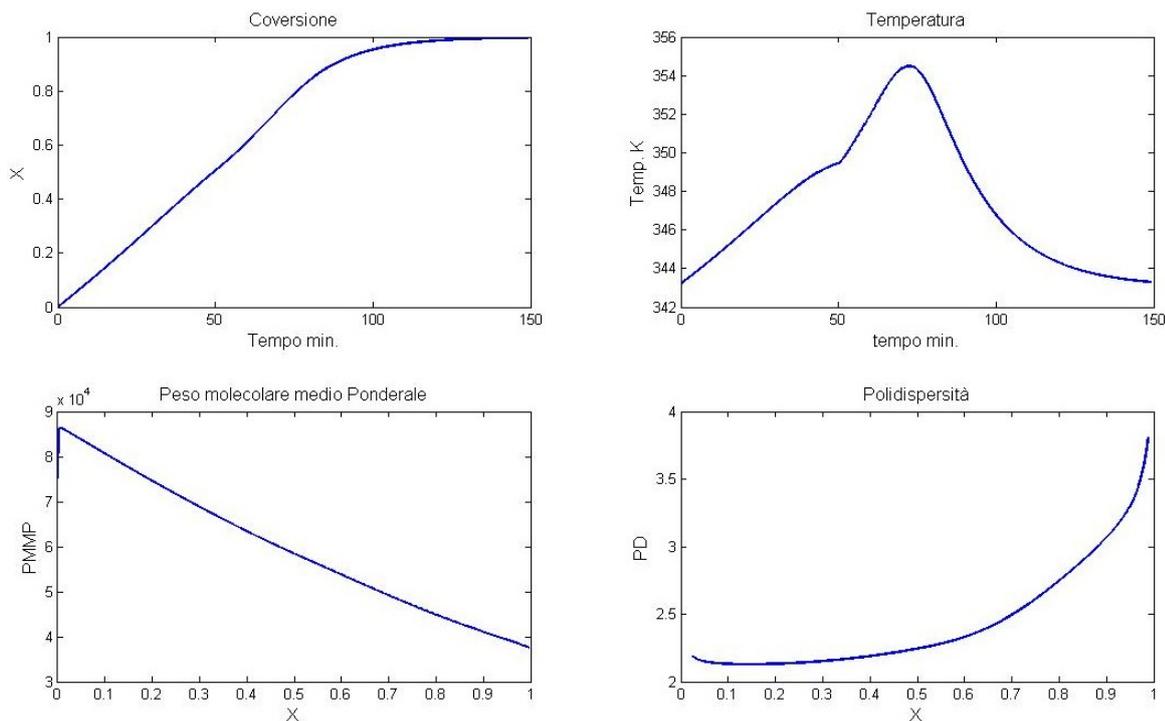


Fig.4.11: Reattore industriale $V=4m^3$, $fM=0.5$, $pI=1.1\%$, $T=343K$, $N_g=200rpm$, sporcamiento pareti reattore

Gli effetti dello sporcamiento delle pareti del reattore portano in pratica allo stesso risultato del caso precedente, in questo caso vi è un progressivo peggioramento (lo sporcamiento è un fenomeno continuo e non puntuale) del coefficiente di scambio di calore U, e quindi il calore è rimosso in quantità sempre inferiore dal reattore. Questo alla fine porta ad un aumento di quasi 10K

nella temperatura all'interno del reattore, e quindi ad una conseguente accelerazione delle reazione, con gli stessi effetti di peggioramento di qualità del polimero del caso precedente.

4.2.4 Errore nel dosaggio dei reagenti

Ora andiamo a valutare nel dettaglio come si comporta il modello al variare della concentrazione dei reagenti. Come al solito manteniamo costante la Temperatura della camicia a 343K e il numero di giri dell'agitatore $N_g=200\text{rpm}$. Nei primi due casi variamo la concentrazione del monomero prima $f_M=0.35$ (**fig. 4.12**) poi $f_M=0.65$ (**fig. 4.13**) con una percentuale in peso dell'iniziatore di 1.1% rispetto al monomero. Nel terzo e quarto caso invece con $f_M=0.5$ viene fatta variare la percentuale di iniziatore prima $p_I=0.5\%$ (**fig. 4.14**) e poi $p_I=2$ (**fig. 4.15**)

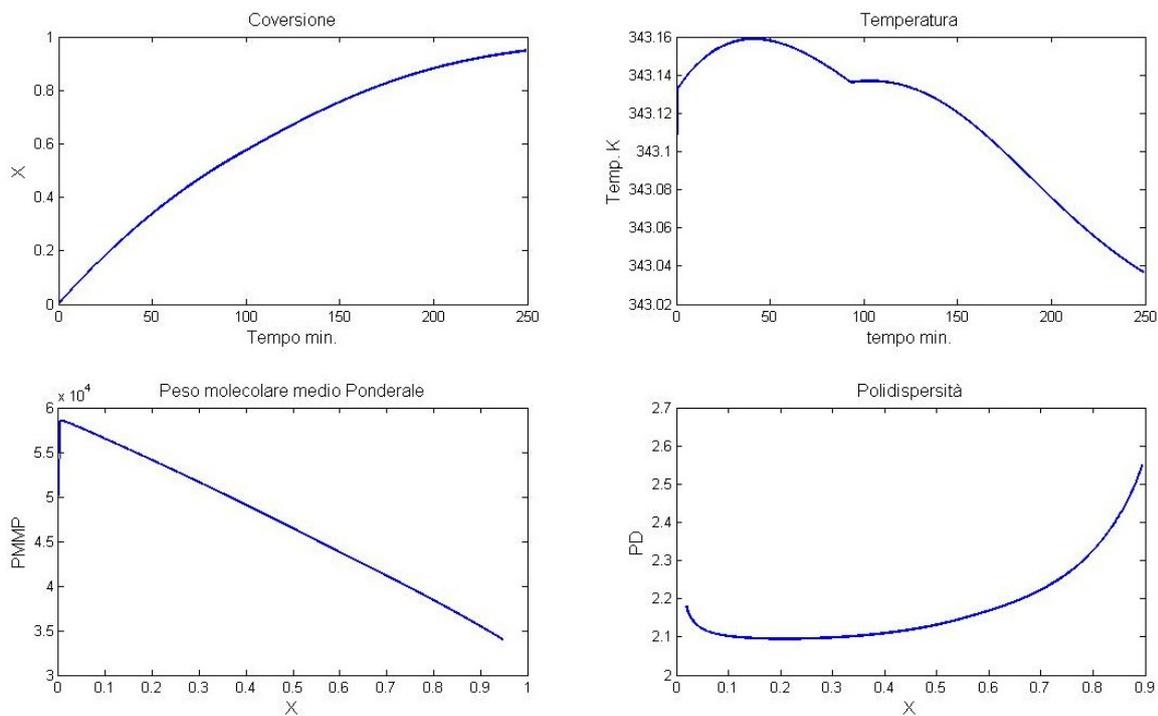


Fig.4.12: Reattore industriale $V=4\text{m}^3$, $f_M=0.35$, $p_I=1.1\%$, $T=343\text{K}$, $N_g=200\text{rpm}$

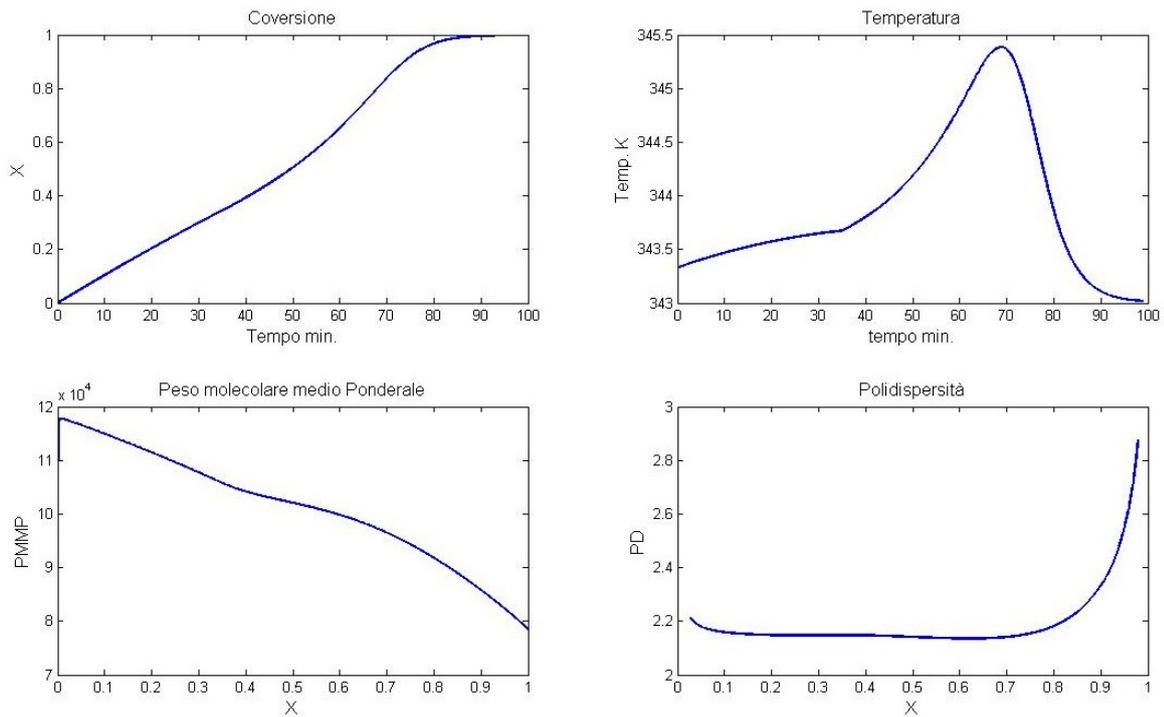


Fig.4.13: Reattore industriale $V=4\text{m}^3$, $fM=0.65$, $pI=1.1\%$, $T=343\text{K}$, $N_g=200\text{rpm}$

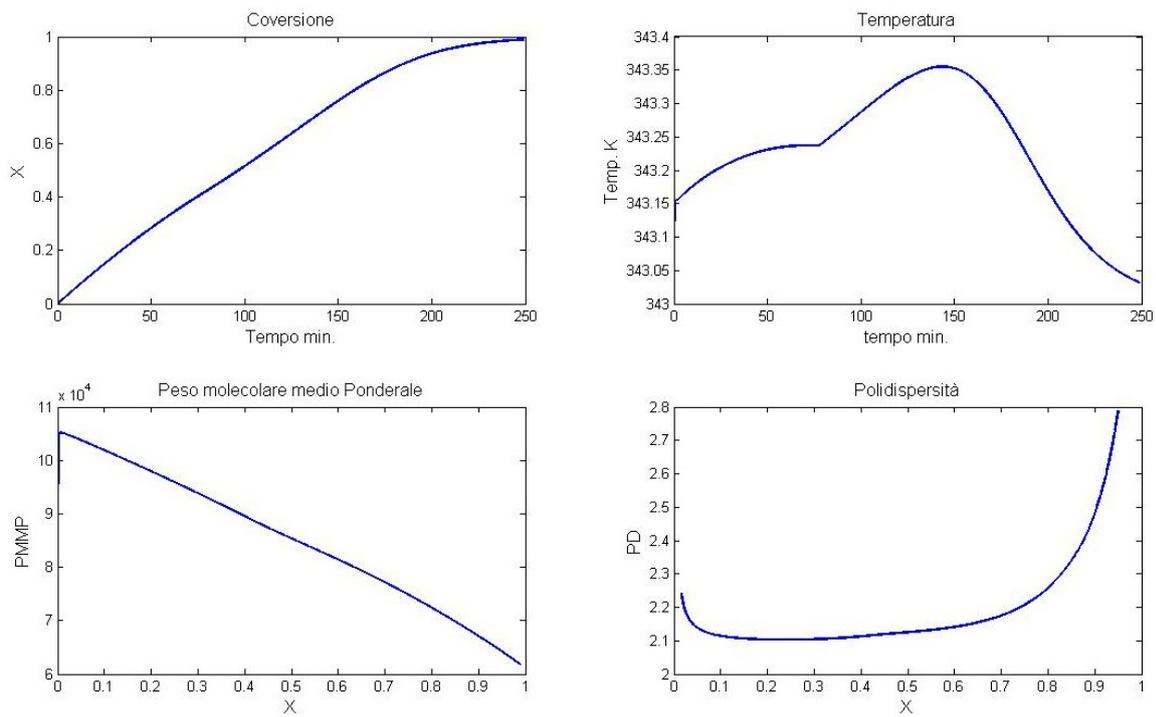


Fig.4.14: Reattore industriale $V=4\text{m}^3$, $fM=0.5$, $pI=0.5\%$, $T=343\text{K}$, $N_g=200\text{rpm}$

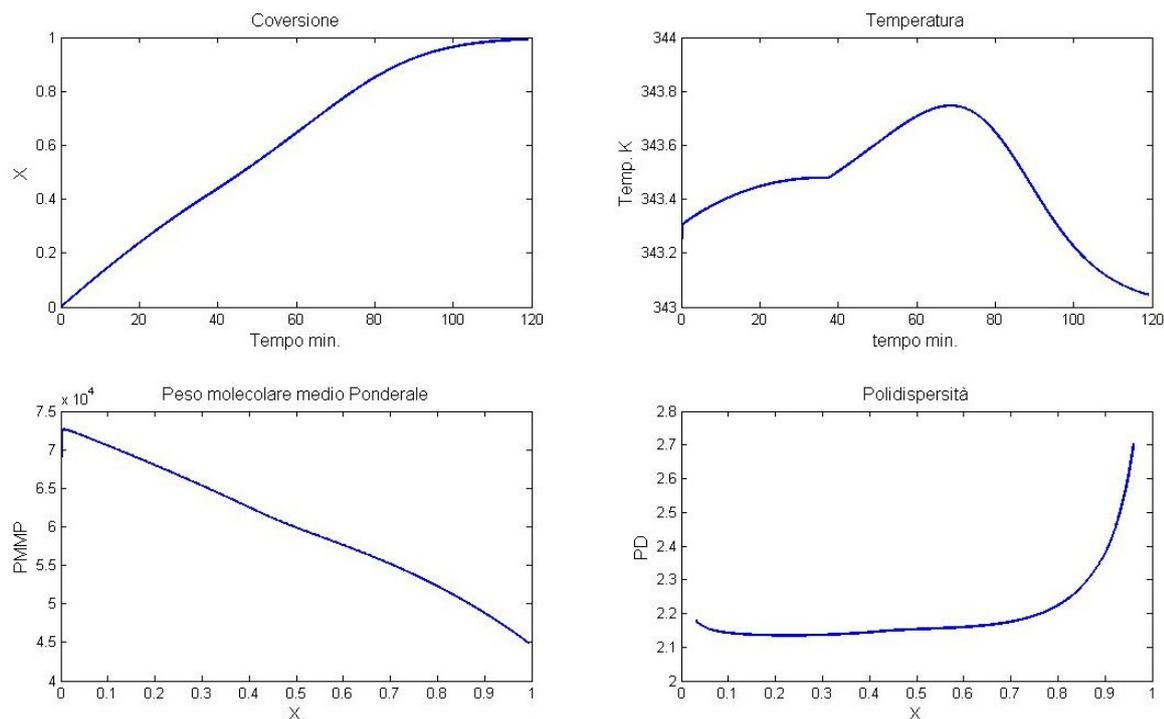


Fig.4.15: Reattore industriale $V=4\text{m}^3$, $fM=0.5$, $fI=2\%$, $T=343\text{K}$, $N_g=200\text{rpm}$

Osservando questi quattro casi si nota subito come la composizione della miscela reagente sia una variabile fondamentale per determinare, qualità e velocità della reazione, in particolare al diminuire della frazione di monomero o della percentuale di iniziatore (casi 4.10 e 4.12) i tempi per arrivare a conversione completa si allungano del 40% viceversa se la frazione di monomero aumenta o se aumenta la percentuale di iniziatore i tempi subiscono una drastica diminuzione, fino al 50% per il caso con $fM=0.65$.

Discorso diverso va fatto per il controllo termico più difficoltoso con $fM=0.65$ (caso 4.11) che comporta un aumento di temperatura nel reattore di 2.5K in corrispondenza dell'autoaccelerazione della velocità di reazione dovuta all'effetto gel più marcato, mentre negli altri casi la temperatura non ha grandi variazioni (0.5K) al massimo, proprio in virtù del fatto che non vi sono grandi incrementi di velocità, e quindi sono assenti picchi significativi di calore generato, come invece avviene nel caso sopracitato.

Un aspetto da considerare è la qualità del polimero che passa da una situazione di buona qualità con peso molecolare medio elevato e bassa polidispersità del caso 4.11 (elevata frazione di monomero), ad una situazione di scarsa qualità nel caso 4.10 (bassa frazione di monomero), le simulazioni variando la percentuale di iniziatore, si collocano in una posizione di media qualità,

come è normale aspettarsi con una minore quantità di iniziatore la qualità del polimero è maggiore, in quanto meno iniziatore significa meno catene attivate e quindi catene più lunghe.

Da questa campagna di simulazioni si evince che il controllo termico nel reattore diventa limitante su scala industriale, e che aumentando la quantità di monomero nella miscela reagente si ottengono benefici in termini di velocità di conversione e qualità del prodotto finale, ma non va dimenticato il fatto che all'aumentare di fM aumenta la viscosità del sistema e il calore generato dalla reazione, soprattutto in prossimità del picco di velocità dovuto all'autoaccelerazione dell'effetto gel, il che comporta un controllo termico sempre più difficoltoso, quindi il limite per fM è la capacità di rimuovere calore dal sistema data dall'area di scambio e dalla potenza dell'agitatore.

4.2.5 Scale-up

Un altro uso molto utile del modello è andare a valutare le risposte dei parametri ad una variazione di volume, cioè lo scale up. Che permette di simulare cosa accade quando si aumentano le dimensioni del reattore, in questo caso è anche utile andare a vedere i limiti del modello di calcolo spingendolo oltre le condizioni in cui è stata regredita la cinetica e i parametri che lo caratterizzano. Per fare ciò utilizziamo una miscela con una frazione di monomero elevata ($fM=0.9$) una bassa percentuale di iniziatore ($pI=0.1\%$), fissiamo la temperatura del reattore a $T=348K$ e andiamo a aumentare progressivamente le dimensioni del reattore dalla scala di laboratorio ($V=2$ l) fino alla scala industriale ($V=4$ m³).

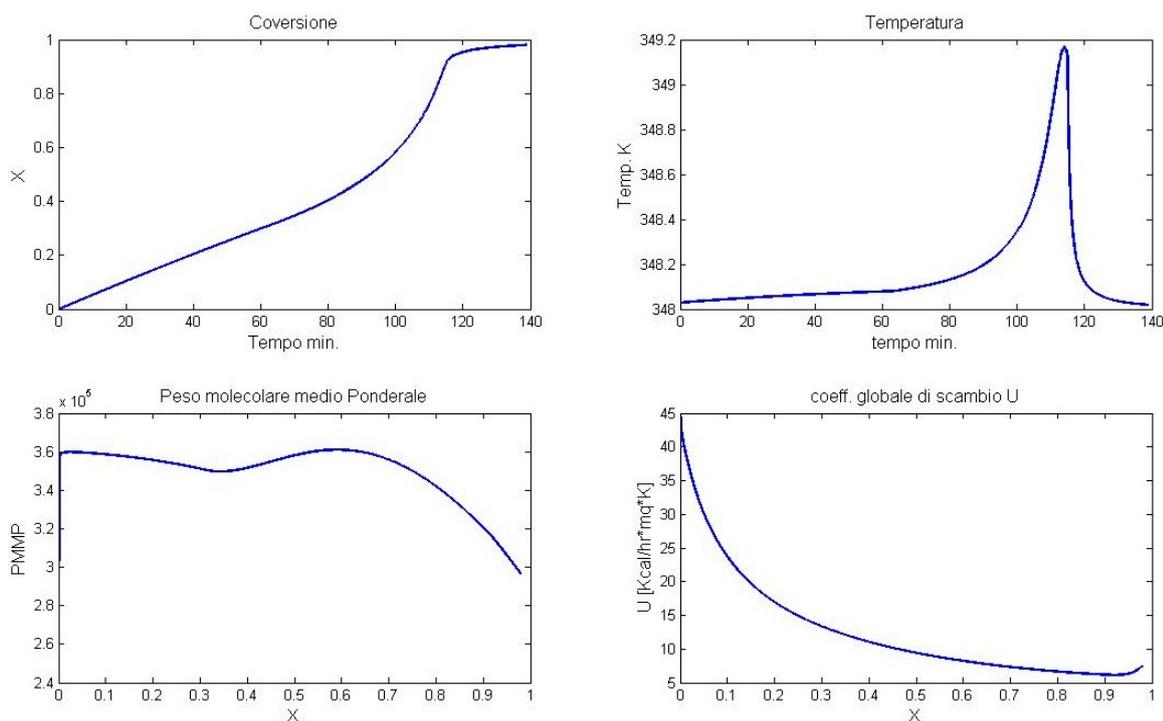


Fig.4.16: Scale up V=2 l, fM=0.9, pI=0.1%, T=348K, Ng=200rpm

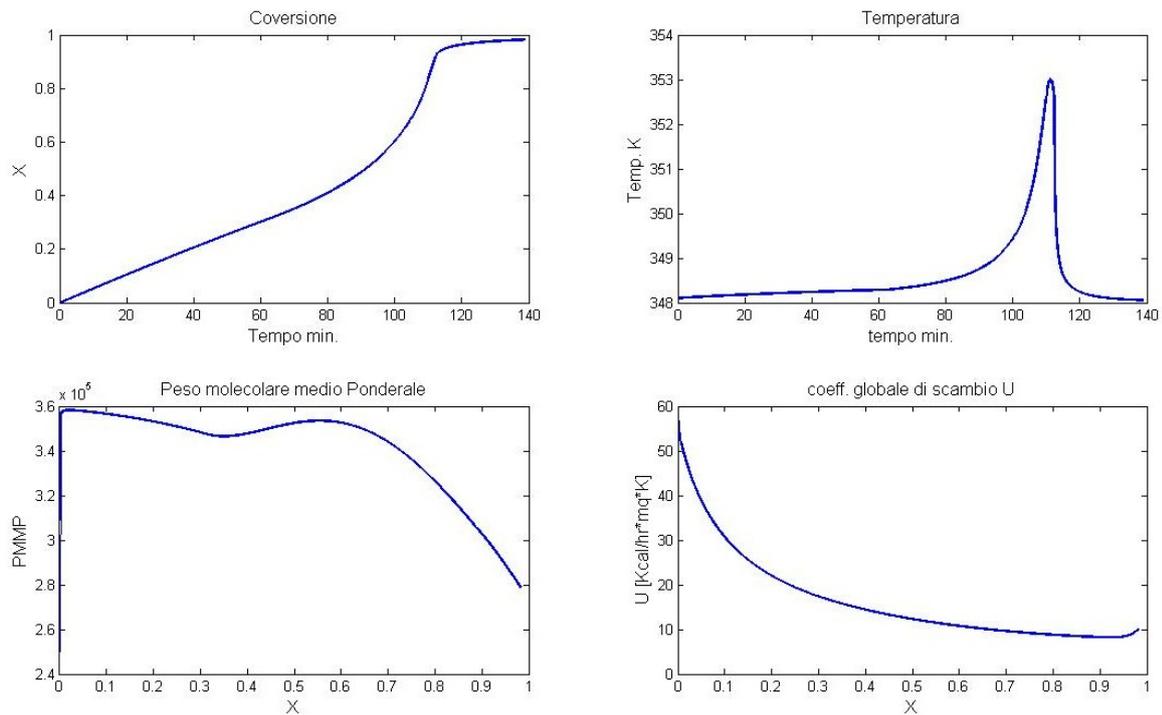


Fig.4.17: Scale up V=200 l, fM=0.9, pI=0.1%, T=348K, Ng=200rpm

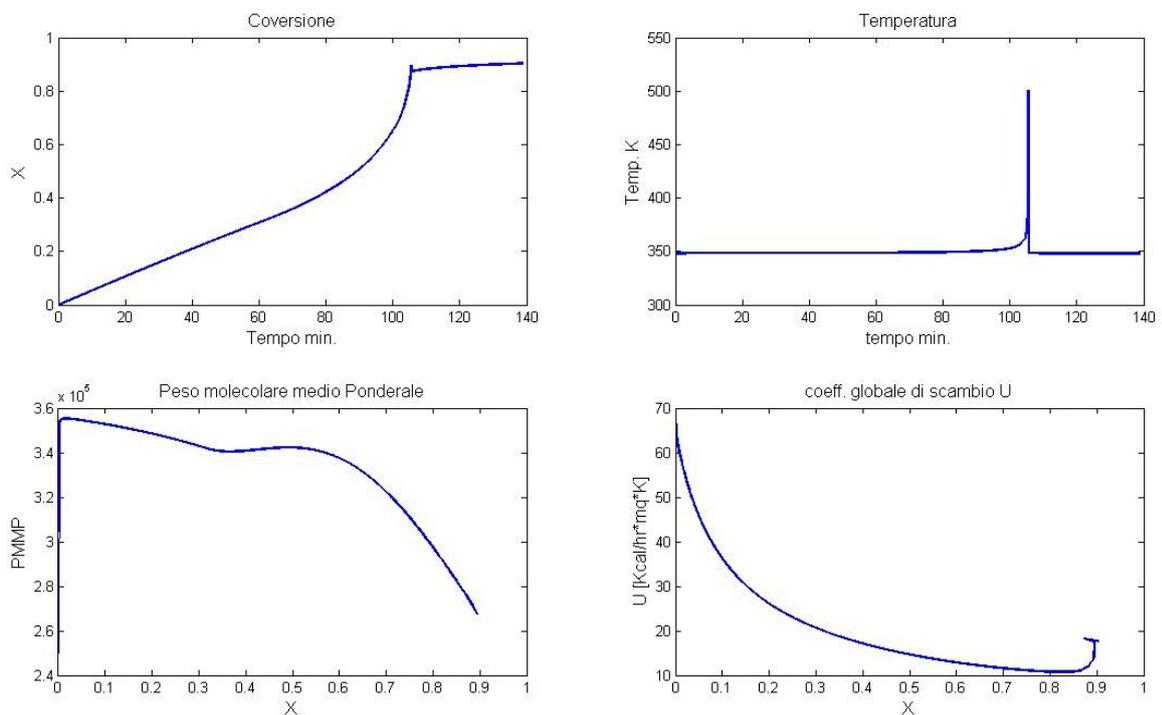


Fig.4.18: Scale up V=4m³, fM=0.9, pI=0.1%, T=348K, Ng=200rpm

Da questo esempio si possono trarre tre osservazioni. La prima è che il modello riesce a descrivere bene sia l'effetto gel, che si può apprezzare con l'autoaccelerazione della reazione

contestuale al picco di temperature, sia l'effetto glass, corrispondente al drastico calo di velocità che si nota alle alte conversioni.

La seconda è che all'aumentare delle dimensioni del reattore il controllo sulla temperatura è sempre più difficile, con il volume di 4 m³ siamo addirittura in una situazione di reazione run-away. Infine la terza è che il modello matematico presenta dei limiti legati in primo luogo al fatto che le cinetiche sono valide solo entro limitati intervalli di temperatura, e quindi con salti termici di quasi 200K non hanno più senso, e in secondo luogo emergono problemi numerici essendo le cinetiche chimiche un tipico esempio di sistema di equazioni differenziali stiff, e il metodo di Eulero esplicito necessita di passi di integrazione piccoli per arrivare al livello di dettaglio necessario alla stabilità dell'algoritmo, allungando i tempi di calcolo, che invece normalmente sono molto bassi.

4.3 Discussione dei risultati

In seguito a questa lunga serie di simulazioni risulta ci è sembrato utile inserire una tabella (**Tab 4.1**) riassuntiva delle varie prove con i principali indici di prestazione:

Tab. 4.1: Riassunto delle simulazioni presentate

fM	pI	T _{camicia}	V _{Reattore}	Tempo conv. completa	$\Delta T_{\text{reattore}}$ Max	PD	PMMP	note	Fig
	%	K	m ³	min.	K				
0,5	1,1	343	0,002	180	0,06	2,4	5,4E+04	Laboratorio	4.8
0,5	1,1	343	4	180	0,6	2,5	5,2E+04	Industriale	4.9
0,5	1,1	343	4	160	13,0	3,5	4,5E+04	Guasto agitat	4.10
0,5	1,1	343	4	150	12,0	3,1	3,8E+04	Sporcamento	4.11
0,35	1,1	343	4	>250	0,16	2,6	3,3E+04	Err. dosaggio	4.12
0,65	1,1	343	4	90	2,5	2,3	8,0E+04	Err. dosaggio	4.13
0,5	0,5	343	4	250	0,35	2,5	6,0E+04	Err. dosaggio	4.14
0,5	2,0	343	4	120	0,8	2,4	4,5E+04	Err. dosaggio	4.15
0,9	0,1	348	0,002	140	1,2	\	3,0E+05	Scale up	4.16
0,9	0,1	348	0,2	120	5,0	\	2,8E+05	Scale up	4.17
0,9	0,1	348	4	105	>160	\	2,6E+05	Scale up*	4.18

Dopo questa ampia finestra dedicata alle simulazioni possiamo fare delle considerazioni generali per quel che riguarda i risultati ottenuti.

In primo luogo aumentare le dimensioni del reattore non è sempre facile, soprattutto a causa dei problemi legati al controllo termico e all'agitazione di un sistema ad alta viscosità nella fase

finale della reazione, infatti in tutti i casi in cui è stato aumentato il volume è aumentato anche il salto termico all'interno del reattore.

In secondo luogo per aumentare la qualità del polimero è meglio lavorare con una miscela reagente più concentrata in monomero, compatibilmente con i limiti tecnici, perché come si è visto lavorare ad alte concentrazioni di monomero comporta $\Delta T_{\text{reattore}}$ maggiore e una viscosità più elevata ad alte conversioni. Mentre diminuire la percentuale di iniziatore porta ad aumentare i tempi di conversione senza però concedere sensibili miglioramenti in termini di qualità e sicurezza.

Note Bibliografiche

42. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook, 2nd ed., Interscience*, New York, (1975)
43. C. Moutier, G. Maschio, P. Giusti, *Problemi di reattoristica nelle polimerizzazioni: Influenza dell'effetto gel nella polimerizzazione radicalica in soluzione*, (1983)
44. I. Ferrara, G. Maschio, *Utilizzo di Tecniche Calorimetriche Integrate per lo Studio di Processi di Polimerizzazione*, (1999)
45. L.M. Rose, *Chemical Reactor Design in Practice*, (anno)

CONCLUSIONI

Il principale risultato di questa tesi è lo sviluppo di un modello matematico per la reazione di polimerizzazione in soluzione del Metilmetacrilato per l'ottimizzazione ed il miglioramento delle condizioni di sicurezza e di qualità dei prodotti. Il modello matematico è stato poi implementato al calcolatore attraverso il software Matlab con un algoritmo che utilizza il metodo di Eulero esplicito. Applicando tale modello è possibile seguire le trasformazioni che si verificano nel sistema reagente e nelle grandezze caratterizzanti il processo di polimerizzazione (conversione, pesi molecolari, polidispersità) nelle diverse condizioni operative considerate.

La validità del modello è stata confermata attraverso il confronto con due diverse campagne sperimentali. Nella primo caso sono stati confrontati dati di conversione e pesi molecolari a due diverse concentrazioni di monomero mentre nel secondo caso erano disponibili solo dati di conversione a diversa concentrazione di monomero e anche a diversa temperatura. In entrambi i casi il confronto ha dato ottimi risultati, confermando la validità del modello, dei parametri e delle costanti necessarie al suo funzionamento.

La cinetica presa in esame è relativa alla polimerizzazione del Metilmetacrilato in soluzione di etilacetato, ma lo stesso modello può essere facilmente adattato a tutte quelle classi di monomeri che mostrano comportamenti analoghi nella polimerizzazione radicalica in soluzione.

Generalmente gli studi cinetici dei processi di polimerizzazione vengono eseguiti in ambienti diluiti, mentre nella realtà industriale ci si trova di fronte a sistemi che sono altamente concentrati e viscosi: in queste condizioni si manifestano variazioni nel modello cinetico ed alterazioni dei valori delle costanti di velocità, che diventano funzione delle caratteristiche fisiche del sistema.

In tali condizioni le previsioni teoriche si discostano molto dal comportamento reale se non si tengono in dovuto conto i problemi diffusivi che si manifestano quando si ha a che fare con sistemi concentrati ad elevata conversione e che sono i responsabili dei fenomeni notati.

Il nostro modello è adatto a descrivere anche il comportamento di sistemi di questo tipo perché utilizza correlazioni che legano il valore delle costanti di velocità alle proprietà fisiche del sistema e quindi può essere valido supporto sia in sede di progettazione che di realizzazione e

ottimizzazione di un reattore industriale di polimerizzazione. Per questi motivi sono state svolte una serie di simulazioni di reattori su scala industriale che hanno mostrato come il modello riesca a dare buoni risultati sia per quel che riguarda gli indici di prestazione (conversione) sia per quel che riguarda gli indici di qualità (polidispersità e peso molecolare medio) e non dimenticando il fatto che viene anche risolto il bilancio di energia, sono emersi ottimi risultati per i parametri del controllo termico (Temperatura all'interno del reattore, Coeff. globale di scambio termico, Viscosità).

Un altro aspetto interessante della progettazione di reattori chimici, è lo scale-up dalla scala di laboratorio a quella industriale, un esempio di come utilizzare il modello in quest'ambito è illustrato all'interno della tesi.

Con questo modello è infatti possibile analizzare le varie condizioni operative, simulare il comportamento del reattore in conseguenza di una eventuale perturbazione, preparare una strategia di controllo indispensabile sia per ragioni di sicurezza (le reazioni di polimerizzazione sono fortemente esotermiche) sia per avere caratteristiche del prodotto in uscita che rientrano nelle specifiche fissate.

Per questi scopi è necessario quindi effettuare analisi dinamiche molto particolareggiate, per individuare quelle che sono le variabili che più influenzano il comportamento del reattore per ricavare una metodologia di comportamento da seguire nelle fasi di controllo.

In questo lavoro si sono poste le basi per un'analisi di questo tipo, con l'ipotesi, di miscelamento perfetto: uno sviluppo successivo sarà quindi eliminare tale ipotesi ed approfondire in tal modo lo studio dinamico dei reattori di polimerizzazione, magari attraverso l'uso dei CFD, infatti nella pratica industriale è comune avere problemi di agitazione. Questi sono connessi sia ai grandi volumi dei reattori utilizzati, sia alla viscosità delle soluzioni polimeriche, e le conseguenze si ripercuotono sul flusso che si manifesta all'interno del reattore (segregazione, zone a imperfetto miscelamento, ecc.) e che ovviamente altera quella che è la distribuzione dei pesi molecolari teorica.

I limiti del modello che sono emersi sono di due classi: le cinetiche sono valide solo entro limitati intervalli di temperatura, e quindi con salti termici di quasi 200K non hanno più senso, e in secondo luogo emergono problemi numerici, essendo le cinetiche chimiche un tipico esempio di sistema di equazioni differenziali stiff, e il metodo di Eulero esplicito necessiterebbe di passi di integrazione eccessivamente piccoli per arrivare al livello di dettaglio necessario alla stabilità dell'algoritmo, allungando estremamente i tempi di calcolo.

Lista dei simboli

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
C	Conversione	ADIM
f	Efficienza iniziatore	ADIM
F(s,t)	Funzione generante dei pesi molecolari per polimero disatt.	
F ₁ (s,t)	Funzione generante dei PM per polimero globale escluso mon.	
G(s,t)	Funzione generante dei pesi molecolari per polimero attivato	
g _t	coefficiente per l'eff. gel, k _t /k _{t0}	
H(s,t)	Funzione generante dei pesi molecolari per polimero globale	
I	Iniziatore (AIBN)	moli/l
I ₀	Iniziatore iniziale	moli/l
k _d	costante di velocità decomposizione iniziatore	s ⁻¹
k _i	costante di velocità di inizio	l/moli*s
k _p	costante di velocità di propagazione	l/moli*s
k _t , k _{t0}	costante di velocità di term. glob: effettiva, prima dell'eff. gel	l/moli*s
k _{ta} , k _{t0}	costante di velocità di term: per accoppiamento, per disprop.	l/moli*s
k _{tr,m} , k _{tr,s}	costante di velocità di trasferimento: con monomero, con solv.	l/moli*s
M	Monomero (MMA)	moli/l
M ₀	Monomero iniziale	moli/l
P ₁	Polimero attivato di lunghezza di catena 1	moli/l
P _n	Catena di polimero in crescita	moli/l
PD	Polidispersità	ADIM
PMMP	Peso molecolare medio Numerale	
PMMP	Peso molecolare medio Ponderale	
r _i	velocità di decomposizione iniziatore	moli/l*s

r_M	velocità di reazione monomero	moli/l*s
r_{Mj}	velocità di formazione del polimero disattivato di lung. catena j	moli/l*s
r_{P1}	velocità di reaz. del polimero attivato di lung. catena 1	moli/l*s
r_{Pj}	velocità di reaz. del polimero attivati di lung. catena j	moli/l*s
r_R	velocità di formazione del radicale dell'iniziatore	moli/l*s
S	Solvente (etilacetato)	
t	tempo	min
T	Temperatura	K
V_r	Volume reattore	m^3
$V_f, V_{f,cr}$	Volume libero globale, critico	
V_{fM}, V_{fP}, V_{fS}	Volume libero specifico monomero, polimero, solvente	
$\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$	momenti della distribuzione del polimero globale	
λ_0, λ_1	momenti delle distribuzioni delle catene in crescita	
f_M, f_P, f_S	frazione volumetriche del monomero, polimero, solvente	
η_0, η_1, η_2	momenti della distribuzione del polimero globale, escluso mon.	
η_M, η_P, η_S	viscosità del monomero, polimero, solvente	cP
ρ_M, ρ_P, ρ_S	densità monomero, polimero, solvente	kg/m^3
$C_{p,mix}, C_{p,M}$ $C_{p,P}, C_{p,S}$	calore specifico miscela reagente, monomero, polimero, solvente	Kcal/kg
ΔH_r	entalpia di reazione	Kcal/mol
U	coeff. globale scambio termico	$Kcal/hr*m^3*K$
A	area di scambio termico (camicia)	m^2
k_{mix}, k_M, k_P, k_S	conducibilità termica miscela, monomero, polimero, solvente	$W/m*K$
Ng	numero giri agitatore	giri/sec
h_r	coeff. di trasferimento del calore all'interno del reattore	
h_j	coeff. di trasferimento del calore nella camicia esterna	

Appendice

Programma di calcolo

Nelle pagine seguenti è riportato il listato del programma scritto in linguaggio Matlab, utilizzato nello svolgimento del presente lavoro.

Nelle prime righe del programma è presente un piccolo manualetto sull'utilizzo del software richiamabile dall'utente digitando il comando >>help 'nome del programma' dalla piattaforma Matlab.

```
%-----Modello polimerizzazione MMA in etilacetato-----
%Modello di un reattore di polimerizzazione per il MMA in soluzione di EA
%Vengono risolti i bilanci di materia e energia attraverso il metodo di
%Eulero esplicito
%Ipotesi: reattore incamiciato in acciaio in cui viene trascurata la
%resistenza di trasmissione del calore della parete. Fluido di servizio
%cool water a T cost. Il reattore è considerato perfettamente miscelato
%Parametri in ingresso:
%Q0=tempo finale in minuti
%H=delta t integrazione [0.01-0.00001]
%Ng=numero giri/min agitatore
%fM,fS,pI=frazione monomero, solvente e percentuale in peso iniziatore (AIBN)
%[o in alternativa rI=rapporto Iniziatore/Monomero]
%Tc=temperatura camicia in Kelvin
%V8=volumer reattore in m^3
%-----assegnazione parametri in ingresso-----
Q0=149; %Tempo finale in min
H=0.001; %delta t integrazione
Ng=200; %numero giri al min agitatore
fM=0.5; %frazione vol. monomero
fS=0.5; %frazione vol. solvente
pI=0.011; %percentual in peso Iniziatore
rI=1/400; %rapporto I/M
Tc = 343; %Temperatura camicia [K]
V8=4; %volume reattore [m^3]
%-----Calcolo parametri fisici e termodinamici-----
T=Tc; %Temperature iniziale reattore
C2=14; %calore di reazione (Kcal/mol)
C1=2050*(fM*100+fS*88)/1000; %calore specifico (J/mole*K)
KS=-0.0003*(T-273) + 0.151 ; %conducibilità termica solvente (W/m*K)
KM=-0.0004*(T-273) + 0.156; %conducibilità termica monomero (W/m*K)
KA= (0.001*(T-273) + 0.492); %conducibilità termica fluido servizio CW (W/m*K)
K=(fS*KS+fM*KM); %conducibilità termica soluzione (W/m*K)
D2= 950*((565-T)/(565-288.16))^0.31; %densità del metilmetacrilato
D3= 901*((523.2-T)/(523.2-293.16))^0.31; %densità etil acetato (S)
M=fM*D2/100.5; %monomero inizialmente presente
S=fS*D3/88.1; %solvente inizialmente presente
I=pI*M*100.5/164.21; %iniziatore inizialmente presente
I=M*rI; %iniziatore inizialmente con rapporto I/M
F=0.4; %fattore di efficienza 0.3-0.4
Ng=Ng/60; %numero giri al sec agitatore
%-----dati reattore L/H=1 -----
d=(V8*4/pi)^(1/3); %diametro reattore
a=d^2*pi; %area Camica
L=0.33*d; %diametro girante
s=0.2; %spessore reattore cm
hj=300; %coeff. scambio lato camicia(acqua) (W/m2K)
fSporc=0; %fatt sporcamento liq organici 0.0002 (m2K/W)
%-----condizioni iniziali-----
M0=M;
I0=I;
```

```

E0=M+1e-05;
E1=E0;
L0=0;
P1=0;
L1=0;
E2=0;
Q=Q0*60;
U=100; %coeff. scambio termico iniziale [Kcal/hr.mq.grado]
% -----Inizializzazione variabili-----
H0=0;
J=0;
Iv=[];
Mv=[];
Wv=[];
Cv=[];
Tv=[];
Tempv=[];
visv=[];
Uv=[];
Dv=[];
Rev=[];
Prv=[];
Nuv=[];
Qag=0;
J7=0;
J0=1000; %intervallo stampa video
J8=1; %intervallo stampa scrivente
disp('Modello batch con effetto gel (Condizioni Iniziali)')
fprintf('I0= %6.4f \t M0= %6.4f \t S0= %6.4f \t T= %6.4f \t E0= %6.4f \t E1= %6.4f
\n', I, M, S, T, E0, E1)
fprintf('delta-t= %6.4f \t Tfin= %6.4f \t Vreat= %6.4f \n', H, Q0, V8)
G1=1;
G2=1;
W1=S*88.1/D3;
W0=W1+M0*100/D2;
E=(W1/W0-1)*0.35;
%-----soluzioe modello con eulero-----
while H0 < Q
%-----costanti cinetiche-----
R=1.987; %Costante universale dei gas [cal/(K*mol)]
K1= 1.33e15*exp(-30700/(R*T)); %Kd[l/(mol*s)]
K7=4.41e5*exp(-4350/(R*T)); %Kp[l/(mol*s)]
K0=6.5e7*exp(-700/(R*T)); %Kt0[l/(mol*s)]
K5=0.0467*exp(-888/(R*T)); %Ktrm[l/(mol*s)]
K6=1.42e15*exp(-24000/(R*T)); %Ktrs[l/(mol*s)] *MODIFICATA* 1.31e15
%-----volumi-----
V1=0.025+4.8e-4*(T-387); %Vol libero polimero
V2=0.025+0.001*(T-167); %Vol libero monomero
V3=0.025+0.001*(T-181); %Vol libero solvente
%-----
while J < J0
H0=H0+H;
%if H<0.2
% H=H+0.0001;
%end
J=J+1;
J7=J7+1;
K2=K7*G2;
K3=K0*G1;
K4=0.108*K3;
%-----soluzione eq. differenziali-----
I=I-K1*I*H;
A=2*K1*F*I;
L0=L0+(A-K3*L0^2)*H;
M=M+(-(K2+K5)*M*L0-A+(K3-K4)*P1*L0+K5*M*P1+K6*S*P1)*H;
P1=(A+K5*M*L0+K6*S*L0)/((K5+K2)*M+K3*L0+K6*S);
L1=L1+(A-K5*M*L1+(K2+K5)*M*L0-K3*L0*L1+K6*S*(L0-L1))*H;
E0=E0+(0.5*K4*L0^2-K2*M*L0+K6*S*L0)*H;
E1=E1+K6*S*L0*H;
E2=E2+(2*K2*M*L1+K4*L1^2)*H;
C=1-M/M0;
F2=M*100/(D2*(1+E*C));
F3=S*88.1/(D3*(1+E*C));
F1=1-F2-F3;
D1=1200*F1+F2*D2+F3*D3; %densità miscela
%PMm=F1*N+F2*100.5+F3*88.1; %PM mix
%----- bilancio energia -----
Q1=C2*K2*M*L0*3600; %calore sviluppato dalla reazione

```

```

T=T+(Q1+Qag-U*a/V8*(T-Tc))*H/(C1/4186.8*D1);
V0=F1*V1+F2*V2+F3*V3;
V4=0.1856-2.965e-4*(T-273.16);
%----- confronto volumi per effetto gel-----
if V0>V4
G1=0.10575*exp(17.15*V0-0.01715*(T-273.16));
else
G1=2.3e-6*exp(75*V0);
end;
if V0<=0.055
G2=7.1e-5*exp(171.53*V0);
end;
end;
J=0;
W=(E2+E1-M)*100/(E1-M);
N=(E1-M)*100/(E0-M);
D=W/N;
%-----Calcolo viscosità e coeff. U-----
%Md = 733.3*C^5 - 1385*C^4 + 918.5*C^3 - 242*C^2 + 22.82*C+21.63;
%Ne=2*pi*Md/(D1*Ng^2*L^5);
%vis=(Ne-0.784)*D1/1000*(L)^2*Ng/7.852;
visP=5.2e-5*N^0.76*100; %viscosità polimero (P)
visM=0.0202*exp(989.2/T)/100; %viscosità monomero (P)
visS=0.014*exp(1043/T)/100; %viscosità solvente (P)
vis=(F1*visP^(1/3)+F2*visM^(1/3)+F3*visS^(1/3))^3; %viscosità mix
Re=D1*L^2*Ng/vis; %Numero Reynolds
Pr=C1*vis/(K*5); %Numero Prandtl
Nu=0.555*Re^0.5875*Pr^0.33; %Numero Nusselt
U=(d/(Nu*K)+KA/hj+fSporc)^(-1)*(4186.8/3600); %coeff. scambio globale [Kcal/hr.mq.grado]
Qag=K*Ng*d*vis^2/D1;
H5=H0/60;
%-----Guasti-----
%if H5 < ((Q0/3.5)+8)
%if H5 > 72
%Ng=2/60; %agitatore guast
%fSporc=fSporc+0.00015; %fatt sporcamento liq organici 0.0002(m2K/W)
%end;
%end;
%-----
fprintf('H5= %4.1f \t I= %6.4f \t M= %6.4f \t T= %6.4f \t P1= %1.4e \n',H5,I,M,T,P1)
Mv=[Mv M]; %monomero
Iv=[Iv I]; %iniziatore
Cv=[Cv C]; %Conversione
Tv=[Tv H5]; %tempo
Wv=[Wv W]; %Pesi molecolari pon
Tempv=[Tempv T]; %temperature K
visv=[visv vis]; %viscosità
Uv=[Uv U]; %U coef globale scambio
Dv=[Dv D]; %Polidispersità
Rev=[Rev Re]; %Reynolds
Prv=[Prv Pr]; %prandtl
Nuv=[Nuv Nu]; %Nusselt

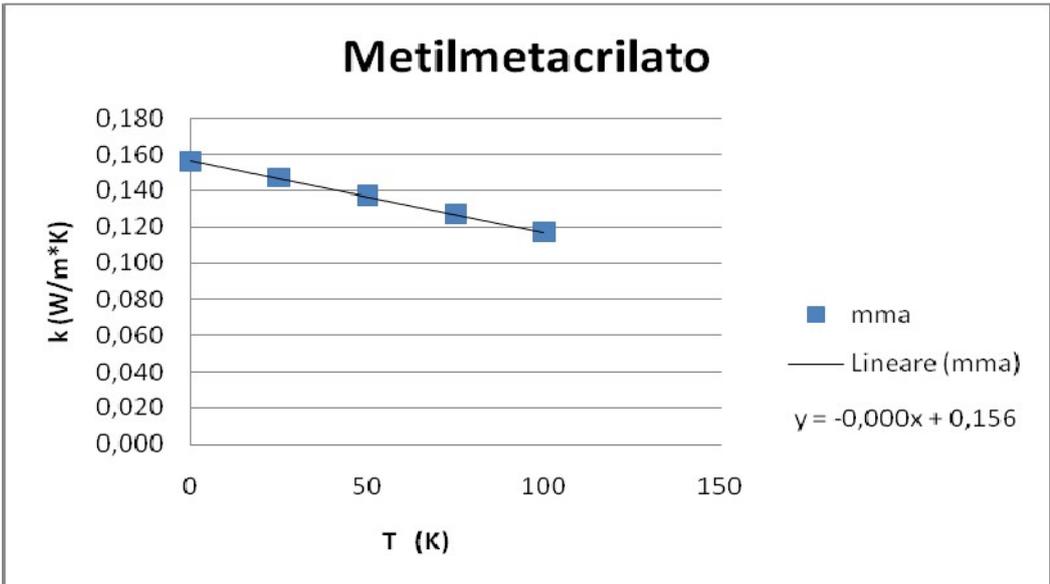
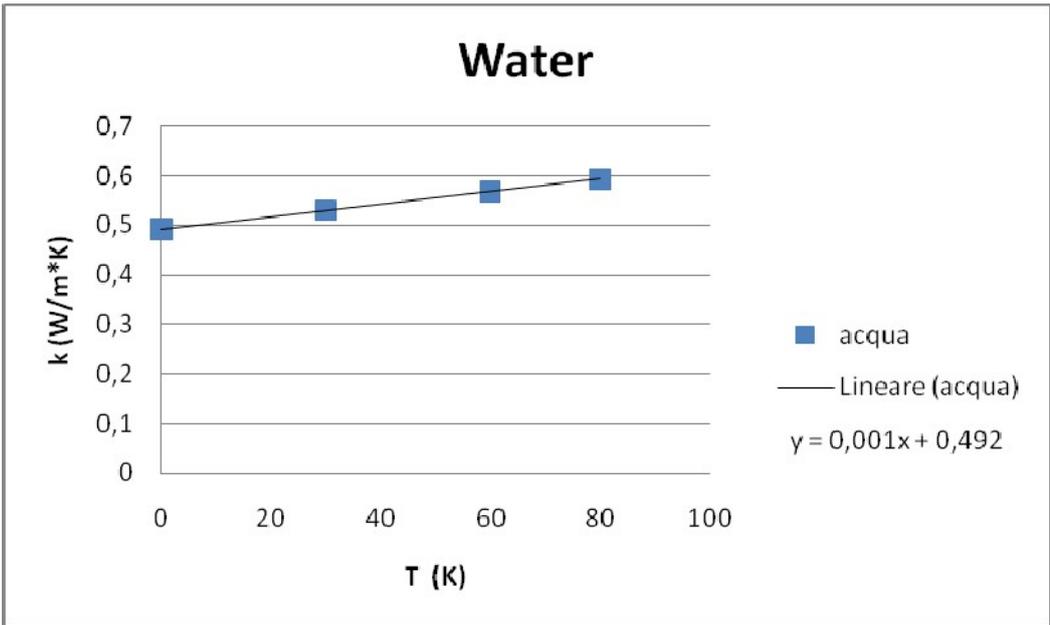
end;
%-----dati sperimentali-----
%
%-----
length=max(size(Cv))*0.83;
dCv=Cv(150:length);
Dv=Dv(150:length);
%-----
% Grafico-----
%-----
if l==1
close
hl=figure;
set(hl,'Units','normalized','Position',[0 0 1 0.9]);
whitebg(hl,'white')
hold on
subplot(2,2,1)
plot(Tv,Cv,'linewidth',1.5);
title('Conversione','fontsize',12)
xlabel('Tempo min.','fontsize',12)
ylabel('X','fontsize',12)
subplot(2,2,2)
plot(Tv,Tempv,'linewidth',1.5);
title('Temperatura','fontsize',12)
xlabel('tempo min.','fontsize',12)

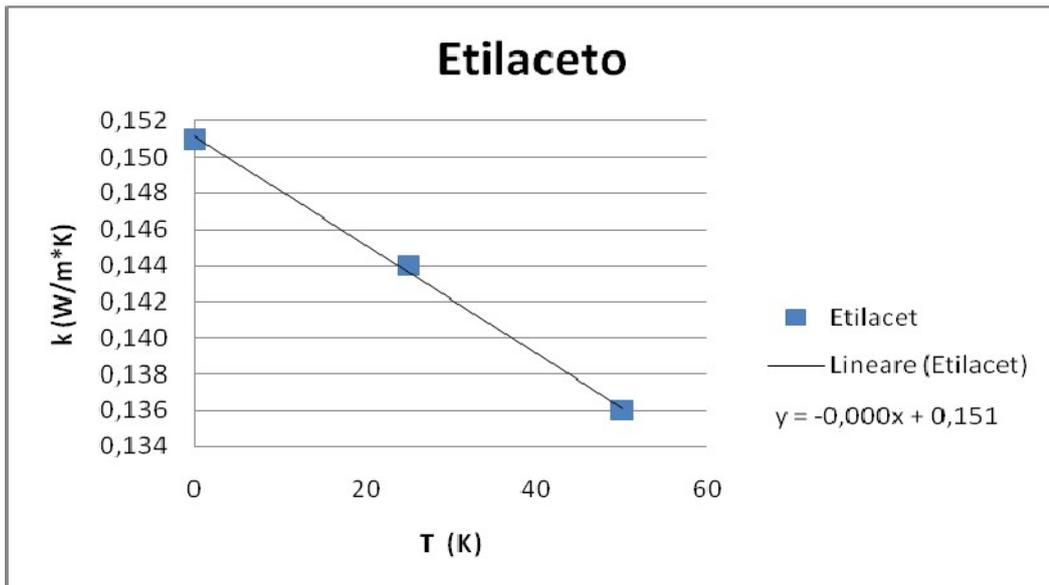
```

```
ylabel('Temp. K','fontsize', 12)
subplot(2,2,3)
plot (Cv,Wv,'linewidth',1.5);
title('Peso molecolare medio Ponderale','fontsize', 12)
xlabel('X','fontsize', 12)
ylabel('PMMP','fontsize', 12)
subplot(2,2,4)
plot (dCv,Dv,'linewidth',1.5);
title('Polidispersità','fontsize', 12)
xlabel('X','fontsize', 12)
ylabel('PD','fontsize', 12)
end;
%-----
%-----Graficon confronto dati exp-----
%-----
if 1==0
close
hl=figure;
set(hl,'Units', 'normalized', 'Position', [0 0 1 0.9]);
whitebg(hl, 'white')
%subplot(2,1,1)
plot (Tv,Cv,'linewidth',2)
hold on
plot (eTv,eCv,': w s','LineWidth' , 2, 'MarkerSize', 6,'MarkerEdgeColor','black');
hold off
title('Coversione','fontsize', 12)
xlabel('Tempo min.','fontsize', 12)
ylabel('X','fontsize', 12)
if 1==0
subplot(2,1,2)
plot (Cv,Wv,'linewidth',2);
title('Pesi molecolari ponderali','fontsize', 12)
hold on
plot (ecv,eWv,': w s','LineWidth' , 2 , 'MarkerSize', 6,'MarkerEdgeColor','black');
hold off
xlabel('X','fontsize', 12)
ylabel('PMMP','fontsize', 12)
end;
end;
```

Grafici di regressione conducibilità termica e viscosità

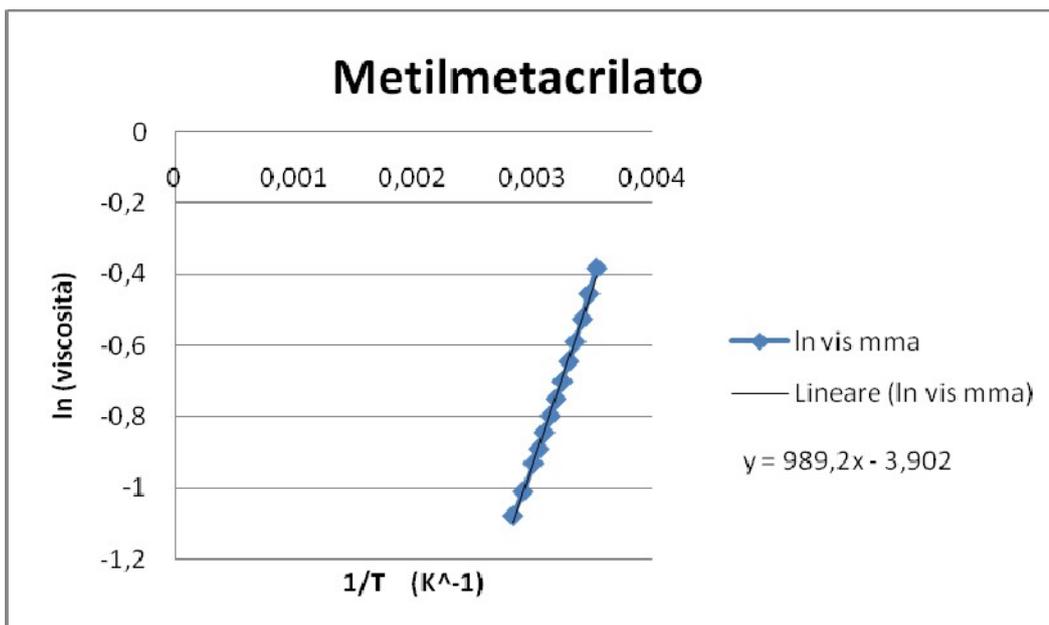
Nei seguenti grafici sono riportate le funzioni di regressione — dei punti sperimentali ■ di conducibilità termica in [W/m*K] contro la Temperatura per l'acqua, il monomero (MMA) e il solvente (EA)





Mentre ora sono presentati i grafici di regressione della viscosità contro la Temperatura. Dato che la viscosità spesso ha un andamento esponenziale rispetto ad $1/T$ si è deciso di graficare $\ln(\text{viscosità})$ vs $1/T$ e poi ricavare la legge.

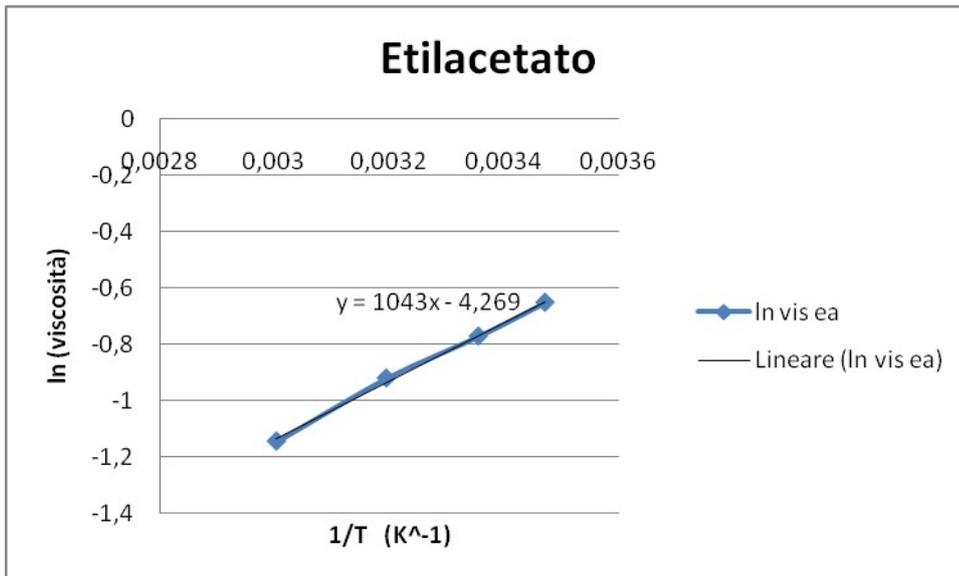
Quindi per il Metilmetacrilato ovvero il monomero:



Da cui risultata:

$$\eta_{\text{MMA}} = 0.0202 \cdot \exp(989.2/T) \quad [\text{cP}]$$

Infine per l'Etilacetato ovvero il solvente:



Da cui risulata:

$$\eta_{EA} = 0.014 \cdot \exp(1043/T) \quad [\text{cP}]$$

RINGRAZIAMENTI

Dopo un percorso più tortuoso di quanto mi aspettassi il mio lavoro sta giungendo al termine. Guardandomi alle spalle vedo quante cose nella mia vita sono cambiate: il mio modo di pensare, di affrontare la vita, di relazionarmi agli altri... forse sono cresciuto ma spero sempre di rimanere quella persona che sono sempre stato.

Quando ho iniziato a lavorare a questa tesi, scrivere i ringraziamenti mi sembrava un momento così lontano. E, invece, eccolo qui. Non sempre è stato tutto semplice ma, sicuramente, l'esperienza universitaria è stata e rimarrà unica, un'esperienza che mi ha portato a conseguire un obiettivo molto importante, per me e per chi mi sta vicino.

Ripercorrendo il mio cammino, non posso fare a meno di pensare a quanti mi hanno fatto da ala protettrice, nello stesso modo in cui durante una gara, impegnando ogni fibra del mio corpo per raggiungere il traguardo prima degli altri, trovo forza e sostegno dal tifo che le persone mi offrono lungo il percorso.

Se sono arrivato fino a questo punto il merito non è esclusivamente mio ma, anche, di tutti coloro che mi circondano e che hanno collaborato con me, ognuno a suo modo; non posso fare altro, quindi, di ringraziare tutti per il sostegno, l'incoraggiamento e i consigli attraverso i quali ho potuto conseguire questo traguardo.

Innanzitutto desidero ringraziare il prof. Giuseppe Maschio relatore di questa tesi, per la grande disponibilità e cortesia dimostratemi, e per tutto l'aiuto e la motivazione forniti durante la stesura.

Ora il pensiero va, ovviamente, ai miei genitori, senza i quali non sarei mai potuto giungere a questo punto, non solo per il sostegno economico, che sicuramente è stato fondamentale, ma per quell'aiuto, a volte tacito e a volte esplicito, più spesso esplicito...

Un caloroso ringraziamento a tre personaggi, a me molto cari, che da anni sono parte integrante della mia vita: Carlo, alla sua forza d'animo, alla sua etica anticonformista, alla sua libertà di pensiero non sempre liberale; a Matteo, con il quale ho potuto condividere ideali e valori, che mi ha sempre spronato ad eccellere; a Giulia, per essere sempre stata un'amica fidata,

e per esserci sempre stata quando ne ho avuto bisogno. E come non ringraziare Alessio, Cristian e Francesco fidi compagni di corda e di croda, per avermi sempre sostenuto (leggi assicurato), e sperando che continuino a farlo.

Un grazie di cuore alla società Canottieri Sile e a tutte le persone che ne fanno parte da Saverio a Franco Franchin, da Daniele a Bepi, per il sostegno, per avermi fatto diventare il campione che sono e per la serenità di avere sempre un luogo sicuro dove allenarmi, e divertirmi.

Credo sia doveroso ringraziare, inoltre, il Gruppo Forestale dello Stato che mi ha dato la tranquillità necessaria per concludere efficacemente questa tesi nell'ultimo periodo.

Un particolare ringraziamento a tutti i miei colleghi, che sono diventati oramai cari amici: Stefano, Daniele, Franco, con i quali ho condiviso emozioni e momenti unici.

L'ultima persona che ho in mente, non per questo meno importante, ma solo perché è entrata nella mia vita solo recentemente, è Silvia, che ha un'influenza positiva su di me.

A conclusione di questo lavoro è doveroso porre i miei più sentiti ringraziamenti alle persone che ho avuto modo di conoscere in questo cammino della mia vita e che mi hanno aiutato a crescere sia dal punto di vista intellettuale sia dal punto di vista umano: Riccardo, Alessandra, Annarita, Enrico...E' difficile in poche righe ricordare tutti coloro che, a vario titolo, hanno contribuito a rendere migliore questo periodo...