



Alessandra Russo

*Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali
Università di Messina*

Giuseppe Maschio

*Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sordani"
Università di Padova*

giuseppe.maschio@unipd.it

L'INIBIZIONE DI REAZIONE PER LA PREVENZIONE DI REAZIONI FUGGITIVE IN PROCESSI INDUSTRIALI

L'uso di inibitori è stato adottato per bloccare lo sviluppo runaway di reazioni di polimerizzazione. Nello studio la calorimetria di reazione è stata accoppiata con un sistema di allarme per prevedere la fase di inizio del decorso runaway. Sono stati studiati due diversi inibitori per la polimerizzazione radicalica del metilmetacrilato.

Una perdita di controllo della temperatura di reazione tale da generare fenomeni runaway è il problema che frequentemente si riscontra nei reattori chimici industriali utilizzati per processi esotermici. Se durante il corso della reazione, la velocità con cui si sviluppa il calore supera quella con cui lo stesso viene smaltito dal sistema di raffreddamento, l'accumulo di calore nella massa reagente può essere tale da determinare un aumento incontrollato della temperatura e di conseguenza della velocità di reazione fino a generare esplosioni termiche o reazioni runaway. In questa situazione, se non vengono adottate le giuste contromisure, si può incorrere in situazioni pericolose [1].

Da un'analisi particolareggiata degli incidenti dovuti a fenomeni

runaway è emerso che essi avvengono prevalentemente durante i processi di polimerizzazione e che le cause scatenanti sono [2]:

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

Comunicazione presentata al 22° Convegno "La calorimetria di reazione per la sicurezza e lo sviluppo dei processi chimici", Stazione sperimentale per i Combustibili - San Donato Milanese, 4 dicembre 2007.

Esistono diversi sistemi di mitigazione delle reazioni fuggitive: *venting*, *containment*, *venting associato al containment* e *inibizione di reazione*. Le prime tre alternative sono state ampiamente discusse in letteratura [3], mentre l'inibizione di reazione rappresenta un metodo ancora poco utilizzato a causa dell'elevata pericolosità cui è legata la fase di sperimentazione in laboratorio [4].

Il metodo dell'inibizione consiste nell'iniezione, durante le primissime fasi di sviluppo del fenomeno runaway, di piccole quantità di una particolare sostanza all'interno del reattore. Tale sostanza può interferire con la reazione in due modi: come ritardante, abbassandone la velocità, o come inibitore, bloccandola completamente [5]. Un sistema di inibizione viene utilizzato a seconda del meccanismo di reazione e si adatta teoricamente a tutti quei processi che, nelle fasi iniziali, coinvolgono radicali liberi. Nonostante però l'apparente facilità di applicazione, sono state riscontrate notevoli difficoltà nella conduzione di prove sperimentali, derivanti dal lento mescolamento della sostanza inibente con la miscela di reazione, dal difficile posizionamento dell'iniettore all'interno del reattore e soprattutto dalla scelta di un metodo affidabile ed efficace per la rivelazione precoce dell'inizio del fenomeno runaway [3].

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

In questo lavoro, l'inibizione di reazione è stata applicata quale sistema di mitigazione dei fenomeni runaway durante il processo di polimerizzazione in sospensione del metilmetacrilato (MMA). Gli esperimenti sono stati condotti in un calorimetro di reazione da 200 ml in acciaio, incamiciato e agitato. L'utilizzo della sospensione acquosa permette di utilizzare l'acqua sia come mezzo disperdente che di dissipazione del calore; tuttavia comporta una serie di difficoltà, quali la disomogeneità della dimensione delle particelle, la stabilità della sospensione e la possibile separazione della miscela nelle due fasi, acquosa e organica, con formazione di "hot spots" all'interno del reattore. Tutti questi fenomeni, fortemente dipendenti dalle condizioni operative (temperatura di reazione e agitazione), richiedono un attento controllo della polimerizzazione in sospensione per prevenire i fenomeni runaway e diventano necessarie considerazioni sulla sicurezza del processo.

Calorimetria di reazione

La calorimetria di reazione si basa sulla risoluzione dell'equazione di bilancio di energia qui di seguito riportata per un reattore agitato e incamiciato operante in condizioni batch [7]:

$$C_p \frac{dT_r}{dt} = UA(T_c - T_r) + \dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{loss} - P_{stirrer} \quad (1)$$

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

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

Criterio della divergenza

In una serie di lavori recenti è stato presentato un criterio per l'individuazione dei confini entro i quali è possibile che si sviluppino fenomeni runaway [6, 8]. La formulazione di tale criterio nasce dall'applicazione di tecniche tratte dalla teoria dei sistemi non lineari per la caratterizzazione della sensitività dei reattori chimici. Il criterio si basa sul calcolo della divergenza del sistema e sull'assunzione che, se nel corso di una reazione questa diventa positiva, il sistema può degenerare in un processo runaway. La divergenza è una grandezza scalare definita per ogni

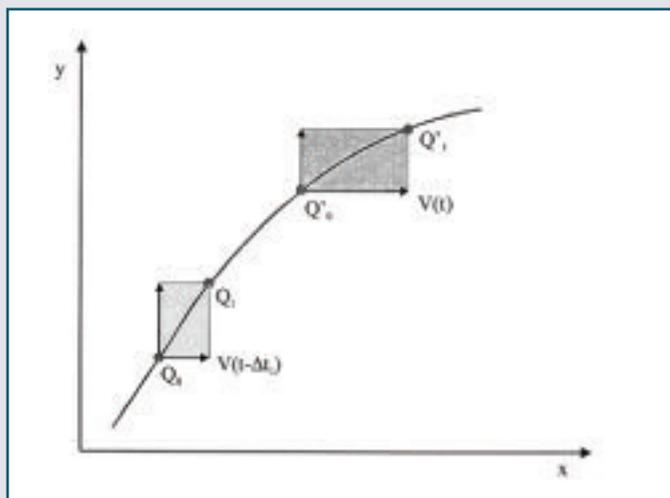


Fig. 1 - Rappresentazione dell'evoluzione dell'area (volume) per una ricostruzione dello spazio in due dimensioni ($d_E=2$) utilizzando una traiettoria di temperatura del reattore

punto come la somma delle derivate parziali dei bilanci di energia e di massa rispetto alle variabili temperatura e conversione del sistema. Il criterio è stato applicato per la determinazione precoce e in tempo reale dell'insorgenza di fenomeni runaway in reattori batch e semibatch operanti in condizioni isoperiboliche e isoterme [9]. I risultati ottenuti hanno dimostrato la validità del metodo che è in grado di distinguere tra situazioni runaway e non runaway senza la produzione di falsi allarmi. Quest'ultimo punto, di fondamentale importanza, segna un passo in avanti rispetto ai dispositivi di rivelazione precoce già esistenti che, basandosi sulla sola valutazione di derivate di temperatura, producono inevitabilmente dei falsi allarmi [10].

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

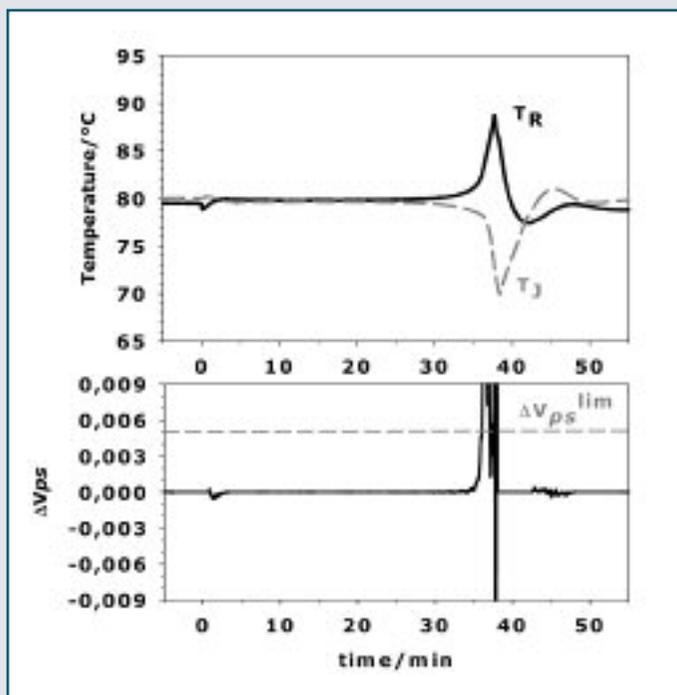


Fig. 2 - Profili di temperatura del reattore (T_R) e della camicia (T_j) (parte superiore) e variazione del volume dello spazio delle fasi ΔV_{ps} (parte inferiore) vs tempo per un esperimento isoterma condotto senza inibitore

Nel nostro caso, la ricostruzione dello spazio delle fasi è stata effettuata dalle sole misure di temperatura all'interno del reattore.

A partire dalle equazioni che esprimono la divergenza del reattore (div) e la variazione del volume nello spazio delle fasi (ΔV_{ps}) si può dimostrare come $div > 0$ equivalga a verificare che [11]:

$$\Delta V_{ps}(t) > 0 \quad (2)$$

Quindi il parametro ΔV_{ps} può essere utilizzato in luogo della divergenza per seguire la sensibilità del sistema in reazione [12].

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

Il volume viene calcolato usando l'equazione seguente:

$$V = \frac{1}{2} \det \begin{pmatrix} Q_1^x - Q_0^x & 0 \\ 0 & Q_1^y - Q_0^y \end{pmatrix} \quad (3)$$

dove (Q_1^x , Q_1^y) sono le componenti x e y del vettore Q_1 . In seguito ΔV_{ps} viene ottenuto come:

$$\Delta V_{ps} = \frac{V_1 - V_0}{\Delta t_1} \quad (4)$$

Quando

$$\Delta V_{ps} > \Delta V_{ps}^{lim} \quad (5)$$

le condizioni sono prossime ad un fenomeno runaway e il sistema indicato con l'acronimo EWDS (Early Warning Detection System) fornisce un segnale di allarme. Il valore ΔV_{ps}^{lim} viene determinato preliminarmente con esperimenti controllati di riscaldamento e raffreddamento del reattore.

Prove sperimentali

Per uno studio preliminare del processo di polimerizzazione in sospensione del MMA, sono stati condotti alcuni esperimenti al fine di determinare le migliori condizioni operative (temperatura di reazione, velocità di agitazione e quantità dei reagenti).

Successivamente gli esperimenti sono stati eseguiti in modalità isoterma in un calorimetro di reazione da 200 ml in acciaio, incamiciato e agitato, al fine di acquisire importanti informazioni cinetiche, termodinamiche e sui parametri di processo. L'apparato utilizzato è molto semplice e i componenti sono facil-

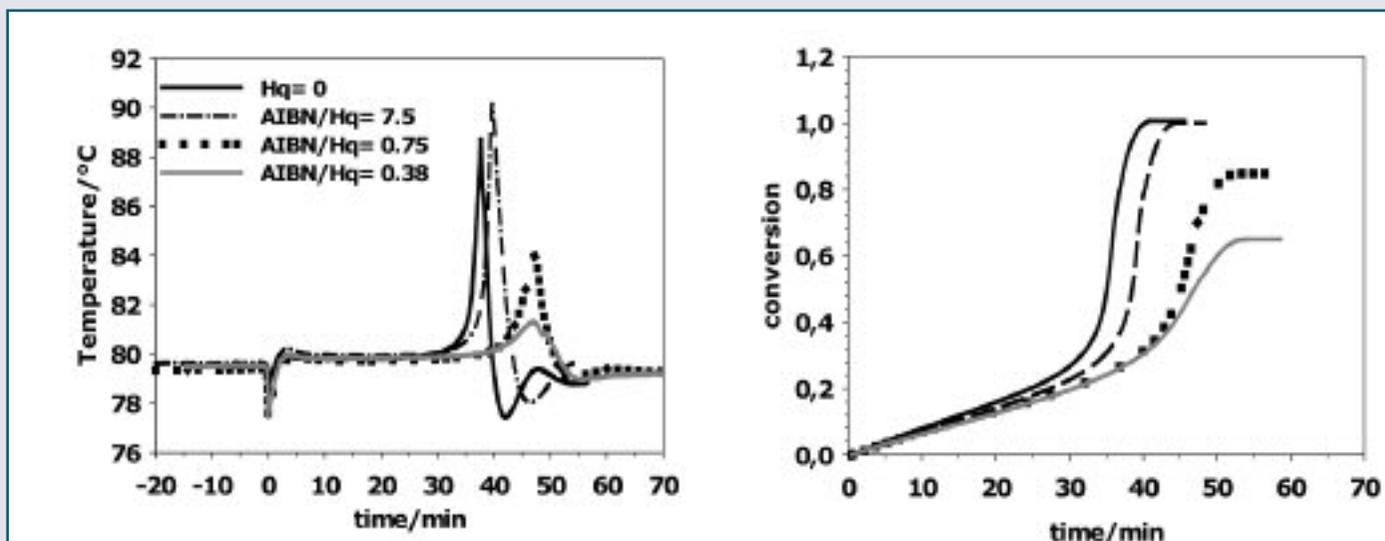


Fig. 3 - Profili di temperatura del reattore (TR) e delle conversioni in funzione del tempo per gli esperimenti batch in modalità isoterma con l'introduzione di differenti rapporti AIBN/Hq dall'inizio della reazione

mente reperibili in commercio [13]. Negli esperimenti effettuati con gli inibitori, è stato utilizzato un sistema software basato sul criterio della divergenza che permette di calcolare in tempo reale la variazione del volume degli spazi di fase nel corso della reazione e quindi di prevedere per identificare l'insorgere dei fenomeni runaway [6]. Quando sistema EWDS emette un segnale d'allarme, piccole quantità di inibitore/ritardante, opportunamente scelto per il processo in esame, vengono iniettate nella miscela di reazione.

Il monomero e l'iniziatore sono stati forniti dalla Fluka: il monomero è il metilmetacrilato (MMA), stabilizzato con ~0,0025% di idrochinone; l'iniziatore radicalico è α, α' -azo-isobutirronitrile (AIBN). Per ogni esperimento sono stati preparati, direttamente nel reattore, 150 ml totali di sospensione miscelando il MMA e l'acqua in cui era stato precedentemente sciolto a 90 °C un agente sospendente (0,742 g di Agar, fornito da Sigma Aldrich). Una volta portata a temperatura di reazione, alla sospensione è stata aggiunta la quantità di 0,157 g di AIBN disciolti in 4 ml di MMA per iniziare il processo di polimerizzazione.

Una predefinita quantità di inibitore è stata pesata e sciolta a temperatura ambiente in 6 ml di acqua. In questo studio è stato investigato il comportamento di due sostanze inibenti: l'idrochinone (Hq) e l'1,4-benzochinone (Bq), forniti da Sigma Aldrich. Durante gli esperimenti è stato variato il rapporto molare iniziatore/specie inibente nell'intervallo compreso tra 0,38-7,5. Sono state eseguite quindi due tipologie di esperimenti al fine di comprendere se l'azione dell'Hq e del Bq fosse diretta verso i radicali primari o verso le catene polimeriche in crescita: in alcuni esperimenti, la specie inibente è stata introdotta all'inizio della

reazione, immediatamente dopo l'iniziatore; in altri invece è stata aggiunta quando il criterio della divergenza ha rilevato un comportamento anomalo della temperatura di reazione.

Risultati

Lo scopo degli esperimenti preliminari è stato quello di determinare le migliori condizioni operative per condurre le prove di inibizione di reazione. Tali condizioni corrispondono a quelle più drastiche in quanto devono permettere il verificarsi del fenomeno runaway. Per riprodurre situazioni di pericolo reale si è pensato inoltre di simulare uno di quei problemi che più frequentemente sono causa di eventi runaway nei processi industriali di polimerizzazione: un accidentale accumulo di monomero nel reattore, dovuto ad esempio alla rottura della pompa di iniezione [1]. Questo accumulo è stato simulato aumentando il rapporto MMA/acqua.

L'analisi è stata iniziata mantenendo costanti le seguenti variabili e cambiando ciascuna di esse una per volta: velocità di agitazione (400-800 rpm); temperatura di reazione (50-80 °C) e rapporto monomero/acqua (0,28-1,14). I risultati sperimentali hanno mostrato come la velocità di polimerizzazione e l'incremento di temperatura nel reattore aumentano con l'incremento della temperatura di reazione e diminuiscono con una velocità di agitazione più elevata.

Alla fine di queste prove è emerso che le condizioni più appropriate per il verificarsi del fenomeno runaway per il processo in esame sono alta temperatura di reazione (80 °C), basse velocità di agitazione (400 rpm) e un rapporto monomero/acqua di 0,5.

La parte superiore di Fig. 2 mostra i profili di temperatura del reattore e della camicia per un esperimento condotto in queste condizioni senza inibitore.

Dopo ~38 min. dall'inizio della reazione la temperatura del reattore cresce rapidamente a causa della cinetica auto-accelerante e raggiunge un valore massimo di 88,7 °C. La parte inferiore di Fig. 2 mostra il profilo della variazione del volume dello spazio delle fasi (ΔV_{ps}) in funzione del tempo per lo stesso esperimento. La linea orizzontale tratteggiata indica il valore di soglia di ΔV_{ps} (ΔV_{ps}^{lim}), che è stata determinata tramite esperimenti preliminari di riscaldamento e raffreddamento del reattore. Se, durante il corso della reazione si verifica la seguente condizione $\Delta V_{ps} > \Delta V_{ps}^{lim} > 0$, viene emesso un segnale d'allarme. Infatti EWDS ha prodotto un allarme dopo 36 min. e 6 s dall'inizio della reazione, ~2 min. prima il raggiungimento della massima temperatura all'interno del reattore. Questo tempo è sufficiente per introdurre nella massa reagente un inibitore capace di bloccare o rallentare la reazione.

La Fig. 3 mostra l'effetto di diverse quantità di Hq, introdotto all'inizio della reazione subito dopo l'iniziatore. Confrontando i profili sperimentali della temperatura del reattore si è osservato un aumento anche in presenza dell'inibitore. A bassi rapporti AIBN/Hq si è avuto un migliore controllo del processo constatato dal limitato incremento di temperatura. Anche i profili di conversione mostrano un rallentamento della reazione con il contenuto di Hq e il valore finale della conversione dipende dalla sua concentrazione. EWDS ha emesso un allarme per tutti gli esperimenti effettuati con l'unica eccezione per quello dove è stato utilizzato un rapporto AIBN/Hq di 0,38.

La Fig. 4 mostra un confronto tra le due sostanze inibenti. Il Bq si è comportato in modo differente: una bassa concentrazione di Bq (AIBN/Bq = 7,5) è stata sufficiente a bloccare il

fenomeno runaway. L'incremento di temperatura del reattore è stato di soli 2 °C e EWDS non ha emesso alcun allarme. Alla stessa concentrazione di Hq invece, nonostante un leggero ritardo, si è avuto lo stesso incremento di temperatura ottenuto in assenza di inibitore.

In altri esperimenti, l'Hq o il Bq sono stati introdotti quando EWDS ha segnalato un comportamento anomalo della temperatura. Come mostra la Fig. 5, solo l'aggiunta del Bq al primo allarme (indicato dalla linea verticale tratteggiata nel grafico) è stata sufficiente a controllare il processo. Dopo la sua introduzione infatti si è avuto un arresto immediato del fenomeno runaway e la conversione si è bloccata ad un valore finale del ~40%. L'aggiunta della stessa quantità di Hq al primo allarme invece non è stata sufficiente a controllare il processo e l'incremento di temperatura del reattore è stato solo parzialmente limitato.

Conclusioni

In questo lavoro l'inibizione di reazione è stato utilizzata come sistema di mitigazione dei fenomeni runaway nel processo di polimerizzazione a catena radicalica del metilmetacrilato in sospensione. Sono state investigate le azioni di due sostanze: l'idrochinone e l'1,4-benzochinone. I risultati hanno mostrato che entrambe le sostanze si comportano da ritardanti abbassando la velocità di polimerizzazione e bloccando i fenomeni runaway. Il benzochinone è risultato più efficace dell'idrochinone in quanto è occorsa una minore quantità per ottenere lo stesso effetto di mitigazione. Poiché il Bq non blocca del tutto la reazione e permette il raggiungimento di conversioni finali

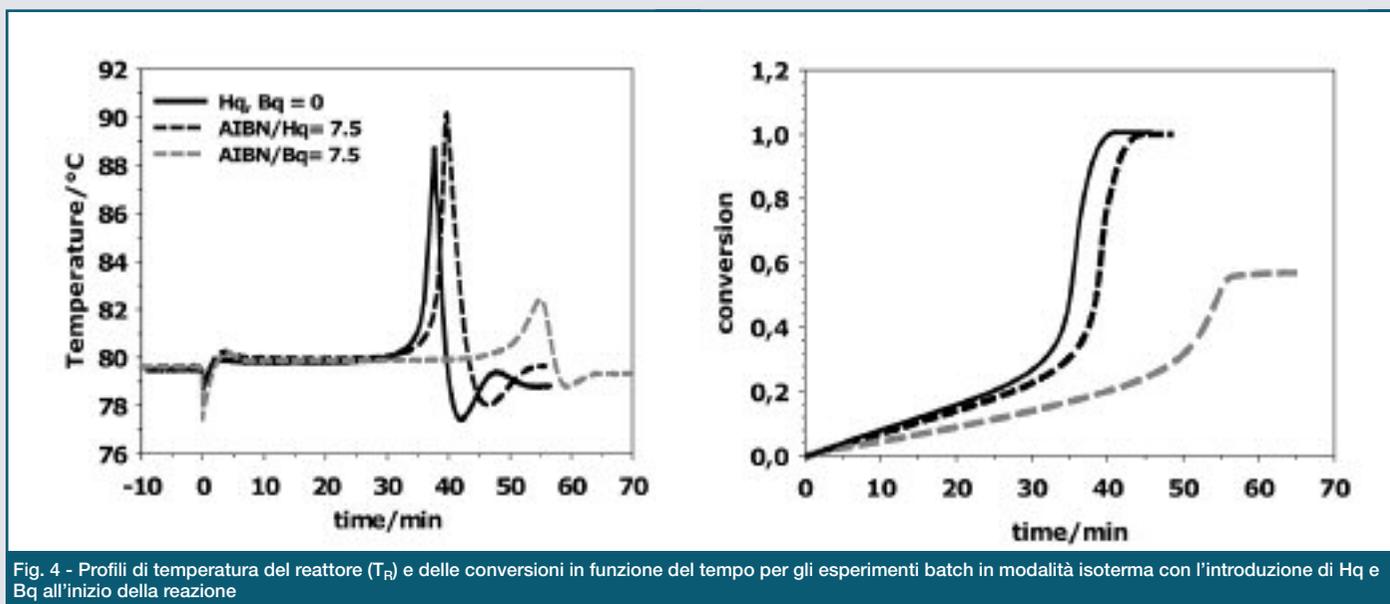


Fig. 4 - Profili di temperatura del reattore (T_R) e delle conversioni in funzione del tempo per gli esperimenti batch in modalità isoterma con l'introduzione di Hq e Bq all'inizio della reazione

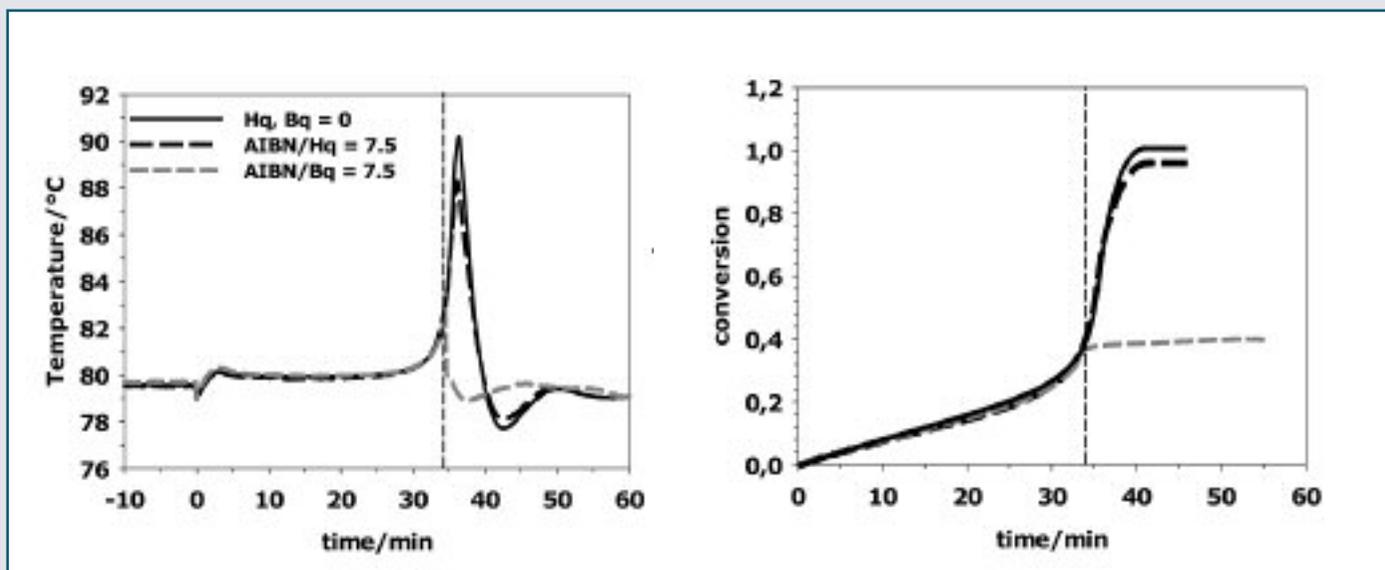


Fig. 5 - Profili di temperatura del reattore (T_R) e delle conversioni in funzione del tempo per gli esperimenti batch in modalità isoterma con l'introduzione di Hq e Bq all'inizio della reazione

elevate, esso potrebbe essere utilizzato in piccole quantità per controllare il processo e non perdere il prodotto di reazione in caso di evento runaway. Sarebbe necessario verificare se comunque questa introduzione di inibitore possa in qualche modo compromettere la qualità del prodotto desiderato. L'inibizione di reazione, associata ad un sistema di rivelazione quale EWDS, può essere

considerato un buon metodo per il controllo del processo e il mantenimento della temperatura del reattore entro i limiti di sicurezza.

Ringraziamenti: il presente lavoro è stato realizzato sulla base dei risultati e delle tecniche sviluppate nell'ambito del Progetto Europeo AWARD (Advanced Warning And Runaway Disposal) G1RD-CT-2000-00499.

Bibliografia

- [1] P.F. Nolan, J.A. Barton, *J. Haz. Materials*, 1987, **14**, 233.
- [2] P. Cardillo, Incidenti in ambiente chimico - Discussione di 100 casi, CINEAS, Milano, 1988.
- [3] R.D. McIntosh, P.F. Nolan, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2001, **14**, 27.
- [4] D. Dakshinamoorthy *et al.*, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2004, **17**, 355.
- [5] C. Ampelli *et al.*, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2006, **19**, 419.
- [6] F. Strozzi *et al.*, *AIChE Journal*, 1999, **45**, 2429.
- [7] G. Maschio *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**, 3273.
- [8] J.M. Zaldívar *et al.*, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2003, **16**, 187.
- [9] J. Bosch *et al.*, *Computers and Chemical Engineering*, 2004, **28**, 527.
- [10] L. Hub, J.D. Jones, *Plant/Operation Progress*, 1986, **5**, 221.
- [11] V.I. Arnold, Ordinary differential equations, MIT Press, Cambridge, 1973.
- [12] C. Ampelli *et al.*, Progetto AWARD: Applicazione del sistema EWDS ai processi di polimerizzazione batch e semi-batch, 18° Convegno su: "La calorimetria di reazione per la sicurezza e lo sviluppo dei processi chimici", Atti del convegno, Stazione Sperimentale per i Combustibili, Milano, 3 dicembre 2003.
- [13] G. Maschio *et al.*, *Dechema Monographs*, 2001, **137**, 543.

ABSTRACT

Reaction Inhibition for Prevention of Runaway Reactions in Industrial Processes

Reaction inhibition was adopted as a method to halt runaway phenomena during polymerization experiments. Use of reaction calorimetry coupled with a particular system for early detection of the onset of runaway has allowed to investigate the behaviour of two inhibitors on the free-radical polymerization of methylmethacrylate.