



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PRINCIPI ED IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA I. SORGATO

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

**ACCOPPIAMENTO DI UN CALORIMETRO DI REAZIONE AD
UNO SPETTROFOTOMETRO ULTRAVIOLETTO-VISIBILE PER
IL MONITORAGGIO DELLE REAZIONI FUGGITIVE**

Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Giuseppe Maschio

Correlatore: Dott.ssa Valeria Casson

Laureando: ANDREA MAPORTI

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Riassunto

Questa tesi è volta allo studio per l'integrazione di uno spettrofotometro Ultravioletto-Visibile con un calorimetro di reazione allo scopo monitorare l'esterificazione dell'anidride acetica in metanolo catalizzata da acido solforico, determinarne la cinetica di reazione ed in particolare valutare, in condizioni runaway, l'efficacia di un sistema di *Early Warning Detection System* applicato a dati ottenuti dai due diversi metodi di monitoraggio della reazione condotta.

Le reazioni fuggitive rappresentano, infatti, una delle più frequenti sorgenti potenziali di rischio in quanto possono portare a gravi conseguenze quali l'emissione di sostanze tossiche (formatesi in maniera incontrollata nelle condizioni estreme raggiunte dal sistema o già partecipanti al processo), getti incendiati o esplosioni.

È stato deciso di monitorare l'esterificazione dell'anidride acetica in quanto tale sintesi si presta molto bene per effettuare misure di assorbimento nel campo UV-visibile, consentendo quindi di seguire l'avanzamento della reazione mediante la misura dell'assorbanza dei reagenti (nel caso particolare dell'anidride acetica).

Infine, la parte del lavoro di tesi riguardante l'applicazione delle EWDS a dati spettrofotometrici rappresenta un'innovazione; infatti si desidera comparare i risultati ottenuti mediante l'implementazione dell'algoritmo EWDS a dati termici rispetto a quelli spettrofotometrici e valutare quali delle due metodologie fornisca i risultati migliori per il monitoraggio delle reazioni fuggitive.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1: LE REAZIONI FUGGITIVE	3
1.1 REAZIONI FUGGITIVE	3
1.2 TEORIA DELL'ESPLOSIONE TERMICA	5
1.2.1 Teoria di Semenov	6
1.2.2 Teoria di Frank-Kamenetskii	7
1.3 STATISTICHE SUGLI INCIDENTI PROVOCATI DA REAZIONI FUGGITIVE	8
NOMENCLATURA:.....	11
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	12
CAPITOLO 2: CALORIMETRIA DI REAZIONE	13
2.1 CALORIMETRI	13
2.2 BILANCIO GENERALE DI ENERGIA.....	13
2.2.1 Bilancio di energia isoterma	15
2.2.2 Bilancio isoperibolico.....	15
2.2.3 Bilancio adiabatico	15
2.2.4 Confronto delle diverse tecniche calorimetriche	17
NOMENCLATURA:.....	18
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19
CAPITOLO 3: SPETTROSCOPIA ULTRAVIOLETTO-VISIBILE	21
3.1 LA SPETTROSCOPIA	21
3.3 SPETTROSCOPIA ELETTRONICA.....	22
3.4 ASSORBIMENTO [4]	24
3.5 ANALISI QUANTITATIVA E LEGGE DI LAMBERT-BEER.....	25
3.6 INTERPRETAZIONE DI UNO SPETTRO UV [5]	27
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29
CAPITOLO 4: APPARATO SPERIMENTALE	31
4.1 DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE	31
4.2 CALIBRAZIONE DEL REATTORE [1]	34
4.3.1 Calibrazione isoperibolica del reattore.....	35
4.3.1 Calibrazione isocora del reattore	37
4.3.1 Relazioni per la determinazione dei coefficienti di scambio termico.	41
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	46

CAPITOLO 5: REAZIONE E DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE CINETICA DAL PUNTO DI VISTA CALORIMETRICO	47
5.1 LA REAZIONE	47
5.2 REAGENTI, PREPARAZIONE E CONDIZIONI OPERATIVE.	49
5.3 RISULTATI	50
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	56
CAPITOLO 6: INTEGRAZIONE E CONFRONTO TRA CALORIMETRIA E	57
SPETTROFOTOMETRIA NELLA VALUTAZIONE DELLA RESA DI PROCESSO	57
6.1 DESCRIZIONE DEL METODO DI IMPLEMENTAZIONE DEI DATI SPETTROFOTOMETRICI.....	57
6.2 RISULTATI SPETTROFOTOMETRICI.....	59
6.3 CONFRONTO TRA LA RESA SPETTROFOTOMETRICA E QUELLA CALORIMETRICA.....	62
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	66
CAPITOLO 7: CONFRONTO TRA L'APPLICAZIONE DI UN EWDS A DATI TERMICI E SPETTROFOTOMETRICI	67
7.1 INTRODUZIONE ALLE EWDS	67
7.2 STATO DINAMICO E SPAZIO DELLE FASI	68
7.2.1 Ricostruzione dello spazio delle fasi	69
7.2.2 Calcolo della divergenza.....	70
7.3 DESCRIZIONE DEL SISTEMA EWDS.....	71
7.4 RISULTATI EWDS.....	71
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	76
CONCLUSIONI	77
APPENDICE: TRASFORMATE DI SIGMA PLOT 11.0	79
TRASFORMATA PER LA NORMALIZZAZIONE DEI TEMPI A 1 SECONDO.....	79
<i>I trasformata</i>	79
<i>II trasformata</i>	81
TRASFORMATA PER IL CRITERIO DELLA DIVERGENZA.....	82

Introduzione

Tra le diverse molteplicità di incidenti che possono verificarsi durante un processo chimico, le reazioni fuggitive rappresentano una delle più frequenti sorgenti potenziali di rischio in quanto possono portare a gravi conseguenze quali l'emissione di sostanze tossiche (formatesi in maniera incontrollata nelle condizioni estreme raggiunte dal sistema o già partecipanti al processo), getti incendiati o esplosioni.

Una tecnica molto efficace per l'ottimizzazione e la sicurezza di un processo industriale è la calorimetria, grazie alla quale è possibile riprodurre in laboratorio le condizioni proprie dei processi industriali, discontinui e semicontinui, e monitorare quelli caratterizzati da una notevole esotermicità per poter determinare parametri termodinamici e cinetici, fondamentali per lo studio di strategie di controllo.

Lo scopo di questa tesi è l'integrazione di uno spettrofotometro Ultravioletto-Visibile con un calorimetro di reazione per monitorare l'esterificazione dell'anidride acetica in metanolo catalizzata da acido solforico, studiare la cinetica della reazione e, in particolare valutare in condizioni runaway l'analisi EWDS dei dati ottenuti dai due diversi metodi di monitoraggio della reazione condotta.

Il primo capitolo introduce quindi le reazioni fuggitive, i modelli che le descrivono e le cause di incidenti che maggiormente sono avvenuti in passato.

Nel secondo capitolo saranno trattate le diverse tecniche di calorimetria con particolare attenzione a quella isoperibolica, in quanto sarà la tecnica utilizzata sperimentalmente.

Il terzo capitolo introdurrà brevemente la spettroscopia elettronica, teoria che descrive ed esplica il funzionamento di uno spettrofotometro Ultravioletto-Visibile.

Il quarto capitolo fornirà una panoramica sul sistema di reazione utilizzato nelle prove in laboratorio. Sarà inoltre descritta la procedura di calibrazione del reattore e valutata l'influenza dell'agitazione del mixer sul coefficiente globale di scambio termico del reattore.

Nel quinto capitolo sarà descritta nel dettaglio la reazione, ed saranno effettuati i calcoli necessari per determinare le costanti cinetiche e le conversioni ottenute dai dati calorimetrici relativi diverse prove effettuate.

Nel sesto capitolo saranno effettuati i calcoli necessari per determinare le costanti cinetiche e le conversioni ottenute dai dati spettrofotometrici relativi diverse prove effettuate. Inoltre saranno messi a confronto le conversioni ottenute nei due metodi descritti.

Nel settimo capitolo verrà descritto il sistema di rilevazione EWDS. Inoltre sarà applicato l'algoritmo su una prova runaway condotta in laboratorio al fine effettuare un confronto tra le EWDS applicate su dati termici ottenuti dal calorimetro e su dati ottici ricavati dallo spettrofotometro.

Capitolo 1

Le reazioni fuggitive

In seguito ad alcuni gravi incidenti [1,2,3] legati all'uso di sostanze altamente tossiche e nocive per l'uomo e per l'ambiente avvenuti nei primi anni settanta, come quello di Seveso (1976), l'industria chimica ha deciso di porre la propria attenzione sul concetto di incidente rilevante, definito come [4] “un avvenimento quale un incendio, una esplosione o una fuga di sostanze pericolose che dia luogo ad un pericolo grave (immediato o differito) per la salute umana o per l'ambiente, la cui estensione superi i confini dello stabilimento”.

Lo studio riguardante i problemi di sicurezza legati ad un processo chimico è correlato a pericoli potenziali che devono essere valutati in funzione sia dell' entità delle conseguenze che l'evento incidentale può provocare, sia della probabilità che il fatto stesso accada. Si è inoltre riscontrato che gran parte degli incidenti deriva dalla considerevole energia latente nei sistemi e nei composti utilizzati che, in opportune circostanze, può essere rilasciata in quantità e velocità tali da non poter essere assorbita dall'ambiente circostante. Questo rilascio istantaneo di energia in uno spazio limitato, capace di generare un'onda di pressione che si propaga nello spazio circostante, è definito esplosione.

1.1 Reazioni fuggitive

Una reazione fuggitiva [5], o esplosione termica, è la conseguenza della perdita di controllo della temperatura all'interno di un sistema che provoca un aumento della velocità di reazione con conseguente innalzamento della pressione, fino al raggiungimento di un punto limite nel quale è possibile la formazione di reazioni secondarie che possono portare a eventi disastrosi come esplosioni fisiche e/o rilascio di sostanze tossiche.

La differenza con le combustioni esplosive (di gas, vapori o polveri), in cui l'energia viene rilasciata all'istante e molto rapidamente, sta nel fatto che per le esplosioni termiche vi è un periodo di induzione in cui il rilascio è preceduto da un processo di autoriscaldamento. Questa è una caratteristica molto importante per la distinzione dei due fenomeni, anche se entrambi comportano notevoli problemi di sicurezza.

Una reazione fuggitiva è quindi caratterizzata da:

- aumento temperatura
- aumento della velocità di reazione
- aumento della velocità di liberazione del calore
- aumento pressione

Altro elemento distintivo della reazione fuggitiva è che tutta la massa di reazione partecipa allo stesso modo, nello stesso momento ed è possibile che la velocità di liberazione del calore sia superiore alla velocità di smaltimento, con conseguente ulteriore aumento esponenziale della temperatura per effetto della cinetica di reazione, fino alla perdita di controllo della reazione.

L'accumulo di calore può essere generato da diversi fattori tra cui un accumulo di reagenti o intermedi oppure un raffreddamento insufficiente come descritto nella figura 1.1.

Le temperature raggiungibili sono spesso molto alte (centinaia di gradi) per cui possono facilmente provocare l'accensione di altri materiali o prodotti chimici presenti nelle vicinanze.

L'aumento della pressione associato è normalmente da attribuirsi o alla tensione di vapore o alla formazione di sottoprodotti gassosi di reazioni di decomposizione, ovvero dalla loro quantità e ΔH di decomposizione.

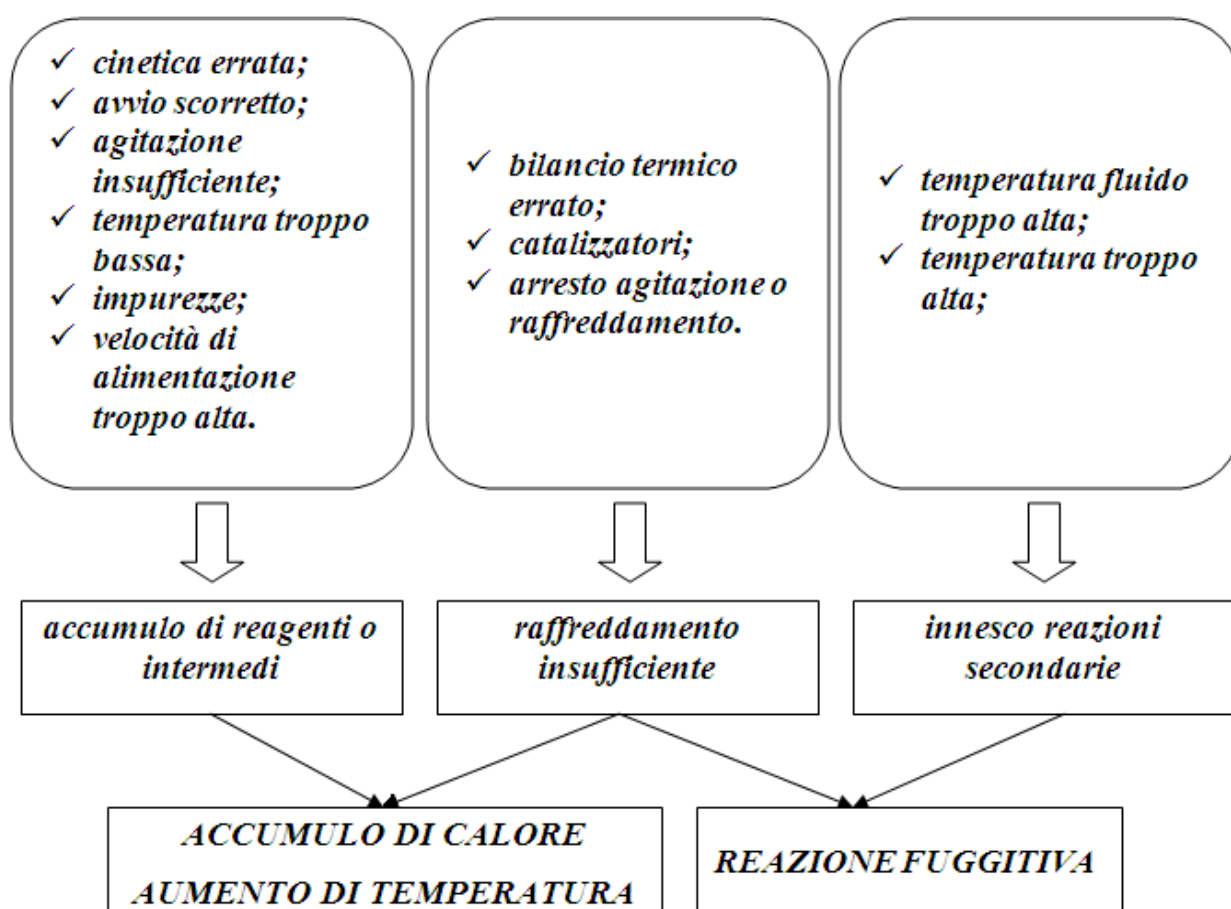


Figura 1.1 Principali cause di reazione fuggitive.

La velocità di reazione è un fattore determinante per sapere la velocità di rilascio dell'energia, quindi sono importanti i parametri che influenzano la velocità di reazione tra cui la temperatura in quanto è strettamente legata alla costante cinetica.

1.2 Teoria dell'esplosione termica

La teoria dell'esplosione termica è stata elaborata allo scopo di capire:

- quali sono i fattori che possono essere causa di un'esplosione e se questa effettivamente si verificherà;
- predire la distribuzione della temperatura della massa reagente allo stato stazionario;
- determinare i profili di temperatura nel tempo in transitorio;
- determinare il corso degli eventi quando non è possibile lo stato stazionario.

Tra i modelli matematici alla base di questa teoria vi sono quelli di Semenov e Frank-Kamenetskii, i quali prendono in considerazione due casi estremi (fig. 1.2).

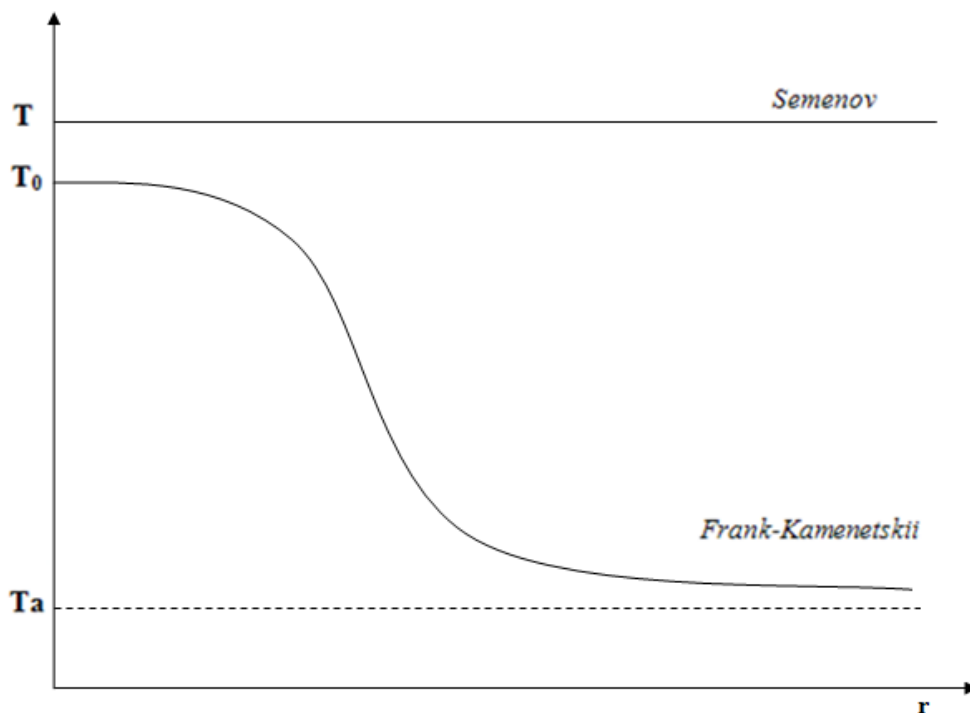


Figura 1.2 Profili di temperatura secondo la teoria di Semenov e Frank-Kamenetskii [2]

Come si può facilmente notare dal grafico sovrastante la teoria di Semenov ammette una distribuzione uniforme della temperatura entro i reagenti (autoriscaldamento omogeneo; la resistenza della trasmissione del calore è determinata dalle pareti del contenitore). La teoria di Frank-Kamenetskii prevede una distribuzione della temperatura non è uniforme (autoriscaldamento non omogeneo; la resistenza alla trasmissione del calore è determinata dalla conducibilità)

1.2.1 Teoria di Semenov

Prendendo in considerazione una reazione esotermica, di pseudo-ordine zero, condotta in un reattore incaminciato la velocità di reazione e quindi la velocità di autoriscaldamento, cresce in modo esponenziale all'aumentare della temperatura mentre la velocità con cui il calore è rimosso dal sistema refrigerante cresce linearmente. Quindi non appena si perde il controllo della reazione, la temperatura aumenta molto rapidamente lasciando poco tempo ad eventuali manovre correttive. La velocità di produzione del calore può essere scritta:

$$\frac{dQ}{dt} = m \Delta H_r v \quad (1.1).$$

Secondo Arrhenius:

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.2).$$

Quindi la (1.1) diventa una funzione esponenziale della temperatura:

$$r_{(prodQ)} = \frac{dQ}{dt} = m \Delta H_R A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.3),$$

in cui: ΔH_R = entalpia di reazione [J mol^{-1}], m = la massa [Kg], A = fattore pre-esponenziale di Arrhenius, E_a = energia di attivazione [J mol^{-1}], R = costante dei gas [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$].

La velocità di smaltimento invece è una funzione lineare della temperatura ed è:

$$r_{(smQ)} = U S (T - T_c) \quad (1.4),$$

dove: U = coefficiente di scambio termico [$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$], S = area superficiale di trasferimento di calore [m^2] e T_c = temperatura del liquido refrigerante [K^{-1}].

L'agitazione è molto importante per reazioni condotte in fase liquida in quanto influisce sul valore del coefficiente globale di scambio termico e quindi sulle capacità di scambio generale. Su quest'ultimo notevole importanza rivestono anche fattori quali incrostazioni o ruggine che possono causare sensibili riduzioni della capacità di raffreddamento.

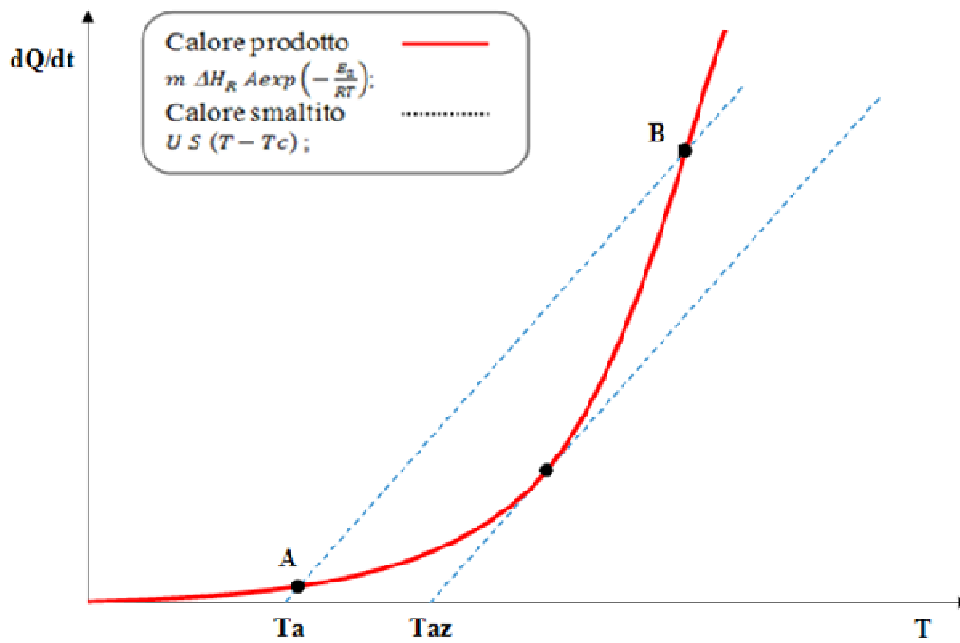


Figura 1.3. Velocità di produzione vs velocità di smaltimento di calore nel modello di Semenov.

Il punto A è, come detto precedentemente, un punto di equilibrio stabile, in quanto la velocità di smaltimento è uguale a quella di produzione del calore:

$$m \Delta H_R A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = U S (T - T_c) \quad (1.5).$$

Secondo la teoria di Semenov si origina una reazione fuggitiva quando:

$$r_{(prodQ)} > r_{(smQ)}$$

con conseguente riscaldamento della massa di reazione e successiva esplosione termica.

1.2.2 Teoria di Frank-Kamenetskii

Secondo la teoria di Frank-Kamenetskii la temperatura non è uniforme e per descrivere il sistema reagente viene considerata una funzione delle tre coordinate spaziali. Nei casi in cui la forma del sistema reagente possiede una ben determinata geometria (cilindro, sfera) è possibile descrivere la distribuzione di temperatura attraverso una sola coordinata, quindi il bilancio di energia locale è dato da un'equazione differenziale del secondo ordine.

Si introduce il parametro di Frank-Kamenetskii:

$$\delta_{cr} = \frac{r_{(prodQ)}(T_a)}{r_{(smQ)}(T_0 - T_a)} \quad (1.6),$$

che descrive il rapporto tra la velocità di liberazione del calore in un dato volume alla temperatura ambiente (T_a) e la velocità di smaltimento del calore ad una temperatura ($T_0 - T_a$) dove T_0 è la temperatura nel centro di massa. Si avrà esplosione termica per $\delta > \delta_{cr}$.

Il parametro cambia in base alla forma, alle dimensioni e alle condizioni del contorno del materiale e consente di estrapolare per una data sostanza la temperatura di decomposizione. In caso di distribuzione stazionaria della temperatura entro una massa reagente e assumendo una cinetica di pseudo ordine zero, l'equazione per la condizione critica diventa:

$$\ln\left(\frac{\delta_{cr} T_d^2}{r^2}\right) = \ln\left(\frac{-\Delta H_R \rho E_a}{LR}\right) - \frac{E_a}{RT_d} \quad (1.7),$$

dove: T_d = la temperatura minima di decomposizione, r = raggio, ρ = densità ed L = conducibilità termica.

Se si riportano in un grafico i valori del primo termine dell'equazione (1.7) in funzione di $1/T_d$ per una certa sostanza in diversi contenitori di forma simile ma diverso volume, si ottengono linee rette con pendenza $-E/R$ da cui si può estrapolare la temperatura di decomposizione per masse diverse di materiale.

Sperimentalmente si considerano condizioni di sicurezza quelle in cui una reazione esotermica genera un aumento della temperatura della massa reagente di al più 10°C al di sopra di quello del fluido refrigerante [2].

1.3 Statistiche sugli incidenti provocati da reazioni fuggitive

Le principali cause scatenanti incidenti da reazioni chimiche sono state:

- mancanza di conoscenza della chimica/termodinamica del processo;
- inadeguata capacità di smaltimento del calore;
- errori operativi;
- errori nella progettazione.

Le percentuali con cui ogni causa contribuisce al verificarsi delle reazioni fuggitive non differiscono tra di loro in misura notevole, ma si nota che il contributo più alto è dato dalla mancanza della conoscenza della chimica, della termochimica della reazione desiderata e delle possibili reazioni secondarie, oltre che delle caratteristiche di stabilità di reagenti, prodotti e intermedi (figura 1.4).

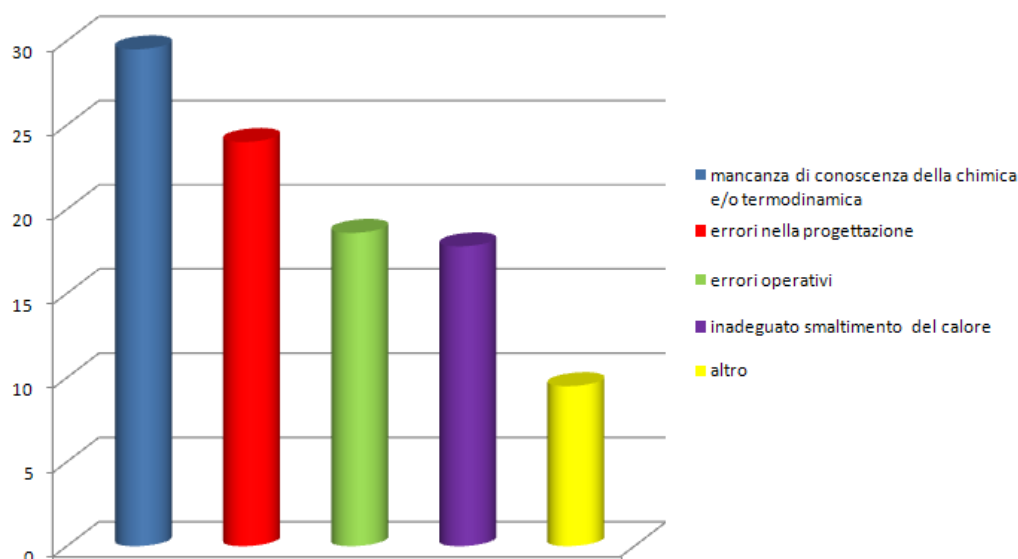


Figura 1.4 Statistiche sulle cause più frequenti di incidenti provocati da reazioni fuggitive.

Esaminando ora gli incidenti dal punto di vista della reazione coinvolta [2] si è visto come i principali avvenuti in reattori discontinui sono imputabili a di polimerizzazioni, nitrazioni e solfonazioni (figura 1.5).

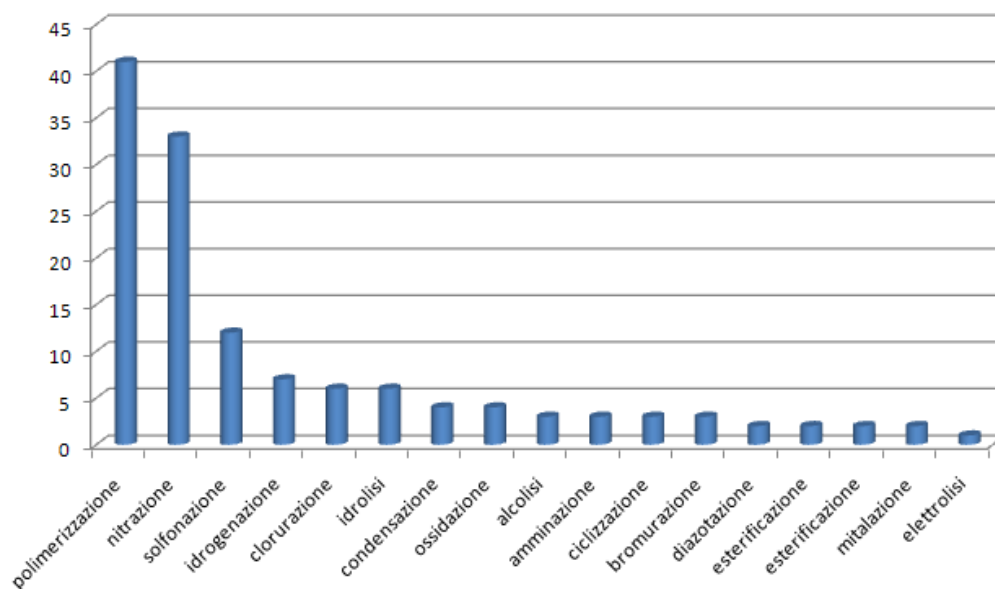


Figura 1.5 Classificazioni di incidenti in base alle reazioni coinvolte.

Approfondendo poi l'analisi sulla zona d'impianto dove sono avvenuti gli incidenti si è visto come essi non hanno interessato esclusivamente la fase di reazione ma anche le fasi di miscelamento, purificazione, stoccaggio e trasporto (figura 1.6).

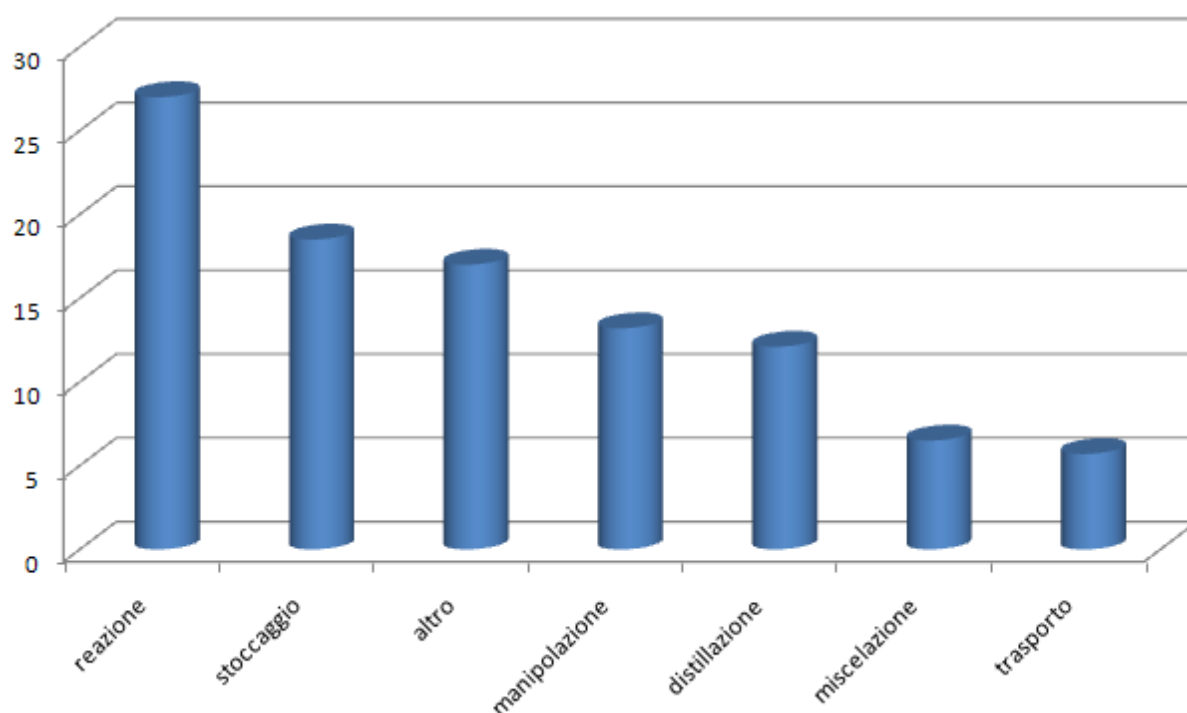


Figura 1.6. Statistiche riguardanti le fasi di produzione maggiormente interessate delle reazioni fuggitive.

Da un esame fin qui fatto emerge quindi che al fine di evitare condizioni che possono portare a un'esplosione termica è necessario avere una completa conoscenza della chimica e della termochimica della reazione desiderata e di possibili reazioni collaterali, oltre che delle caratteristiche della stabilità termica e delle proprietà dei reagenti, degli intermedi e dei prodotti.

In conclusione si può affermare che oltre alle conseguenze dal punto di vista ambientale e della salute, bisogna anche considerare gli enormi effetti economici e di perdita di immagine che un incidente industriale provoca. Quindi la prevenzione degli incidenti deve essere l'obiettivo primario che un'industria si deve porre, apprendendo dagli errori passati e sfruttando al meglio le nuove tecnologie in campo della prevenzione e della mitigazione del rischio.

Nomenclatura:

v = velocità di reazione [s^{-1}];

A = fattore pre-esponenziale di Arrhenius

E_a = Energia di attivazione [$J\ mol^{-1}$];

R = costante universale dei gas $8,314472\ [J\ K^{-1}\ mol^{-1}]$;

T = Temperatura [K];

m = massa di reazione [Kg];

ΔH_R = calore di reazione [$J\ mol^{-1}$];

U = coefficiente di scambio termico [$W\ m^{-2}K^{-1}$];

S = area superficiale del trasferimento del calore [m^2];

T_c = Temperatura del fluido refrigerante [K];

T_a = Temperatura ambiente [K];

T_0 = Temperatura nel centro della massa [K];

T_d = Temperatura minima di decomposizione [K];

r = Raggio [m];

ρ = densità [$Kg\ m^3$];

L = conducibilità termica [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$].

Riferimenti bibliografici

- [1] P. Lassini et al *Seveso Oak Forest: The gradual reconstruction of an area contaminated by TCDD*, Landscape and Urban Planning ,Volume 23, Issues 3-4, June 1993.
- [2]M. Ramondetta, A. Repossi: *Seveso vent'anni dopo – Dall'incidente al bosco delle querce*. Fondazione Lombardia per l'ambiente, il melograno, Milano 1998.
- [3] P. Cardillo: *Incidenti in ambiente chimico: guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*. Stazione sperimentale dei combustibili. 1998.
- [4] ex. D.Lgs. 334/99 . conforme all'allegato V del decreto.
- [5] P. Cardillo: *Incidenti in ambiente chimico: guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*. Stazione sperimentale per i combustibili. 1998.

Capitolo 2

Calorimetria di reazione

La calorimetria [1] è quella branca della termodinamica che si occupa della misura della quantità di calore scambiato durante una trasformazione fisica o chimica in un dato sistema in studio; tale determinazione avviene mediante l'impegno di appositi apparecchi detti "calorimetri".

2.1 Calorimetri

Negli ultimi due decenni il settore riguardante la calorimetria ha avuto un forte sviluppo ed oggi sono disponibili diverse tipologie di strumenti analitici basati su metodi di misura del calore [2]. I calorimetri possono essere classificati in base a:

- volume di reazione;
- modalità operative (isoterme, adiabatiche o isoperiboliche);
- sistema di controllo (attivo o passivo);
- caratteristiche di costruzione (calorimetri singoli, calorimetri doppi);
- caratteristiche di funzionamento.

Per quanto riguarda il volume di reazione è possibile dividere i calorimetri in:

- Microcalorimetri, se $V < 1$ mL, esempi di analisi sono la DSC (Differential Scanning Calorimetry) e la DTA (Differential Thermal Analysis);
- Minicalorimetri, se $V < 0,1$ L;
- Calorimetri di reazione, se $0,3 \text{ L} < V < 10 \text{ L}$.

2.2 Bilancio generale di energia

La calorimetria di reazione si basa sulla risoluzione dell'equazione di bilancio di energia per un reattore agitato:

$$\dot{Q}_{acc} = \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{sc} + \dot{Q}_{loss} + P_{stirrer} + \dot{Q}_c \quad (2.1).$$

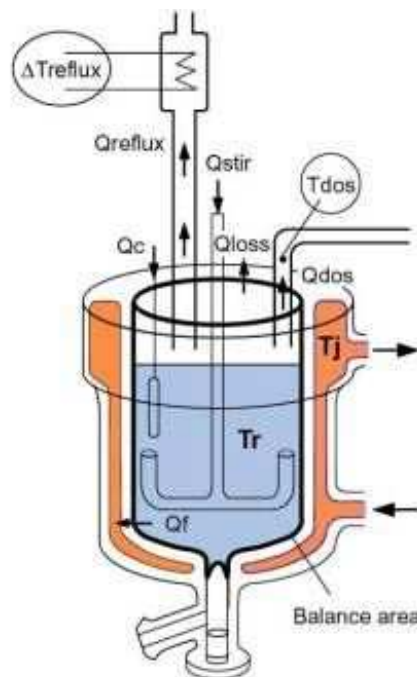


Figura 2.1 Schema di un reattore batch agitato e incamiciato.

I termini dell'equazione (2.1) visibili anche nella figura (2.1) vengono descritti di seguito nella tabella (2.1):

$\dot{Q}_{acc} = C_p \frac{dT_R}{dt}$	flusso di calore accumulato nel reattore
$\dot{Q}_{chem} = rV_R(-\Delta H_R)$	flusso di calore generato dalla reazione
$\dot{Q}_{sc} = UA(T_J - T_R) = \dot{m}c_{pJ}(T_{Jin} - T_{Jout})$	flusso di calore scambiato la camicia
$\dot{Q}_{loss} = (UA)_{est} = \dot{m}c_{pJ}(T_{amb} - T_J)$	flusso di calore disperso verso esterno
$P_{stirrer} = 2\pi M_d N$	potenza sviluppata dal mixer
$\dot{Q}_c$	flusso di calore di compensazione

Tabella 2.1 Spiegazione dei termini del bilancio di energia dell'equazione 2.1.

dove:

T_R = temperatura del reattore [$^{\circ}\text{C}$]; T_J = temperatura media in camicia [$^{\circ}\text{C}$]; $T_{J,in}$ e $T_{J,out}$ = temperature in ingresso e uscita dalla camicia [$^{\circ}\text{C}$]; C_p = capacità termica globale del sistema [JK^{-1}]; $c_{p,J}$ = calore specifico del fluido in camicia [$\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]; UA = coefficiente di scambio termico globale [W K^{-1}]; $(UA)_{est}$ = coefficiente di scambio termico tra la parete esterna della camicia e l'ambiente esterno [W K^{-1}]; t = tempo di reazione [s]; r = velocità di reazione [$\text{mols}^{-1}\text{m}^{-3}$]; V_R = volume massa reagente [m^3]; $\dot{m}$ = portata massiva del fluido in camicia [Kg s^{-1}]; T_{amb} = temperatura dell'ambiente esterno [K]; M_d = momento torcente dell'agitatore [J]; N = velocità di agitazione [s^{-1}].

I diversi tipi di calorimetri possono essere classificati come riportato in tre classi fondamentali: isotermi, isoperibolici e adiabatici a seconda che vengano considerati nulli o costanti alcuni parametri del bilancio termico descritto nell'equazione.

2.2.1 Bilancio di energia isoterma

I calorimetri isotermi monitorano il comportamento del campione in esame a temperatura costante, consentendo di determinare tutti i parametri connessi all'efficienza dell'agitazione e dello scambio termico; inoltre consentono la determinazione diretta della velocità di reazione, permettendo di studiare separatamente l'influenza della temperatura di reazione, della concentrazione dei reagenti sul decorso di reazione e di determinare il coefficiente di scambio termico globale.

Il bilancio di energia descritto dall'equazione (2.1) per un reattore batch, agitato e incamiciato in condizioni isoterme risulta:

$$C_p \frac{dT_R}{dt} = \dot{Q}_{chem} + UA(T_J - T_R) + \dot{Q}_{loss} + P_{stirrer} \quad (2.2).$$

2.2.2 Bilancio isoperibolico

Nei calorimetri isoperibolici a differenza di quelli isotermi viene mantenuta costante la temperatura della camicia del sistema di raffreddamento esterno. La calorimetria isoperibolica [3] consente di ottenere informazioni molto simili a quelle derivanti dalla calorimetria isoterma, infatti l'equazione del bilancio energetico (2.2) è valida anche in questo caso, ma a differenza di quest'ultima non necessita di un complesso e quindi costoso sistema di controllo sulla temperatura del reattore.

Il coefficiente globale di trasferimento di calore tra il reattore e la camicia deve avere valori elevati in modo da mantenere condizioni pseudo-isoterme nel sistema. Esso si può determinare attraverso una calibrazione con un elemento riscaldante.

Il vantaggio principale è l'apparato sperimentale relativamente compatto e semplice in quanto non sono necessari complessi sistemi di controllo della temperatura, ma solamente un apparato molto preciso di misura delle temperature. Lo svantaggio maggiore invece, è la necessità di usare modelli matematici per eliminare l'effetto della variazione della temperatura di reazione sui dati tecnici. Questo limite viene solitamente superato operando in condizioni quasi isoterme regolando la resistenza tra l'interno del reattore e l'ambiente circostante in modo da avere un innalzamento massimo della temperatura di circa 2 °C. In queste condizioni la velocità di reazione è direttamente proporzionale al flusso di calore.

2.2.3 Bilancio adiabatico

La calorimetria di reazione adiabatica è una tecnica che permette di ottenere informazioni relative alla sicurezza di un processo chimico in quanto consente di simulare e di studiare in laboratorio il

processo in condizioni simili a quelle che si generano nel momento in cui avviene una reazione fuggitiva.

Un singolo esperimento in condizioni adiabatiche infatti fornisce molti dati termocinetici fondamentali per la progettazione e la conduzione di un reattore discontinuo, per l'analisi del rischio nello stoccaggio e nel trasporto di reattivi chimici e rappresenta uno strumento essenziale per l'analisi di sicurezza di un processo [4]. In particolare la calorimetria adiabatica permette di individuare sperimentalmente alcuni parametri di processo, quali l'innalzamento adiabatico della temperatura e la velocità dell'incremento della temperatura e della pressione; successivamente dal profilo di temperatura è possibile determinare direttamente la velocità di reazione globale e la conversione.

Il vantaggio principale della tecnica è il suo apparato sperimentale tecnicamente molto semplice senza unità di controllo complesse come nel caso dei calorimetri isotermini.

Il suo limite invece sta nella necessità di usare modelli matematici per la deconvoluzione degli effetti della temperatura e della concentrazione sulla velocità di reazione.

Il profilo di temperatura registrato durante una reazione esotermica condotta in condizioni adiabatiche ha una tipica forma sigmoidale (fig.2.6) e l'innalzamento di questa può essere determinato da:

$$\Delta T_{ad} = \frac{m(\Delta_R H)}{MC_p} \quad (2.3),$$

dove: $\Delta_R H$ = calore di reazione; m = moli iniziali di reagente, M e C_p = massa e la capacità del sistema reagente.

Nell'equazione (2.3) l'inerzia termica del porta campione gioca un ruolo fondamentale in quanto agisce come un serbatoio di calore, assorbendo parte del calore generato dal campione. Essa viene generalmente valutata tramite un parametro, il cosiddetto ϕ -factor così definito:

$$\phi = \frac{(\Delta T_{ad})_{teor}}{(\Delta T_{ad})_{obs}} = \frac{m_s C_{p_s} + m_c C_{p_c}}{m_s C_{p_s}} = 1 + \frac{m_c C_{p_c}}{m_s C_{p_s}} \quad (2.4),$$

dove: m_c e m_s = la massa [kg] del porta campione e del campione.

Risulta quindi evidente che essendo il ϕ -factor una misura diretta della frazione di calore di reazione che viene convertito in calore sensibile del porta campione, esso debba assumere un valore relativamente basso (l'ideale sarebbe uno) in modo da non fornire un'interpretazione errata dei pericoli reali connessi alla reazione.

2.2.4 Confronto delle diverse tecniche calorimetriche

I tre diversi tipi di calorimetri permettono di realizzare prove sperimentali seguendo differenti profili di temperatura e in particolare:

- **Calorimetro isoterma:** consente di monitorare il comportamento del campione sottoposto a temperatura costante; i dati che si possono ottenere sono il calore rilasciato nel tempo, misure di eventuali variazioni di pressione o formazioni di gas incondensabili, tempo d'induzione e durata del picco di reazione;
- **Calorimetro isoperibolico:** permette di monitorare il comportamento del campione mantenendo costante la temperatura dell'ambiente circostante. Tale calorimetro è di semplice realizzazione e poco costoso rispetto a quelli isoterma o adiabatici; tuttavia fornisce dati di difficile interpretazione e quindi viene solitamente applicato nei calorimetri di reazione per simulare particolari condizioni industriali;
- **Calorimetro adiabatico:** in quest'ultimo caso si cerca di simulare il comportamento del reattore in condizioni adiabatiche, ovvero con una dispersione del calore verso l'esterno nulla, in modo da poter estrarre dei dati su situazioni reali di pericolo che si possono generare in seguito a un guasto del sistema di raffreddamento. Attraverso tali prove sperimentali si possono ricavare i profili di temperatura e pressione nel tempo, dati cinetici di fondamentale importanza per studio sulla sicurezza del sistema.

Concludendo, nella tabella 2.1 vengono riportati vantaggi e svantaggi nell'utilizzo delle diverse tipologie di apparecchiature.

TIPI DI CALORIMETRO	VANTAGGI	SVANTAGGI
ISOTERMO	✓ <i>la velocità di reazione è proporzionale al flusso di calore;</i> ✓ <i>simula bene il comportamento del reattore sia su scala pilota che industriale;</i> ✓ <i>è possibile determinare il coefficiente globale di scambio termico</i>	✓ <i>è necessario un monitoraggio molto preciso della temperatura;</i> ✓ <i>il coefficiente globale di scambio deve essere determinato attraverso una calibrazione;</i> ✓ <i>apparecchiatura molto complessa.</i>
ISOPERIBOLICO	✓ <i>apparecchiatura molto semplice formata da un termostato e da un termometro.</i>	✓ <i>la temperatura influenza la cinetica di reazione perciò è necessario un modello matematico per determinare i parametri cinetici.</i>
ADIABATICO	✓ <i>le variazioni di temperatura sono proporzionali alla conversione;</i> ✓ <i>apparecchiatura particolarmente semplice;</i> ✓ <i>monitoraggio veloce.</i>	✓ <i>La variazione della temperatura influenza la cinetica delle reazioni; si necessita perciò di modelli matematici ad hoc per non falsare i risultati;</i> ✓ <i>rischi di reazioni molto esotermiche;</i> ✓ <i>non applicabile a reazione endotermiche;</i> ✓ <i>non applicabile a reattori industriali.</i>

Figura 2.2 Tabella riassuntiva di confronto tra i vari tipi di calorimetro.

Nomenclatura:

T_R = temperatura del reattore [$^{\circ}\text{C}$];

T_J = temperatura media in camicia [$^{\circ}\text{C}$];

$T_{J,\text{in}}$, $T_{J,\text{out}}$ = temperature in ingresso e uscita dalla camicia [$^{\circ}\text{C}$];

C_p = capacità termica globale del sistema [J K^{-1}];

$c_{p,J}$ = calore specifico del fluido in camicia [$\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$];

UA = coefficiente di scambio termico globale tra camicia e reattore [W K^{-1}];

$(UA)_{\text{est}}$ = coefficiente di scambio termico tra parete esterna della camicia e l'ambiente [W K^{-1}];

t = tempo di reazione [s];

r = velocità di reazione [$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-3}$];

V_R = volume della massa reagente [m^3];

$\dot{m}$ = portata massiva del fluido in camicia [Kg s^{-1}];

T_{amb} = temperatura dell'ambiente esterno [$^{\circ}\text{C}$];

M_d = momento torcente dell'agitatore [J];

N = velocità di agitazione [s^{-1}].

Riferimenti bibliografici

- [1] Alessandra Soraci, *Studio calorimetrico di processi di polimerizzazione in emulsione* Tesi di laurea specialistica in Chimica Industriale, Messina, 2002-2003.
- [2] Valeria Casson, *analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico*, Tesi di laurea specialistica in ingegneria per lo sviluppo sostenibile, Padova 2007-2008.
- [3] Hemminger, Hoene, *Calorimetry: fundamentals and practice*, Verlag Chemie 1984.
- [4] M. W. Duch, K. Marcali, M. D. Gordon, *Plant/Operation progress*, 1, 7/94, 1982.

Capitolo 3

Spettroscopia Ultravioletto-Visibile

In questo capitolo verranno trattate le tecniche spettrofotometriche, in particolare quelle usate in questo lavoro di tesi. Verrà inoltre descritta la legge di Lambert-Beer concernente l'assorbimento ed infine si daranno dei cenni sui metodi di interpretazione di uno spettro UV-visibile.

3.1 La spettroscopia

La spettroscopia [1] è la scienza che si occupa dei fenomeni spettroscopici derivanti dall'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia. Si possono distinguere essenzialmente due tipi di spettroscopie: magnetiche e ottiche; le prime si manifestano dall'accoppiamento tra la componente magnetica della radiazione e le proprietà magnetiche della materia, mentre le seconde riguardano l'interazione del campo elettrico e le proprietà elettriche della materia. I due contributi descritti possono essere suddivisi tra loro, in quanto le energie in gioco sono notevolmente differenti. Nel corso del capitolo verrà trattata nel dettaglio la spettroscopia ottica, in quanto è quella adottata per le nostre analisi, tralasciando la trattazione di quella magnetica.

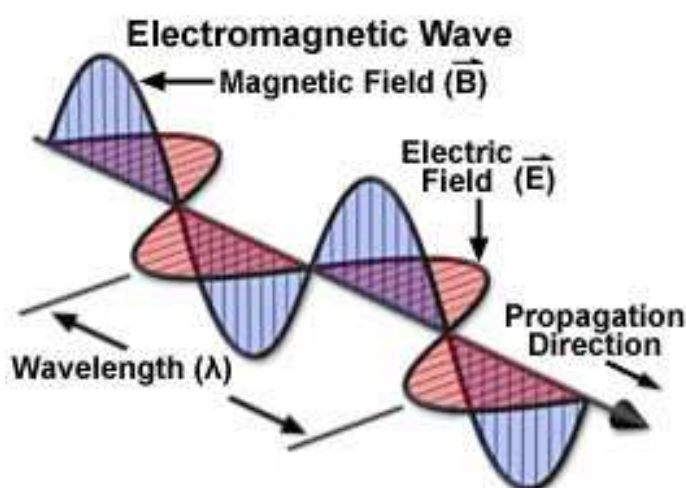


Figura 3.1 Componenti ortogonali di un'onda elettromagnetica piana polarizzata. 3.2 Fattorizzazione delle spettroscopie

Lo stato quantico di una molecola è descritto dalla funzione d'onda Ψ , derivante dalla soluzione dell'equazione proposta da Schroedinger nel 1926 [2]:

$$-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (3.1).$$

La fattorizzazione della funzione d'onda totale proposta da Schroedinger permette di affrontare separatamente il calcolo delle auto energie per i vari stati (3.2), e una fattorizzazione delle spettroscopie (tabella 3.1).

$$E_{tot} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tras} \quad (3.2).$$

VIBRAZIONI ROTAZIONALI	Micro-onde	0.05-30 cm
	FIR	40 μ m-0.05 cm
VIBRAZIONI VIBRAZIONALI	IR	750 nm-40 μ m
VIBRAZIONI ELETTRONICHE	visibile	400-700 nm
	UV	10-400 nm

Tabella 3.1 Fattorizzazione delle spettroscopie.

Per quanto riguarda il lavoro di tesi faremo riferimento alle vibrazioni elettroniche in quanto sia i reagenti che i prodotti assorbono le radiazioni elettromagnetiche nell'intervallo compreso tra i 200-300 nm. Andremo quindi ad analizzare nel dettaglio nel prossimo paragrafo la spettroscopia elettronica.

3.3 Spettroscopia elettronica

Le transizioni energetiche, dell'ordine di alcuni elettron-volt, che danno origine ad assorbimenti nell'ultravioletto e nel visibile sono di tipo elettronico [3]. Questi trasferimenti di energia provocano una mutazione della densità elettronica della molecola facendo sì che i nuclei, inizialmente fermi, sentendo un nuovo campo di forze iniziano a mettersi a vibrare.

La transizione elettronica dallo stato di energia potenziale fondamentale a quello eccitato si può notare in figura 3.2.

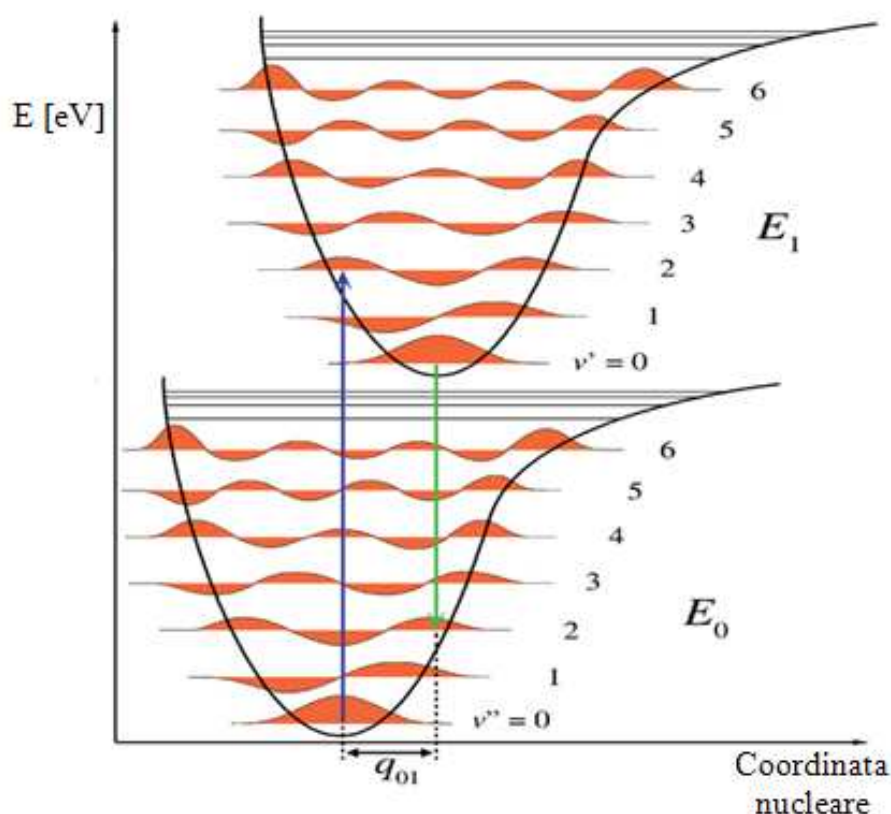


Figura 3.2 Diagramma di Franck-Condon

In figura 3.2 sono mostrate le curve di energia elettronica (curve di Morse) nello stato fondamentale e nel primo stato elettronico eccitato in funzione della distanza dei nuclei. La transizione verticale attraversa diversi livelli vibrazionali (indicati in linea arancio nel grafico) dello stato elettronico superiore arrivando ad uno stato eccitato che corrisponde a quello in cui i nuclei hanno la stessa distanza iniziale e quindi è il livello più probabile per la terminazione della transizione. La struttura vibrazionale dello spettro dipende dal relativo spostamento delle due curve di energia potenziale: la curva superiore è di solito spostata a maggiori lunghezze di legame di equilibrio, perché gli stati eccitati hanno in genere un maggior carattere antilegante rispetto agli stati fondamentali. Tanto più è spostato il minimo della curva rappresentante lo stato eccitato (q_{01} in fig. 3.2), rispetto al minimo della curva rappresentante lo stato fondamentale, tanto più alto è il livello vibrazionale in cui la molecola viene a trovarsi dopo la transizione. La separazione delle righe vibrazionali di uno spettro elettronico dipende dalle energie dello stato superiore.

Come risultato della transizione, la densità elettronica viene spostata in una nuova regione della molecola e i nuclei cominciano a vibrare [3].

3.4 Assorbimento [4]

L'assorbimento di radiazioni nel visibile o nell' ultravioletto di una specie atomica o molecolare M può essere considerato un processo in due stadi; nel primo si verifica l'eccitazione elettronica, mostrata dall' equazione (3.3) mentre il secondo consiste nel rilassamento elettronico :



Il prodotto della reazione tra M ed il fotone $h\nu$ è una specie eccitata elettronicamente il cui simbolo è M^* la cui vita media è breve (da 10^{-8} a 10^{-9} sec). Il tipo più comune di rilassamento consiste nella conversione dell'energia di eccitazione in calore (equazione 3.4) :



Il rilassamento si può anche verificare in altri due modi: per decomposizione di M^* e dare nuove specie, processo detto reazione fotochimica, oppure attuarsi per remissione di radiazione (fluorescenza o fosforescenza).

L'assorbimento di radiazione è in genere dovuto all'eccitazioni di elettroni di legame e quindi le lunghezze d'onda delle bande di assorbimento possono essere correlate con i tipi di legame presenti nelle specie in esame. Le più comuni transizioni energetiche visibili in figura (3.5) sono:

- transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (λ 110–135 nm)
- transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ (λ 160–255 nm)
- transizioni $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda \geq 285$ nm)

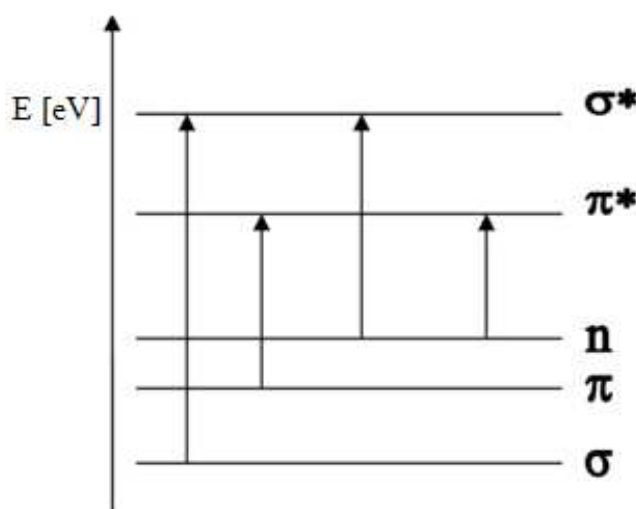


Figura 3.4 Livelli energetici degli elettroni molecolari.

La maggior parte di queste specie è di natura organica. Gli elettroni che contribuiscono all'assorbimento sono:

- quelli che partecipano direttamente alla formazione dei legami e sono perciò associati con più di un atomo;
- gli elettroni esterni non condivisi o di non legame, che sono prevalentemente localizzati su atomi di ossigeno, alogeni, zolfo e azoto.

Transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Corrispondono alla rottura di legami e quindi richiedono energie molto elevate. Gli alcani, le cui molecole contengono solo legami C-C e C-H, danno solo questi assorbimenti che cadono nella regione dell'UV lontano (circa fino a 200 nm).

Transizioni $n \rightarrow \sigma^*$: composti saturi contenenti atomi con coppie elettroniche non condivise sono capaci di dare questo tipo di transizione. In generale richiedono meno energia di quelle del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e vengono promosse da radiazioni nella regione tra 150 e 250 nm. Tra i composti organici che possono dar luogo a queste transizioni vi sono ammine, alcoli, eteri e derivati degli alogeni.

Transizioni $n \rightarrow \pi^*$: le energie richieste per questi processi comportano la comparsa di bande di assorbimento in una regione che va da 200 a 700 nm. Entrambe le transizioni richiedono la disponibilità di orbitali π e quindi la presenza di un gruppo funzionale insaturo. E' proprio a questi centri di assorbimento insaturi che si applica il termine di *cromoforo*.

3.5 Analisi quantitativa e legge di Lambert-Beer

La legge sperimentale che descrive i fenomeni di assorbimento di radiazioni è detta legge di Lambert-Beer. Consideriamo un fascio di luce monocromatica che attraversa un campione in grado di assorbire radiazioni UV o visibili (fig. 3.5), il raggio incidente avrà una intensità iniziale pari a I_0 mentre quello uscente, dopo aver interagito con la materia, avrà un'intensità minore pari a I_1 . Considerando ora una sezione trasversale del campione di area S e spessore infinitesimo dx contenente dn particelle assorbenti (atomi, ioni o molecole); si può immaginare che ogni particella abbia una superficie sulla quale avviene la cattura del fotone, cioè, quando un fotone giunge su una di queste aree, si verifica immediatamente l'assorbimento.

L'area totale proiettata, all'interno della sezione, da queste superfici di cattura è definita dS mentre il rapporto tra l'area di cattura e l'area totale è quindi dS/S e rappresenta in termini statistici la probabilità di cattura dei fotoni entro la sezione.

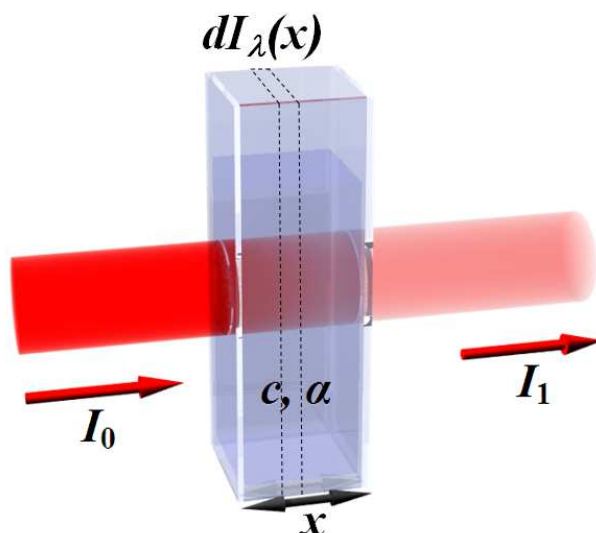


Figura 3.5 Attenuazione della radiazione di intensità iniziale I_0 da parte di una soluzione contenente c mol/L di un soluto assorbente e avente uno spessore di x cm

L'intensità del fascio che entra nella sezione, I_x , è proporzionale al numero di fotoni per centimetro quadrato per secondo, e dI_x rappresenta la quantità eliminata per secondo entro la sezione; la frazione assorbita è $-dI_x/I_x$ e questo rapporto coincide con la probabilità media di cattura (il segno meno indica che I subisce una diminuzione):

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S} \quad (3.5)$$

Poiché dS è la somma delle aree di cattura delle particelle entro la sezione, essa deve essere proporzionale al numero di particelle:

$$dS = \alpha dn \quad (3.6)$$

Dove dn è il numero di particelle e α è una costante di proporzionalità, che può essere chiamata *sezione trasversale di cattura*. Combinando la (3.5) e la (3.6) ed integrando tra 0 ed n , si ottiene:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{\alpha dn}{S} \quad (3.7)$$

che dà

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \frac{\alpha n}{S} \quad (3.8)$$

Convertendo in logaritmi in base 10 ed invertendo la frazione per cambiare il segno si ottiene:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha n}{2.303 S} \quad (3.9),$$

dove: n è il numero totale di particelle nel campione. L'area S della sezione trasversale può essere espressa in termini di volume V in cm³ e della lunghezza x in cm del campione:

$$S = \frac{V}{x} \quad (3.10).$$

Sostituendo la (3.10) nella (3.9) si ha:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha n x}{2.303 S} \quad (3.11).$$

Si noti che n/V ha le unità di una concentrazione (numero di particelle per cm³) ed è immediatamente convertibile in moli per litro. Il numero di moli è dato da:

$$\text{numero di moli} = \frac{n \text{ particelle}}{6.02 \times 10^{23} \text{ particelle/mol}}$$

e c in mol/L è dato da:

$$c = \frac{n}{6.02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3} = \frac{1000n}{6.02 \times 10^{23}} \text{ mol/L}$$

Tutte le costanti di questa equazione possono essere infine riunite in un solo termine ε:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon x c = A \quad (3.12).$$

3.6 Interpretazione di uno spettro UV [5]

E' spesso difficile ricavare molte informazioni da uno spettro UV. Tale spettroscopia diviene più utile quando si ha già un'idea della struttura. Tuttavia alcune generalizzazioni possono essere di aiuto nell'interpretazione di uno spettro UV che in assenza di altri dati (infrarosso o NMR) possono essere prese solo come linea guida.

1. Una singola banda di media intensità ($\epsilon = 100$ a $10,000$) a lunghezze d'onda inferiori ai 220 nm indica generalmente una transizione $n \rightarrow \sigma^*$. Sono possibili in ammine, alcoli, eteri e tioli a patto che gli elettroni di non legame non siano inclusi in un sistema coniugato. Una eccezione a questa generalizzazione è la transizione $n \rightarrow \pi^*$: dei nitrili che assorbe in questa regione.
2. Una singola banda di debole intensità ($\epsilon = 10$ a 100) nella regione compresa tra 250 e 360 nm, senza maggiori assorbimenti a lunghezze inferiori ($200 - 250$ nm), indica di solito una transizione $n \rightarrow \pi^*$. Questo può indicare la presenza di un cromoforo semplice o non coniugato nel quale è contenuto O, N, o S. Alcuni esempi: $C=O$, $C=N$, $N=N$, $-NO_2$, $-CO_2R$, $-CO_2H$, or $-CONH_2$.
3. Due bande di media intensità ($\epsilon = 1,000 - 10,000$), entrambe con un λ_{max} oltre 200 nm, indica in genere la presenza di un gruppo aromatico.
4. Bande di alta intensità ($\epsilon = 10,000 - 20,000$) intorno a 210 nm possono indicare sia la presenza di un chetone α,β -insaturo, un diene o un poliene.
5. Chetoni semplici, acidi, esteri ed altri sistemi contenenti elettroni π mostrano due assorbimenti uno a lunghezze d'onda maggiori (>300 nm, debole intensità) ed uno inferiori (<250 nm, alta intensità).
6. I composti che sono colorati, assorbono nel visibile. Per assorbire in questa regione devono essere caratterizzati da sistemi coniugati molto estesi o possedere sistemi policiclici aromatici condensati.

Riferimenti bibliografici

- [1] R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro, *elementi di analisi chimica strumentale*, 2004.
- [2] D. Pedron, appunti del *corso di spettroscopie applicate*, § separazione dei moti, A-A 2009/2010.
- [3] P. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford, 2002.
- [4] Skoog Leary, *Chimica analitica strumentale*, Edises 2000.
- [5] C. Santi, *appunti di metodi fisici in chimica organica*.
organica <http://metodi.chimfarm.unipg.it>

Capitolo 4

Apparato sperimentale

In questo capitolo viene descritto in modo dettagliato l'apparato sperimentale usato in laboratorio. Verrà inoltre trattata la calibrazione isoperibolica ed isocora del reattore.

4.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

Il sistema si compone di un reattore batch di acciaio incamiciato (in figura 4.1), con una capacità di 0.25 l, di tre termo-resistenze di platino (Jumo A. N. 90) adoperate per la rivelazione delle temperature, rispettivamente: all'interno del reattore, all'ingresso e all'uscita della camicia del reattore. Le termo-resistenze sono collegate ad un multimetro Keithley 2000/E 6-1/2-Digit DMM tramite una scheda scanner Keithley 2000. Al multimetro è stato anche collegato il regolatore di velocità e il misuratore del momento torcente per il controllo dell'agitatore.

All'interno del reattore si trova anche la sonda spettrofotometrica a immersione HELLMA 661.602 la quale è collegata allo spettrofotometro Ultravioletto-Visibile USB 2000 Ocean Optics.



Figura 4.1 Reattore batch incamiciato da 0.25 l.

Il sistema viene mantenuto in condizioni isoperiboliche grazie a un bagno termostato Haake F3 mediante la circolazione del fluido termoregolatore che mantiene costante la temperatura della camicia.

In figura (4.2) sono visibili il bagno termostato Haake F3 e il multimetro Keithley 2000/E 6-1/2-Digit DMM.



Figura 4.2 Bagno termostatico Haake F3 (a sinistra); multimetro Keithley 2000/E 6-1/2-Digit DMM (a destra).

Il sistema di acquisizione dati e di controllo è costituito da due personal computer. Ad uno è collegato il multimetro Keinthley 2000 e consente quindi la determinazione dei dati cinetici per via termica, mentre all'altro PC è stato allacciato lo spettrofotometro Ultravioletto-Visibile USB 2000 Ocean Optics per la determinazione delle informazioni cinetiche per via spettrofotometrica.

L'apparato spettrofotometrico utilizzato in questa tesi figura 4.3 è un piccolo strumento (9cm x 6cm x 3cm) collegato a una porta USB di un PC, tramite la quale trae l'energia necessaria per il suo funzionamento.

L'intervallo di lunghezze d'onda che lo spettrofotometro copre è determinato dal reticolo di diffrazione. Nel nostro caso è stato necessario saturare la lampada in un intervallo di radiazioni compreso tra i 200-300 nm in quanto sia i reagenti che i prodotti assorbono la radiazione in questo intervallo. La radiazione viene immessa attraverso un cavo a fibra ottica collegata ad un connettore SMA. Il sistema viene completato con una sorgente Analytical Instrument System DT 1000 che è in grado di coprire un intervallo di lunghezze d'onda di 200-1000 nm e una sonda a immersione HELLMA 661.602

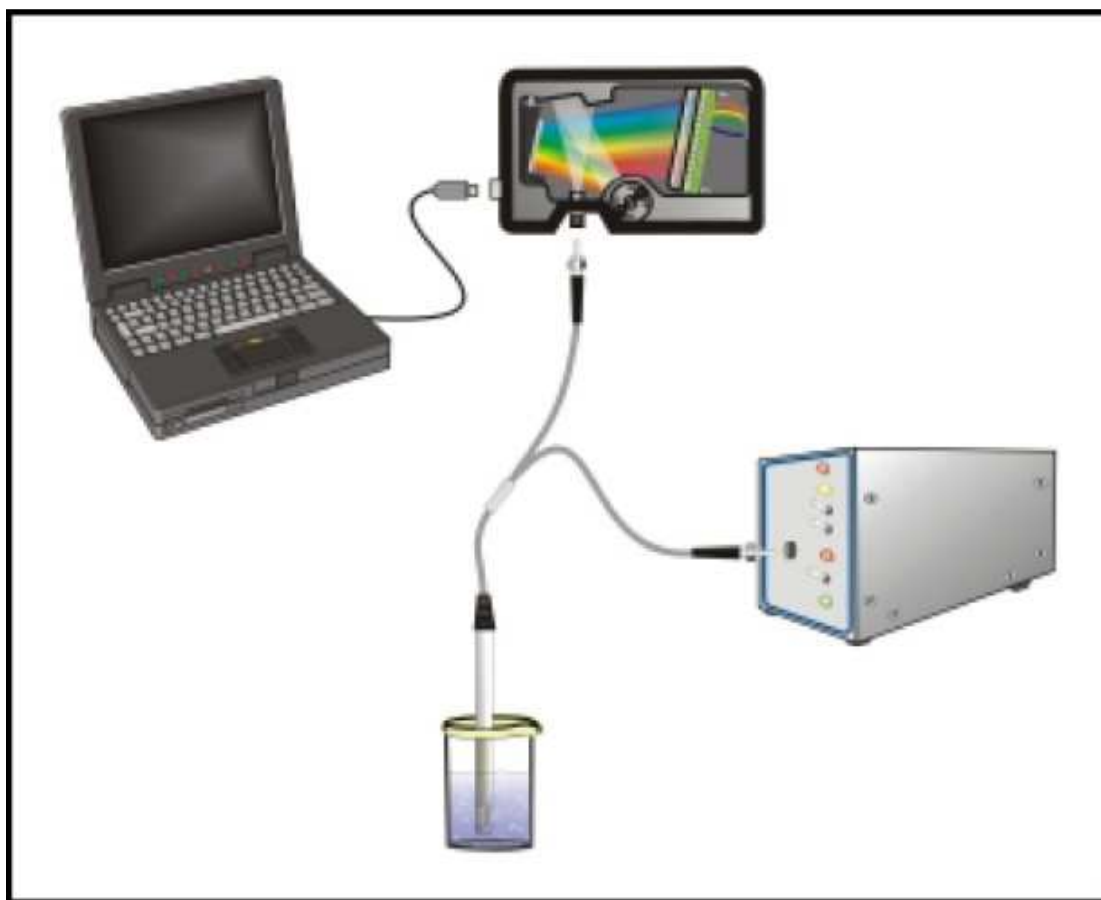


Figura 4.3 Sistema di analisi in trasmissione; la sorgente invia la radiazione alla sonda per mezzo di fibre ottiche. La radiazione interagisce con il campione e l'informazione viene inviata dalla sonda allo spettrofotometro il quale la trasmette al PC.

Per la determinazione delle costanti cinetiche che , saranno discusse dettagliatamente nei capitoli 5 e 6, e l'ottenimento dei grafici sono stati utilizzati i programmi SigmaPlot 11.0 e Excel 2007.

In figura (4.4) è rappresentato diagramma a blocchi riassuntivo del sistema sperimentale:

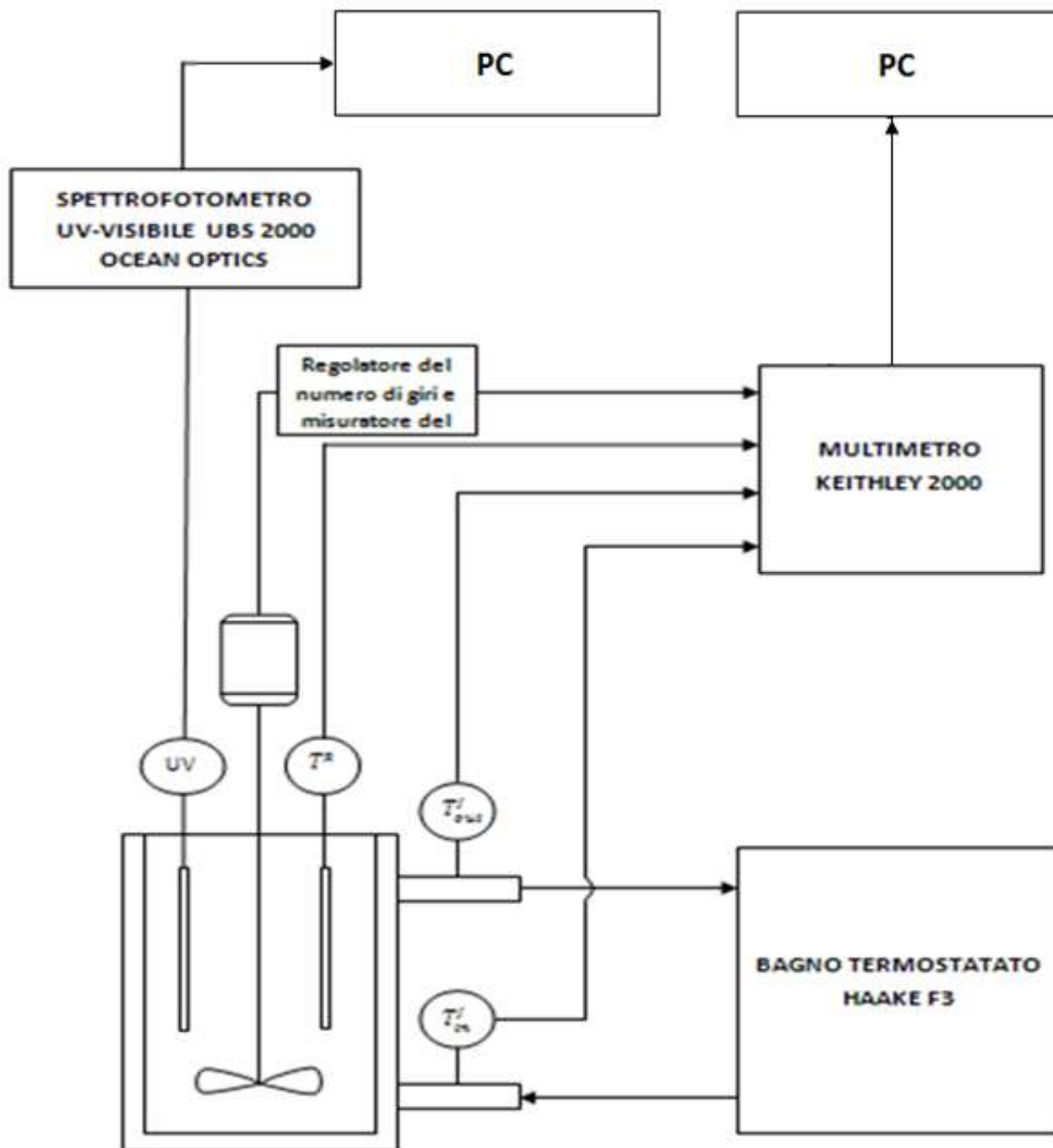


Figura 4.4 Diagramma a blocchi del sistema sperimentale.

4.2 Calibrazione del reattore [1]

La calibrazione è una procedura eseguita allo scopo di determinare i parametri fondamentali del reattore, ed in particolar modo il valore del prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico e la superficie di scambio UA, necessario per la risoluzione dell'equazione di bilancio termico.

La procedura di calibrazione è stata effettuata in due modi differenti:

- a temperatura costante con progressive aggiunte del reagente (modalità isoperibolica);
- a volume costante con progressivi aumenti a scalino della temperatura (modalità isocora).

4.3.1 Calibrazione isoperibolica del reattore

La procedura isoperibolica di calibrazione del reattore prevede il riscaldamento del sistema fino a temperatura di reazione. Dopo aver aspettato qualche minuto necessario affinché la temperatura del reattore si stabilizzi ad un valore costante vengono, introdotti rapidamente all'interno del sistema 10 ml di metanolo a temperatura ambiente (25°C); il quantitativo di metanolo introdotto deve essere il più piccolo possibile al fine di non perturbare in modo eccessivo la temperatura della camicia. Durante le successive aggiunte si è modificato il numero di giri dell'agitatore, da un minimo di 0 a un massimo di 400 (valore poi usato negli esperimenti), in modo da verificare influenza dell'agitazione sul coefficiente di scambio termico UA.

Un tipico esempio di calibrazione è rappresentato in figura 4.5 nella quale si possono vedere chiaramente i decrementi di temperatura provocati dalle successive introduzioni di metanolo freddo.

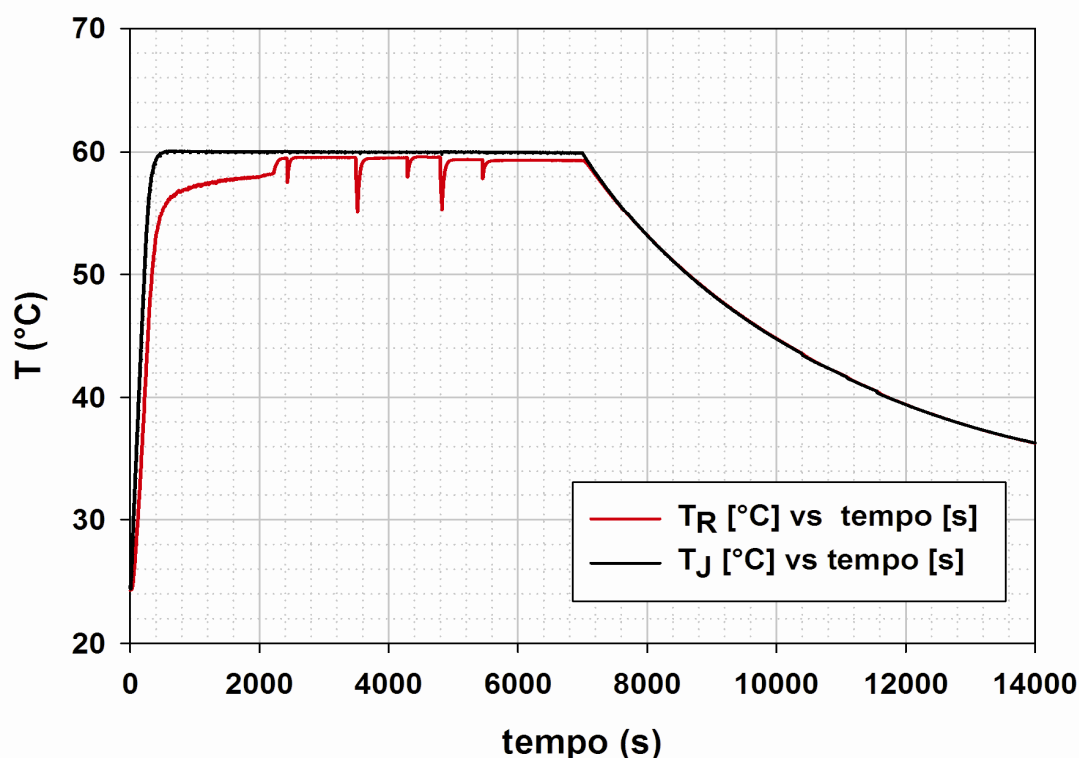


Figura 4.5 Grafico della calibrazione isoterma del reattore.

Il valore del coefficiente globale di scambio termico UA è stato determinato eseguendo un fitting sul tratto di curva T_R successivo alle aggiunte fino alla nuova stabilizzazione del segnale di temperatura.

L'equazione adoperata è del tipo:

$$T_R = T_R^0 + a \exp(-bt), \quad (4.1),$$

dove:

$$b = UA/C_p \quad (4.2).$$

La capacità termica totale del sistema (C_p) può essere calcolata teoricamente considerando il calore specifico moltiplicato per la massa dei singoli componenti presenti nel sistema di reazione, comprensivo di agitatore, la sonda calorimetrica, quella spettrofotometrica e i reagenti). Il valore di C_p calcolato risulta pari a 395.5 [J/K]

La calibrazione eseguita necessita di un valore di UA iniziale; per stimare l'andamento di UA durante la prova è necessario conoscere anche il valore di UA a fine reazione. A seconda del sistema esaminato si possono presentare diverse situazioni:

- i valori di UA iniziale e finale coincidono, in tale circostanza è corretto considerare il parametro costante;
- i valori di UA iniziale e finale non coincidono, ma comunque differiscono di poco; in questo caso si può assumere un andamento lineare del parametro essendo l'errore riscontrato trascurabile;
- il valore di UA iniziale si discosta notevolmente da quello finale; in quest'ultimo caso non è possibile stimare linearmente l'andamento di UA in quanto si avrebbero degli errori rilevanti nei calcoli, sarebbe quindi auspicabile effettuare una misura di UA durante tutta la reazione.

In tale circostanza è necessario valutare on-line il valore di UA, in modo da non incorrere in valutazioni errate. In quest'ultimo caso è possibile utilizzare la calorimetria a Temperatura Oscillante.

Noi abbiamo effettuato la calibrazione alla temperatura massima possibile alla quale si possono condurre le prove pari a 60 °C, in quanto a temperature maggiori si avrebbe l'ebollizione del metanolo.

In figura 4.6 si può vedere l'andamento della temperatura del reattore e il fitting effettuato sul tratto di temperature successivo all'aggiunta.

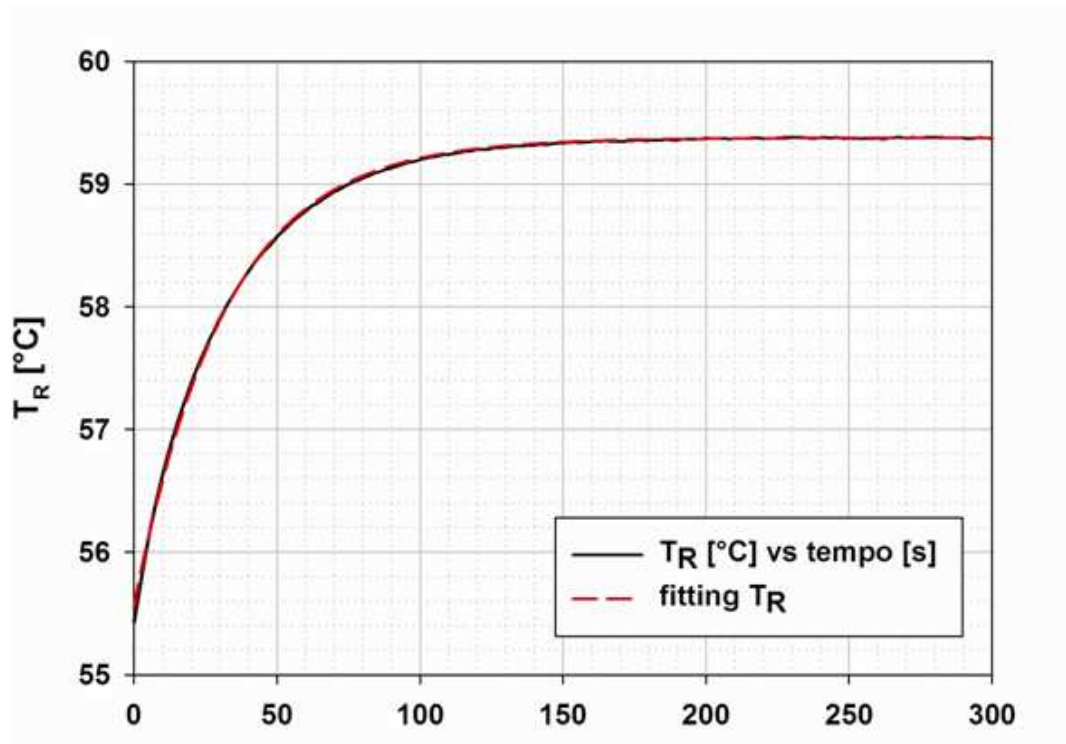


Figura 4.6 Grafico di fitting della T_R verso il tempo nella calibrazione isoperibolica alla temperatura di 60 °C

4.3.1 Calibrazione isocora del reattore

La calibrazione isocora del reattore prevede di riscaldare il reattore in step successivi, da un minimo di 35 °C fino a un massimo di 55 °C, variando nei vari gradini di temperatura anche l'agitazione del sistema, da un minimo di 0 a un massimo di 400, in modo da verificare l'influenza dell'agitazione sul coefficiente di scambio termico UA.

Un tipico esempio di calibrazione è rappresentato in figura 4.7 nella quale si possono vedere chiaramente i vari incrementi di temperatura e nell'ultima parte del grafico il decremento di temperatura (dovuta al ritorno alla temperatura ambiente) in assenza di agitazione.

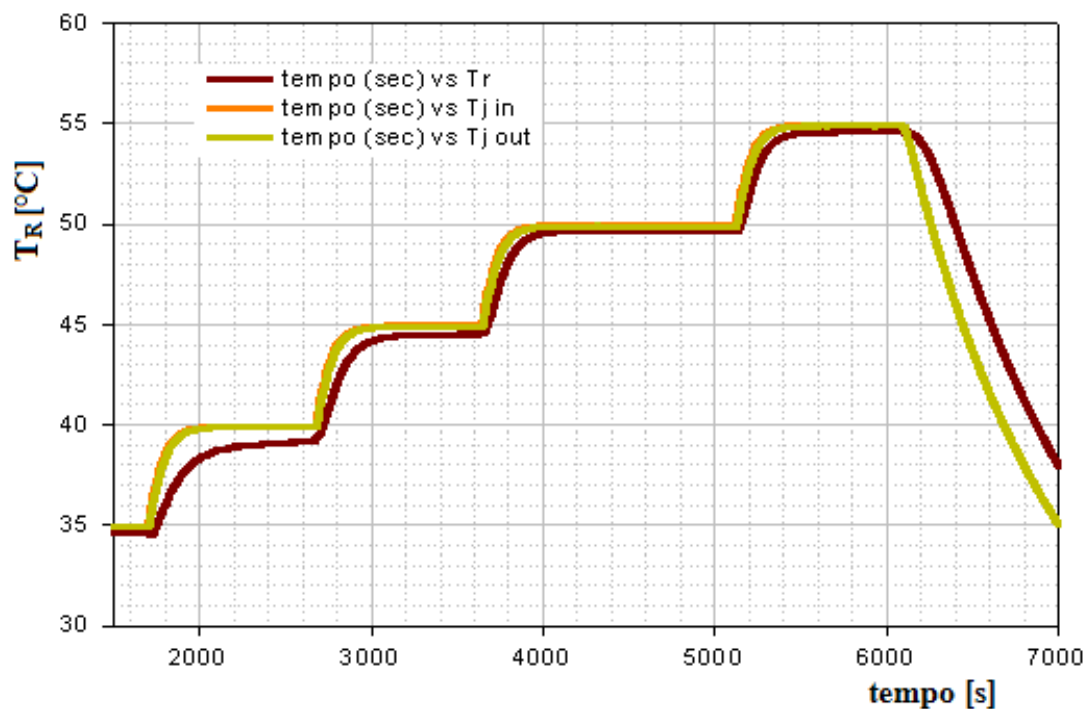


Figura 4.7 Grafico della calibrazione isocora del reattore [T^R vs tempo] .

Fittando opportunamente la curva di crescita della temperatura del reattore in funzione del tempo per ogni step è stato possibile calcolare il valore UA, (figura 4.8).

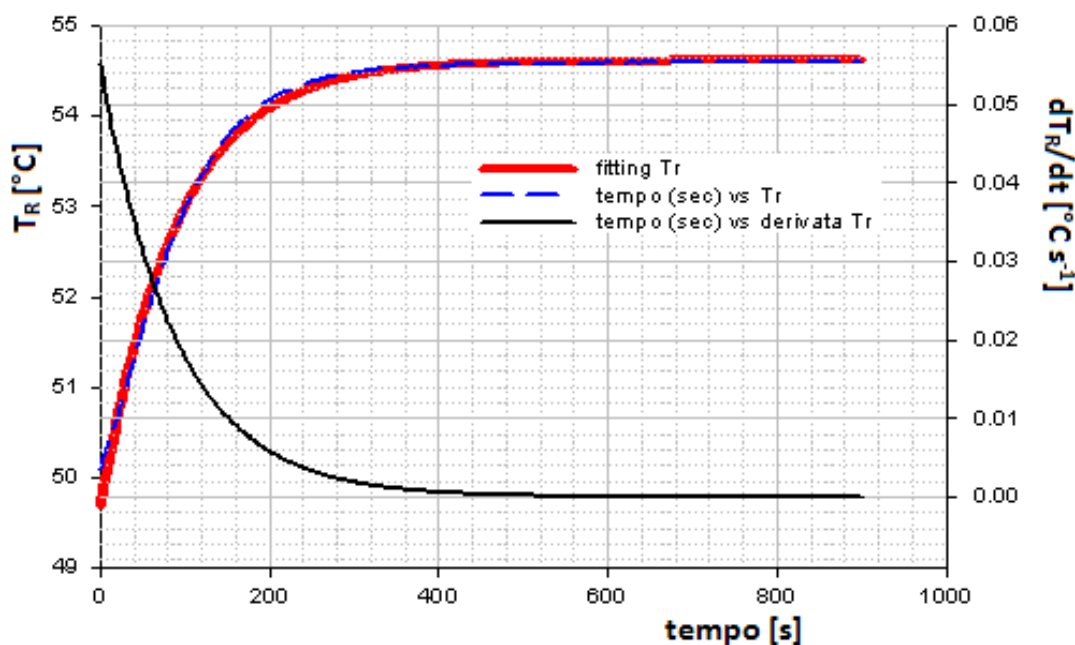


Figura 4.8 Grafico di fitting della T_R verso il tempo nella calibrazione isocora, step da 50° a 55°C.

L'equazione usata per fittare in modo adeguato la temperatura del reattore in funzione del tempo derivata dal bilancio termico, è del tipo:

$$T_R = T_R^0 + a(1 - \exp(-bt)), \quad (4.3),$$

dove:

$$b = UA/C_p \quad (4.4).$$

Effettuando entrambe le calibrazioni nei due modi descritti si è ottenuto lo stesso valore del coefficiente di scambio termico UA pari a $17.40 \text{ [W m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{]}$. Gli altri valori determinati sono proposti nella tabella 4.1.

$C_p \text{ [J/ K]}$	$A \text{ [m}^2\text{]}$	$U \text{ [W/m}^2 \text{ K]}$
395.5	0.03925	443.3

Tabella 4.1 Riassunto dei valori ottenuti dalla calibrazione del sistema.

4.3 Influenza dell'agitazione sul trasferimento del calore del reattore [2]

Un buon sistema di raffreddamento deve essere progettato in modo tale da smaltire il flusso massimo di calore possibile dovuto alla reazione. La rimozione di calore nei reattori viene solitamente effettuata mediante scambio di calore attraverso una camicia esterna.

La capacità di scambio termico attraverso la parete del reattore è esprimibile come il flusso di calore scambiato attraverso una superficie.

$$Q_{sc} = UA(T_j - T_R) \quad (4.5).$$

Il coefficiente globale di scambio risulta essere una funzione complessa delle proprietà fisiche e delle caratteristiche geometriche del reattore, e in particolare funzione di:

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

Generalmente il coefficiente di scambio termico è correlato alle proprietà geometriche del reattore e alle proprietà fisiche del sistema di reazione mediante equazioni che legano tra loro numeri adimensionali.

Queste relazioni possono essere rappresentate tramite la seguente:

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

con:

$$Nu = \frac{h_r D}{k} \quad (4.6),$$

$$Re = \frac{\rho d_g^2 N}{\mu} \quad (4.7),$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (4.8),$$

$$Vis = \frac{\mu}{\mu_{parete}} \quad (4.9);$$

dove: h_r = coefficiente di scambio termico lato reattore [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]; D = diametro del reattore [m]; k = conducibilità termica della miscela di reazione [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]; N = numero di giri dell'agitatore [g s^{-1}]; d_g = diametro della girante [m]; ρ = densità del sistema [Kg m^{-3}]; μ = viscosità del sistema [Pa s]; C_p = capacità termica del sistema [W K^{-1}] e μ_{parete} = viscosità della parete del reattore [Pa s].

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

In letteratura [3] sono riportate leggi di potenza del tipo per descrivere la relazione tra i numeri adimensionali sopra descritti:

$$Nu = C Re^a Pr^b Vis^c \left(\frac{d_g}{D}\right)^d \quad (4.10),$$

I valori numerici della costante C e degli esponenti a , b , c , d sono in genere ottenuti mediante regressione dei dati sperimentali ottenuti sul reattore in esame usando fluidi puri con caratteristiche chimico-fisiche note.

La potenza dissipata dall'agitatore può essere determinata mediante l'equazione (4.11):

$$P_{stirrer} = Ne d_g^5 N^3 \rho \quad (4.11),$$

Esso è generalmente riportato in letterature come funzione del numero di Reynolds. In regime laminare, ($Re < 100$), il numero di Newton è legato al numero di Reynolds dalla equazione:

$$Ne = k Re^{-1} \quad (4.12),$$

mentre in condizioni turbolente, come nel nostro caso, in numero di Newton è quasi indipendente dalla velocità dell'agitatore.

Il calore originato dalla reazione va a sommarsi al calore generato dall'agitazione; entrambi devono essere rimossi con conseguente ulteriore riduzione della capacità di raffreddamento del reattore. Tuttavia in sistemi poco viscosi il contributo dell'agitazione è in genere trascurabile.

4.3.1 Relazioni per la determinazione dei coefficienti di scambio termico.

L'obiettivo della caratterizzazione termica di un reattore è l'individuazione di una serie di 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.

L'importanza di queste relazioni risiede nel fatto che vengono successivamente usate nella procedura di scale-up di un reattore su scala di laboratorio a reattori industriali. Lo scale-up può essere quindi effettuato partendo dai dati sperimentali ottenuti da un reattore di laboratorio avvalendosi del principio secondo il quale l'esistenza delle stesse condizioni fluidodinamiche all'interno di reattori geometricamente simili comporta una identica resistenza al trasferimento del calore, a prescindere dalle dimensioni del reattore stesso.

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

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{s}{k} + \frac{1}{h_j} \quad (4.13),$$

con: U = coefficiente globale di scambio [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]; h_r = coefficiente di film di trasferimento del calore all'interno del reattore [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]; h_j = coefficiente di film di trasferimento del calore all'interno nella camicia esterna [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]; s = spessore della parete [m]; k = conducibilità termica della parete [W K^{-1}].

Le resistenze sono rappresentate graficamente nella figura 4.9 che mostra il profilo delle temperature andando dall'interno del reattore verso la camicia ed evidenzia due zone adiacenti alla parete del reattore, nelle quali si ipotizzano concentrate le resistenze al trasferimento di calore nel reattore e nella camicia. Tali zone comunemente denominate "strato limite" sono caratterizzate da moto in regime laminare e trasferimento del calore conduttivo. All'interno del film in prossimità della parete il trasferimento di calore è fortemente impedito.

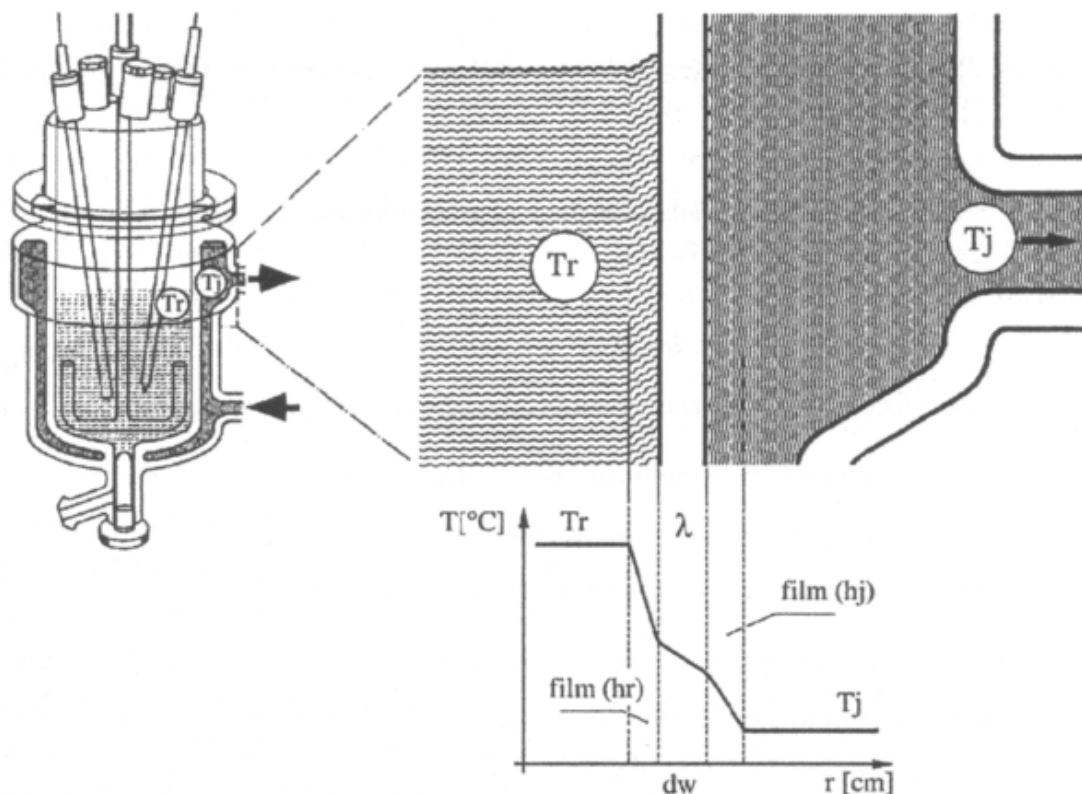


Figura 4.9 Profili di temperatura in prossimità della parete del reattore.

Generalmente i valori di coefficiente di film lato camicia e le caratteristiche della parete del reattore sono noti o facilmente misurabili, per cui, dalla misura globale del coefficiente di scambio termico, è immediatamente ricavabile il coefficiente di film lato reattore.

L'efficienza dello scambio termico è funzione delle caratteristiche chimico-fisiche del sistema di reazione, del tipo e velocità dell'agitatore.

Una procedura semplificata per la determinazione del coefficiente di film lato reattore e della sua relazione con le condizioni fluidodinamiche all'interno del reattore, è quella proposta da Wilson.

L'applicazione di questo metodo prevede la determinazione, tramite misure calorimetriche, del coefficiente globale di scambio ottenute a una stessa temperatura e con diverse velocità di agitazione. La prima approssimazione consiste nel considerare costanti i valori di resistenza allo scambio termico della parete e della camicia così da poter descrivere l'equazione (4.13) come:

$$\frac{1}{U} = \Phi(T_R) + \frac{1}{h_r} \quad (4.14),$$

dove: $\Phi(T_R)$ è un termine che dipende solo dalla temperatura del reattore, se la velocità di circolazione del fluido è mediamente costante.

A sua volta, il coefficiente di film lato reattore può essere espresso come funzione del rapporto tra il numero di giri al quale si esegue la misura ed un valore di giri di riferimento da cui si ricava l'equazione (4.15).

$$\frac{1}{h_r} = b(N/N_0)^{-2/3} \quad (4.15),$$

Combinando le equazioni (4.14) e (4.15) si ottiene la relazione di Wilson [4]:

$$\frac{1}{U} = \Phi(T_R) + (N/N_0)^{-2/3} \quad (4.16),$$

In figura 4.10 si può vedere grafico di Wilson ottenuto sperimentalmente.

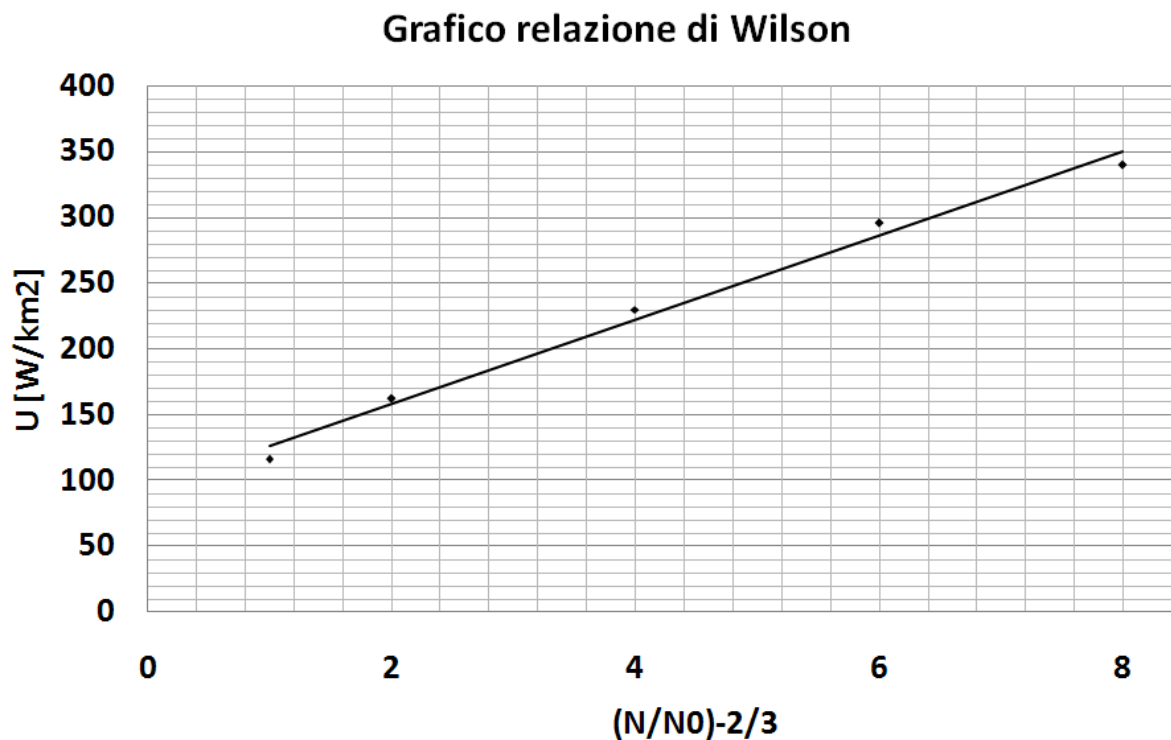


Figura 4.10 Grafico della relazione di Wilson.

Si può così ottenere il valore di $\Phi(T_R)$ e di b ponendo in grafico $1/U$ rispetto a $(N/N_0)^{-2/3}$.

A questo punto è importante trovare una correlazione i risultati ottenuti e i numeri adimensionali nella relazione (4.10).

Dalla analisi delle equazioni (4.6), (4.10), (4.16) è possibile individuare una relazione tra la pendenza della curva ed una serie di valori adimensionali.

$$\beta = (aVZ)^{-1} \quad (4.17),$$

Il valore V dipende esclusivamente dalle caratteristiche chimico-fisiche dei reagenti ed il suo valore può essere espresso dalla relazione

$$V = (C_p g k^2 \rho^2 \mu^{-1})^{1/3} \quad (4.18).$$

Il valore Z invece è funzione esclusiva delle caratteristiche geometriche dell'agitatore e può essere espresso come:

$$Z = (d_g^4 N_0^2 g^{-1} D^3)^{1/3} \quad (4.19).$$

È possibile calcolare il coefficiente di film lato reattore dalla relazione:

$$h_r = a V Z (N/N_0)^{2/3} \quad (4.20).$$

Quest' ultima equazione è infine utilizzata nella determinazione del coefficiente di film per un reattore industriale.

$$.h_{rb} = h_{rl} (D_b/D_l)^{1/3} (N_b/N_l)^{2/3} Vis^{0.14} \quad (4.21).$$

Nell'esperimento condotto la viscosità del sistema rimane pressoché costante durante tutto l'arco della reazione per cui si è deciso di assumere come esponente del parametro relativo alla viscosità il valore 0 in modo da rendere nullo il contributo viscoso.

Sperimentalmente si è voluto individuare una legge di potenza caratterizzante il nostro reattore del tipo derivante dalla modifica della equazione 4.10:

$$.Nu = C Re^\alpha Pr^{0.33} \quad (4.22).$$

Portando al primo membro il termine $Pr^{0.33}$ ritenuto costante ad una determinata temperatura e otteniamo la relazione:

$$J_h = Nu Pr^{-0.33} = C Re^\alpha \quad (4.23).$$

Applicando ora all'equazione una trasformazione logaritmica otteniamo:

$$\log(Nu Pr^{-0.33}) = \log C + \alpha \log Re \quad (4.24),$$

dove a e C sono le costanti da determinare sperimentalmente.

La figura 4.11 evidenzia la relazione tra J_h ed il numero di Reynolds per il reattore batch con camicia esterna usato per le prove di laboratorio.

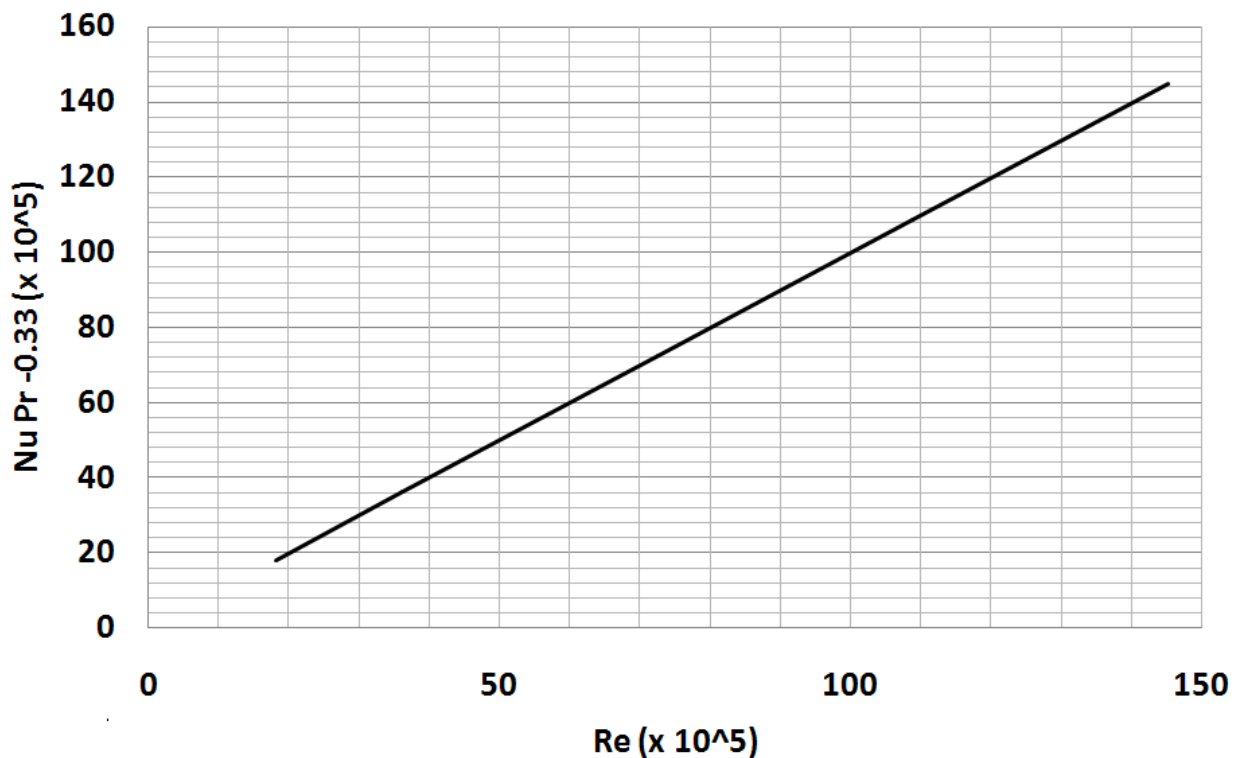


Figura 4.11 Relazione tra $\text{Nu Pr}^{-0.33}$ e Re per un reattore incamiciato.

Osservando il grafico in figura 4.11 si nota una correlazione lineare tra J_h e il numero di Reynolds, quindi all'aumentare del numero di giri del sistema si ha un corrispondente aumento del fattore J_h ($\text{Nu Pr}^{-0.33}$).

La procedura di calibrazione è stata effettuata in modo tale da avere una conoscenza dettagliata del nostro reattore in quanto essa fornisce il valore di UA da cui indirettamente, dopo aver determinato mediante misurazione fisica la superficie di scambio, si determina il valore effettivo del coefficiente globale di scambio U del nostro sistema.

Riferimenti bibliografici

- [1] De Domenico G., Lister D. G., Maschio G., Stassi A. (2001), On line calibration and determination of the heat of reaction for laboratory scale heat transfer calorimeters, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66, 815-826.
- [2] I. Ferrara “*Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo sviluppo di processi di polimerizzazione*” (1998-1999).
- [3] R. K. Sinnott, J. M. Coulson, J. F. Richardson, *Coulson and Richardson’s Chemical Engineering*.
- [4] Robert H. Perry, Don W. Green *Perry’s Chemical Engineering Handbook*.

Capitolo 5

Reazione e determinazione della costante cinetica dal punto di vista calorimetrico

In questo capitolo viene descritta in modo dettagliato la reazione e il meccanismo attraverso la quale avviene. Verranno inoltre effettuati i calcoli che consentono la determinazione della costante cinetica e della resa dal punto di vista calorimetrico e riportati i grafici relativi.

5.1 La reazione

La reazione condotta in laboratorio al fine di monitorare le reazioni fuggitive è la transesterificazione dell'anidride acetica in metanolo catalizzata da acido solforico.



Si tratta di una reazione esotermica ($\Delta H_R = 65 \text{ KJ mol}^{-1}$) che, se catalizzata, presenta una elevata velocità di reazione anche a basse temperature, tanto più grande quanto più alta è la concentrazione di acido solforico utilizzata, e che quindi può portare all'evolversi di reazioni fuggitive. Inoltre tale reazione si presta molto bene per effettuare misure di assorbimento nel campo UV-visibile (come vedremo nel capitolo successivo); nell'intervallo compreso tra 230-255 nm, infatti, è possibile seguire l'andamento della concentrazione dell'anidride acetica durante l'evolversi della reazione.

Il meccanismo generale delle esterificazioni prevede una sostituzione nucleofila di tipo S_N1 , S_N2 , o del tipo tetraedrico (noto come addizione-eliminazione).

In condizioni non catalitiche la sostituzione nucleofila ad un gruppo carbonilico, come nel caso di un substrato quale l'anidride acetica, procede prevalentemente con il tipo tetraedrico[1] con la formazione di un intermedio di reazione nel quale sia il gruppo uscente che il nucleofilo sono contemporaneamente legati all'atomo di carbonio, situazione possibile poiché inizialmente il substrato dispone di un doppio legame sull'atomo di carbonio.

L'esterificazione può essere condotta insieme a una specie chimica che funge da catalizzatore, come può essere un acido, un acido di Lewis o una base. Utilizzando un catalizzatore acido, come in questo caso, la velocità di reazione aumenta perché l'attacco dell'idrogenione all'ossigeno carbossilico fa diminuire la densità elettronica sul carbonio e rende più facile l'attacco nucleofilo.

Si nota come la cinetica del meccanismo tetraedrico, solitamente del secondo ordine, diventi del terzo nel caso di catalisi acida, risultando essere del primo sia per l'anidride, che per l'alcol, che per l'acido [1].

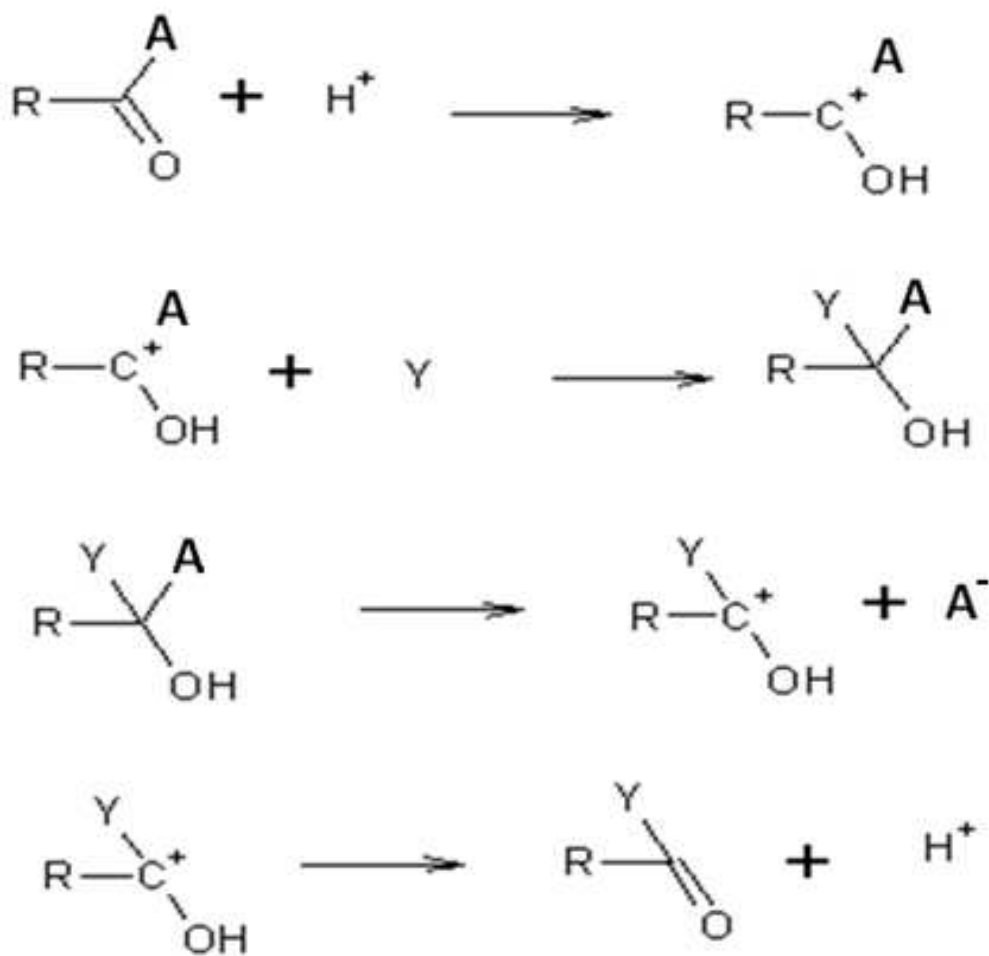


Figura 5.1 Meccanismo tetraedrico dell'esterificazione in presenza di catalizzatore.

Le prove sperimentali sono state condotte con un eccesso di metanolo rispetto all'anidride in condizioni tali da ritenere valido il metodo di isolamento di Ostwald [2] e assumere che la concentrazione di metanolo si mantenga costante durante tutta la reazione.

Inoltre, considerato che la reazione procede attraverso due canali, quello catalizzato e quello non catalizzato, si può esprimere la legge cinetica della reazione di esterificazione in funzione della sola concentrazione dell'anidride come:

$$v = k[Ac_2O] \quad (5.2).$$

In soluzioni diluite la cinetica segue reazioni di secondo ordine:

$$v = \frac{-d [Ac_2O]}{dt} = k_A [Ac_2O][MeOH] \quad (5.3).$$

Per quelle molto diluite la si può ricondurre a pseudo primo ordine

$$v = \frac{-d [Ac_2O]}{dt} = k [Ac_2O] \quad (5.4),$$

dove:

$$k = k_A [MeOH] \quad (5.5).$$

L'integrazione dell'equazione (5.4) risulta:

$$[Ac_2O] = [Ac_2O]_0 e^{-kt} \quad (5.6),$$

e quindi è possibile scrivere la (5.2) come:

$$v = \frac{-d [Ac_2O]}{dt} = k [Ac_2O]_0 e^{-kt} \quad (5.7).$$

Nel caso della calorimetria isoperibolica come visto nel capitolo 2.2, l'equazione per il bilancio isoperibolico si riduce a:

$$C_p(dT_R/dt) = -n_{Ac_2O}^0 \Delta H_R k + UA (T_j - T_R) \quad (5.8),$$

dove: C_p = capacità termica globale del sistema [$J K^{-1}$]; T_R = temperatura del reattore [K]; t = tempo [s]; $n_{Ac_2O}^0$ = numero di moli di anidride acetica all'inizio della reazione [moli]; ΔH_R = entalpia di reazione [$J mol^{-1}$]; k = costante cinetica [s]; UA = coefficiente di scambio termico globale [WK^{-1}]; T_j = temperatura media in camicia [K].

La resa espressa nell'equazione (5.9) è stata ricavata considerando la reazione come una del primo ordine.

$$X = 1 - \exp(-kt) \quad (5.9).$$

5.2 Reagenti, preparazione e condizioni operative.

Come reagenti si sono utilizzati anidride acetica $(CH_3CO)_2O$ pura al 99% (ALDRICH) e metanolo (CH_3OH) puro al 100% (ALDRICH), mentre come catalizzatore si è utilizzato acido solforico (H_2SO_4) in concentrazione variabile a seconda delle varie prove; da un minimo di $2 mol m^{-3}$ fino a un massimo di $16 mol m^{-3}$.

Si è quindi riempito il reattore con circa 140 ml di metanolo, lo si è portato alla temperatura desiderata.

A parte si è pesato un matraccio da 10 ml con tappo, nel quale si sono versati 10 ml ($n_0 \sim 0.1$ moli) di anidride acetica, il matraccio contenente l'anidride acetica è stato ripesato e posto all'interno del termostato Haake.

Si è accesa preventivamente la lampada UV perché, per un suo corretto funzionamento durante l'analisi, è necessario che essa si stabilizzi. La lampada è comunque fornita di un preriscaldatore, che viene attivato prima dell'accensione vera e propria e permette di ottenere segnali stabili durante tutto il periodo di analisi.

Quando il reattore ha raggiunto il valore di temperatura desiderato è stata effettuata la prima calibrazione, come descritto nel capitolo 4.2.

A questo punto si sono impostati tutti i parametri relativi allo spettrofotometro; procedura che verrà descritta nel dettaglio nel capitolo 6.

Una volta stabilizzata la temperatura del reattore T_R , sono stati registrati i dati relativi al valore di T_{R0} e di A_λ per 10-15 minuti. A questo punto si è versato rapidamente l'anidride acetica all'interno del reattore. Per le reazioni non catalizzate a questo punto si è premuto il pulsante "*Start reaction*" sul calorimetro. Per le reazioni catalizzate invece, si è attesa una nuova stabilizzazione del segnale T_R , si è aggiunto l'acido solforico e contemporaneamente si è premuto il pulsante "*Start reaction*" sul calorimetro. Questa funzione registra il momento in cui ha inizio la reazione e attiva l'elaborazione di $\dot{Q}_{chem}$ e Q_{chem} .

Infine pesando il matraccio vuoto, per differenza, si è risaliti alla quantità esatta di anidride aggiunta, dato fondamentale per i successivi calcoli cinetici. Un procedimento analogo si è effettuato anche per quanto riguarda il catalizzatore.

Una volta terminata la reazione, si è spento lo spettrofotometro e il calorimetro. Quindi si è passati all'elaborazione dei dati calorimetrica e spettrofotometrici.

Da dati di letteratura [3] si è a conoscenza del valore della costante cinetica per questa reazione a 10, 25, e 40°C dunque, per avere un confronto dei dati sperimentali ottenibili in queste prove, si è scelto di operare a tre valori di temperatura (precisamente a 30, 35 e 45°C), variando di volta in volta per ogni singola prova, la concentrazione di catalizzatore.

5.3 Risultati

Illustriamo ora nel dettaglio alcuni grafici ricavati mediante l'elaborazione completa dei dati calorimetrici ottenuti per l'esterificazione dell'anidride acetica.

Il primo grafico, riportato in fig.5.2, mostra l'andamento delle tre diverse temperature del reattore T_R a una concentrazione fissata di catalizzatore (in questo caso pari 16 mol m^{-3}).

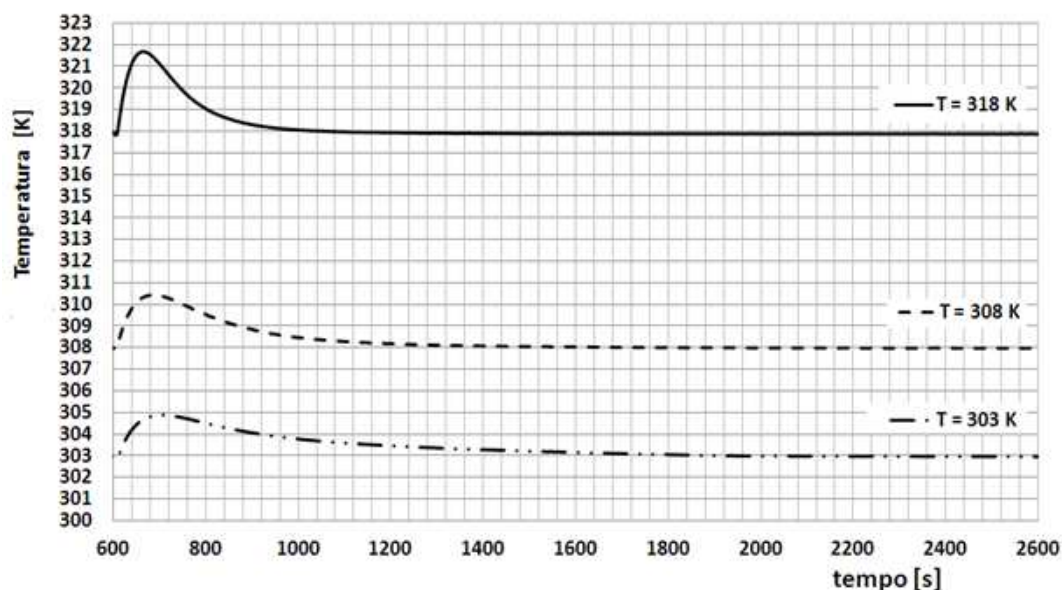


Figura 5.2 Profili delle tre diverse temperature del reattore T_R a $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ pari a 16 mol m^{-3} .

Si può notare chiaramente dal grafico come all'aumentare della temperatura alla quale sono state condotte le varie prove si ha un incremento del ΔT di reazione, che passa da un minimo di 1°C a massimo di 3.5°C . Questo fatto si ripercuote sul valore della costante cinetica di reazione che aumenta all'aumentare della temperatura. In tabella 5.1 si possono vedere riassunti tutti i valori degli incrementi di temperatura in riferimento a tutte le prove effettuate nell'ambito della tesi:

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mol m^{-3}	ΔT [K]		
	303 K	308 K	318 K
0	0.004	0.091	0.183
2	0.254	0.396	0.697
4	0.382	0.551	0.931
8	0.797	1.204	1.840
16	1.868	2.415	3.657

Tabella 5.1 Tabella riassuntiva di tutti gli incrementi di temperatura relativi alle prove svolte in laboratorio.

Il prossimo grafico, fig.5.3, invece mostra l'andamento della temperatura del reattore T_R al variare della concentrazione di catalizzatore aggiunto alla reazione. Nel grafico sono riportati gli andamenti alla temperatura di 45 °C.

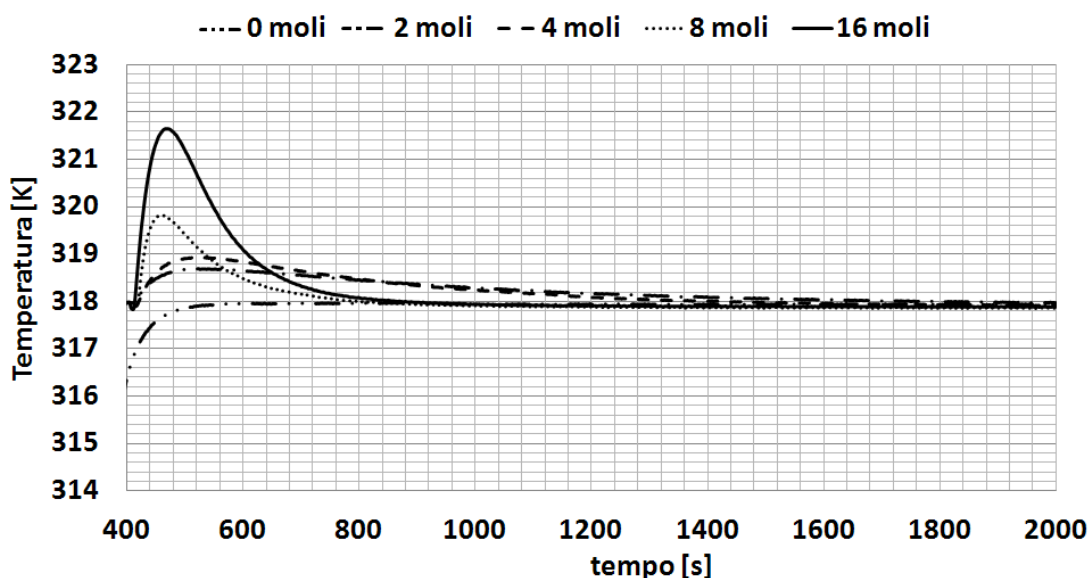


Figura 5.3 Profili delle cinque prove condotte alla temperatura di 45°C con diverse concentrazioni di catalizzatore.

Si osserva dal grafico come all'aumentare della concentrazione di catalizzatore alla quale sono state condotte le varie prove si ha un incremento del ΔT di reazione e una diminuzione del tempo di reazione. Tutto ciò si riflette sul valore della costante cinetica di reazione che aumenta all'aumentare della concentrazione di catalizzatore alla quale viene condotta la prova.

Nella tabella sottostante, tab.5.1, sono riportati tutti i valori relativi alle costanti cinetiche termiche determinate mediante l'equazione 5.1 in funzione delle diverse temperature e quantità di catalizzatore utilizzato.

303 K		308 K		318 K	
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mol m^{-3}	$k \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mol m^{-3}	$k \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mol m^{-3}	$k \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$
0	0.0377	0	0.0454	0	0.0958
2	0.576	2	0.812	2	1.18
4	1.25	4	1.96	4	3.35
8	2.78	8	4.04	8	6.31
16	5.44	16	7.01	16	11.4

Tabella 5.2 Tabella riportante tutte le costanti cinetiche determinate per via calorimetrica alle tre temperature considerate e alle diverse concentrazioni di acido solforico.

Osservando la tabella 5.1 e soprattutto il successivo grafico, fig.5.4, si può constatare in maniera piuttosto chiara come all'aumentare della temperatura e della concentrazione di catalizzatore si ha un corrispondente accrescimento della costante cinetica.

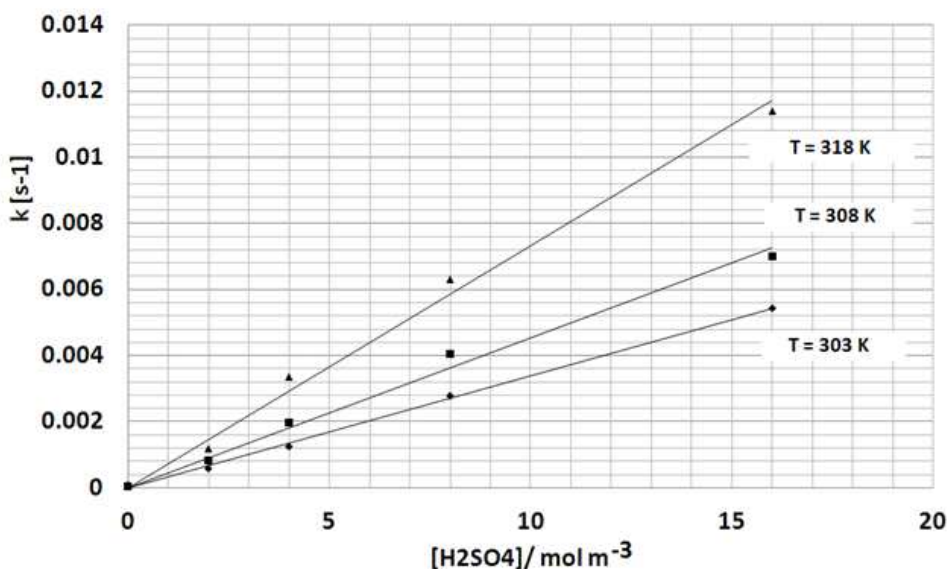


Figura 5.4 Andamento delle costanti cinetiche al variare della concentrazione di catalizzatore, parametrica nella temperatura.

Dal grafico di figura 5.4 si può osservare come i valori sperimentali delle costanti cinetiche, determinate per via calorimetrica, sono relativamente allineati lungo una retta. Si è inoltre appurato che i valori delle costanti cinetiche determinate sperimentalmente sono confrontabili con quelli determinati in letteratura [3]. Il calcolo della conversione dei dati calorimetrici è stato effettuato sostituendo all'equazione (5.7) il valore di k_{calc} , calcolato dal fitting dei dati sperimentali dell'equazione (5.6).

In tabella 5.2 sono riportati tutti i tempi necessari per arrivare a conversione delle prove effettuate.

/	tempo di reazione per arrivare a conversione unitaria [s]		
	303 K	308 K	318 K
[H ₂ SO ₄]			
0	72000	65000	42000
2	9200	8500	5500
4	6600	6400	4300
8	4890	3550	2300
16	2650	2350	1200

Tabella 5.3 Tabella riportante i tempi di reazione necessari per arrivare a conversione unitaria.

Nel grafico seguente (figura 5.5) viene riportata la conversione ricavata mediante il fitting dei dati calorimetrici in funzione del tempo alle tre diverse temperature a concentrazione fissata di catalizzatore.

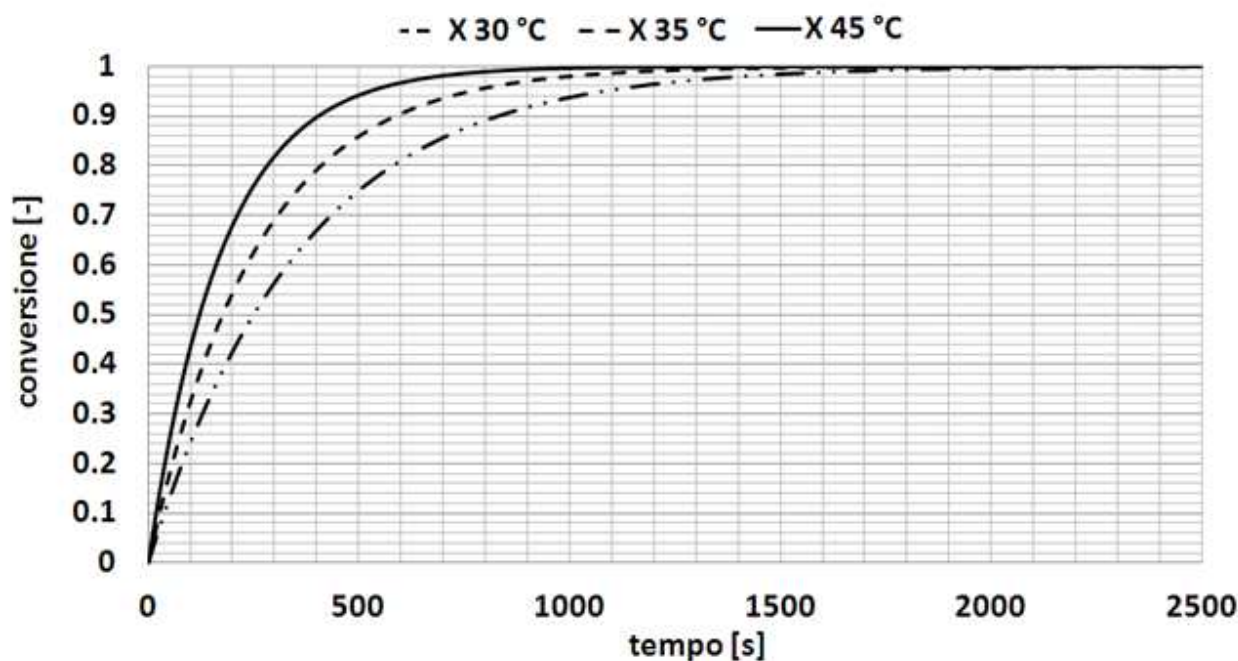


Figura 5.5 Andamento della conversione ricavata dal fitting di dati calorimetrici in funzione del tempo alle tre diverse temperature a concentrazione fissata di catalizzatore pari a 16 mol m^{-3} .

Osservando il grafico si denota un innalzamento della curva relativa alla conversione all'aumentare della temperatura alla quale sono state condotte le prove sperimentali. Tutto questo era del tutto previsto in quanto la costante cinetica aumenta all'aumentare della temperatura alla quale sono condotte le prove sperimentali.

Infine vediamo nel grafico 5.6 l'andamento della conversione ricavata mediante il fitting dei dati calorimetrici in funzione del tempo alle diverse concentrazioni di catalizzatore a temperatura fissata.

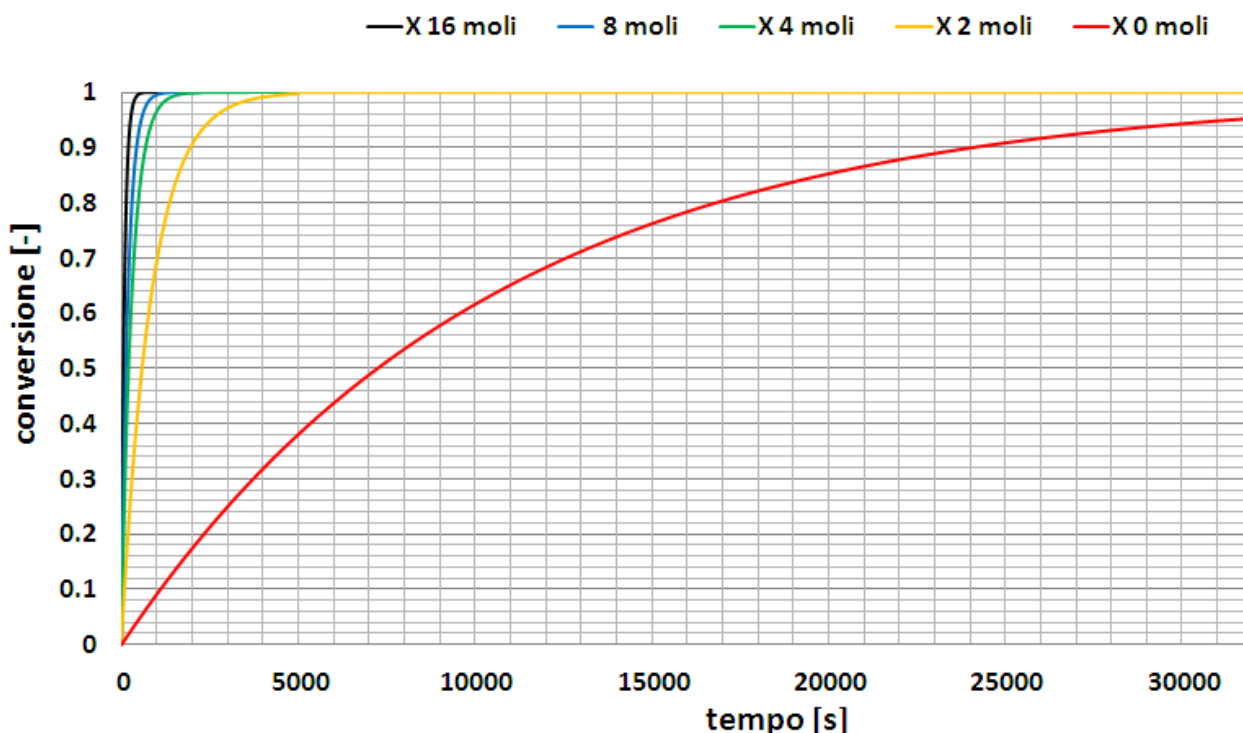


Figura 5.6 Andamento della conversione ricavata dal fitting di dati calorimetrici in funzione del tempo alle cinque diverse concentrazioni di catalizzatore alla temperatura di 45°C.

Dal grafico in figura 5.6 si nota un'innalzamento delle curve delle conversione concordante con l'aumento della concentrazione del catalizzatore. Si osserva inoltre come la curva caratterizzante la resa della reazione non catalizzata sia notevolmente più bassa rispetto alle altre e ciò indica come la reazione di esterificazione dell'anidride acetica risulti molto lenta in assenza di catalizzatore.

Riferimenti bibliografici

[1] Smith.March, *Advanced organic chemistry* 5° ed., Wiley Inter Science,2001.

[2] P. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford, 2002

[3] C. Ampelli, D. Di Bella, D. G. Lister, G. Maschio, A. Stassi, *A study of Hydrolysis of acetic anhydride by means of a simple, low cost calorimetry*, Dipartimento di chimica industriale ed ingegneria dei materiali, Università di Messina.

Capitolo 6

Integrazione e confronto tra calorimetria e spettrofotometria nella valutazione della resa di processo

In questo capitolo verranno effettuati calcoli che consentono la determinazione della costante cinetica mediante il fitting dei dati spettrofotometrici. Si effettua inoltre un confronto tra le rese calcolate utilizzando le costanti cinetiche ottenute dal fitting dei dati termici, vedi capitolo precedente, e le conversioni determinate dal fitting dei dati spettrofotometrici.

6.1 Descrizione del metodo di implementazione dei dati spettrofotometrici

La reazione di trans-esterificazione dell'anidride acetica in metanolo, catalizzata da acido solforico, si presta molto bene per effettuare misure di assorbimento nel campo UV-visibile; nell'intervallo compreso tra 230-255 nm, infatti, è possibile seguire l'andamento della concentrazione dell'anidride acetica durante l'evolversi della reazione.

L'assorbanza della soluzione dovuta alla presenza di anidride acetica è data da:

$$A_{\lambda} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda} [Ac_2O] \quad (6.1),$$

considerato il cammino ottico costante in quanto:

$$\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l \quad (6.2).$$

Sostituendo l'equazione (5.4), riguardante la cinetica di primo ordine della reazione, nella (6.1) si ottiene:

$$A_{\lambda} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda} [Ac_2O]_0 e^{-kt} \quad (6.3).$$

Esprimendo $A_{\lambda}^0 = \varepsilon_{\lambda} [Ac_2O]_0$ la (6.3) diventa:

$$A_{\lambda} = A_{\lambda}^0 e^{-kt} \quad (6.4),$$

dove la k rappresenta la costante cinetica determinata per via spettrofotometrica.

In alcuni casi si è osservato che alla fine della reazione l'intensità (I) non ritornava al valore iniziale (I_0), pari all'intensità dello zero effettuato prima dell'inizio della prova, e per questo motivo è stato deciso di applicare una correlazione alla linea di base. L'eq. (6.4) può essere riscritta come [1]:

$$-\log(I) = I_0 10^{(-A_\lambda)} = A_\lambda^0 e^{-kt} - \log(I_0) \quad (6.5).$$

Quando I_0 non è considerato costante l'equazione (6.5) può essere scritta come:

$$-\log(I) = A_\lambda^0 e^{-kt} + b + ct \quad (6.6),$$

dove: t = tempo [s].

I parametri A_λ^0 , k , b e c sono stati determinati utilizzando un programma del SigmaPlot 11 che permette il fitting dell'equazione (6.6).

La conversione spettrofotometrica può essere ricavata mediante l'equazione (5.9) sostituendo alla k calorimetrica quella spettrofotometrica ricavata del fitting dei dati sperimentali, oppure più semplicemente mediante l'equazione (6.7).

$$X = 1 - A_\lambda/A_\lambda^0 \quad (6.7).$$

Nella figura 6.1 è rappresentato il grafico riguardante l'assorbanza dell'anidride acetica e dell'acido acetico e metil-acetato.

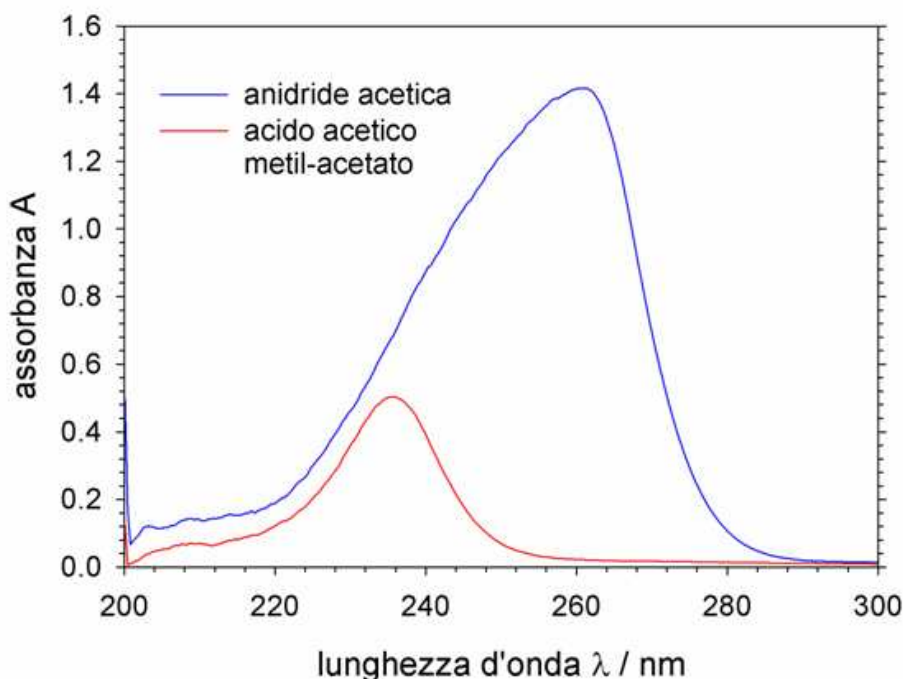


Figura 6.1 Grafico di assorbimento dell'anidride acetica (in blu) e dell'acido acetico a metil-acetato in (rosso).

6.2 Risultati spettrofotometrici.

Per lo studio della cinetica della reazione dal punto di vista spettrofotometrico sono state monitorate sei lunghezze d'onda comprese tra 230-255 nm, (una ogni 5 nm) in quanto come si può notare del grafico in figura 6.1 in quel range di lunghezze d'onda si ha la maggior diversità di assorbanza tra reagenti e prodotti; risulta più facile quindi seguire l'avanzamento della reazione.

Sul software “*SpectraSuite*” [2] che regola il funzionamento dello spettrofotometro sono state impostate alcune funzioni quali: la scelta del tempo di integrazione, il numero di spettri da registrare per ogni acquisizione, l'intervallo di tempo tra un'acquisizione e la successiva ed, infine, la scelta delle sei lunghezze d'onda alle quali rilevare i valori dell'assorbanza (A_λ). Si è deciso di saturare la lampada tra i 200-300 nm in modo da ottenere le migliori acquisizioni di assorbanza. Inoltre è stato scelto un intervallo di tempo tra un'acquisizione e la successiva di circa un secondo in modo da seguire in tutti i suoi istanti la cinetica della reazione.

Una volta impostati tali parametri per la acquisizione dei dati si è passati alla correzione della linea di base, utilizzando una funzione di cui è fornito il programma stesso. Per fare ciò è necessario spegnere la lampada o più semplicemente chiudere l'otturatore della porta filtri, affinché al rilevatore non arrivi luce (“*dark count*”). Una volta stabilizzato il sistema spettrofotometrico, è stato impostato “*l'external software trigger*”. Quest'ultima funzione permette di attivare il software dello spettrofotometro premendo il tasto “*Start spectra*” dal computer principale.

Alla fine della prova, che si può notare vedendo l'andamento dello spettro dell'assorbanza della soluzione, si è spento lo spettrofotometro chiudendo il programma “*SpectraSuite*” e spegnendo la lampada UV.

L'elaborazione dei dati cinetici è stata effettuata solo per la lunghezza d'onda pari a 255 nm in quanto è l'unica che abbia riportato evidenti cambiamenti del valore dell'assorbanza imputabili all'avanzamento della reazione; per le altre cinque lunghezze d'onda il rumore di fondo del segnale era troppo elevato come si può vedere nelle figura 6.2.

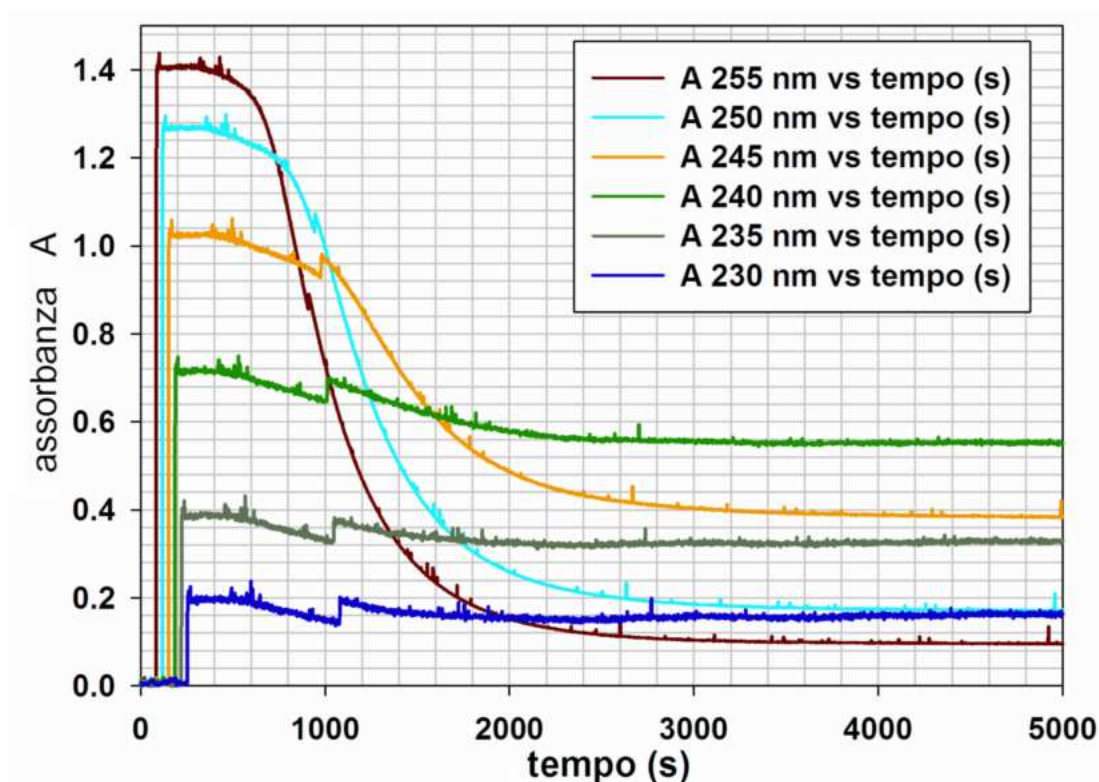


Figura 6.2 Grafico rappresentante l'andamento delle lunghezze d'onda monitorate (230-235-240-245-250-255) in funzione del tempo.

Si può notare chiaramente dal grafico che la lunghezza d'onda a 255 nm (in rosso in figura 6.2) e la più rappresentativa dell'avanzamento della reazione del tempo in quanto decresce corrispondentemente al diminuire della concentrazione di anidride acetica presente nel sistema reagente. Per quanto riguarda le altre lunghezze d'onda monitorate solamente quella a 250 nm (in azzurro in figura 6.2) sembra essere significativa dell'andamento della reazione. Infine per quanto riguarda le lunghezze d'onda comprese tra 230-245 nm si osserva che hanno un andamento quasi rettilineo durante tutta la reazione con un valore pressoché costante e perciò non sono significative al calcolo della cinetica della reazione per via spettrofotometrica.

Per quanto riguarda l'elaborazione dei dati spettrofotometrici si può risalire al valore di k attraverso un fitting riportando i valori di $-\log(I)$ alle lunghezze d'onda considerate in funzione del tempo, utilizzando l'equazione (6.6), come è illustrato nella figura 6.3. Si sceglie per ciascuna curva un tempo di inizio fitting oltre il quale si ha la minore deviazione tra la curva calcolata e quella osservata.

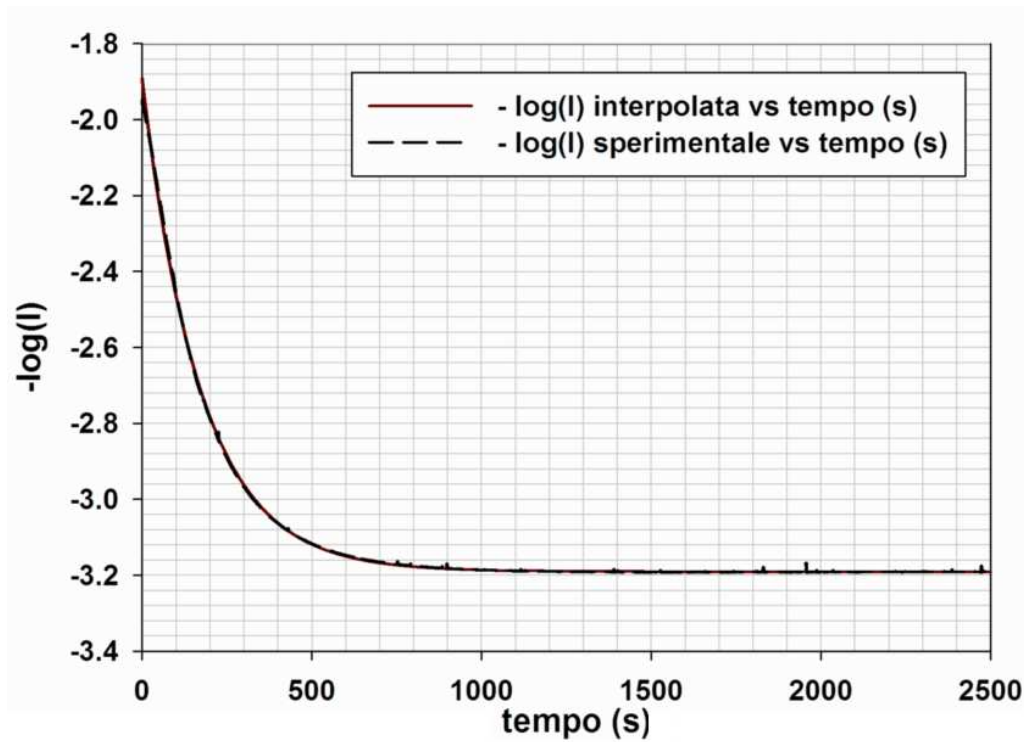


Figura 6.3 Andamento di $-\log(\text{Intensità della radiazione uscente})$ verso il tempo (s)

Tutti i valori dei parametri dell’equazione (6.6) ottenuti dal fitting dei dati spettrofotometrici relativi alle tre diverse temperature [303, 308, 318 K] con una concentrazione costante di catalizzatore pari a 16 mol m^{-3} sono rappresentati in tabella (6.1).

Temperatura [K]	$k \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	A_{λ}^0	b	$c \cdot 10^{-6}/\text{s}^{-1}$
303	5.01	1.071	-3.062	0.845
308	5.87	1.253	-3.26	0.285
318	9.45	1.256	-3,189	-0.873

Tabella 6.1 Tabella riportante i parametri k, A_{λ}^0, b, c relativi alle prove alle tre temperature a concentrazione costante di catalizzatore pari a 16 mol m^{-3} .

Dalla tabella si evince che i valori di c risultano essere molto piccoli e che quindi I_0 è quasi costante e la linea di base risulta essere pressoché orizzontale.

6.3 Confronto tra la resa spettrofotometrica e quella calorimetrica.

Il calcolo della conversione dei dati calorimetrici viene effettuato sostituendo nell'equazione (5.9) il valore di k_{cal} calcolato dal fitting dei dati sperimentali sfruttando l'equazione (5.6). Il calcolo della resa dei dati spettrofotometrici invece è stato ottenuto sostituendo nell'equazione (5.9) il valore di k_{sp} calcolato dal fitting dei dati sperimentali.

Riportiamo ora in tabella 6.2 tutti i valori delle costanti cinetiche ricavate dal fitting dei dati calorimetrici e quelle ricavate dal fitting dei dati spettrofotometrici.

/	303 K		308 K		318 K	
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mol m^{-3}	$k_{\text{cal}} \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{sp}} \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{cal}} \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{sp}} \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{cal}} \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{sp}} \cdot 10^{-3}/\text{s}^{-1}$
0	0.0377	0.0346	0.0454	0.0392	0.0958	0.0867
2	0.576	0.520	0.812	0.710	1.18	1.03
4	1.25	1.05	1.96	1.25	3.35	2.74
8	2.78	2.44	4.04	3.39	6.31	5.41
16	5.44	5.01	7.01	5.87	11.4	9.45

Tabella 6.1 Tabella riassuntiva delle costanti cinetiche valutate sui dati calorimetrici e su quelli spettrofotometrici.

Osservando la tabella si nota immediatamente come le costanti cinetiche abbiano dei valori leggermente inferiori rispetto a quelle termiche; ciò è attribuibile al fatto che la costante cinetica determinata dall'elaborazione dei dati spettrofotometrici viene valutata nel range di intensità ove vale la legge di Lambert-Beer che non coincide esattamente con l'inizio della reazione a differenza del calcolo della costante cinetica determinata dall'elaborazione dei dati termici. Si verifica poi che a valori relativamente bassi di catalizzatore, o in assenza, si ha il miglior compromesso tra i due metodi usati per valutare la costante cinetica. Il fitting dei dati termici è stato fatto nel tratto di crescita della temperatura fino al valore massimo della stessa; la regressione dei dati spettrofotometrici invece è stata effettuata nel tratto di assorbanza discendente con un andamento paragonabile con un'esponenziale decadente.

La differenza del valore delle costanti cinetiche si ripercuote sul calcolo della conversione come si può notare nei grafici riportati relativi alle prove condotte alla temperatura di 318 K.

In figura 6.4 e 6.5 sono riportati i grafici raffiguranti le due curve della conversione determinate per via calorimetrica e per via spettrofotometrica alla temperatura di 318 K e concentrazione di catalizzatore pari a 16 mol m^{-3} e 8 mol m^{-3} .

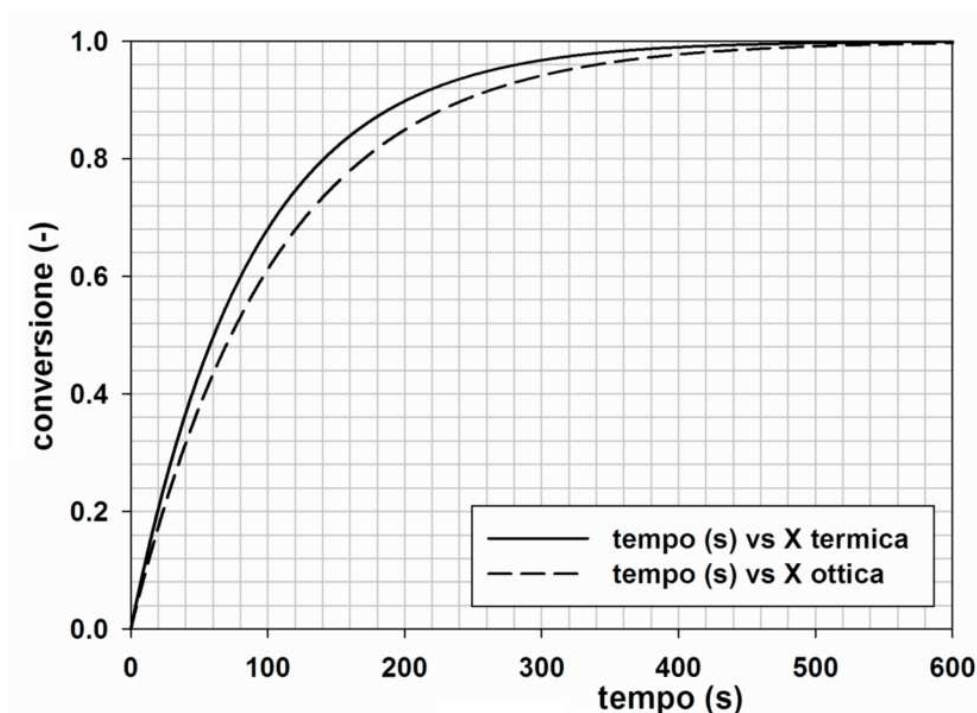


Figura 6.4 Andamento delle due conversioni (calorimetrica e spettrofotometrica) alla temperatura di 318 K e alla concentrazione di 16 mol m^{-3} .

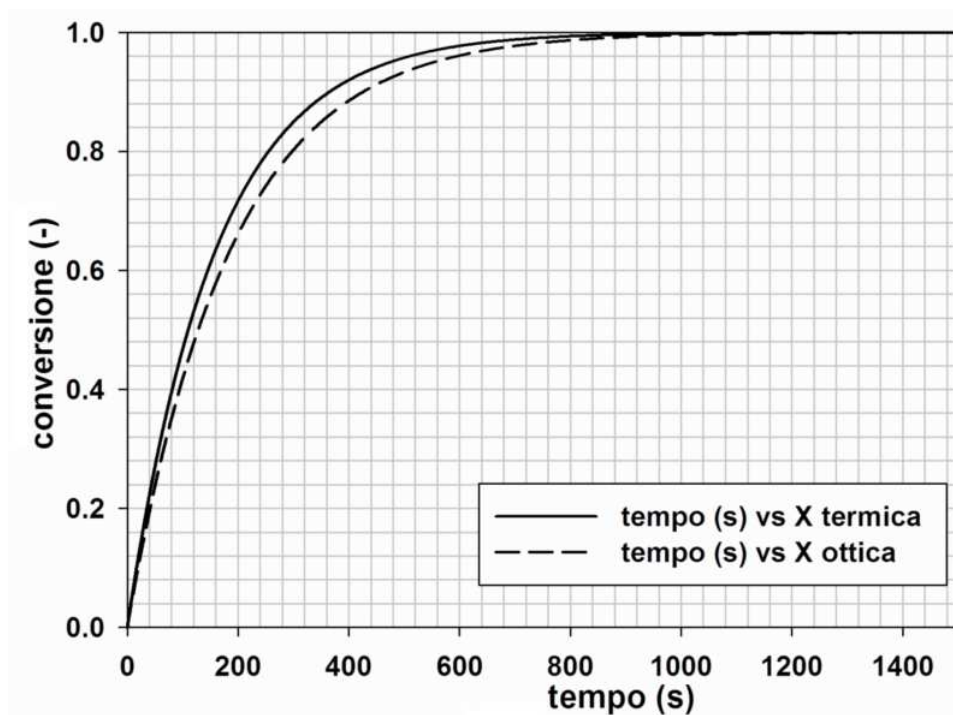


Figura 6.5 Andamento delle due conversioni (calorimetrica e spettrofotometrica) alla temperatura di 318 K e alla concentrazione di 8 mol m^{-3} .

In figura 6.6 e 6.7 sono ricondotti i grafici rappresentanti le due curve della conversione determinate per via calorimetrica e per via spettrofotometrica alla temperatura di 318 K e concentrazione di catalizzatore pari a 4 mol m^{-3} e 2 mol m^{-3} .

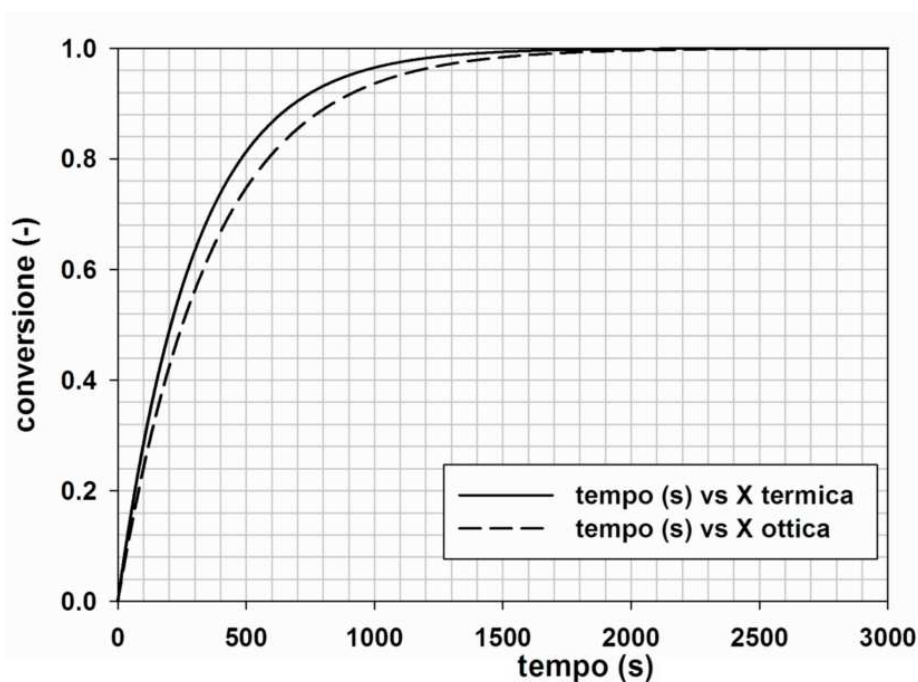


Figura 6.6 Andamento delle due conversioni (calorimetrica e spettrofotometrica) alla temperatura di 318 K e alla concentrazione di 4 mol m^{-3} .

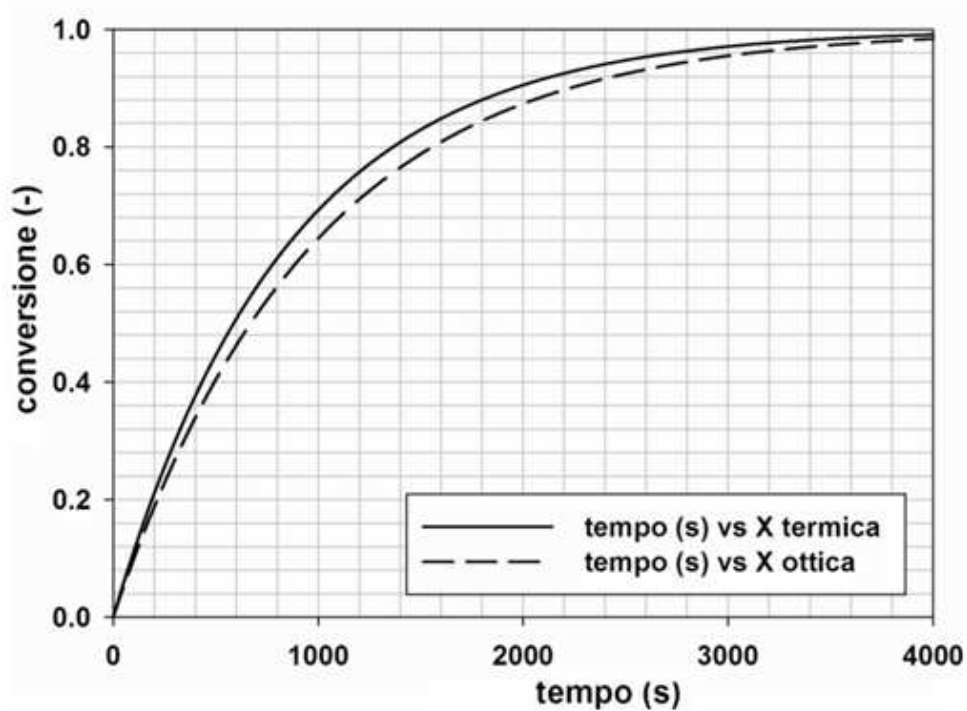


Figura 6.7 Andamento delle due conversioni (calorimetrica e spettrofotometrica) alla temperatura di 318 K e alla concentrazione di 2 mol m^{-3} .

Infine nella figura 6.8 è mostrato il grafico riguardante la conversione ottenuta nei due metodi della reazione non catalizzata a 318 K.

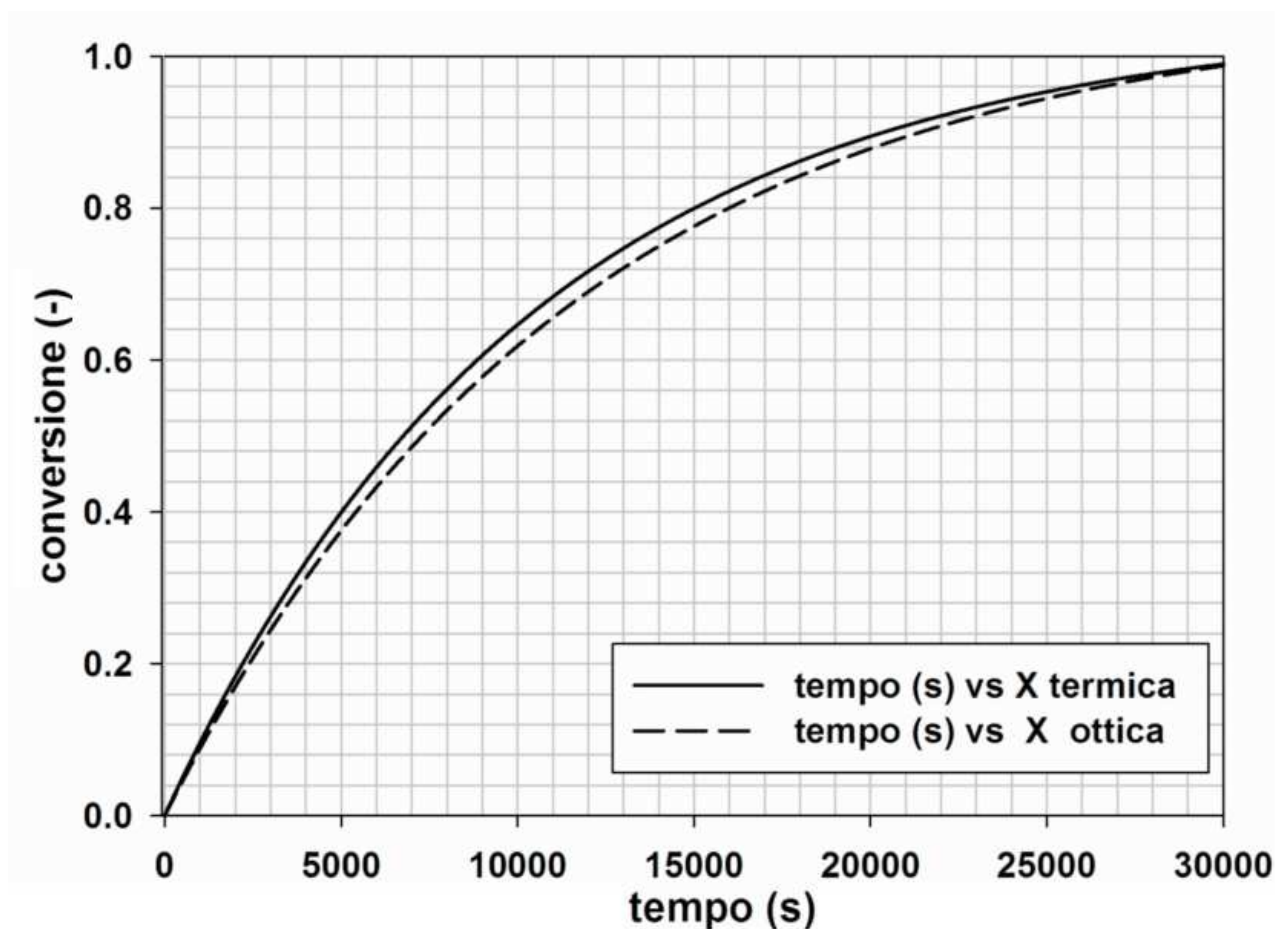


Figura 6.8 Andamento delle due conversioni (calorimetrica e spettrofotometrica) alla temperatura di 318 K in assenza di catalizzatore.

In conclusione la conduzione delle prove sperimentali di trans-esterificazione dell'anidride acetica in metanolo ha permesso di testare il funzionamento del sensore spettrofotometrico UV-visibile.

L'elaborazione dei dati effettuate per le diverse prove condotte mostrano un buon profilo di conversione, in accordo con l'andamento della conversione ottenuta calorimetricamente. La linea di base dell'assorbanza dell'anidride nello spettrofotometro è stata corretta in modo da far sì che l'assorbanza della soluzione, alla fine, risulti pari all'inizio della reazione in quanto la concentrazione della stessa risulta nulla.

L'elaborazione dei dati effettuata per le diverse prove mostra buona congruenza tra i risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati calorimetrici e spettrofotometrici, in particolare quando la velocità di reazione è minore.

Riferimenti bibliografici

[1] J. Parisi “*Accoppiamento dei uno spettrofotometro Ultravioletto-Visibile ad un calorimetro di reazione*” anno (2001-2002).

[2] *SpectraSuite Spectrometer Operating Software*, Installation and Operation Manual, Document Number 000-20000-300-02-0607 DRAFT 06/18/07; email TechSupport@OceanOptics.com.

Capitolo 7

Confronto tra l'applicazione di un EWDS a dati termici e spettrofotometrici

In questo capitolo verrà descritto un sistema di rilevazione EWDS. Inoltre sarà applicato l'algoritmo su una prova runaway condotta in laboratorio al fine effettuare un confronto tra le EWDS applicate su dati termici ottenuti dal calorimetro e su dati ottici ricavati dallo spettrofotometro.

7.1 Introduzione alle EWDS

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

Il problema che più frequentemente può insorgere nei reattori industriali adibiti a processi esotermici consiste nella perdita di controllo della temperatura del reattore. In tali situazioni, se la velocità con cui si sviluppa il calore di reazione supera la velocità attraverso la quale può essere smaltito dal sistema di raffreddamento, si genera un meccanismo per cui la temperatura della massa reagente aumenta, accrescendo a sua volta la velocità di reazione e quindi lo sviluppo di calore. Tutto ciò sta ad indicare che, se non vengono adottate le opportune contromisure, è possibile che si verifichino delle esplosioni termiche o reazioni fuggitive, come già spiegato nel capitolo 1.

Per una corretta conduzione di un processo in un reattore chimico la rivelazione precoce dell'insorgere di eventi pericolosi rappresenta un fattore indispensabile ai fini della sicurezza e dell'ottimizzazione del processo stesso. Basti pensare alle conseguenze disastrose dal punto di vista ambientale e in termini di vite umane causate dai numerosi incidenti avvenuti in passato, per non parlare delle perdite economiche che essi comportano [1]. Le industrie chimiche potrebbero quindi trarre grossi benefici adottando un sistema che permetta loro di rilevare precocemente l'insorgenza di fenomeni pericolosi. L'adozione di tale sistema può contribuire alla diminuzione degli incidenti e contemporaneamente evitare i danni economici ai quali un incidente può portare [2].

Il sistema utilizzato in questa tesi si basa sull'utilizzo di un particolare sistema di rivelazione (*EWDS – Early Warning Detection System*) che permette l'analisi precoce dell'insorgere di reazioni fuggitive. L'algoritmo si basa sul calcolo della divergenza del sistema in reazione.

I metodi per la rivelazione precoce di fenomeni runaway possono essere divisi in tre categorie principali, dipendenti dalle variabili che vengono prese in considerazione:

1. sistemi convenzionali di controllo dei limiti;
2. derivate di temperatura;
3. tecniche di stima basate su modelli.

I primi metodi utilizzano solo misure effettuate sul sistema che, nel caso di reattori chimici, sono principalmente misure di temperatura ma, in alcuni lavori presenti in letteratura, sono state utilizzate anche misure di pressione [3] e di concentrazione [4]. La seconda categoria dei metodi utilizza derivate di temperatura del reattore; in particolare il metodo proposto da Hub e Jones [5] si basa sull'aumento dell'evoluzione del calore. La terza e ultima categoria dei metodi fa uso di un modello del sistema, di misure delle variabili e, normalmente, di un filtro di Kalman o un equivalente per stimare le variabili non misurabili. [6,7].

7.2 Stato dinamico e spazio delle fasi

Lo stato dinamico è un concetto che nasce dall'esigenza di costruire modelli per sistemi che evolvono secondo una regola che lega lo stato presente a quelli passati. Se l'evoluzione è continua, la regola sarà un'equazione differenziale.

Gli stati dinamici sono definiti da:

1. lo spazio delle fasi, ovvero un insieme i cui elementi rappresentano tutti gli stati possibili che il sistema può assumere. Nel nostro caso la struttura dello spazio delle fasi è quella di uno spazio topologico.
2. L'insieme di tempi, che nel nostro caso sarà l'insieme dei numeri reali R perché il sistema dinamico è continuo.
3. L'evoluzione, ovvero il cambiamento degli stati del sistema nel tempo, rappresentata da un insieme di funzioni che nel caso di uno spazio topologico sono omeomorfismi.

La ricostruzione dello spazio delle fasi serve per descrivere il comportamento dinamico di un sistema attraverso un'analogia geometrica: a ciascuno stato del sistema corrisponde un punto nello spazio delle fasi e la sua evoluzione è rappresentabile con una traiettoria. In un reattore chimico lo spazio delle fasi è rappresentato da concentrazioni di specie chimiche e dalla temperatura; le traiettorie durante una reazione convergono in un punto finale, ma possono divergere durante il processo se si presenta una reazione fuggitiva.

7.2.1 Ricostruzione dello spazio delle fasi

Al fine di poter calcolare on-line la divergenza senza dover risolvere le equazioni differenziali del sistema è possibile ricorrere alla teoria dell'*embedding* (immersione). L'uso della teoria dell'*embedding* permette di descrivere una serie temporale di misure mediante uno stato delle fasi simile, in senso tipologico, a quello del sistema dinamico considerato che vogliamo analizzare.

Consideriamo ad esempio che $s(t)$ sia la misura di una variabile del nostro sistema, correlata alle variabili di stato tramite una funzione h non nota:

$$s(t) = h(\mathbf{x}(t)) \quad (7.1),$$

Takens [8] dimostrò che, sotto certe condizioni, la dinamica sull'attuatore del sistema originario considerato ha una corrispondenza biunivoca con le misure di un numero limitato di variabili.

In alcuni lavori presenti in letteratura [8,9] sono state introdotte tecniche di ricostruzione dello spazio delle fasi che mostrano come sia possibile affrontare il problema utilizzando serie temporali del sistema dinamico di interesse. La ricostruzione dello spazio delle fasi è uno strumento matematico per descrivere il comportamento dinamico di un sistema secondo una analogia geometrica. A ciascuno stato del sistema corrisponde un punto definito nello spazio delle fasi e la sua evoluzione può essere rappresentata da una traiettoria nello spazio.

Nel nostro caso la ricostruzione dello spazio delle fasi viene effettuata in due modi:

1. a partire da misure di temperatura;
2. a partire da misure spettrofotometriche di intensità e di assorbanza.

Lo scopo di questa tesi è verificare quale dei due metodi dia un risultato migliore in termini di anticipo nel segnale di allarme di inizio di una reazione fuggitiva quando l'algoritmo viene applicato a segnali di temperatura o di assorbanza.

Esistono diversi metodi per ricostruire lo spazio delle fasi [10], basati su diversi parametri:

- vettori di *embedding* a ritardo di tempo $\{s(t), s(t-\Delta t), s(t-2\Delta t), \dots, s(t-(d_E-1)\Delta t)\}$;
- coordinate derivate $\{s(t), ds(t)/dt, \dots, d^{(d_E-1)}s(t)/dt^{(d_E-1)}\}$;
- coordinate integrali $\{s(t), I_1[s(t)], \dots, I_{d_E-1}[s(t)]\}$.

Poiché i risultati che si ottengono sono molto simili tra loro, si è deciso di utilizzare le coordinate derivate che, pur essendo molto sensibili al rumore, hanno il vantaggio di avere un preciso significato fisico. In questo caso vi è la necessità di fissare solo un parametro di *embedding*, ad esempio, la dimensione di *embedding* (d_E) che rappresenta la dimensione dello spazio delle fasi richiesta per descrivere il sistema a partire dall'osservazione di segnali scalari. Nel caso in cui si vogliono utilizzare i vettori a ritardo di tempo quali coordinate per la ricostruzione dello spazio delle fasi, è necessario fissare un altro parametro, il ritardo temporale Δt .

7.2.2 Calcolo della divergenza

Una volta ricostruito lo spazio delle fasi, nel nostro caso da misure di temperatura e da misure spettrofotometriche, è possibile calcolare la divergenza del sistema (*div*) [11]. Esistono diversi metodi per calcolare la divergenza, uno di questi si basa sul fatto che la divergenza è una misura della velocità con la quale si espande o si contrae lo spazio delle fasi (qui indicato come *ps*, ovvero *phase space*).

Il teorema di Liouville afferma che:

$$V_{ps}(t) = V_{ps}(0) \cdot \exp \left[\int_0^t \text{div}\{h[x(t)]\} dt \right] \quad (7.2),$$

dove $V_{ps}(t)$ e $V_{ps}(0)$ sono i volumi nello spazio delle fasi rispettivamente al tempo generico t e al tempo $t = 0$, e

$$\text{div}\{h[x(t)]\} = \frac{\partial h_1[x(t)]}{\partial x_1} + \frac{\partial h_2[x(t)]}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial h_d[x(t)]}{\partial x_d} \quad (7.3).$$

Dopo alcuni passaggi matematici è possibile ottenere la seguente espressione:

$$\text{div} = \frac{\dot{V}_{ps}(t)}{V_{ps}(t)} \quad (7.4),$$

dove $\dot{V}_{ps}(t)$ rappresenta la variazione del volume nello spazio delle fasi rispetto al tempo.

A causa della contrazione del volume nello spazio delle fasi, come avviene in genere per i sistemi dissipativi, $V_{ps}(t)$ tenderà rapidamente a zero. Poiché per definizione il volume è sempre e comunque positivo, $\text{div} > 0$ è equivalente a verificare che:

$$\Delta V_{ps}(t) > 0 \quad (7.5),$$

dove $\Delta V_{ps}(t)$ è la variazione infinitesima del volume nello spazio delle fasi.

Questo elimina il problema di dover dividere tra loro due numeri molto piccoli $\{\dot{V}_{ps}(t) \text{ e } V_{ps}(t)\}$, situazione che può portare ad un aumento sostanziale degli errori numerici.

Per la conduzione delle prove sperimentali su scala di laboratorio è stato usato un algoritmo basato sull'analisi della temperatura del reattore per quanto riguarda l'implementazione dei dati ottenuti dal calorimetro, mentre per implementare i risultati spettrofotometrici si è adoperato un algoritmo basato sull'analisi dell'intensità e dell'assorbanza del reagente durante l'arco della reazione ad una specifica lunghezza d'onda.

L'elaborazione di tutti i dati, sia quelli ottenuti dal calorimetro che quelli dello spettrofotometro, per $\Delta V(T)$ rispetto alla temperatura, $\Delta V(I)$ e $\Delta V(A)$ rispetto ai dati spettrofotometrici si rimanda all'algoritmo implementato in Sigma Plot riportato in Appendice 1.

7.3 Descrizione del sistema EWDS

Il sistema **EWDS** è costituito da un dispositivo elettronico, basato su un microprocessore e un software dedicato, che fornisce in caso di pericolo una segnalazione di allarme da utilizzare per attivare le adeguate contromisure di sicurezza. Il funzionamento dell'algoritmo del sistema EDWS può essere illustrato in tre fasi:

- *input*
- *elaborazione*
- *output*

A fronte di un segnale di ingresso (temperatura, assorbanza, intensità), il sistema fornisce un'uscita che descrive lo stato della reazione secondo tre livelli:

- **OK** reazione in situazione standard
- **WARNING** criticità
- **ALARM** possibile pericolo

I tre livelli d'uscita sono associati a tre soglie configurabili.

Partendo dal presupposto che, prima che si verifichi un decorso runaway, esistono degli stati intermedi che non compromettono la sicurezza delle operazioni, ma che potrebbero compromettere le qualità del prodotto desiderato, il sistema può anche fornire importanti informazioni legate alla qualità e al controllo di processo. Infatti modificando la soglia relativa al warning è possibile correlare andamenti anomali della reazione alle uscite digitali, permettendo adeguate contromisure.

7.4 Risultati EWDS

Per testare il sistema in condizioni di effettiva runaway rispetto a quelle già descritte nei capitoli 5 e 6, sono state eseguite altre prove finalizzate ad ottenere valori dell'incremento della temperatura più elevato in quanto le precedenti prove non presentavano un ΔT sufficientemente alto da considerare la reazione come fuggitiva. Si sono perciò investigate le condizioni operative che permettessero di ottenere una differenza di temperatura tra reattore e camicia minore a 10°C. A tale scopo, l'esperimento è stato condotto alla temperatura iniziale di 30°C con una quantità di anidride acetica pari a 0.2729 moli e una concentrazione di H_2SO_4 pari a circa 84 mol m⁻³ ottenendo un picco di temperatura di 48 °C.

L'utilizzo del sensore UV-Visibile ha permesso di effettuare un monitoraggio on-line direttamente collegabile al decorso del processo: la variazione dell'assorbanza del picco caratteristico dell'anidride acetica rispecchia infatti l'avanzamento della reazione di esterificazione.

Per meglio comprendere l'importanza che può avere un'informazione di questo tipo ai fini della sicurezza del processo, si è provato ad integrare l'utilizzo del sensore UV-Visibile con quello del sistema EWDS.

Il criterio di rilevazione del EWDS si basa sull'assunzione che, se nel corso di una reazione la variazione del volume dello spazio delle fasi diventa positivo, il sistema può degenerare in un fenomeno runaway. Poiché tramite l'utilizzo del sensore UV-Visibile si hanno a disposizione anche i dati spettrofotometrici delle specie presenti in soluzione, si è deciso di modificare l'algoritmo di calcolo di EWDS in modo da utilizzare anche i dati di assorbanza e di intensità dell'anidride acetica nel tempo. In tal senso il calcolo del $\Delta V_{ps}(t)$ del sistema in reazione mediante la ricostruzione dello spazio delle fasi è stato effettuato off-line non solo utilizzando i dati di temperatura ma anche quelli di assorbanza e intensità.

In figura 7.1 sono riportati i profili di temperatura nel reattore (nero) e assorbanza ottenuta tramite misure UV-Visibile (blu) in funzione del tempo.

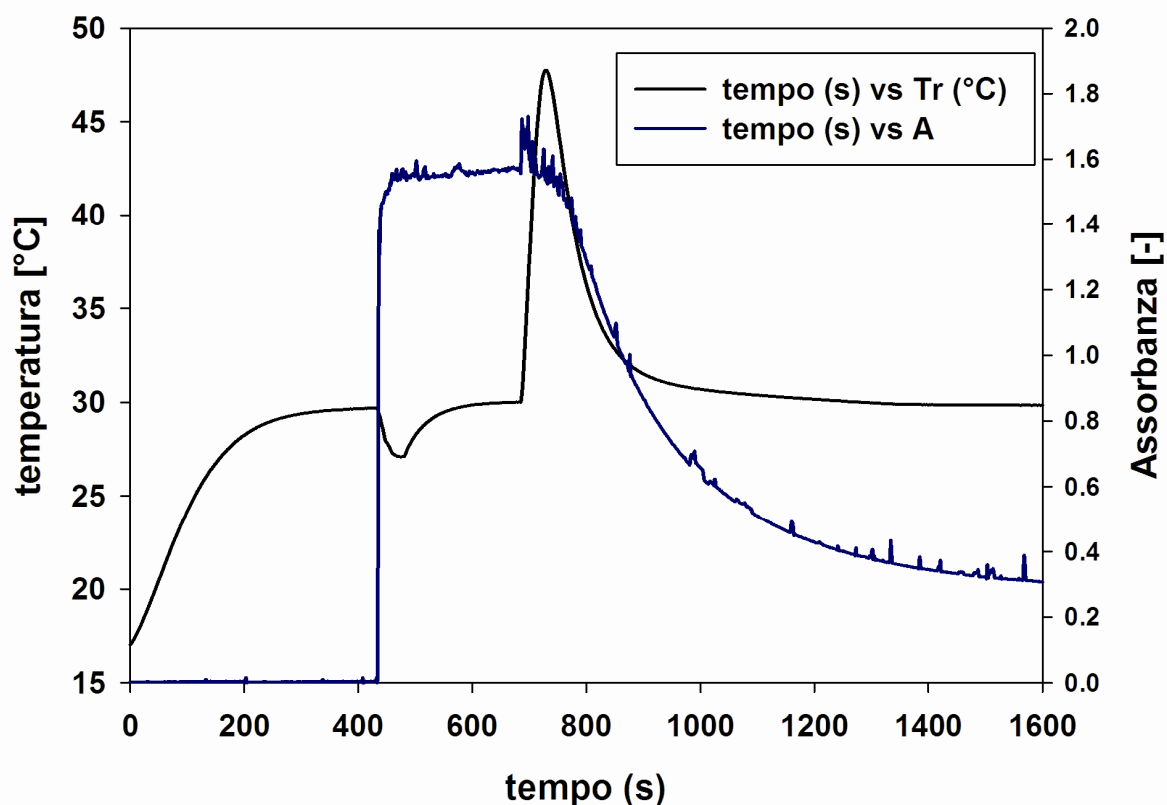


Figura 7.1 Andamento della temperatura (in nero) e dell'assorbanza dell'anidride acetica (in blu) verso il tempo.

In figura 7.2 è riportato il profilo della variazione del volume nello spazio delle fasi ΔV_{ps} (in rosso), calcolato a partire soltanto dai dati di temperatura (in nero nel grafico). ΔV_{ps} è il parametro che viene preso in considerazione dal sistema EWDS per rilevare se il decorso della reazione è di tipo runaway: se ΔV_{ps} è positivo allora anche la divergenza lo sarà.

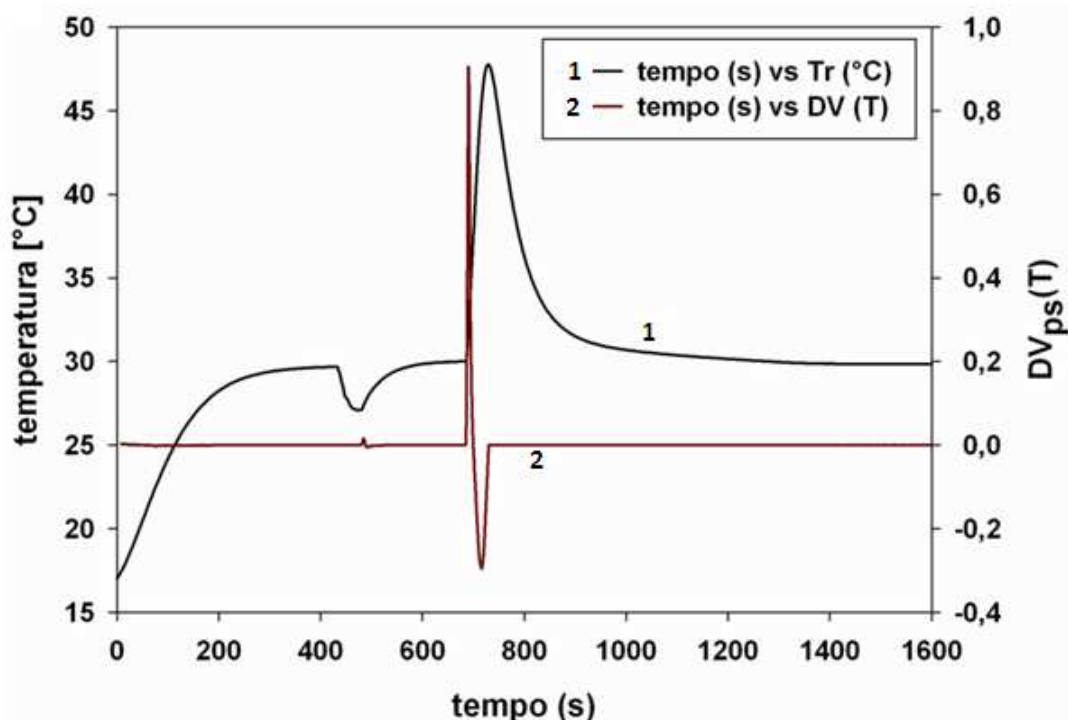


Figura 7.2 Andamento della temperatura del reattore (in nero [1]) e $DV_{ps}(T)$ (in rosso [2]) vs tempo.

Si può notare che il sistema EWDS segnala precocemente, in relazione al tempo della reazione, il decorso possibilmente fuggitivo del processo. Infatti l'incremento di temperatura provoca subito un segnale positivo di ΔV_{ps} ; ciò sta ad indicare che la reazione sta sfuggendo dal controllo e sta per insorgere un fenomeno di tipo runaway.

In figura 7.3 è riportato il profilo della variazione del volume nello spazio delle fasi ΔV_{ps} calcolato mediante l'algoritmo modificato a partire dai dati di assorbanza e di intensità dell'anidride acetica. L'applicazione dell'algoritmo a questi segnali fa sì che non venga rilevata alcuna anomalia nel processo in quanto entrambi sono notevolmente influenzati dal rumore di fondo e non mostrano un chiaro picco: i dati spettrofotometrici non riflettono pertanto quanto rilevato invece dall'applicazione sul segnale di temperatura del reattore. Si può notare inoltre come il segnale della variazione dello spazio delle fasi derivato dall'implementazione dei dati di intensità sia notevolmente più influenzato dal rumore di fondo rispetto al segnale derivato dai dati di assorbanza. Ciò è imputabile al fatto che il segnale di ΔV_{ps} di assorbanza essendo derivato dal calcolo del $-\log(I/I_0)$ filtra l'intensità del campione rispetto a quella della lampada riducendo in parte il rumore.

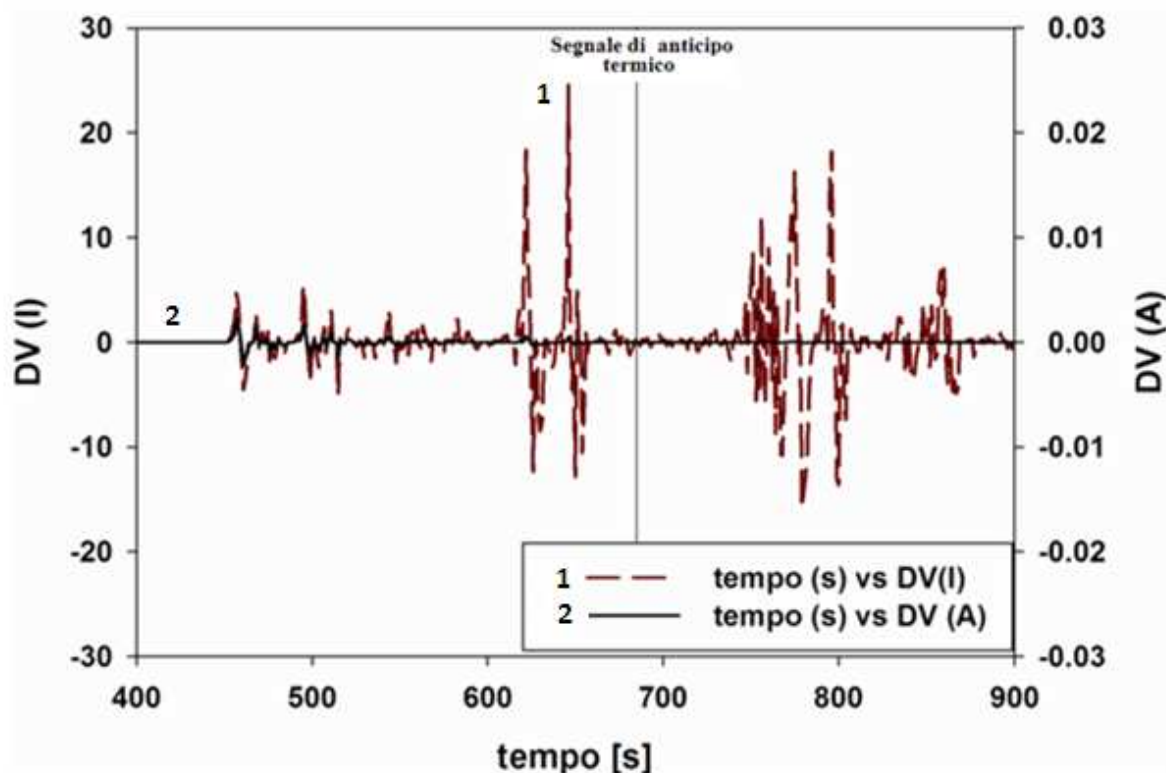


Figura 7.3 Andamento del $DV_{ps}(I)$ (in rosso [1]) e del $DV_{ps}(A)$ (in nero [2]) vs tempo.

A questo punto possiamo confrontare i tre segnali ottenuti; in figura 7.4 vengono ripresentati nello stesso grafico i profili di ΔV_{ps} di temperatura, di ΔV_{ps} di assorbanza e ΔV_{ps} intensità.

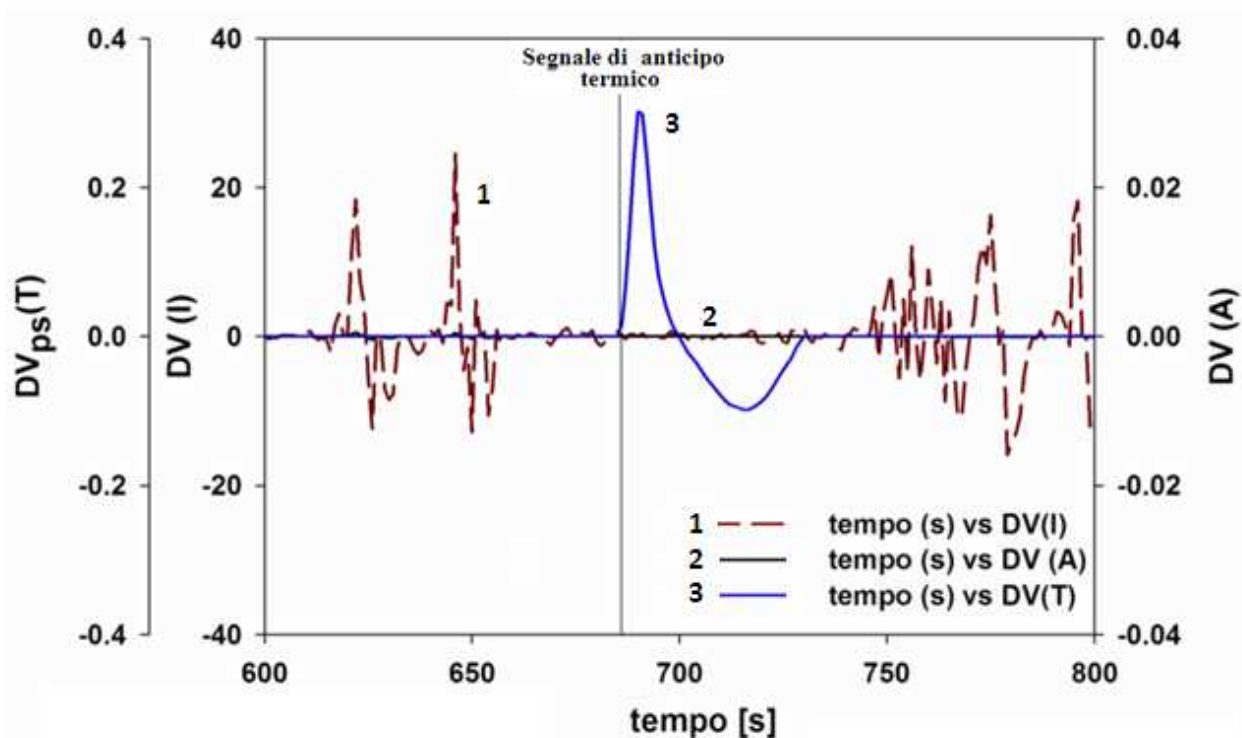


Figura 7.4 Andamento $DV_{ps}(I)$ (in rosso [1]), $DV_{ps}(A)$ (in nero [2]) e $DV_{ps}(T)$ (in blu [3]) in funzione del tempo.

La tabella 7.1 riassume i dati relativi al tempo della reazione e ai tempo di anticipo rilevato mediante l'applicazione dell'algoritmo EWDS ai dati termici.

tempo di reazione [s]	tempo di anticipo termico [s]	tempo di anticipo/ tempo di reazione [%]
245	35	14.3

Tabella 7.1 Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dall'algoritmo EWDS applicato ai dati calorimetrici di temperatura.

I risultati ottenuti dal calcolo della variazione di volume nello spazio delle fasi con l'algoritmo applicato alla temperatura sono stati soddisfacenti in quanto la condizione runaway del sistema è stata rivelata precocemente rispetto al tempo di reazione, mentre i risultati ottenuti dal calcolo della variazione di volume nello spazio ai dati spettrofotometrici sono stati scarsi in quanto i due segnali monitorati, intensità e assorbanza, risentono notevolmente del rumore di fondo del segnale e non danno un picco significativo del ΔV_{ps} in corrispondenza dell'inizio della condizione runaway del sistema paragonabile a quello determinato dall'applicazione dell'algoritmo EWDS ai dati di temperatura.

Riferimenti bibliografici

- [1] Health and Safety Executive, *The costs of accidents at work*, HMSO, LONDON, 1993.
- [2] D. C. Petersen, H. W. Heinrich, N. R. Roos, *Industrial accident prevention: a safety management approach*, 1980.
- [3] V. Tufano, Modeling runaway reactions in reactors protected with suppression systems, *I. of Hazardous Materials*, **19**, 1998.
- [4] E. Marco, J. A. Pena, J. Santamaria, Early detection of runaway reactions in systems with gas evolution using on-line spectrometry. *Chem. Engng. Sci.* 1997.
- [5] L. Hub, J. D. Jones, Early On-line Detection of Exothermic Reactions *Plant/Operation Progress*. 1986.
- [6] E. D. Gilles, H. Schuler, Early detection of hazardous states in chemical reactors., *Ger. Chem. Eng.* 1982.
- [7] R. King, E. D. Gilles, Multiple filter methods for detection of hazardous states in an industrial plant., *A. I. Ch. J.*, 1990.
- [8] F. Taken, Detecting strange attractors in fluid turbulence, in *Dynamical systems and Turbulence*, Springer, Berlin, 1981.
- [9] N. Packard, J. Crutchfield, D. Farmer, R. Shaw, Geometry from a time series, *Phys. Rev. Lett.* 1980.
- [10] J. Bosch, F. Strozzi, J. P. Zbilut, J. M. Zaldivar, On line runaway detection in isoperibolic batch and semi-batch reactors using the divergence criterion, *Computers and Chemical Engineering*, 2004.
- [11] V. I. Arnold, *Ordinary differential equations*, MIT Press, Cambridge, 1973.
- [12] C. Ampelli, *Monitoraggio e controllo di reattori per sistemi altamente reattivi*, 2002-2005.

Conclusioni

L'attività di studio condotta per questo lavoro di tesi ha permesso di testare due differenti sensori per il monitoraggio della reazione e il rilevamento precoce di reazioni fuggitive. Il processo scelto è quello di esterificazione dell'anidride acetica in metanolo catalizzata da acido solforico, reazione che presenta caratteristiche adatte agli studi calorimetrici e spettrofotometrici.

La calorimetria è la tecnica solitamente usata per lo studio delle reazioni fuggitive. Essa si occupa della misura della quantità di calore scambiato durante una trasformazione fisica o chimica in un dato sistema in studio seguendo l'andamento della temperatura all'interno del reattore del sistema di reazione. In questo studio è stato usato un calorimetro di reazione che è a tutti gli effetti un reattore agitato e incamiciato dotato di sistema di monitoraggio delle temperature.

La spettrofotometria Ultravioletto-Visibile invece viene spesso utilizzata in chimica analitica per ricavare la concentrazione di uno o più soluti presenti all'interno di una soluzione. Grazie alla legge di Lambert-Beer, che mette in relazione l'intensità della radiazione trasmessa alla concentrazione della specie assorbente e al cammino ottico quindi, utilizzando il sensore Ultravioletto-Visibile, è stato possibile seguire il decorso della reazione registrando i dati di assorbimento dell'anidride acetica che, reagendo con il metanolo, diminuisce in concentrazione nel tempo, variando il valore di assorbanza di determinate lunghezze d'onda.

L'integrazione di un sensore di questo tipo con la calorimetria di reazione ha portato ad una metodologia d'indagine innovativa per l'ottimizzazione delle condizioni operative di un processo chimico. I risultati relativi alla determinazione della cinetica di reazione determinati mediante l'implementazione dei dati calorimetrici e spettrofotometrici sono stati soddisfacenti in quanto le costanti cinetiche e le conversioni determinate nei due modi hanno valori confrontabili.

L'ultima parte dell'attività di tesi è stata dedicata ad implementare il sistema Early Warning Detection System ai dati ottenuti dallo studio della reazione proposta, a partire sia da quelli calorimetrici che da quelli spettrofotometrici allo scopo di verificare quale dei due metodi utilizzati fornisce i risultati migliori in termini di anticipo nel rilevamento della reazione fuggitiva. In tal senso il calcolo della divergenza del sistema di reazione mediante la ricostruzione dello spazio delle fasi è stato effettuato off-line a partire da dati di temperatura, di intensità e di assorbanza: questo rappresenta un aspetto innovativo di applicazione di questa metodologia.

I risultati ottenuti dal calcolo della variazione di volume nello spazio delle fasi con l'algoritmo applicato alla temperatura sono stati soddisfacenti in quanto le anomalie di reazione sono state rivelate precocemente rispetto al tempo di reazione.

Per quanto riguarda invece, l'applicazione dell'algoritmo EWDS applicato ai dati spettrofotometrici, i risultati ottenuti dal calcolo della variazione di volume nello spazio sono stati scarsi in quanto i due segnali monitorati (intensità e assorbanza) risentono notevolmente del rumore di fondo del segnale e non danno un picco significativo del ΔV_{ps} in corrispondenza dell'inizio della condizione runaway del sistema, paragonabile a quello fornito dall'applicazione dell'algoritmo EWDS ai dati di temperatura.

Concludendo si può dire che l'utilizzo del sensore Ultravioletto-Visibile può essere di particolare importanza per l'ottimizzazione delle condizioni operative di un processo chimico, mentre per seguire la sicurezza di processo non consente in questo particolare tipo di reazione di valutare in modo significativo l'eventuale decorso runaway di una reazione.

In base ai risultati ottenuti dal sistema studiato, l'utilizzo del sensore Ultravioletto-Visibile può essere di particolare importanza per il monitoraggio di sistemi reagenti in cui un fenomeno runaway può essere generato dalla formazione di un intermedio o di un prodotto indesiderato.

Pertanto allo stato attuale e per il sistema reagente di riferimento si può concludere che le determinazioni spettrofotometriche possono essere molto efficaci per la determinazione della conversione di processo fornendo risultati assolutamente comparabili con quelli calorimetrici, mentre per la previsione precoce dell'inizio di una situazione di runaway risulta efficace solo il sistema EWDS riferito alla misurazione della temperatura.

In ogni caso l'ausilio di sistemi spettrofotometrici per la misura della conversione è estremamente utile per una sua applicazione in reattori industriali dove la misura calorimetrica appare molto complessa e spesso incompatibile con il sistema di controllo della temperatura utilizzato.

Per contro il sistema EWDS applicato alla misura della temperatura risulta utilizzabile efficacemente anche in reattori industriali in quanto non influenzato dal sistema di controllo adottato.

Appendice

Trasformate di Sigma Plot 11.0

Trasformata per la normalizzazione dei tempi a 1 secondo

I trasformata

Variabili in ingreesso:

cx=1;x data column number

cy=2;y data column number

xbegin=0.0;first x value for interpolation

xend=1962.0000;last x value for interpolation

xstep=1.0;x interval for interpolation

There are 3 spline end conditions allowed:

iend = 1: linear end conditions

iend = 2: quadratic end conditions

iend = 3: cubic end conditions

iend=1 ;end condition = 1, 2, or 3

Risultati:

The results are placed into a block of 9 columns starting at column cr Column cr MUST be specified identically in both transforms Columns cr to cr+3 contain the x mesh the spline and the first two derivatives Columns cr+4 to cr+7 contain the a, b, c and d spline coefficients Column cr+8 is for working variables cr=3 ;1st column of results block

Programma:

cr4=cr+4;column for "a" spline coefficients

cr5=cr+5;column for "b" spline coefficients

cr6=cr+6;column for "c" spline coefficients

cr7=cr+7;column for "d" spline coefficients

cr8=cr+8;working column

n=size(col(cx))

cell(cr8,1)=cx

cell(cr8,2)=cy

cell(cr8,3)=cr

cell(cr8,4)=xbegin

cell(cr8,5)=xend

cell(cr8,6)=xstep

compute S for n-2 rows

nm1=n-1

nm2=n-2

cell(cr8,7)=cell(cx,2)-cell(cx,1;dx1

cell(cr8,8)=(cell(cy,2)-cell(cy,1))

/cell(cr8,7)*6;dy1

for i=1 to nm2 do

dx2=cell(cx,i+2)-cell(cx,i+1;dx2

dy2=(cell(cy,i+2)-cell(cy,i+1))/dx2*6;dy2

cell(cr4,i)=cell(cr8,7;dx1

cell(cr5,i)=2*(cell(cr8,7)+dx2);2(dx1+dx2)

cell(cr6,i)=dx2;dx2

cell(cr7,i)=dy2-cell(cr8,8);dy2-dy1

```

    cell(cr8,7)=dx2;dx1=dx2
    cell(cr8,8)=dy2;dy1=dy2
end for
adjust first and last rows for end condition
dx11=cell(cx,2)-cell(cx,1)
dx1n=cell(cx,n)-cell(cx,nm1)
if iend=2 then
    cell(cr5,1)=cell(cr5,1)+dx11
    cell(cr5,nm2)=cell(cr5,nm2)+dx1n
else if iend = 3 then
    dx12=cell(cx,3)-cell(cx,2)
    cell(cr5,1)=(dx11+dx12)*(dx11+2*dx12)/dx12
    cell(cr6,1)=(dx12*dx12-dx11*dx11)/dx12
    dx2n=cell(cx,nm1)-cell(cx,nm2)
    cell(cr4,nm2)=(dx2n*dx2n-dx1n*dx1n)/dx2n
    cell(cr5,nm2)=(dx1n+dx2n)*(dx1n+2*dx2n)/dx2n
end if
end if
solve the tridiagonal system
first reduce
for j = 2 to nm2 do
    jm1=j-1
    cell(cr4,j)=cell(cr4,j)/cell(cr5,jm1)
    cell(cr5,j)=cell(cr5,j)-cell(cr4,j)*cell(cr6,jm1)
    cell(cr7,j)=cell(cr7,j)-cell(cr4,j)*cell(cr7,jm1)
end for
next back substitute
cell(cr7,nm1)=cell(cr7,nm2)/cell(cr5,nm2)
for k =nm2-1 to 1 step -1 do
    cell(cr7,k+1)=(cell(cr7,k)-cell(cr6,k)*
        cell(cr7,k+2))/cell(cr5,k)
end for
specify the end conditions
if iend = 1 then; linear ends
    cell(cr7,1)=0.0
    cell(cr7,n)=0.0
else if iend = 2 the; quadratic ends
    cell(cr7,1)=cell(cr7,2)
    cell(cr7,n)=cell(cr7,nm1)
else if iend = 3 then ;cubic ends
    cell(cr7,1)=((dx11+dx12)*cell(cr7,2)-
        dx11*cell(cr7,3))/dx12
    cell(cr7,n)=((dx2n+dx1n)*cell(cr7,nm1)-
        dx1n*cell(cr7,nm2))/dx2n
end if
end if
end if
compute coefficients of cubic polynomial
for m = 1 to nm1 do
    mp1=m+1
    h=cell(cx,mp1)-cell(cx,m)
    cell(cr4,m)=(cell(cr7,mp1)-cell(cr7,m))/
        (6*h);a(i)
    cell(cr5,m)=cell(cr7,m)/2;b(i)
    cell(cr6,m)=((cell(cy,mp1)-cell(cy,m))/h)-
        ((2*h*cell(cr7,m)+h*cell(cr7,mp1))/6) ;c(i)
end for

```

// trasformata

Variabili in ingresso:

cr=3 '1st column of results block; contains
spline x mesh This must be the same
value as in CBESPLN1,XFM

Programma:

```

cr1=cr+1      column for spline values
cr2=cr+2      column for 1st derivative of spline
cr3=cr+3      column for 2nd derivative of spline
cr4=cr+4      column for "a" spline coefficients
cr5=cr+5      column for "b" spline coefficients
cr6=cr+6      column for "c" spline coefficients
cr8=cr+8      working column
xbegin=cell(cr8;4)
xend=cell(cr8;5)
xstep=cell(cr8;6)
cx=cell(cr8;1)
cy=cell(cr8;2)
n=size(col(cx))
x1end=int((xend-xbegin)/xstep)+1
cell(cr8;9)=1      index of x value
x=col(cx)
f(a;b;c;y;dxx)=y+dxx*(c+dxx*(b+dxx*a))
f1(a;b;c;dxx)=c+dxx*(2*b+dxx*(3*a))
f2(a;b;dxx)=2*b+6*a*dxx
for u1 = 1 to x1end do
    u=xbegin+(u1-1)*xstep
    cell(cr;u1)=u      put u value in col cr
    xj=cell(cr8;9)
    if u <= x[n] then
        if u <= x[xj+1] then      test u <= x(i+1)
            dx=u-x[xj]            dx
            cell(cr1;u1)=f(cell(cr4;xj);cell(cr5;xj));
            cell(cr6;xj);cell(cy;xj);dx)
            cell(cr2;u1)=f1(cell(cr4;xj);
            cell(cr5;xj);cell(cr6;xj);dx)
            cell(cr3;u1)=f2(cell(cr4;xj);cell(cr5;xj);dx)
        else
            for j1 = 1 to n do      search for interval u is in
                if j1>1 then        workaround for bug
                    if u <= x[j1] then
                        if u > x[j1-1] then
                            xj1=j1-1
                            dx1=u-x[xj1]      dx
                            cell(cr1;u1)=f(cell(cr4;xj1);cell(cr5;xj1);
                            cell(cr6;xj1);cell(cy;xj1);dx1)
                            cell(cr2;u1)=f1(cell(cr4;xj1);cell(cr5;xj1);
                            cell(cr6;xj1);dx1)
                            cell(cr3;u1)=f2(cell(cr4;xj1);
                            cell(cr5;xj1);dx1)
                            cell(cr8;9)=j1-1
                        end if
                    end if
                end if
            end for
            end search loop
        end if
    else
        xj2=xj
    end if
end if

```

```

dx2=u-x[xj2]
cell(cr1;u1)=f(cell(cr4;xj2);cell(cr5;xj2);
  cell(cr6;xj2);cell(cy;xj2);dx2)
cell(cr2;u1)=f1(cell(cr4;xj2);cell(cr5;xj2);
  cell(cr6;xj2);dx2)
cell(cr3;u1)=f2(cell(cr4;xj2);cell(cr5;xj2);dx2)
end if
end for

```

Trasformata per il criterio della divergenza

```

Input
Col(1) tempo in secondi;
Col(2) temperatura del reattore in °C;
col(3) assorbanza;
output
col(4)= V1(T); col(5)= V2(T); col(6)= DV(T); col(7)= div(T)
col(8)= V1(A); col(9)= V2(A) col(10)= DV(A); col(11)= div(A)
col(11)= V1(T,A); col(12)= V2(T,A); col(13)= DV(T,A); col(14)= div(T,A);
nrows=(inserire il numero delle righe);
n1=4
n2=4
n=n1+2*n2
deltat=1
deltat1=n1*deltat
deltat2=n2*deltat
for i=n+1 to  nrows do
dQx1=cell(2,i)-cell(2,i-n2)
dQy1=cell(2,i-n2)-cell(2,i-2*n2)
dQx2=cell(2,i-n1)-cell(2,i-n1-n2)
dQy2=cell(2,i-n1-n2)-cell(2,i-n1-2*n2)
V1=abs(dQx1*dQy1)
cell(4,i-n2)=V1
V2=abs(dQx2*dQy2)
cell(5,i-n2)=V2
dV=(V1-V2)/deltat2
if cell(2,i)-cell(2,i-n)>0 then
cell(6,i-n2)=dV
cell(7,i-n2)=dV/(V1*deltat1)
else
cell(6,i)=0
cell(7,i)=0
end if
dQx1=cell(3,i)-cell(3,i-n2)
dQy1=cell(3,i-n2)-cell(3,i-2*n2)
dQx2=cell(3,i-n1)-cell(3,i-n1-n2)
dQy2=cell(3,i-n1-n2)-cell(3,i-n1-2*n2)
V1=abs(dQx1*dQy1)
cell(7,i-n2)=V1
V2=abs(dQx2*dQy2)
cell(8,i-n2)=V2
dV=(V1-V2)/deltat2
if cell(2,i)-cell(2,i-n)>0 then
cell(9,i-n2)=dV
cell(10,i-n2)=dV/(V1*deltat1)
else
cell(9,i)=0
cell(10,i)=0
end if

```

Desidero ringraziare

il Prof. Ing. Giuseppe Maschio per i suoi insegnamenti e per avermi dato la possibilità di lavorare nel migliore dei modi;

la dottoressa Valeria Casson per il suo supporto professionale e la sua disponibilità;

il Prof. David George Lister e Elisabetta Battaglia per l'aiuto fornitami nelle operazioni di laboratorio;

i miei familiari per aver sempre creduto in me;

Alberto, Francesco, e Filippo per la compagnia dimostrata durante tutto il periodo universitario;

Giada per essermi sempre stata accanto.