



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**TITOLO : Messa a punto e calibrazione di un calorimetro di reazione
per l'analisi di processi di idrogenazione nell'industria farmaceutica**

Relatore: Prof. Ing. Giuseppe Maschio

Correlatore: Dott. Mariano Stivanello (Lundbeck Pharmaceuticals Italy S.p.A.)

Laureando: NICOLA PASTORELLO

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

Riassunto

Il progetto di questa tesi nasce dalla collaborazione tra il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova e l'azienda Lundbeck Pharmaceuticals Italy S.p.A., situata a Padova e leader internazionale in ambito farmaceutico con sede a Copenaghen.

Nel lavoro di tesi si è provveduto all'allestimento e alla messa a punto di un reattore calorimetrico. La messa a punto è stata condotta attraverso prove di calibrazione per ottenere un valore di scambio globale di scambio tra il reattore e la camicia. Queste prove sono state condotte con due fluidi: toluene e metanolo.

La seconda parte di tesi si è basata sullo sviluppo di un metodo sperimentale per la valutazione calorimetrica di processi di idrogenazione, per la determinazione del calore liberato in reazioni di idrogenazione, e quindi del grado di pericolo intrinseco di processi che coinvolgono questo tipo di reazioni.

Lo studio è finalizzato all'analisi di sicurezza dei processi chimici, con particolare riguardo ai processi di idrogenazione, dove i dati e le conoscenze in letteratura sono scarse.

I risultati ottenuti sono soddisfacenti dal punto di vista dei profili termici e dell'andamento della reazione di idrogenazione. Inoltre si può affermare che il sistema implementato si è mostrato efficiente nel mantenere controllata la temperatura nel sistema di reazione e si sono evitati fenomeni di *runaway* e quindi permette di lavorare in sicurezza.

Dal punto di vista calorimetrico i dati ottenuti non sono soddisfacenti, in quanto l'esotermicità della reazione è mascherata da una repentina termoregolazione del termocriostato e dalle perdite di calore che si hanno verso l'esterno. Infatti queste considerazioni possono essere spunto per effettuare modifiche al reattore calorimetrico.

INDICE

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – I pericoli e il rischio nell’industria chimica	3
1.1 Pericolosità intrinseca delle sostanze	3
1.1.1 <i>Infiammabilità ed esplosività</i>	5
1.1.2 <i>Tossicità ed eco-tossicità</i>	6
1.2 La valutazione del rischio in campo industriale	7
CAPITOLO 2 – Studi calorimetrici per la valutazione del rischio	9
2.1 Applicazione della calorimetria di reazione per reazioni fuggitive	9
2.2 Definizione dei parametri rilevanti in analisi del rischio	10
2.3 Bilancio di energia	12
2.4 Classificazione dei calorimetri di reazione	13
2.4.1 <i>Calorimetria di reazione isoterma</i>	13
2.4.1.1 <i>Calorimetria a compensazione di calore</i>	14
2.4.1.2 <i>Calorimetria a flusso di calore</i>	14
2.4.2 <i>Calorimetria di reazione isoperibolica</i>	15
2.4.3 <i>Calorimetria di reazione adiabatica</i>	15
2.5 Confronto fra le varie tecniche calorimetriche	17
CAPITOLO 3 – Descrizione del sistema reagente	19
3.1 Il sistema LUPI	20
3.2 Il sistema campione	21
3.2.1 <i>Generalità e maggiori utilizzi del nitrobenzene</i>	21
3.2.2 <i>Reazione di sintesi del nitrobenzene e reattività</i>	21
3.2.3 <i>Identificazione dei pericoli e dei sintomi sull’uomo</i>	22
3.2.4 <i>Misure di primo soccorso</i>	23
CAPITOLO 4 – Calibrazione del reattore calorimetrico	25
4.1 Descrizione dell’apparato sperimentale	25
4.2 Sintonizzazione del regolatore PI	28
4.3 Prove di sintonizzazione	29
4.3.1 <i>Prova di sintonizzazione con object mass=0</i>	29
4.3.2 <i>Prova di sintonizzazione con object mass=3</i>	30

4.3.3 Prova di sintonizzazione con <i>object mass</i> =12	30
4.3.4 Prova di sintonizzazione con <i>object mass</i> =13	30
4.4 Determinazione del coefficiente di scambio termico $(U \cdot S)_j$	31
4.5 Calibrazione con Metanolo	39
CAPITOLO 5 – Sviluppo delle prove sperimentali	41
5.1 Up-grade dell'apparato sperimentale	41
5.2 Test di collaudo – prova di idrogenazione n°0	44
5.3 Prima prova di idrogenazione	45
5.4 Seconda e terza prova di idrogenazione	48
5.5 Quarta prova di idrogenazione	51
CAPITOLO 6 – Analisi dei dati cinetici	55
6.1 Calcolo della conversione globale	55
6.2 Calcolo della velocità di reazione e della conversione	57
6.3 Risultati delle prove di idrogenazione	59
6.3.1 Risultati della prima prova di idrogenazione	59
6.3.2 Risultati della seconda prova di idrogenazione	63
6.3.3 Risultati della quarta prova di idrogenazione	67
6.4 Discussione dei risultati	70
CONCLUSIONI	73
ALLEGATI	77
1 Profili ottenuti nelle varie prove di calibrazione del calorimetro, usando toluene come fluido di riferimento	77
2 Script Matlab	87
3 Procedura seguita durante le prove di idrogenazione	95
4 Schede di sicurezza	97
5 Spettrogrammi NMR	131
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	133

Introduzione

Generalmente, i processi chimici di interesse industriale sono caratterizzati da reazioni esotermiche; ne consegue che a questo tipo di reazioni possono essere associati certi pericoli. Se l'energia rilasciata dalla reazione non è rimossa dal sistema di reazione adeguatamente, per esempio a causa di guasti o inefficienze nel sistema di raffreddamento, la temperatura nel reattore aumenterà. Per la legge di Arrhenius, ad un aumento della temperatura consegue un aumento esponenziale della velocità di reazione, che a sua volta causa un supplementare rilascio di calore, che andrà a innalzare la temperatura nel reattore, e così via.

Questo andamento è noto come *runaway reaction*, ovvero reazione fuggitiva; spesso il fenomeno termina quando l'ammontare di reagente iniziale viene convertito interamente. Tale considerazione è valida se il guasto che impedisce il normale funzionamento del sistema di raffreddamento non viene risolto e se altre reazioni secondarie di decomposizione dei prodotti, riconvertiti nei reagenti iniziali, vengono innescate dalla temperatura dell'ambiente di reazione. A causa dell'elevata temperatura raggiunta, l'ambiente di reazione va a pressurizzarsi e, in situazioni estreme, si può verificare il cedimento strutturale dell'apparecchiatura di reazione, talvolta accompagnato da fenomeni di rilascio di sostanze chimiche. Tale rilascio di sostanze chimiche può causare a sua volta vari incidenti (come esplosioni, incendi, intossicazioni, ecc.) a seconda della natura delle sostanze stesse⁽¹⁾.

Ciò si collega all'importanza dell'analisi del rischio nell'industria di processo, che fornisce consapevolezza sui pericoli associati ad una reazione o ad una qualsiasi operazione condotta in un processo chimico, con l'obiettivo di garantire la sicurezza dell'impianto.

Nelle industrie farmaceutiche e di chimica fine il tema della sicurezza è particolarmente sentito, poiché vengono spesso condotte reazioni estremamente rapide ed altamente esotermiche.

L'indagine storica insegna che una delle cause più ricorrenti, alla base di molti incidenti industriali relativi alla conduzione dei processi chimici, è la mancata o incompleta conoscenza dei fenomeni coinvolti nel corso delle reazioni e dei parametri fondamentali che le caratterizzano. Nonostante questo, si deve considerare che la conoscenza dettagliata delle grandezze termiche di una certa reazione richiede risorse ingenti in termini di sperimentazioni e elaborazione dei dati ottenuti, e per questo molti processi chimici industriali vengono condotti senza conoscere il rispettivo grado di pericolosità termico. Questo succede soprattutto qualora il sistema di regolazione e controllo è facile da implementare e gestire e quando la reazione libera una quantità di calore relativamente bassa.

Per queste nozioni diventa fondamentale eseguire una valutazione dei possibili scenari delle reazioni *runaway* che si possono evolvere in un processo. Questa valutazione è necessaria per poter arricchire il quadro di informazioni su cui basarsi per prendere decisioni e permette di avere una più

ampia conoscenza del processo. Queste valutazioni possono anche avere un effetto positivo sulla corretta progettazione dell'impianto e sulla riduzione dei costi inerenti al processo.

Per ricavare tutte queste informazioni la calorimetria di reazione è un importante strumento sviluppato dall'ingegneria chimica, che permette di condurre le reazioni in modo da simulare le specifiche condizioni di un determinato processo.

Lo scopo del lavoro presentato in questa Tesi è quello di allestire ed effettuare la messa a punto di un reattore calorimetrico. Lo studio è finalizzato all'analisi di sicurezza dei processi chimici, con particolare riguardo ai processi di idrogenazione, dove i dati e le conoscenze in letteratura sono scarse. Analizzando i dati calorimetrici, si punta a ottenere dei dati per la valutazione del grado di pericolo intrinseco di processi che coinvolgono questo tipo di reazioni.

Capitolo 1

I pericoli e il rischio nell'industria chimica

Negli ultimi tre decenni l'aspetto della sicurezza è diventato sempre più preponderante nella sintesi e nella conduzione dei processi chimici. Questa considerazione vale soprattutto a fronte dei gravi incidenti che hanno coinvolto l'industria chimica nella seconda metà del secolo scorso; di seguito se ne citano alcuni tra i casi più noti:

- l'incidente nella città indiana di Bhopal del 1984 (fuoriuscita di isocianato di metile gassoso). Il bilancio fu di 19000 vittime;
- il disastro di Seveso del 1976 (dispersione di una nube tossica di diossina TCDD). Nella zona colpita dalla nube vi sono stati casi controversi di aumento di malattie tumorali e di alterazioni neonatali, anche diversi anni dopo l'incidente;
- l'incidente allo stabilimento AZF nei pressi di Tolosa, Francia, del 2001 (esplosione del deposito di nitrato d'ammonio). Il bilancio fu di 29 vittime e 441 feriti.

La rilevanza e la magnitudo di questi ha avuto un impatto talmente forte sull'opinione pubblica da portare le Istituzioni a riconsiderare il ruolo dell'industria chimica nel processo produttivo industriale e ad attuare riforme nell'ambito della sicurezza e della prevenzione degli incidenti industriali.

1.1 Pericolosità intrinseca delle sostanze

Nell'ambito dell'industria chimica i pericoli sono tanto maggiori quanto più sono pericolose le sostanze che, direttamente o indirettamente, prendono parte ad un processo di lavorazione. Le caratteristiche dei reagenti di reazione d'interesse sono le proprietà chimiche, fisiche e termodinamiche (come per quanto avviene per la progettazione dell'impianto) e i pericoli intrinseci della sostanza stessa.

Occorre precisare che l'analisi della pericolosità di un processo chimico deve comunque tenere conto dell'interazione delle sostanze con l'impianto, inteso come l'insieme di apparecchiature e personale che sviluppano il processo in cui viene esercitata l'attività industriale.

La valutazione del rischio nei processi chimici deve avvalersi sulla consultazione delle etichette e delle schede di sicurezza dei reagenti e possibilmente dei prodotti, sottoprodotti e degli intermedi, al fine di raccogliere informazioni complete ed approfondite sulle caratteristiche di queste sostanze; tale ricerca va condotta nell'ottica di fornire agli utilizzatori le migliori informazioni possibili per incrementare il livello di sicurezza e salute degli operatori e dell'ambiente.

L'etichettatura di una sostanza permette di identificare immediatamente il tipo, la quantità, la provenienza e i principali pericoli della sostanza considerata, fornendo consigli e avvertenze utili per la manipolazione, il trasporto e lo stoccaggio della sostanza.

La scheda di sicurezza è il principale documento di trasmissione delle informazioni e dei dati tecnici delle sostanze e dei preparati pericolosi. Nelle schede di sicurezza sono contenute importanti informazioni in materia di prevenzione e protezione dei rischi, d'identificazione dei pericoli, di corretto impiego negli ambienti di lavoro e di protezione dell'ambiente. In Tabella 1.1 sono raccolte le principali proprietà che caratterizzano una sostanza.

Tabella 1.1: *Elenco delle proprietà chimico-fisica di una sostanza* ⁽²⁾.

Proprietà generali	Formula bruta Struttura molecolare Temperatura di fusione e di ebollizione Calore latente di fusione e di vaporizzazione Tensione di vapore Densità Viscosità Solubilità Conducibilità termica ed elettrica Costante dielettrica
Infiammabilità	Punto di infiammabilità Temperatura di accensione o autoaccensione Limiti e Campo di infiammabilità Limiti di esplosività Minima energia di accensione
Tossicità per l'uomo	LC50 LD50 IDLH TLV (STEL, TWA, C) ERPG (1-2-3)
Tossicità per l'ambiente (eco-tossicità)	Coefficiente di assorbimento sul suolo, K_d Coefficiente di ripartizione sul carbonio organico, K_{oc}

	Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua, K_{ow} Tempo di semivita nel suolo, t_{50} Costante di Henry
Stabilità-reattività	Calore di formazione e di combustione Stabilità termica Calore di decomposizione Prodotti di decomposizione Sensibilità agli urti Tendenza a polimerizzare Incompatibilità Corrosività Reattività con l'acqua

Nei successivi paragrafi vengono presentate le principali caratteristiche di pericolo associate alle proprietà delle sostanze chimiche, ovvero infiammabilità, esplosività, tossicità ed eco-tossicità.

1.1.1 Infiammabilità ed esplosività

La conoscenza delle caratteristiche di infiammabilità di gas, vapori e polveri è di importanza fondamentale per la valutazione dei rischi connessi al pericolo di incendio e di esplosione. Dal punto di vista dell'infiammabilità le sostanze sono caratterizzate dai seguenti parametri chimici e fisici, determinabili sperimentalmente:

- *temperatura di accensione o di autoaccensione*: è la minima temperatura alla quale la miscela combustibile-comburente inizia a bruciare spontaneamente in modo continuo, in assenza di innesco;
- *punto di infiammabilità*: è la minima temperatura alla quale i liquidi combustibili emettono vapori in quantità tali da raggiungere un valore di concentrazione che cade all'interno del campo di infiammabilità;
- *campo di infiammabilità*: è l'intervallo (individuato dal limite inferiore e dal limite superiore), espresso in percentuale di gas presente nell'atmosfera, entro il quale, in presenza di un innesco, il gas stesso si infiamma;
- *limiti di infiammabilità (inferiore e superiore)*: sono rispettivamente la più bassa/la più alta concentrazione in volume di vapore infiammabile miscelato con aria al di sotto/al di sopra della quale non si ha accensione in presenza di innesco;

- *limiti di esplosività (inferiore e superiore)*: sono rispettivamente la più bassa/la più alta concentrazione in volume di vapore della miscela al di sotto/al di sopra della quale non si ha esplosione in presenza di innesco;
- *campo di esplosività*: è l'intervallo (individuato dal limite inferiore e dal limite superiore), espresso in percentuale di gas presente nell'atmosfera, entro il quale, in presenza di un innesco, il gas stesso esplose.

L'esplosione è una trasformazione chimica o chimico-fisica rapidissima, accompagnata da sviluppo di energia e, in genere, di gas. A seconda della velocità e del sistema di propagazione del fenomeno esplosivo si distingue tra detonazione e deflagrazione. In ogni caso durante un'esplosione la velocità esplosiva corrisponde ad un tempo brevissimo, inferiore a quello necessario affinché il calore di reazione possa trasmettersi al mezzo circostante per conduttività e irraggiamento. Di conseguenza, il calore sarà convertito in energia cinetica alle particelle gassose nel sistema esplosivo; a causa delle altissime temperature raggiunte, i gas prodotti dalla reazione tendono ad occupare volumi di gran lunga superiori a quelli corrispondenti alle sostanze di partenza. Quindi, se una certa quantità di sostanza esplose quando è racchiusa in un ambiente confinato (quale un reattore, una tubazione, un serbatoio), i gas provocano sulle pareti una pressione istantanea ed elevatissima che facilmente ne provocherà la rottura. Se poi i gas prodotti dalla reazione esplosiva presentano caratteristiche di pericolosità (per esempio infiammabilità e/o tossicità) gli effetti dell'esplosione non sono limitati al solo fenomeno fisico (*onda di pressione o onda d'urto*) ma possono essere accompagnati da incendio e da rilasci tossici⁽²⁾.

1.1.2 Tossicità ed eco-tossicità

Quando una sostanza chimica è assorbita da un organismo, essa può essere soggetta a metabolizzazione, accumulo e eliminazione, senza necessariamente implicare effetti tossici.

I fattori che determinano la tossicità di una sostanza per un organismo sono tra l'altro legati alle sue caratteristiche strutturali ed alla dose assorbita, oltre che alla suscettibilità del singolo individuo a rispondere all'esposizione.

La stima della tossicità di una sostanza viene condotta attraverso l'analisi degli effetti, a vari livelli di esposizione, per mezzo di esperimenti su animali da laboratorio e, quando è possibile, attraverso indagini epidemiologiche capaci di valutare anche il contributo dovuto alla suscettibilità individuale della specie umana.

A differenza delle situazioni incidentali che coinvolgono sostanze note, il rilascio tossico conseguente alla perdita indesiderata di un'apparecchiatura è di per sé stesso di estrema criticità per la natura potenzialmente sconosciuta dei contaminanti che compongono la nube. In queste circostanze diventa fondamentale avere valutato a priori la possibilità che si formino sostanze pericolose analizzando i casi di possibile deviazione del processo, e di conseguenza avere adottato la scelta delle misure di protezione che devono comunque privilegiare il contenimento e l'abbattimento degli sfiati.

Nel caso dell'eco-tossicità l'organismo bersaglio è un qualsiasi organismo vivente vegetale o animale escluso l'uomo. Essa viene differenziata in base al mezzo in cui si disperde: si può distinguere infatti un'eco-tossicità acquatica ed un'eco-tossicità terrestre. L'eco-tossicità viene valutata non solo sulla base della concentrazione della sostanza, ma anche in relazione agli effetti biologici che essa provoca⁽²⁾.

1.2 La valutazione del rischio in campo industriale

Tutte le attività umane potenzialmente espongono gli individui che vi partecipano al rischio di ricevere un danno dal verificarsi di un incidente di origine imprevedibile.

Si definisce *rischio* il danno incerto a cui un dato soggetto si trova esposto a possibili eventi o concatenazione favorevoli degli stessi. Da un punto di vista analitico, il rischio di un incidente può essere definito come la combinazione dei danni causati dall'incidente stesso e delle probabilità che esso si verifichi. La definizione quantitativa convenzionalmente adottata di rischio è:

$$R = f \cdot M \quad (1.1)$$

dove f indica la *frequenza di accadimento* dell'evento incidentale e M denota la *magnitudo* dei suoi effetti, ovvero la consistenza delle sue conseguenze; la grandezza R nel gergo tecnico prende il nome di *indice di rischio*.

Per poter assegnare un valore all'indice di rischio correlato ad un determinato incidente occorre allora conoscere due parametri:

- la frequenza stimata di accadimento, per la cui valutazione esistono delle procedure basate su una dettagliata analisi della vita e delle condizioni operative della struttura che è "candidata" ad essere sede dell'incidente
- la magnitudo delle sue conseguenze in termini di vittime e danni, tenendo conto degli innumerevoli fattori che intervengono e pesano sulla individuazione di un danno di riferimento che sia accettabile per tutti.

Dalla definizione di rischio, specificata nell'equazione (1.1), quattro sono i livelli di rischio che si possono verificare:

- *alta frequenza e alto magnitudo*; in questo caso la situazione è intollerabile e ci si potrebbe ritrovare in uno stato di violazione della Legge e delle normative aziendali;
- *alta frequenza e basso magnitudo*; la situazione può essere tollerabile anche se è necessario un costante monitoraggio dell'esercizio, implementando il controllo nei punti dell'impianto che possono risultare più critici;
- *bassa frequenza e alto magnitudo*; in questa condizione è importante che l'impianto sia costruito con efficienti misure di protezione in modo da avere una valida funzionalità nel caso si verificassero violenti incidenti. Ovviamente a ciò conseguono robusti costi nella gestione del rischio;
- *bassa frequenza e basso magnitudo*; a tali condizioni l'impianto sta esercendo in condizioni di sicurezza, anche se è bene sottolineare che l'attenzione verso la sicurezza non va mai

trascurata in nessun caso e un impianto industriale deve essere sempre mantenuto monitorato nelle giuste misure.

La valutazione dei rischi di un processo industriale consiste in una procedura logica, ponderata sulle misure preventive e mitigative adottate dal fabbricante, divisa nei seguenti punti:

1. *identificazione degli incidenti* che sono ipotizzabili in un dato contesto (strutturale, funzionale, ambientale, ecc.);
2. *valutazione quantitativa dei fattori che determinano il rischio*, ovvero valutare le probabilità di accadimento dell'incidente e l'estensione e la gravità delle conseguenze dannose in classici parametri epidemiologici di certi eventi non desiderati (morte, invalidità, danni di varia natura) in rapporto alla popolazione effettivamente esposta al fattore di rischio considerato;
3. *valutazione e controllo del rischio*, ossia confrontare gli indici di rischio ottenuti con eventuali obiettivi di sicurezza, al fine di stabilire l'accettabilità o meno del rischio; in caso di rischio troppo alto, occorre individuare, realizzare e registrare delle azioni di intervento sui fattori che determinano l'evento, per diminuire le frequenze di accadimento dell'incidente e le conseguenze ad esso associate;
4. *revisione della valutazione del rischio ed eventuali modifiche*.

Tale procedura è essenziale che venga eseguita per la realizzazione di nuovi processi, ma è opportuno che venga anche ripetuta durante il ciclo di vita di un impianto in modo da trarne migliorie per mantenere l'esercizio in condizioni sempre più accorte nell'ambito della sicurezza, soprattutto in concomitanza di modifiche all'impianto o al processo⁽²⁾.

Capitolo 2

Studi calorimetrici per la valutazione del rischio

L'attenzione alla pericolosità delle reazioni chimiche è soprattutto focalizzata sulle reazioni esotermiche poiché presentano una maggiore criticità dal punto di vista del controllo impiantistico. Ciò però non vuol dire che la conduzione di una reazione endotermica sia priva di pericoli, poiché in questo caso i prodotti di reazione hanno un contenuto energetico più elevato delle sostanze di partenza, che li rende termicamente instabili e più facilmente soggetti alla decomposizione esotermica⁽²⁾. Inoltre altri fattori di rischio sono associati alla formazione di intermedi altamente instabili o al decorrere anomalo della reazione stessa.

I principali parametri chimico-fisici e termodinamici che caratterizzano una reazione dal punto di vista della pericolosità è possibile ricavarli da dati di letteratura o da calcoli predittivi teorici. Il Capitolo “*Desktop Methods*” dell’HarsBook pubblicato dal network europeo HarsNet, dedito alla valutazione del pericolo termico dei sistemi altamente reattivi, riporta alcuni nominativi di banche dati ed enciclopedie relative a sostanze e preparati chimici considerati pericolosi e illustra un metodo predittivo per il calcolo dei calori di reazione usando i valori dell’energia di legame; tale metodo calcola l’entalpia di reazione come la sottrazione tra la sommatoria dell’energia di legame di tutti i legami rotti e la sommatoria dell’energia di legame di tutti i legami formati .

Per una caratterizzazione più affidabile, si deve tuttavia far ricorso a tecniche sperimentali.

2.1 Applicazione della calorimetria di reazione per reazioni fuggitive

La scarsa attenzione alla sicurezza di un processo aumenta di molto la probabilità che si verifichino reazioni fuggitive nei reattori industriali. A questo scopo sono stati sviluppati una serie di scenari relativi ai fenomeni *runaway*. L’obiettivo è quello di ottenere una stima che quantifichi le caratteristiche di questi potenziali fenomeni termici. I quesiti principali sono:

1. L’efficienza del sistema di raffreddamento permette di controllare la temperatura di processo?
2. Qual è la temperatura che può essere raggiunta nel caso la reazione desiderata si evolva in una reazione *runaway* o si sviluppino reazioni di decomposizione ?
3. Qual è lo scenario più critico che si può verificare nel caso di reazione *runaway*?
4. Quanto veloci sono il fenomeno *runaway* della reazione desiderata e il fenomeno *runaway* delle reazioni di decomposizione?⁽²⁾

Ad eccezione della prima domanda, un metodo per rispondere alle domande precedenti, e che si andrà a sviluppare in questa Tesi, consiste nella calorimetria di reazione.

La calorimetria comprende l'insieme delle tecniche di misurazione della quantità di calore ceduto o assorbito durante i processi chimici e fisici.

Questa disciplina è fondamentale per lo studio delle reazioni chimiche e delle proprietà fisiche di qualsiasi composto, al fine di trarre informazioni per mantenere i processi industriali in condizioni di sicurezza; i dati raccolti con queste tecniche sono utili per:

- studiare l'adeguatezza del processo scelto;
- evitare reazioni secondarie indesiderate o decomposizioni di sostanze pericolose;
- aiutare nella scelta tra diversi metodi di prevenzione di reazioni fuggitive;
- progettare sistemi di sicurezza;
- determinare i calori specifici, le capacità termiche, i calori latenti e le variazioni di entalpia relativi alle sostanze e ai processi in esame;
- svolgere altri calcoli di interesse ingegneristico.

Con queste analisi si riescono a determinare il profilo nel tempo del calore sviluppato da un processo, risultando poi utile per estrapolare dati che permettono di risolvere i bilanci di energia e per fare considerazioni sull'operatività di un impianto.

Oltre a ciò la calorimetria non solo fornisce informazioni sullo sviluppo della reazione chimica, ma anche sui parametri reattoristici necessari per operare in condizioni di sicurezza e realizzare una progettazione adeguata ed efficiente del reattore; dato che la velocità con cui il calore viene rilasciato è direttamente proporzionale alla velocità di reazione, la calorimetria applicata alle reazioni chimiche permette di comprendere facilmente i parametri cinetici e termodinamici delle reazioni chimiche (calore di reazione, velocità di reazione e conversione).

Ricapitolando, i principali dati che si riescono ad estrapolare dall'analisi calorimetrica sono:

- cinetiche di reazione
- velocità della produzione del calore
- potenza refrigerante necessaria per il controllo della temperatura nel reattore
- temperatura massima raggiungibile dalla reazione in condizioni adiabatiche
- coefficiente globale di scambio termico

Ad ogni modo è giusto precisare che gli studi calorimetrici non sono metodi selettivi. Infatti se nel sistema considerato avvengono reazioni in parallelo, allora è impossibile distinguerne i processi entalpici delle singole trasformazioni⁽²⁾.

2.2 Definizione dei parametri rilevanti in analisi del rischio

In ogni analisi di processo ci sono principalmente quattro parametri che è necessario monitorare costantemente: temperatura, pressione, calore sviluppato e tempo. In linea generale si può dire che al crescere di questi parametri cresce anche il rischio di incidente.

Per quanto riguarda la temperatura, i parametri fondamentali da dover conoscere per lo studio della pericolosità delle reazioni esotermiche sono:

- **Temperatura di processo** (T).
- **Massima temperatura della reazione di sintesi** ($MTSR$, *Maximum Temperature Synthesis Reaction*); che indica la temperatura massima raggiungibile nel reattore in condizioni adiabatiche, considerando che avvenga solamente la reazione di sintesi desiderata. In un processo *batch* può essere calcolata attraverso analisi di calorimetria adiabatica o stimata attraverso la seguente equazione:

$$MTSR = T - \frac{\Delta H_{reaz}}{C_p} \quad (2.1)$$

dove ΔH_{reaz} è il calore di reazione per unità di massa e C_p il calore specifico a pressione costante della miscela di reazione.

- **Aumento adiabatico di temperatura** (ΔT_{ad}); che indica l'incremento massimo di temperatura, considerando tutte le reazioni che complessivamente si possono verificare nel sistema in condizioni adiabatiche. I parametri che influenzano il ΔT_{ad} e sui quali è possibile intervenire sono la massa totale del sistema (non solo quella dei reagenti) ed il calore specifico; un sistema reagente maggiormente diluito, o accompagnato da composti con elevato calore specifico, raggiunge valori di ΔT_{ad} inferiori e quindi rappresenta un livello superiore di sicurezza del processo.
- **Temperatura di inizio esotermia** (T_{onset}); che indica la minima temperatura alla quale si osserva un fenomeno esotermico. Il valore di tale parametro dipende dalla sensibilità dello strumento di misura utilizzata; se la sensibilità è alta, T_{onset} verrà rilevata prima e dunque risulterà minore rispetto alla temperatura rilevata da uno strumento meno sensibile.
- **Temperatura di decomposizione** (T_d); che indica la temperatura di inizio decomposizione. Una decomposizione esotermica è una trasformazione chimica, generalmente indesiderata, che avviene con sviluppo di calore e che coinvolge un solo composto. Queste reazioni avvengono generalmente secondo un meccanismo a stadi e la relativa cinetica risulta abbastanza complessa. Una stima del pericolo associato alla decomposizione è data dal valore dell'entalpia di formazione del composto, valore che in qualche modo rappresenta l'energia potenzialmente rilasciabile dalla sostanza. Confrontare T_d con la massima temperatura raggiungibile nel sistema è fondamentale per stabilire le conseguenze della perdita di controllo del processo. Poiché i prodotti di decomposizione non sono sempre noti a priori, è difficile calcolare l'entalpia di decomposizione anche se sono noti i calori di formazione dei composti di partenza. La conoscenza dei prodotti di decomposizione è importante anche per valutare il loro grado di pericolosità dal punto di vista ambientale e tossicologico.
- **Temperatura di inizio autoaccelerazione termica** ($SADT$, *Self Accelerating Decomposition Temperature*); che indica la temperatura alla quale la velocità di generazione del calore diventa uguale alla capacità di dispersione del sistema. Dipende dalla costante di raffreddamento (cioè dalle dimensioni del sistema) e dai parametri termocinetici di reazione.

- **Massima velocità di autoriscaldamento;** massimo rateo di crescita della temperatura in condizioni adiabatiche.

I parametri appartenenti alla categoria calore e potenza sono:

- **Potenza rilasciata** (\dot{Q}_R); che indica il calore rilasciato dal sistema in un certo periodo di tempo.
- **Massima potenza rilasciata** (\dot{Q}_{Rmax}); la quantità massima di calore rilasciato dal sistema in un certo periodo di tempo.
- **Calore sviluppato** (Q_R); che indica la quantità totale di calore rilasciato dal sistema dall'inizio del processo studiato (sintesi o decomposizione) fino ad un certo tempo, ovvero è l'integrale del calore nel tempo. Per un processo a conversione totale ed unica reazione corrisponde al calore di reazione (o decomposizione) alle condizioni di processo.

Infine per la categoria tempo sono da ricordare:

- **Tempo per raggiungere la massima velocità** ($TMRad$, *Time to Maximum Rate*); che indica il tempo necessario al raggiungimento della massima velocità di autoriscaldamento in condizioni adiabatiche. Dipende sia da reazioni secondarie che dalla decomposizione, nonché dalla temperatura iniziale.
- **Tempo d'induzione;** che indica il tempo dopo il quale si sviluppa un fenomeno esotermico in condizioni isoterme. E' funzione della temperatura e della concentrazione⁽²⁾.

2.3 Bilancio di energia

I calorimetri di reazioni sono dei veri e propri reattori agitati ed incamiciati, geometricamente simili ai reattori di scala industriale. A tale proposito i bilanci di energia tra calorimetri di reazione e reattori agitati sono analoghi.

L'equazione che rappresenta il bilancio di energia per un sistema agitato è la seguente:

$$\dot{Q}_{acc} = \dot{Q}_{reaz} + \dot{Q}_{sc} + \dot{Q}_{lossr} + \dot{P}_{stirrer} + \dot{Q}_C \quad (2.2)$$

Il termine di sinistra dell'equazione rappresenta la variazione di calore nel tempo, ovvero l'accumulo di calore nel sistema:

$$\dot{Q}_{acc} = m_{reaz} C_{p,reaz} \frac{dT_r}{dt} \quad (2.3)$$

in cui ($m_{reaz} \cdot C_{p,reaz}$) è la capacità termica del sistema reattivo e T_r la temperatura all'interno del reattore.

Passando all'equazione di destra, il primo termine \dot{Q}_{reaz} indica il flusso di calore sviluppato dalla reazione:

$$\dot{Q}_{reaz} = r V_L (-\Delta H_{reaz}) \quad (2.4)$$

dove r è la velocità di reazione, V_L il volume della massa reagente e ΔH_{reaz} è la variazione entalpica della reazione.

Proseguendo si ha \dot{Q}_{sc} che è il flusso di calore scambiato tra il reattore e la camicia di termoregolazione; la relazione per il calcolo di questa potenza termica è riportata nell'equazione (2.5):

$$\dot{Q}_{sc} = (U \cdot S)_j \cdot (T_j - T_r) \quad (2.5)$$

Si può notare che \dot{Q}_{sc} è determinabile dal prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico (U), la superficie di scambio (S), e la differenza di temperatura tra reattore e camicia ($T_j - T_r$). Ma è anche pari alla potenza termica acquistata o persa dal fluido di servizio espressa dal prodotto tra la portata del fluido di servizio (w_j), il suo calore specifico ($C_{p,j}$) e la differenza di temperatura fra entrata e uscita ($T_j^{INL} - T_j^{OUT}$).

Il terzo termine \dot{Q}_{lossr} indica il calore disperso all'ambiente, calcolato con la formula (2.6).

$$\dot{Q}_{lossr} = (U \cdot S)_{ext} \cdot (T_{amb} - T_j) \quad (2.6)$$

dato dal prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico (U_{ext}) e la parete esterna della camicia (S_{ext}), con la differenza di temperatura tra camicia ed ambiente esterno ($T_{amb} - T_j$).

Dopodiché si trova \dot{P}_{stirr} che è la potenza sviluppata dall'agitazione, calcolata secondo l'espressione (2.7).

$$\dot{P}_{stirr} = 2 \pi M_d N \quad (2.7)$$

nella quale M_d è il momento torcente dell'agitatore ed N la velocità dell'agitazione.

Infine \dot{Q}_C è il flusso di calore di compensazione.

A seconda del criterio di misura utilizzato certi termini dell'equazione (2.2) possono essere semplificati o trascurati ⁽²⁾.

2.4 Classificazione dei calorimetri di reazione

Definire le modalità operative di un test calorimetrico significa selezionare gli adeguati profili di temperatura che si vogliono studiare, compatibilmente con lo strumento a disposizione e con i risultati che si vogliono ottenere.

2.4.1 Calorimetria di reazione isoterma

I calorimetri isotermi sono i più usati in quanto i risultati che si ottengono sono direttamente applicabili ai reattori industriali. Essi consentono inoltre la determinazione diretta della velocità di reazione permettendo di studiare gli effetti di temperatura di reazione e concentrazione dei reagenti, in maniera disgiunta, sul decorrere della reazione. Attraverso l'uso di queste apparecchiature è anche possibile determinare il coefficiente di scambio termico globale, parametro necessario per la taratura dell'apparecchiatura stessa. Questi calorimetri possono lavorare in due modalità principali, a seconda di come la temperatura interna del reattore è controllata:

- *modalità a compensazione di calore*, in cui la temperatura è mantenuta costante a fronte dell'azione diretta di un sistema di generazione di calore sulla miscela di reazione.

- *modalità di flusso di calore*, in cui la temperatura è mantenuta costante a fronte del controllo del flusso di calore scambiato tra il sistema reagente e il fluido circolante nella camicia esterna.⁽³⁾

2.4.1.1 Calorimetri a compensazione di calore

I calorimetri a compensazione di calore sono costituiti da un reattore e da almeno una camicia esterna di termostatazione. Nel reattore è inserito un elemento riscaldante che fa mantenere costante la temperatura nell'ambiente di reazione.

La determinazione del calore di reazione è effettuato tramite la misura della temperatura nel reattore, della temperatura in camicia e del calore fornito dall'elemento riscaldante.

Risolviendo il bilancio energetico, in cui il termine d'accumulo è nullo, e imponendo come costanti il flusso di calore attraverso la parete del reattore ed eventuali perdite di calore verso l'esterno, si determina il flusso di calore di reazione come differenza tra i valori di calore di compensazione (a vari istanti di tempo).

Assumere \dot{Q}_{sc} costante implica imporre il prodotto $U \cdot S$ costante, dato che T_r e T_j sono già costanti⁽³⁾. Tale considerazione limita l'applicazione di questi calorimetri, dato che in molte condizioni industriali di processo il flusso di calore scambiato tra reattore e camicia non è costante.

2.4.1.2 Calorimetri a flusso di calore

Nei calorimetri a flusso di calore il controllo della temperatura non è effettuato direttamente sulla miscela reagente ma avviene regolando certi parametri, specifici con la tipologia di calorimetro elencata in seguito:

- *Calorimetri con controllo di un elemento scambiatore di calore inserito nella parete del reattore*, dove si ha il vantaggio (rispetto ai calorimetri a compensazione) di non avere un elemento riscaldante "ingombrante" all'interno del reattore, che modifica il regime fluidodinamico (e quindi di scambio termico) nel sistema reagente.
- *Calorimetri con controllo tramite elemento Peltier*, dove il controllo del flusso di calore è fatto variando l'intensità di corrente nell'elemento Peltier (collocato nella parete del reattore). Questi calorimetri trovano applicazione abbastanza limitata per via del loro alto costo e complessità di utilizzo.
- *Calorimetri con controllo della temperatura della camicia*, largamente usati per risalire al coefficiente di scambio termico del sistema reagente e la riproducibilità dei risultati ottenuti su reattori di scala industriale. In base al tipo di calcolo effettuato per determinare il calore scambiato tra il sistema reagente ed il fluido di servizio termico, vengono individuate due sottocategorie. Una di queste comprende i calorimetri a flusso di calore, dove la potenza sviluppata dal campione è considerata pari al flusso di calore conduttivo attraverso la parete del reattore e viene quantificata grazie alla seguente equazione:

$$\dot{Q} = U \cdot S \cdot \Delta T \quad (2.8)$$

(dove ΔT è la variabile misurata dallo strumento, mentre il prodotto del coefficiente globale di scambio termico e della superficie di scambio si ottiene attraverso un'opportuna calibrazione, effettuata in genere ad inizio ed al termine della prova). L'altra categoria include i cosiddetti calorimetri a bilancio di calore, nei quali il bilancio globale di calore prevede il calcolo della potenza termica convettiva all'interno della camicia \dot{Q}_j , secondo la formula seguente:

$$\dot{Q}_j = \dot{m}_j \cdot C_{p,j} \cdot (T_j^{INL} - T_j^{OUT}) \quad (2.9)$$

(serve comunque fare una calibrazione per determinare il prodotto $(w_j \cdot C_{p,j})$ e le perdite di calore della camicia ⁽³⁾).

2.4.2 Calorimetria di reazione isoperibolica

Un limite dei calorimetri isotermi è legato al costo dell'apparato sperimentale, che richiede un complesso sistema di controllo e regolazione della temperatura nel reattore. Attraverso la calorimetria isoperibolica è possibile ottenere informazioni molto simili a quelle ottenute con la calorimetria isoterma; qui si lavora mantenendo costante la temperatura della camicia esterna, usando apparecchiature a costo più ridotto. Inoltre, la risoluzione del bilancio di calore non richiede la conoscenza del valore del coefficiente di scambio termico globale.

Questo vantaggio, insieme alla semplicità e la compattezza dell'apparato, deve però tenere conto del fatto che si dovrà usare una modellazione matematica accurata per eliminare l'effetto della variazione della temperatura di reazione. Tali limiti sono superati operando in condizioni quasi isoterme regolando la resistenza tra l'interno del reattore e l'ambiente circostante in modo da avere innalzamenti termici dell'ordine dell'unità di gradi centigradi⁽³⁾.

2.4.3 Calorimetria adiabatica

Questo ramo della calorimetria è fondamentale negli studi di sicurezza ed analisi del rischio, in quanto consente di simulare in laboratorio il comportamento di un processo in situazione *runaway*, quando cioè il calore sviluppato dalla reazione non riesce ad essere smaltito dal sistema di refrigerazione esterno. Uno dei principali vantaggi di tali calorimetri è la capacità di rilevare la presenza di reazioni secondarie e di decomposizione che possono aggravare il rischio del processo studiato. Il difetto principale di queste apparecchiature consiste, come per i calorimetri isoperibolici, nel dover applicare modelli matematici per valutare l'effetto della temperatura sui parametri cinetici e quindi sulla velocità di reazione. Il mancato controllo della temperatura comporta anche il rischio di innesco di reazioni secondarie ed il rischio di esplosioni.

Tipicamente durante una reazione esotermica adiabatica, si riscontra un profilo sigmoidale di temperatura nel tempo come quello riportato in Figura 2.1. Dalla conoscenza dell'aumento finale di temperatura si può risalire al rapporto tra il calore di reazione e il calore specifico della massa reagente⁽²⁾.

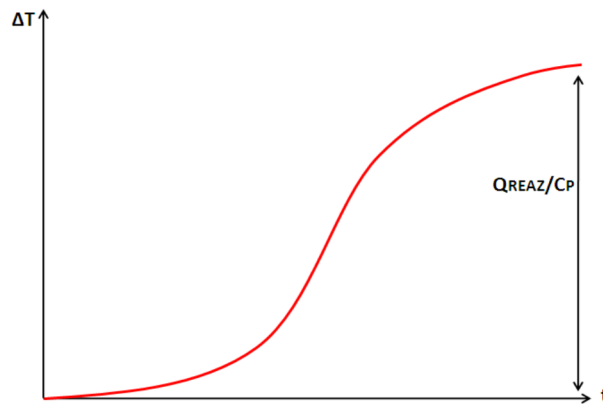


Figura 2.1 :Tipico profilo di temperatura nel tempo di una reazione esotermica, all'interno di un calorimetro adiabatico.

Dai dati raccolti durante un test adiabatico si possono calcolare ΔT_{ad} , il rateo di crescita della temperatura e della pressione, i picchi massimi di questi due parametri, la velocità di reazione globale e la resa di conversione. Il ΔT_{ad} si calcola una volta noti il ΔH_{reaz} , la quantità iniziale di reagente in moli n , il C_p e la massa m del reagente, attraverso la seguente equazione⁽⁴⁾:

$$\Delta T_{ad} = \frac{n \cdot (-\Delta H_{reaz})}{m \cdot C_p} \quad (2.10)$$

Nella realtà è impossibile ottenere un processo completamente adiabatico; parte del calore sviluppato dalla reazione viene assorbito dal porta-campione causando un aumento di temperatura minore rispetto a quello ideale teorico. Le deviazioni rispetto alla condizione adiabatica ideale sono essenzialmente di due tipi: lo scambio di calore dalla cella porta-campione verso le altre parti della camera di prova in cui è contenuta e quello dello stesso campione verso la cella porta-campione⁽⁴⁾. Lo scambio tra cella e camera di prova cresce con l'aumentare della velocità di auto-riscaldamento e dipende dalle caratteristiche costruttive intrinseche dello strumento di misura, che determinano la sensibilità dell'apparecchio in termini di capacità di rilevare l'inizio degli effetti esotermici e di accompagnarne fedelmente l'evoluzione.

Per tenere conto invece del calore generato dal campione e quello andato a riscaldare il contenitore, si definisce il fattore di inerzia termica Φ , che dipende dal rapporto tra le capacità termiche della massa di campione e della cella porta-campione impiegata, e che equivale al rapporto tra il ΔT_{ad} teorico e quello sperimentale.

$$\Phi = 1 + \frac{\text{capacità termica del portacampione}}{\text{capacità termica del campione}} = \frac{\Delta T_{ad,teorico}}{\Delta T_{ad,sperimentale}} \quad (2.11)$$

In condizioni adiabatiche $\Phi = 1$, ma nel caso $\Phi = 2$, ad esempio, solo metà dell'energia liberata dalla reazione chimica ha aumentato la temperatura della miscela, l'altra metà invece è servita a riscaldare la cella porta-campione.

Sostanzialmente, in scala ridotta la capacità termica della cella porta-campione rappresenta una frazione molto meno trascurabile di quella complessiva rispetto alla situazione che si verifica in un reattore industriale dove, nel corso di una reazione *runaway*, le condizioni che si instaurano sono

molto vicine all'adiabaticità ($\Phi = 1,05$). Dal punto di vista pratico, l'innalzamento di temperatura del campione ottenuto nelle condizioni sperimentali è quindi solo una quota di quello che si avrebbe nel reattore industriale.

Con un'apparecchiatura sperimentale con un fattore Φ elevato non si può pertanto escludere di avere trascurato fenomeni (ad esempio eventuali reazioni secondarie del prodotto, oppure decomposizione termica del solvente) che potrebbero avvenire in un campo di temperatura che di fatto non può essere raggiunto in scala ridotta, ma non è escluso possano verificarsi su scala reale. Per superare questi svantaggi, sono stati sviluppati apparecchi con Φ molto basso, utilizzando un sistema di compensazione delle pressioni interna ed esterna alla cella di misura, realizzata con una parete metallica sottile.

Un elemento a favore dei calorimetri che hanno un Φ elevato riguarda il calcolo dell'entalpia di reazione, che risente molto meno dell'in-accuratezza del calore specifico del campione (mentre invece può essere misurato o calcolato con precisione quello della cella porta-campione al variare delle condizioni di temperatura, essendo solitamente metallica). Inoltre la stessa inerzia termica della cella porta-campione ne rende più semplice e riproducibile il controllo dell'adiabaticità da parte del sistema di regolazione della temperatura che controlla il flusso di calore tra parete della cella e strumento di misura.

Il valore di Φ a rigore non si mantiene costante nel corso di una prova, a causa della dipendenza delle capacità termiche dalla temperatura e dalla composizione, ovvero dal grado di conversione; generalmente il calore specifico della miscela è calcolato come una media aritmetica tra quello dei reagenti e quello dei prodotti. Variazioni ben più significative di Φ si hanno naturalmente nelle prove condotte in semi-batch, poiché la massa del campione aumenta progressivamente nel tempo⁽²⁾.

2.5 Confronto fra le varie tecniche calorimetriche

Nella Figura 2.2 vengono mostrati i profili termici che si delineano nelle modalità calorimetriche illustrate precedentemente.

Osservando i profili della temperatura in Figura 2.2 si possono fare le seguenti considerazioni rispetto le diverse tipologie calorimetriche:

- I calorimetri adiabatici sono caratterizzati da un'altissima resistenza al trasferimento di calore tra reattore e ambiente esterno, al punto che si può assumere il sistema reagente come un sistema isolato, dove l'aumento di temperatura è reputabile al grado d'esotermicità della reazione;
- I calorimetri isotermini sono caratterizzati da una bassissima resistenza al trasferimento di calore tra reattore e ambiente esterno, che garantisce la stazionarietà della temperatura nell'ambiente di reazione;

I calorimetri isoperibolici sono un caso intermedio tra i calorimetri adiabatici ed isotermici poiché la resistenza al trasferimento di calore tra reattore e ambiente esterno ha un valore finito.

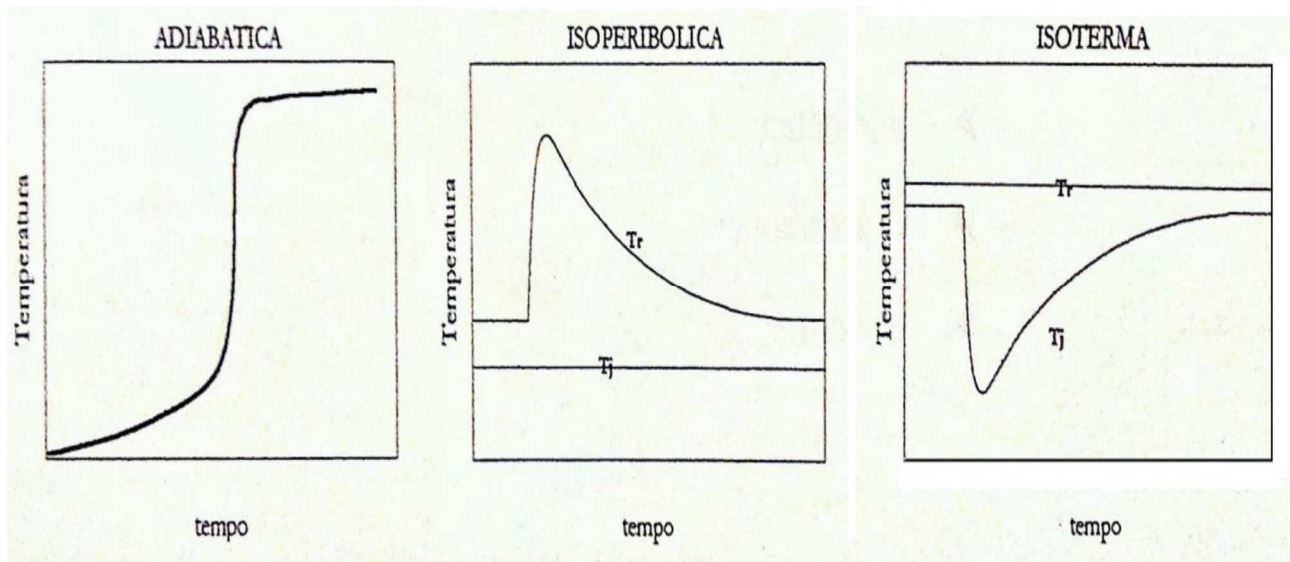


Figura 2.2 :Profili di temperatura per le modalità: adiabatica, isoperibolica ed isoterma (T_r =temperatura media nel reattore, T_j =temperatura media nella camicia)⁽³⁾.

Di seguito in Tabella 2.1 vengono descritti brevemente i vantaggi e gli svantaggi delle principali condizioni operative:

Tabella 2.1: Confronto tra calorimetri di reazione operanti in regime isoterma, isoperibolico ed adiabatico⁽³⁾.

Tipo di calorimetro	Vantaggi	Svantaggi
Isoterma	<p>La velocità di reazione è proporzionale al flusso di calore.</p> <p>Simula bene il comportamento di reattori in scala pilota ed industriale.</p> <p>E' possibile determinare il coefficiente globale di scambio termico.</p>	<p>E' necessario un monitoraggio della temperatura molto preciso.</p> <p>Il coefficiente globale di scambio termico deve essere determinato attraverso una calibrazione.</p> <p>Apparecchiatura complessa.</p>
Isoperibolico	<p>Apparecchiatura molto semplice, formata da un termostato principale e da un termometro secondario.</p>	<p>La temperatura influenza la cinetica di reazione, dunque anche in questo caso è necessario un modello matematico per determinare i parametri cinetici.</p>
Adiabatico	<p>Le variazioni di temperatura sono proporzionali alla conversione.</p> <p>Apparecchiatura relativamente semplice.</p> <p>Monitoraggio veloce.</p>	<p>La variazione di temperatura influenza la cinetica delle reazioni (insorgono reazioni secondarie). Si necessita perciò di modelli matematici precisi per non falsare i risultati.</p> <p>Rischio di reazioni molto esotermiche.</p> <p>Non applicabile a reazioni endotermiche.</p> <p>Non applicabile ai reattori industriali.</p>

Capitolo 3

Descrizione del sistema reagente

Il processo di idrogenazione catalitica dei nitro composti organici è una delle vie più utilizzate per l'inserimento della funzionalità amminica negli intermedi organici di interesse nel settore farmaceutico, agroalimentare e nella sintesi di poliuretani.

L'idrogenazione catalitica dei nitro composti organici è caratterizzato da due aspetti, il primo vantaggioso e il secondo svantaggioso:

- Tali composti sono facilmente idrogenabili e il processo può essere condotto in un vario *range* di condizioni operative (di temperatura, di pressione, di fase, ecc);
- Gli intermedi idrossilaminici sono termicamente instabili e possono andare incontro a reazioni di disproporzione fortemente esotermiche, che possono essere fonte di forti pressurizzazioni nelle apparecchiature e portare a fenomeni esplosivi.

Tipicamente queste reazioni sono condotte in sistemi trifasici su catalizzatori metallici come platino, palladio, nichel o rame supportati su allumina, carbone attivo o gel di silice. E' tuttavia possibile reperire casi sperimentali o processi industriali in cui viene usato un tipo particolare di catalizzatore, la cui scelta è ponderata sul prodotto desiderato, sul substrato di reazione e dalla natura dei gruppi funzionali nei reagenti⁽⁵⁾.

Le condizioni sperimentali in cui si svolgeranno le prove di idrogenazione studiate in questo lavoro di Tesi sono riportate nel seguente elenco puntato:

- Temperatura nel reattore settata a 50°C;
- Pressione massima nel reattore pari a 6,5 bar;
- Reazione in presenza di un catalizzatore al palladio su carboni attivi, fornito dalla Lundbeck, e drogato a vanadio e ferro per limitare il più possibile l'accumulo nel sistema degli intermedi idrossilaminici;
- Reazione in metanolo come solvente.

La stechiometria della reazione è mostrata in Figura 3.1 .



Figura 3.1 :Reazione stechiometrica di idrogenazione del nitrobenzene.

3.1 Il sistema LUPI

Il processo che ha ispirato questo lavoro di Tesi da parte dello stabilimento padovano della Lundbeck è il loro processo di sintesi del dapstone.

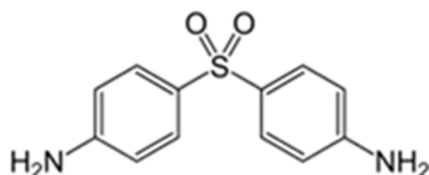


Figura 3.2 :Struttura molecolare di una molecola di 4,4'-diamino-difenil solfone(nome comune dapstone).

Il dapstone, la cui struttura molecolare è mostrata in Figura 3.2, è un farmaco usato congiuntamente con rifampicina e clofazimina per il trattamento della lebbra. E' classificato come antimetabolita e usato come antibiotico per i pazienti immunodepressi o altri casi personali particolari; la sua dinamica farmacologica non è ancora stata capita fino in fondo qualora usato nel trattamento delle dermatiti. Il dapstone fu scoperto nel 1908 da Fromm e Wittmann partendo dal 4-4' dinitrodifenilsolfuro; in Figura 3.2 è mostrata la catena delle reazioni di sintesi del dapstone condotte per la prima volta da Fromm e Wittmann.

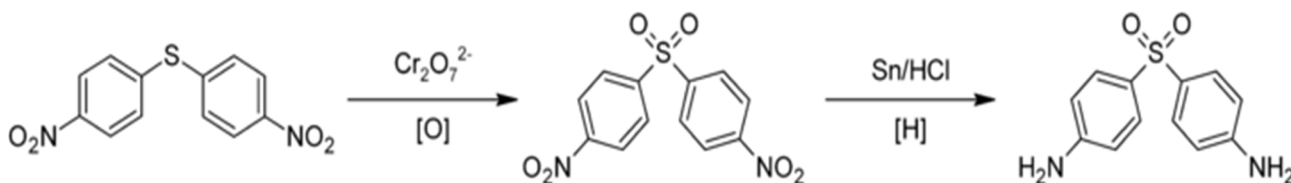


Figura 3.3 :Serie di reazioni per la sintesi del 4,4'-diamino-difenil solfone partendo dal4-4' dinitrodifenil solfuro⁽⁶⁾.

Il processo condotto dalla Lundbeck è abbastanza simile a quello illustrato in Figura 3.3 ed è condotto senza alcuna conoscenza dell'entalpia di idrogenazione dei nitro-intermedi: visto che il processo è facilmente controllabile, come anche detto nell'introduzione del Capitolo 3, i tecnici di impianto hanno preferito non spendere risorse monetarie e temporali nella ricerca delle caratteristiche energetiche e termodinamiche delle reazioni d'interesse. Comunque sia, tale esempio non sarebbe da imitare perché, come afferma un noto proverbio italiano, "la prudenza non è mai troppa".

Questo lavoro di Tesi, come premesso nell'introduzione del testo, vuole stilare un modello sperimentale di calorimetria di reazione in modo da individuare i valori entalpici dei processi di idrogenazione condotti nell'impianto di produzione di dapstone, in modo da conoscere al pieno il processo e incrementare il grado di sicurezza del processo stesso.

Per la stesura del modello verrà utilizzata una sostanza abbastanza simile e appartenente alla stessa famiglia degli intermedi organici nitrosi usati per la sintesi del dapsona, analizzato in altri lavori di Tesi e articoli scientifici: il nitrobenzene.

3.2 Il sistema campione

3.2.1 Generalità e maggiori utilizzi del nitrobenzene

Il nitrobenzene è il più semplice dei nitro composti aromatici; alle condizioni ambientali si presenta come un liquido oleoso di colore giallo dall'odore caratteristico simile alla fragranza rilasciata dalle mandorle.

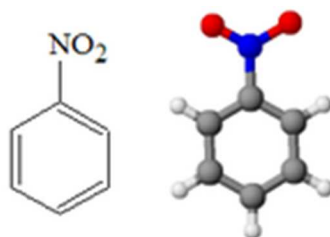


Figura 3.4 :Struttura molecolare del nitrobenzene.

Come si può notare dalla Figura 3.4, la struttura molecolare è simile a quella del benzene, a cui un idrogeno è stato sostituito dal gruppo nitro $-\text{NO}_2$.

La sua scoperta risale al 1847, quando il chimico Charles Mansfield fece reagire in determinate condizioni il benzene con l'acido nitrico.

Oltre ad essere l'intermedio principale per la sintesi dell'anilina, trova impiego nel settore farmaceutico per la sintesi dell'acetaminofene (un analgesico). Il nitrobenzene viene anche utilizzato come solvente e come blando ossidante in alcuni processi industriali⁽⁷⁾.

3.2.2 Reazione di sintesi del nitrobenzene e reattività

Il processo di produzione industriale si basa sulla reazione di nitratura del benzene, secondo il meccanismo mostrato in Figura 3.5 .

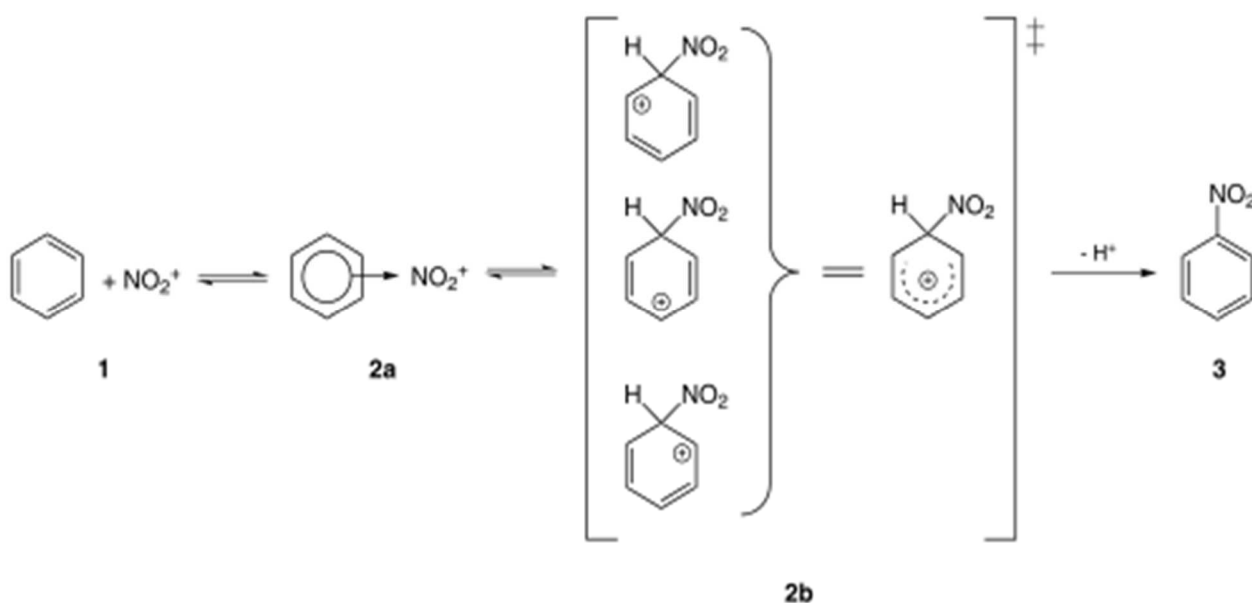


Figura 3.5 :Meccanismo di reazione di sintesi del nitrobenzene a partire dal benzene.
 1: Reagenti (benzene e ione NO_2^+); 2: Stato intermedio; 3: Prodotto (nitrobenzene).

Una delle principali reazioni, di interesse industriale, a cui partecipa il nitrobenzene sono reazioni di sostituzione elettrofila; le principali reazioni di sostituzione elettrofila includono nitrazioni, alogenazioni e solfonazioni. Il nitro gruppo è meta-orientante ed è un gruppo disattivante dell'anello benzenico⁽⁷⁾.

3.2.3 Identificazione dei pericoli e dei sintomi sull'uomo

Il pericolo principale legato al nitrobenzene è la sua tossicità (per inalazione, per contatto con la pelle e per ingestione): l'esposizione prolungata per inalazione e a contatto cutaneo è fonte di pericolo di gravi danni alla salute, anche irreversibili. La tossicità del nitrobenzene è in grado di danneggiare l'ambiente e gli organismi acquatici. E' sospettato di essere cancerogeno e di ridurre la fertilità.

La Figura 3.6 riassume in pittogrammi i pericoli associati al nitrobenzene.



Figura 3.6 :Pittogrammi di pericolo validi per il nitrobenzene. Da sinistra a destra : Tossicità acuta, Tossicità a lungo termine, Nocivo per l'ambiente e gli organismi.

I principali effetti acuti, la cui intensità dipende dalla dose assunta includono irritazione agli occhi, alla pelle e agli organi respiratori a seconda del tipo di assunzione; gli effetti cronici più noti sono danni epatici al fegato e psicosindrome organica al sistema nervoso.

3.2.4 Misure di primo soccorso

Il nitrobenzene non è infiammabile alle condizioni ambientali, ma può comunque alimentare un incendio in corso. I mezzi da utilizzare per l'estinzione di un incendio che coinvolga il nitrobenzene (sia come sostanza alimentante che come sostanza innescante) possono essere: anidride carbonica, schiume, polveri chimiche, acqua nebulizzata; occorre evitare i getti d'acqua. Per conoscere altre informazioni inerenti alla sicurezza nell'utilizzare, stoccare, processare il nitrobenzene occorre fare riferimento alle schede di sicurezza.

La Tabella 3.1 illustra le misure di intervento da seguire e atteggiamenti da evitare in caso di esposizione al nitrobenzene.

Tabella 3.1 :Da sinistra a destra : misure di intervento immediato, misure di intervento successive e manovre/sostanze da evitare per le varie vie di esposizione al nitrobenzene⁽⁸⁾.

Via di esposizione	intervento immediato*	intervento successivo	manovre o sostanze da evitare
Inalatoria	Indossare i DPI previsti Aerare l'ambiente Allontanare il paziente dal luogo dell'infortunio	Somministrare ossigeno Ventilazione con ambu Praticare respirazione bocca-bocca Umidificare i gas inspirati	Nessuna
Cutanea	Indossare i DPI previsti Rimuovere gli indumenti	Lavare la cute con acqua e sapone Se sono presenti sintomi, consultare il medico	Non usare solventi
Per contatto con gli occhi	Lavare abbondantemente con acqua	Se sono presenti sintomi, consultare il medico	Nessuna
Per contatto per ingestione	Evacuare il materiale dalla faringe	Somministrare carbone attivato	Non provocare il vomito Non somministrare nulla se presente coma o insufficienza respiratoria

Capitolo 4

Calibrazione del reattore calorimetrico

Prima di iniziare con le prove di idrogenazione è opportuno calibrare l'apparecchiatura, andando a sintonizzare i regolatori presenti e a calcolare il coefficiente di scambio termico relativo all'apparato calorimetrico. Infatti, il coefficiente $(U \cdot S)_j$ presente nell'equazione (2.5) è ancora non noto e per poter implementare i bilanci energetici descritti nella sezione 3 del Capitolo 2, è necessario conoscerne il valore. La messa a punto dell'apparecchiatura seguirà il seguente procedimento:

1. Sintonizzazione dei regolatori presenti nel sistema di termoregolazione usato per il controllo della temperatura nell'ambiente di reazione;
2. Determinazione del coefficiente di scambio termico tra la camicia e il reattore $(U \cdot S)_j$, una volta deciso il *tuning* dei vari regolatori.

Prima di descrivere la parte focale del Capitolo, è comunque opportuno descrivere brevemente l'apparato sperimentale dal punto di vista delle apparecchiature.

4.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

L'apparato sperimentale usato in quest'esperienza di Tesi è costituito dai seguenti componenti:

- ❖ Autoclave di laboratorio della Buchi, supportato da un trepiede, incamicciato e munito di agitatore.
- ❖ Centralina di controllo del motore *CYCLONE 075 BUCHIGLASUSTER*, collegato al personal computer
- ❖ Schede di acquisizione dati National Instruments, collegate al personal computer.
- ❖ Termocriostato della Huber Tango, mostrato in Figura 4.2.
- ❖ Personal Computer, tramite cui è possibile controllare e acquisire l'andamento dei valori sperimentali campionati attraverso un programma chiamato Calorimetro ver 1.6 che è stato stilato *ad hoc*.

Il reattore agitato ha un volume nominale pari a 250 millilitri ed è in acciaio hastelloy; temperatura e pressione massime supportabili dall'apparecchiatura sono rispettivamente 250°C e 60 bar.

Sul coperchio del reattore sono stati installati:

- due termoresistenze Pt100, una dedicata a monitorare la temperatura nell'ambiente di reazione e una collegata al termoscrivatore per effettuare la termoregolazione della camicia del reattore),
- un pressostato (per misurare la pressione nell'ambiente di reazione),
- un disco di rottura,
- una valvola di sfiato
- due valvole per l'inserimento di campioni liquidi e per i gas.
- la pala agitante è comandata da un motore *CYCLONE 075 BUCHIGLASUSTER* con accoppiamento magnetico al coperchio del reattore, così da eliminare il problema delle tenute.

Il reattore calorimetrico appena descritto è riportato in Figura 4.1



Figura 4.1 : Calorimetro di laboratorio munito del motore della rotante di agitazione interna.

Attraverso il termocriostato, mostrato in Figura 4.2, è possibile controllare sia la temperatura interna, ovvero quella del bagno contenente il liquido di termoregolazione, sia una temperatura esterna alla macchina, collocando opportunamente la termoresistenza Pt100 principale. Il fluido di servizio alla camicia del calorimetro è olio di silicone e può essere riscaldato o raffreddato (a seconda del valore aggiornato del set point della temperatura controllata). Le prove di idrogenazione che verranno svolte in seguito necessitano un controllo accurato della temperatura dell'ambiente di reazione; per questo si imposterà il termocriostato per una termoregolazione esterna.



Figura 4.2 : Termocriostato Huber Tango.

Il termocriostato supporta un computer di interfaccia e comando che permette di eseguire vari programmi, illustrati nell'apposito manuale operativo (come settare la temperatura di set point, aggiustare i parametri di *tuning* del regolatore PI interno, ecc.) .

Il regolatore interno al termocriostato è ad azione proporzionale-integrale (PI) e la sua sintonizzazione è fatta immettendo da tastiera un certo valore dell' "*object mass*", che corrisponde ad un certo accoppiamento di due numeri, legati all'entità delle azioni implementate dal regolatore (la prima legata all'azione proporzionale, la seconda legata a quella integrale).

Nella Tabella 4.1 vengono mostrati i valori numerici di prestazione per ogni "*object mass*" accettata dallo strumento, per la termoregolazione con set point esterno.

Tabella 4.1 : Object mass implementabili nel termocriostato e rispettive prestazioni, in termini di azione proporzionale e integrale del regolatore interno (Si prega di consultare il sottocapitolo 4.2 per maggiori chiarimenti sui termini appena usati).

Object mass	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Elemento "P"	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4
Elemento "I"	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3

Fatta questa descrizione delle apparecchiature e del programma di acquisizione usato, si possono illustrare le prove di calibrazione eseguite.

4.2 Sintonizzazione del regolatore PI

La sintonizzazione di un regolatore è la procedura con cui si assegnano i parametri su cui viene implementata la legge di controllo del regolatore, in base al segnale in ingresso al regolatore stesso. Per un regolatore PI la legge di controllo viene mostrata nell'equazione (4.1).

$$p = \bar{p} + 100/PB \cdot \left[e + \frac{1}{\tau_I} \cdot \int_0^t e \, dt \right] \quad (4.1)$$

dove :

- p è il segnale in uscita dal regolatore ad un certo istante
- \bar{p} è il segnale in uscita dal regolatore in condizioni nominali, quando l'errore e è nullo, e nella terminologia tecnica prende il nome di bias
- PB e τ_I sono i parametri di sintonizzazione del regolatore PI, indicati rispettivamente con banda proporzionale e tempo integrale.

Due grandezze chiavi per la scelta dei parametri di *tuning* di un regolatore sono la prestazione e la robustezza. La robustezza di un regolatore esprime la sua capacità di fronteggiare con delle buone prestazioni gli effetti sulla variabile controllata causati dal peggiore dei disturbi possibili; la prestazione esprime la rapidità con cui il sistema di controllo porta la variabile controllata ad un nuovo stato stazionario. Generalmente, all'aumentare delle prestazioni aumenta anche il carattere oscillatorio della variabile controllata prima di potersi assestare ad un certo stato stazionario.

Idealmente, si vorrebbe che il sistema di controllo possa garantire alte prestazioni e un vasto campo di robustezza. Tuttavia, nella pratica si verifica che un sistema di controllo con alte prestazioni e poco robusto e viceversa. Si può verificare empiricamente che:

- Al diminuire della banda proporzionale, aumentano le prestazioni del regolatore (e quindi cala la robustezza);
- All'aumentare del tempo integrale, aumenta la robustezza (e quindi calano le prestazioni).

I parametri di sintonizzazione che si andranno a stabilire con le prossime prove dovranno quindi garantire delle buone prestazioni, in modo da controllare la marcia della reazione in esame e prevenire scenari *runaway*, ma tenendo comunque un grado di robustezza discretamente alto,

perché avere troppe oscillazioni porterebbe a delle problematiche per l'elaborazione futura dei dati sperimentali.

Nella prassi industriale, si distinguono due tipologie di controllo:

- controllo in asservimento: qui si varia il set point della variabile controllata secondo un certo profilo e il sistema di controllo deve agire in modo che in ogni istante la variabile controllata si profili il più vicino possibile al set point.
- controllo in regolazione: qui il set point della variabile controllata rimane costante, ma si considerano variazioni della variabile controllata a causa di certi disturbi che entrano nel sistema di controllo; il sistema di controllo deve agire in modo da contrapporsi agli effetti sulla variabile controllata dovuti a questi disturbi, in modo che in ogni istante la variabile controllata sia il più possibile uguale al rispettivo set point.

4.3 Prove di sintonizzazione

Poiché la termoregolazione del calorimetro deve essere in grado di fronteggiare sbalzi termici dovuti al decorrere di reazioni non isoentalpiche, la sintonizzazione del regolatore sarà basata su delle prove di controllo in regolazione.

Il liquido scelto per questo tipo di prove è toluene, dato che si tratta di un composto organico sostituito dal basso grado di pericolosità, con caratteristiche fisico-chimiche simili a quelle del nitrobenzene. Dato che le prestazioni di un sistema di controllo non variano significativamente con la variazione dei parametri di *tuning*, si decide di svolgere le prove di regolazione ad un numero di giri della girante fissato e costante per le varie prove; il valore deciso è 500 giri al minuto. Il set point della temperatura dell'ambiente di reazione è fissato a 60°C; tale temperatura è decisa dal fatto che le reazioni di idrogenazione che si andranno ad analizzare in seguito saranno fatte condurre con l'ausilio di uno specifico catalizzatore, che permette il decorso della reazione da 50°C fino a un valore massimo accettato di 60°C.

Per simulare una reazione esotermica si introdurrà un pulso di 50 ml di toluene caldo (a circa 90°C) nell'ambiente di reazione, dopo aver tolto dal sistema lato reattore un ugual volume di toluene, così da mantenere costante l'hold-up di liquido nel calorimetro (fissato a 150 ml) e di conseguenza anche l'area disponibile per lo scambio termico. Dato che, come si vedrà nel seguito del Capitolo, l'entità del disturbo sulla temperatura controllata non è rilevante, la scelta del *tuning* ottimale per il regolatore PI del termocriostato sarà ponderata su considerazioni di tipo qualitativo dei profili ottenuti per le temperature d'interesse, ovvero la temperatura nel lato reattore e quella in ingresso e uscita dal lato camicia del calorimetro.

4.3.1 Prova di sintonizzazione con object mass=0

Questo accoppiamento è associato alle prestazioni minime del regolatore.

La risposta del sistema di termoregolazione al disturbo sulla temperatura controllata (la temperatura dell'ambiente di reazione) non è energica, dato che il picco viene smorzato dopo circa 400 secondi e i profili delle temperature in camicia non presentano rilevanti modifiche.

Difatti, le reazioni che si andranno a studiare sono molto esotermiche ed è opportuno che il sistema di controllo risponda in maniera pronta ed energica qualora venga rilevato un aumento brusco della temperatura.

4.3.2 Prova di sintonizzazione con object mass=3

Rispetto alla sintonizzazione precedente, si è aumentata l'azione integrale del regolatore. Si può notare un calo graduale della temperatura in camicia sia in ingresso che in uscita, dovuto al carattere "conservativo" del regolatore; dato che l'azione integrale è alta rispetto all'azione proporzionale, il regolatore agisce con basse prestazioni al disturbo. Sebbene tale scelta possa essere motivata qualora si instaurino comportamenti oscillanti nella variabile controllata (specie a fronte di disturbi molto intensi), per il nostro sistema risulta svantaggioso un aumento dell'azione integrale.

Il tempo di attenuazione è circa lo stesso della sintonizzazione precedente, e il sistema di termoregolazione non è sufficientemente veloce a rispondere al disturbo sulla temperatura controllata. Per tutti questi motivi, si sceglie di optare per una sintonizzazione ancora più prestante, ossia nelle prossime prove si andrà ad aumentare l'azione proporzionale del regolatore, andando eventualmente ad aggiustare l'azione integrale qualora richiesto.

4.3.3 Prova di sintonizzazione con object mass=12

Ora che si è aumentata l'azione proporzionale, il calo repentino della temperatura in ingresso e uscita della camicia avviene subito dopo l'entrata del disturbo nel reattore.

Ora il disturbo è smorzato in maniera più energica rispetto alle prestazioni base; infatti il picco sulla temperatura nel lato reattore del calorimetro è smorzato dopo circa 100 secondi.

Sebbene il sistema di raffreddamento risponda prontamente, la temperatura controllata non raggiunge subito il valore di set point: dopo il brusco smorzamento del pulso sulla temperatura controllata, si vede una coda di dati sperimentali dove la temperatura nel lato reattore del calorimetro è a circa mezzo grado sopra il set point. Questo "errore a stazionario" viene chiamato *offset* nella terminologia tecnica dei manuali di controllo di processo e viene ridotto aumentando l'azione l'integrale (mantenendo costante l'azione proporzionale).

4.3.4 Prova di sintonizzazione con object mass=13

Rispetto alla sintonizzazione precedente, si è aumentata l'azione integrale del regolatore. I profili ottenuti sono riportati in Figura 4.3 .

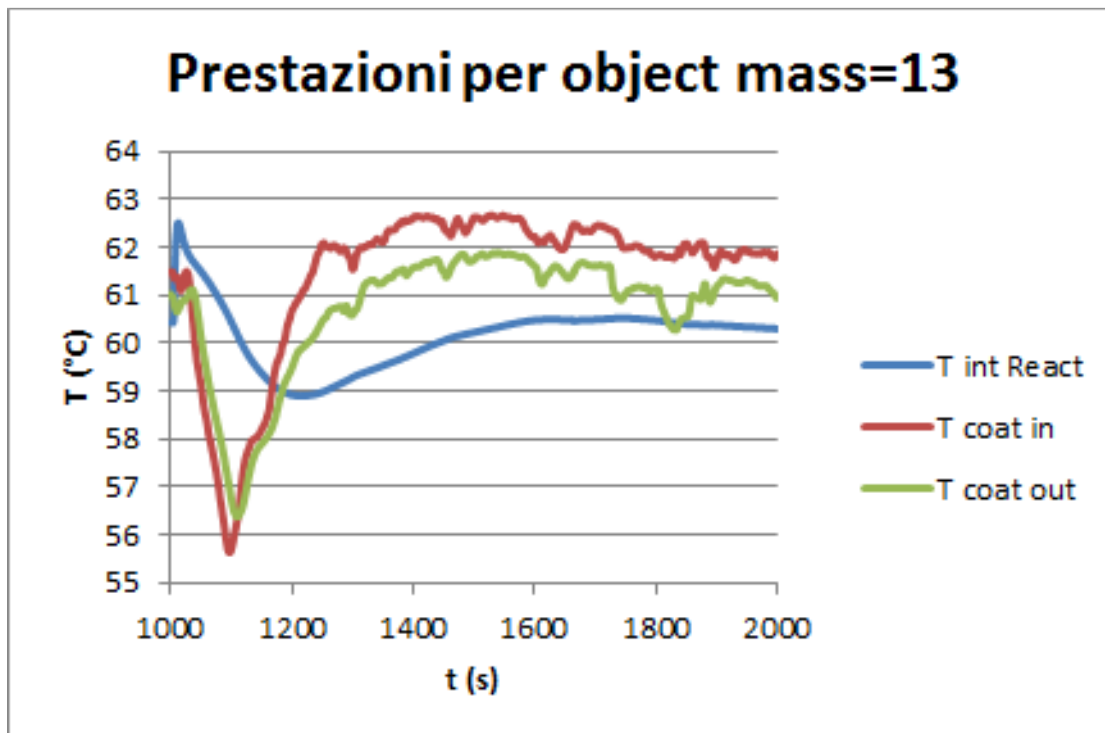


Figura 4.3 : Prestazione del regolatore interno al termocriostato per object mass=13.

Le prestazioni e il tempo di smorzamento del disturbo sono simili a quelli della sintonizzazione precedente, con il vantaggio che ora si è risolto il problema dell'*offset*.

Come si vede dalla Figura 4.3, la temperatura controllata presenta un *undershot*, ovvero un picco di valori inferiori al valore raggiunto alla fine dello stato transitorio. Comunque, tale *undershot* non complica l'analisi numerica dei dati per il calcolo dell'entalpia di reazione nei prossimi capitoli.

Fatte queste considerazioni, si decide di implementare questa configurazione di *tuning* per le prossime prove sperimentali.

4.4 Determinazione del coefficiente di scambio termico $(U \cdot S)_j$

Le prove di calibrazione sono state condotte in fase di riscaldamento e raffreddamento, aumentando e diminuendo di 10°C il set point della temperatura nel reattore, in un *range* di temperature da 40°C a 70°C, ovvero intorno ai valori della temperatura dell'idrogenazione che si andrà a studiare. Le prove sono state condotte mantenendo costante il numero di giri della pala agitante, e quindi si sono svolte tre successioni di rampe di temperatura in riscaldamento e in raffreddamento, rispettivamente a 500, a 1000 e a 1500 giri al minuto. L'hold-up di liquido nel reattore è mantenuto pari a 150 ml.

Il calcolo del coefficiente di scambio termico si basa sull'implementazione dell'equazione di bilancio (2.2) in cui si decide di trascurare:

- il termine Q_{reaz} , poiché le prove vengono condotte in assenza di reazione;
- il termine Q_{lossr} , perché di ridotta entità (si dovrà tenerne conto invece nella camicia del calorimetro);
- il termine $P_{stirrer}$, in quanto il toluene ha una viscosità molto ridotta, e quindi il termine risulta essere non influente;

- il termine \dot{Q}_c , dato che il calorimetro non implementa una sonda termica di compensazione.

Il bilancio per la camicia è riportato in seguito:

$$m_j c_{p,j} \frac{dT_j}{dt} = w_j c_{p,j} (T_j^{INL} - T_j^{OUT}) - \dot{Q}_{sc} - \dot{Q}_{lossj} \quad (4.2)$$

dove il termine m_j indica la quantità massiva di olio silconico in grado di riempire completamente la camicia stessa, e sarà uguale al *hold-up* totale della camicia moltiplicato per la densità alla temperatura media della camicia.

Il termine \dot{Q}_{sc} ha segno negativo in quanto è pari all'ammontare di calore perso o acquisito dall'ambiente di reazione (a seconda del segno del gradiente termico tra camicia e reattore); naturalmente la quantità di calore pari a \dot{Q}_{sc} è pari alla quantità di calore persa dalla camicia.

Le perdite di calore \dot{Q}_{lossj} sono pari alla potenza termica che esce dal sistema calorimetro e che va a disperdersi nell'ambiente; la forza motrice di questo fenomeno è il gradiente termico tra la camicia e appunto l'ambiente. Se si indica con T_{amb} la temperatura media dell'ambiente, è possibile esprimere \dot{Q}_{lossj} secondo l'equazione 4.3 .

$$\dot{Q}_{lossj} = (U \cdot S)_{ext} \cdot (T_j - T_{amb}) \quad (4.3)$$

dove $(U \cdot S)_{ext}$ è il coefficiente di scambio termico definito tra la camicia e l'ambiente.

Oltre ai coefficienti di scambio termico $(U \cdot S)_j$ e $(U \cdot S)_{ext}$, è opportuno fissare come parametro di calibrazione anche la portata in camicia w_j , poiché non è disponibile un sistema di misurazione della stessa. La determinazione di questi parametri è stata svolta seguendo un procedimento iterativo diviso in tre punti sostanziali:

1. Applicare il bilancio termico della camicia allo stato stazionario su cui si assesta il calorimetro dopo la variazione data al set point della T_r , così da non considerare il termine d'accumulo, e calcolare il rapporto tra $(U \cdot S)_{ext}$ e w_j , avendo deciso un certo valore di *guess* per $(U \cdot S)_j$ e w_j ;
2. Determinare il valore di $(U \cdot S)_j$ e w_j che va a ridurre al minimo la differenza tra i dati sperimentali di temperatura e i valori corrispondenti originati da un risolutore di equazioni differenziali che utilizzi come valori iniziali quelli di *guess* per $(U \cdot S)_j$ e w_j , utilizzando il rapporto calcolato nel punto precedente nell'implementazione del bilancio termico della camicia;
3. Sostituire i valori di *guess* con quelli ottenuti nel punto 2 e rieseguire il procedimento fino a che si ha convergenza tra le due coppie di valori per $(U \cdot S)_j$ e w_j .

Questo procedimento è stato eseguito tramite uno script in Matlab, costituito da 4 *function*, riportato in Allegato 2:

- Nella *function* principale, chiamata ‘calibrazione_Huber’, si caricano i dati della prova d’interesse, si seleziona una certa rampa in base a dei valori di input per la temperatura minima e massima cercata, si calcolano le proprietà fisiche dei fluidi, si impostano dei valori di primo tentativo per $(U \cdot S)_j$ e w_j , si calcola il rapporto tra $(U \cdot S)_{ext}$ e w_j e si visualizzano le differenze di temperature di interesse e i risultati provenienti dalla *function* che implementa la ricerca dei valori ottimali per $(U \cdot S)_j$ e w_j .
- Nella *function* chiamata ‘err’ si implementa il comando *fminsearch* per la ricerca dei valori ottimali per $(U \cdot S)_j$ e w_j , impostando come loro valore iniziale quelli di *guess* provenienti dalla *function* ‘calibrazione_Huber’. Ciò che la *function* svolge è la minimizzazione dell’errore tra i dati sperimentali di temperatura e i dati originati da due altre *function* che implementano i bilanci differenziali di energia (per il reattore e per la camicia); tale “ricerca del minimo errore” è fatta variando il valore di $(U \cdot S)_j$ e w_j , fino a che lo scarto raggiunge un valore minimo.
- Nella *function* ‘BER’ si originano dei valori della temperatura T_r secondo l’equazione differenziale che esprime il bilancio energetico del reattore esplicitato nell’equazione (2.2). In questa *function* l’unico parametro ottimizzabile è $(U \cdot S)_j$.
- Nella *function* ‘BEj’ si originano dei valori della temperatura T_j secondo l’equazione differenziale che esprime il bilancio energetico del reattore esplicitato nell’equazione (4.2). In questa *function* si ha un’ottimizzazione su entrambi i parametri $(U \cdot S)_j$ e w_j e si andrà a usare il termocriostato $(U \cdot S)_{ext}$ e w_j calcolato nella *function* ‘calibrazione_Huber’.

La superficie di scambio termico nel termine $(U \cdot S)_j$ risulta pari alla superficie di contatto tra l’ambiente di reazione e la camicia; tale area, secondo lo schema di Figura 4.4 è approssimabile alla somma della superficie laterale di un cilindro di diametro D_i (indicata con A_L) e un “bulbo” inferiore (dove risiede la vite di scarico) a forma di calotta sferica (indicata con A_B).

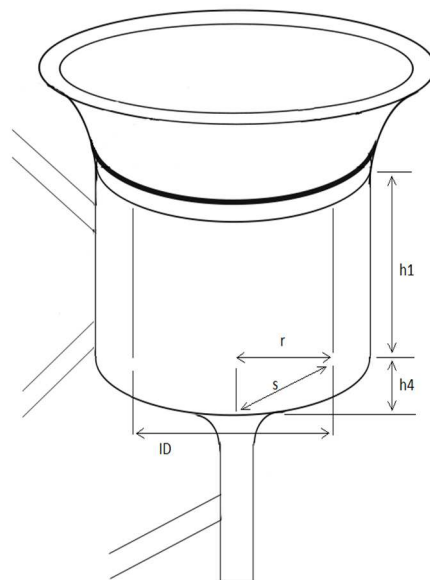


Figura 4.4 : Rappresentazione del reattore per la definizione dell’area di scambio termico tra reattore e camicia.

L'area A_L e l'area A_B sono determinate rispettivamente secondo l'equazione (4.4) e (4.5).

$$A_L = \pi D_i h_1 \quad (4.4)$$

$$A_B = \pi r s \quad (4.5)$$

dove s è calcolato secondo l'equazione (4.6):

$$s = \sqrt{r^2 + h_4^2} \quad (4.6)$$

Perciò, è possibile definire un coefficiente di scambio termico globale U_j dividendo la costante di proporzionalità tra calore scambiato e il gradiente termico tra camicia e reattore per l'area di scambio termico tra reattore e camicia pari a $A_L + A_B$.

Per un sistema agitato, come nel lato reattore del calorimetro preso in esame, è opportuno definire un parametro adimensionale correlato al numero di giri; tale numero è denominato numero di Reynolds ed è definito secondo l'equazione (4.7):

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

con N pari al numero di giri della girante, d pari al diametro della girante, μ e ρ pari rispettivamente alla viscosità e alla densità del fluido nel reattore.

Come si evince dalla formula, il numero di Reynolds dipende dalle caratteristiche della girante, come dimensione e numero di giri (quest'ultima secondo una legge di proporzionalità diretta), e dalle proprietà di trasporto per quantità di moto del fluido.

Il calore perso globalmente dalla camicia è pari a quello dovuto al cambiamento della temperatura in camicia tra l'ingresso e l'uscita e viene indicato con \dot{Q}_j . Il suo valore è calcolabile secondo l'equazione (4.8).

$$\dot{Q}_j = w_j c_{p,j} (T_j^{INL} - T_j^{OUT}) \quad (4.8)$$

In stato stazionario, il calore \dot{Q}_j è uguale al calore scambiato tra camicia e reattore e al calore perso verso l'ambiente. Decidendo di definire sempre come positivo il gradiente termico tra camicia e reattore (in base alla temperatura più alta), la quantità di calore persa dalla camicia, a cui viene detratto la somma o la differenza di \dot{Q}_{lossj} con \dot{Q}_{sc} rispettivamente per riscaldamento e raffreddamento, deve essere idealmente uguale a zero. Le equazioni (4.9) e (4.10), valide rispettivamente per il riscaldamento e per il raffreddamento, vanno a esplicitare il parametro 'errore', il cui valore sarà tanto più vicino allo zero tanto più i parametri di calibrazione sono corretti.

$$errore = \dot{Q}_j - \dot{Q}_{sc} - \dot{Q}_{lossj} \quad (4.9)$$

$$errore = \dot{Q}_j + \dot{Q}_{sc} - \dot{Q}_{lossj} \quad (4.10)$$

In seguito vengono riportate delle tabelle illustrative dei dati ottenuti dalle varie prove sperimentali.

Tabella 4.2 : Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s, del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W, dell'errore definito nella (4.9), del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ e del numero di Reynolds (da sinistra a destra) per la prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

500 g/min	(US) _j	w _j	(US) _{ext}	Q _{lossj}	Q _{sc}	Q _j	err	U _j	Re
40-->50	2,6676	0,0327	0,2281	5,992233	0,710382	6,798879	0,096265	210,0472	103561,5
50-->60	1,6185	0,0244	0,1346	4,857108	0,496394	5,459349	0,105846	127,4409	111409,2
60-->70	1,8879	0,0288	0,1505	6,950993	0,812175	7,854457	0,091289	148,6535	120350,8

Tabella 4.3 : Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s, del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W, dell'errore definito nella (4.10), del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ e del numero di Reynolds (da sinistra a destra) per la prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

500 g/min	(US) _j	w _j	(US) _{ext}	Q _{lossj}	Q _{sc}	Q _j	err	U _j	Re
50-->40	2,2311	0,0873	0,4964	8,085512	0,119141	8,711964	0,745592	175,6772	97882,07
60-->50	2,9395	0,071	0,3755	9,816359	0,09377	10,007	0,284407	231,4567	106856,9
70-->60	2,2327	0,036	0,2292	8,200272	0,415952	7,880846	0,096527	175,8031	116573

Tabella 4.4 : Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s, del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W, dell'errore definito nella (4.9), del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ e del numero di Reynolds (da sinistra a destra) per la prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

1000 g/min	(US) _j	w _j	(US) _{ext}	Q _{lossj}	Q _{sc}	Q _j	err	U _j	Re
40-->50	2,715	0,0356	0,1919	5,162398	2,428839	7,496733	-0,0945	213,7795	206052,5
50-->60	2,0905	0,0298	0,1399	5,192249	2,440659	7,650572	0,017665	164,6063	227063,2
60-->70	2,2616	0,0328	0,1073	5,124991	3,076681	8,180327	-0,02135	178,0787	245091,4

Tabella 4.5 : Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s, del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W, dell'errore definito nella (4.10), del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ e del numero di Reynolds (da sinistra a destra) per la prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

1000 g/min	(US) _j	w _j	(US) _{ext}	Q _{lossj}	Q _{sc}	Q _j	err	U _j	Re
50-->40	2,3115	0,0197	0,0661	1,0631	0,398503	1,339064	0,674467	182,0079	198088,7
60-->50	2,8346	0,0248	0,1141	2,987012	0,363112	2,871518	0,247617	223,1969	214839,5
70-->60	4,3956	0,099	0,4421	16,15199	1,775822	13,7555	-0,62067	346,1102	233623,8

Tabella 4.6 : Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s, del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W, dell'errore definito nella (4.9), del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ e del numero di Reynolds (da sinistra a destra) per la prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

1500 g/min	(US) _j	w _j	(US) _{ext}	Q _{lossj}	Q _{sc}	Q _j	err	U _j	Re
40-->50	2,413	0,0396	0,2022	5,503277	2,838895	8,840462	0,498291	190	312553,6
50-->60	1,935	0,027	0,0941	3,568865	2,997122	6,481906	-0,08408	152,3622	339988,7
60-->70	2,6786	0,034	0,0764	3,646488	4,363439	7,420364	-0,58956	210,9134	368016,9

Tabella 4.7 : Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s, del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W, dell'errore definito nella (4.10), del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ e del numero di Reynolds (da sinistra a destra) per la prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

1500 g/min	(US) _j	w _j	(US) _{ext}	Q _{lossj}	Q _{sc}	Q _j	err	U _j	Re
50-->40	2,5037	0,0556	0,2142	3,302171	2,041267	0,287152	-0,97375	197,1417	297564,1
60-->50	2,7348	0,0356	0,1508	3,924359	0,013947	4,056777	0,146365	215,3386	324833,7
70-->60	3,4064	0,0258	0,1026	3,78752	1,4903	3,103358	0,806138	268,2205	351835,4

Di seguito si riportano in Tabella 4.8 e in Tabella 4.9 i dati medi per le varie prove in riscaldamento e in raffreddamento.

Tabella 4.8 : Valore medio del numero di Reynolds , del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$, e del calore perso verso l'esterno e scambiato tra camicia e reattore in W per la prova in riscaldamento, ordinati secondo il numero di giri di rotazione della girante.

	RISCALDAMENTO			
	Re	U_j	Q_{lossj}	Q_{sc}
<u>500 giri/min</u>	111774	162,0472	5,933445	0,672983
<u>1000 giri/min</u>	226069	185,4882	5,159879	2,648726
<u>1500 giri/min</u>	340186	184,4252	4,239543	3,399818

Tabella 4.9 : Valore medio del numero di Reynolds , del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$, e del calore perso verso l'esterno e scambiato tra camicia e reattore in W per la prova in raffreddamento, ordinati secondo il numero di giri di rotazione della girante.

	RAFFREDDAMENTO			
	Re	U_j	Q_{lossj}	Q_{sc}
<u>500 giri/min</u>	107104	194,3123	8,700714	0,209621
<u>1000 giri/min</u>	215517	250,4383	6,734034	0,845812
<u>1500 giri/min</u>	324744	226,9003	3,67135	1,181838

Per avere una più chiara rappresentazione della dipendenza del coefficiente di scambio termico globale U_j e delle potenze termiche \dot{Q}_{sc} e \dot{Q}_{lossj} al variare del numero di Reynolds Re , in Figura 4.5 e in Figura 4.6 vengono riportati i grafici dei dati mostrati in Tabella 4.8 e in Tabella 4.9.

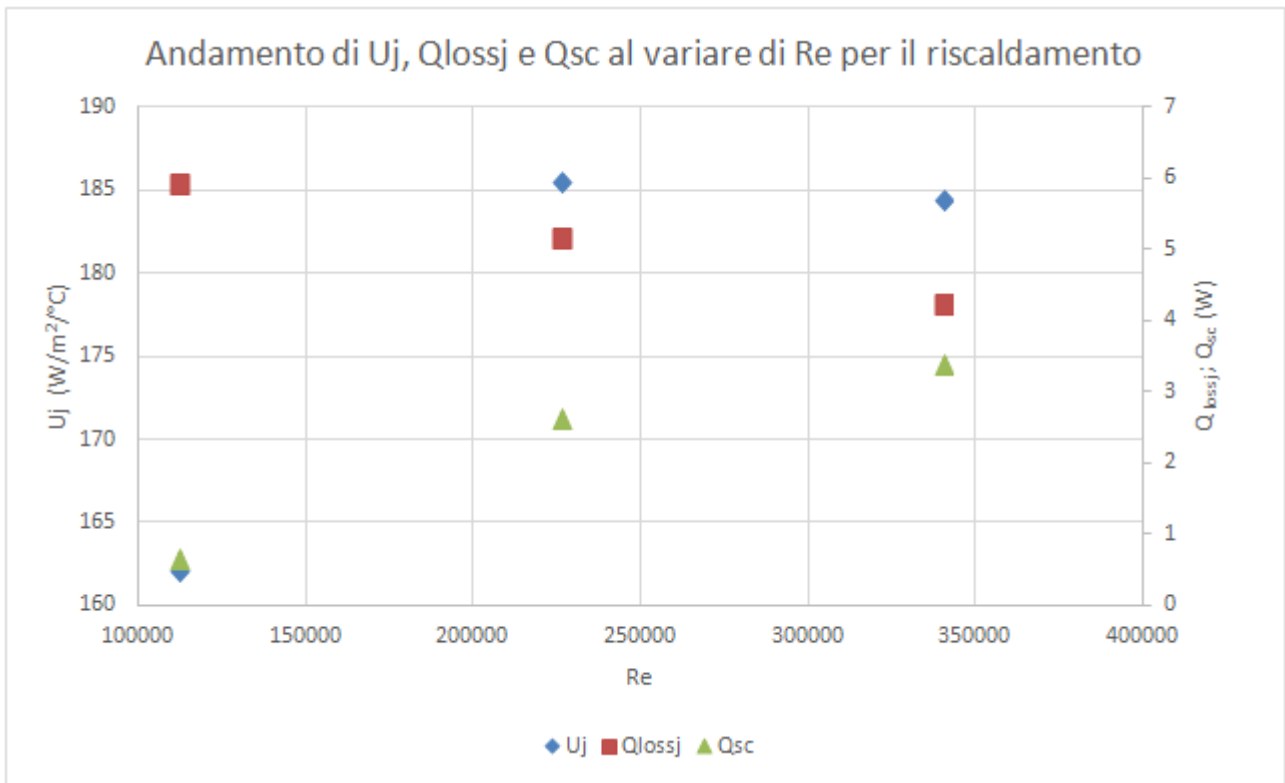


Figura 4.5 : Grafico che riporta l'andamento dei valori medi di U_j , Q_{lossj} e Q_{sc} al variare del numero di Reynolds per le prove in riscaldamento.

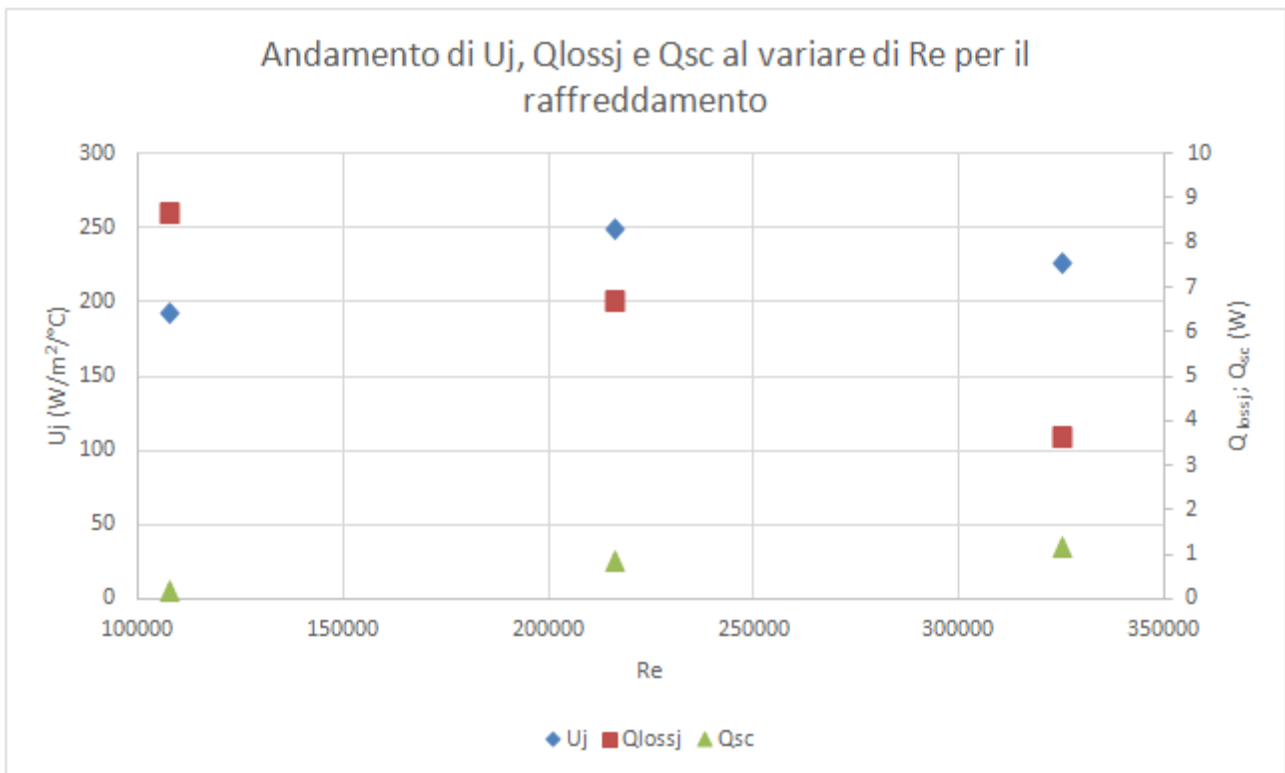


Figura 4.6 : Grafico che riporta l'andamento dei valori medi di U_j , Q_{lossj} e Q_{sc} al variare del numero di Reynolds per le prove in raffreddamento.

Il comportamento non lineare del reattore calorimetrico tra il riscaldamento e il raffreddamento è dovuto al tipo d'accoppiamento tra fluido caldo e fluido freddo e all'allocazione dei fluidi nel calorimetro. Tale comportamento è confermato in diversi manuali di ingegneria chimica, come il "Coulson and Richardson's Chemical Engineering – Volume 6", che è riportano la variazione del valore del coefficiente globale di scambio termico, per la medesima apparecchiatura, a seconda:

- del tipo di fluido di servizio;
- del tipo di fluido di processo;
- del tipo di apparecchiatura di scambio termico in esame;
- della posizione del fluido di servizio (se più internamente o più esternamente);
- della posizione del fluido di processo (se più internamente o più esternamente).

Questo fenomeno è spiegabile ragionando sull'interazione tra il reattore calorimetrico e l'ambiente esterno nei due regimi di azione del termocriostato. Durante il riscaldamento, il flusso delle perdite di calore della camicia ha andamento opposto al flusso del calore scambiato tra camicia e reattore; durante il raffreddamento, le perdite di calore seguono in maniera concorde al calore scambiato tra camicia e reattore.

A fronte delle considerazioni precedenti, risulta spiegabile il fatto che il coefficiente U_j sia più alto in raffreddamento rispetto alle prove in riscaldamento. Invece, il calo del calore scambiato tra camicia e reattore passando dal riscaldamento al raffreddamento sembra essere in contraddizione con quanto appena detto; tuttavia, questo calo avviene assieme all'aumento delle perdite di calore verso l'esterno, e visto che in raffreddamento l'ambiente aiuta la camicia a smaltire il calore del reattore, risulta meno univoco distinguere univocamente le due potenze termiche \dot{Q}_{lossj} e \dot{Q}_{sc} , perché sono viste entrambe come perdite di calore dal reattore.

Le perdite di calore del sistema sono alte rispetto al calore trasferito dalla camicia al reattore. Tale dato indica che, per future applicazioni, sarebbe opportuno coibentare il reattore calorimetrico rispetto all'ambiente esterno.

Come si vede dai grafici, all'aumentare dell'agitazione, aumenta la percentuale del calore scambiato tra camicia e reattore sul termine \dot{Q}_j ; questo perché l'agitazione contribuisce a omogeneizzare la temperatura nel reattore. Comunque, aumentando la velocità di rotazione, il calore sviluppato dall'agitazione ad opera dell'attrito tra fluido nel reattore e girante aumenta; dato che questo contributo si è trascurato nella nostra trattazione, questo contributo si traduce in una diminuzione "apparente" del coefficiente U_j qualora N superi i 1000 giri al minuto.

4.5 Calibrazione con Metanolo

Visto che la maggior parte della miscela nel reattore nelle prove di idrogenazione del nitrobenzene sarà costituita da metanolo, è opportuno fare delle prove di calibrazione e confrontare i nuovi parametri con quelli ottenuti con il toluene.

Queste prove sono state necessarie in quanto si è deciso in accordo con un responsabile tecnico della Lundbeck di usare metanolo come solvente nella fase di reazione di idrogenazione del

nitrobenzene. Le prove sono state condotte impostando la velocità di rotazione della girante a 1000 giri al minuto e non variarla in quanto questa velocità sarà usata per le successive prove.

Il procedimento per determinare il coefficiente di scambio termico tra camicia e reattore, il coefficiente di scambio tra camicia e ambiente, e la portata in camicia è lo stesso di quello descritto nel paragrafo 4.4. In Tabella 4.10 vengono riportati i risultati delle prove di calibrazione con metanolo.

Tabella 4.10 : *Valore del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_j$ in $W/^\circ C$, della portata in camicia in kg/s , del coefficiente di scambio $(U \cdot S)_{ext}$ in $W/^\circ C$, del calore perso verso l'ambiente, del calore scambiato tra camicia e reattore, del calore perso globalmente dalla camicia in W , dell'errore definito secondo la relazione (4.13) per le prime due righe della tabella e secondo la relazione (4.14) per l'ultima riga della tabella, del coefficiente di scambio globale U_j in $W/m^2/^\circ C$ (da sinistra a destra) per la prova in riscaldamento valida per la miscela usata nei test di idrogenazione.*

1000 g/min	$(US)_j$	w_j	$(US)_{ext}$	Q_{lossj}	Q_{sc}	Q_j	err	U_j
30-->40	2,6722	0,0231	0,1545	3,272372	3,009699	5,707266	-0,5748	170,2038
40-->50	2,2268	0,0277	0,1285	4,105652	4,22424	8,726625	0,396733	141,8344
50-->30	2,7395	0,0212	0,1644	5,084349	2,630742	5,237837	-2,47725	174,4904
Valori medi	2,4495	0,0254	0,1415	3,689012	3,616969	7,216945	-0,08904	156,0191

Dai risultati è possibile constatare che :

- cambiando il tipo di fluido, la portata media in camicia risulta essere costante e quindi non varia a seconda del fluido nel reattore;
- il coefficiente di scambio U_j per la miscela a base di metanolo, ha un valore medio confrontabile con quello ottenuto dalle prove di calibrazione con toluene, anche se risulta leggermente più basso.

Questi parametri verranno usati per la successiva modellazione della pseudo-cinetica di reazione, che verrà descritta nel Capitolo 6.

Capitolo 5

Sviluppo delle prove sperimentali

In questo capitolo si descrivono le ulteriori modifiche apportate all'apparecchiatura dettate dalla pericolosità intrinseca del processo di idrogenazione che si intende studiare, legata soprattutto al carattere combustibile dell'idrogeno e alla tossicità del nitrobenzene, e le prove che si sono condotte per l'idrogenazione del nitrobenzene.

5.1 Up-grade dell'apparato sperimentale

Prima di caricare idrogeno nel reattore, è necessario rimuovere completamente l'atmosfera di aria (contenente ossigeno), tramite una pompa da vuoto, e polmonare con un inerte (per esempio azoto). Per migliorare la rimozione dell'ossigeno dal reattore, è consigliabile eseguire diversi cicli (2-3) di vuoto/polmonazione prima di iniziare ad alimentare l'idrogeno. Per ridurre il più possibile le possibilità di contatto dell'operatore col nitrobenzene, sarebbe ottimale caricare il nitrobenzene nel reattore tramite un sistema di aspirazione (magari lo stesso utilizzato per creare il vuoto nel reattore). Seguendo queste linee guida, il sistema sperimentale è stato modificato secondo lo schema riportato in Figura 5.1 .

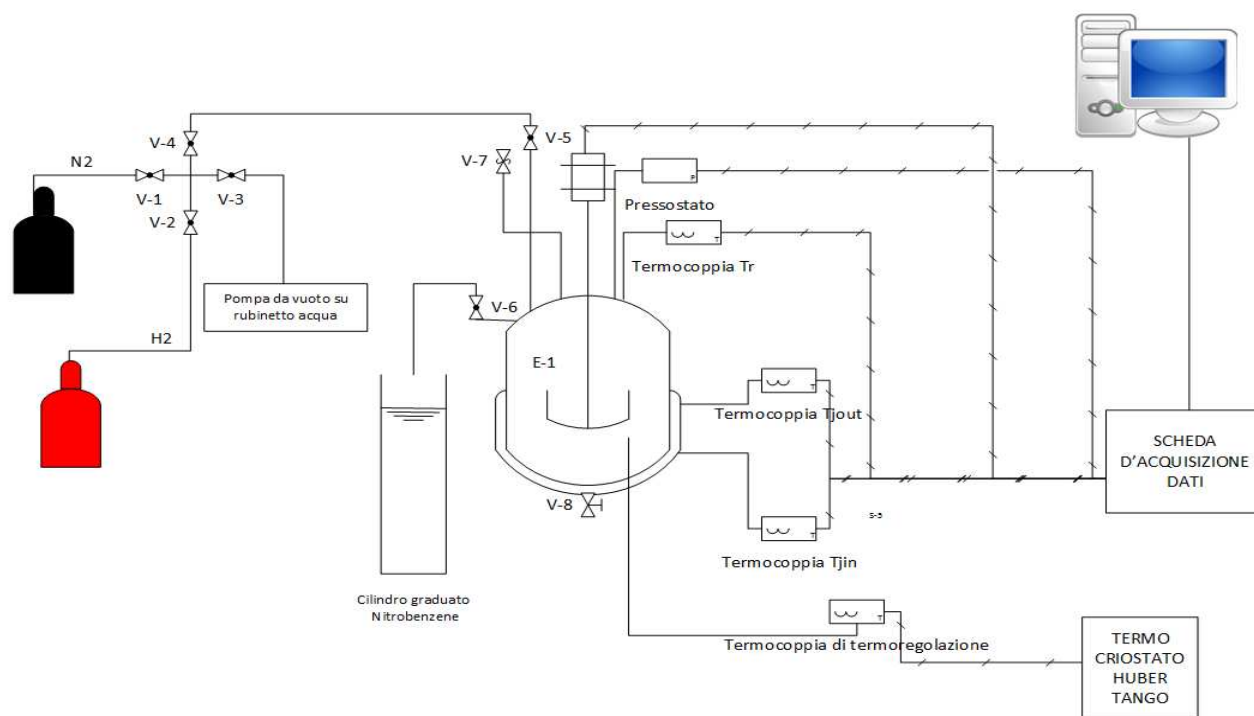


Figura 5.1 : Schema della nuova configurazione dell'apparato sperimentale.

In Figura 5.2 viene riportata una fotografia dell'apparato sperimentale schematizzato in Figura 5.1 .



Figura 5.2 : Fotografia dell'apparato sperimentale con la nuova modifica.

Il sistema a croce a 4 valvole, riportato in Figura 5.3 e schematizzato in Figura 5.4, permette di usare la stessa pompa da vuoto sia per aspirare l'atmosfera nel reattore sia per caricare il nitrobenzene nello stesso, creando il vuoto al suo interno. Inoltre con lo stesso sistema è possibile eseguire i cicli di polmonazione con azoto e la pressurizzazione con idrogeno.

In tal modo l'unica manipolazione di reagenti diretta dell'operatore è quella del trasferimento del nitrobenzene, operata sotto cappa e con adatti DPI, dalla bottiglia al cilindro graduato dove è inserito anche il metanolo. Ciò minimizza l'esposizione dell'operatore e la possibilità di spandimenti accidentali durante la fase di travaso nel reattore.



Figura 5.3 : Sistema a croce a 4 valvole usato nella nuova configurazione dell'apparato sperimentale.

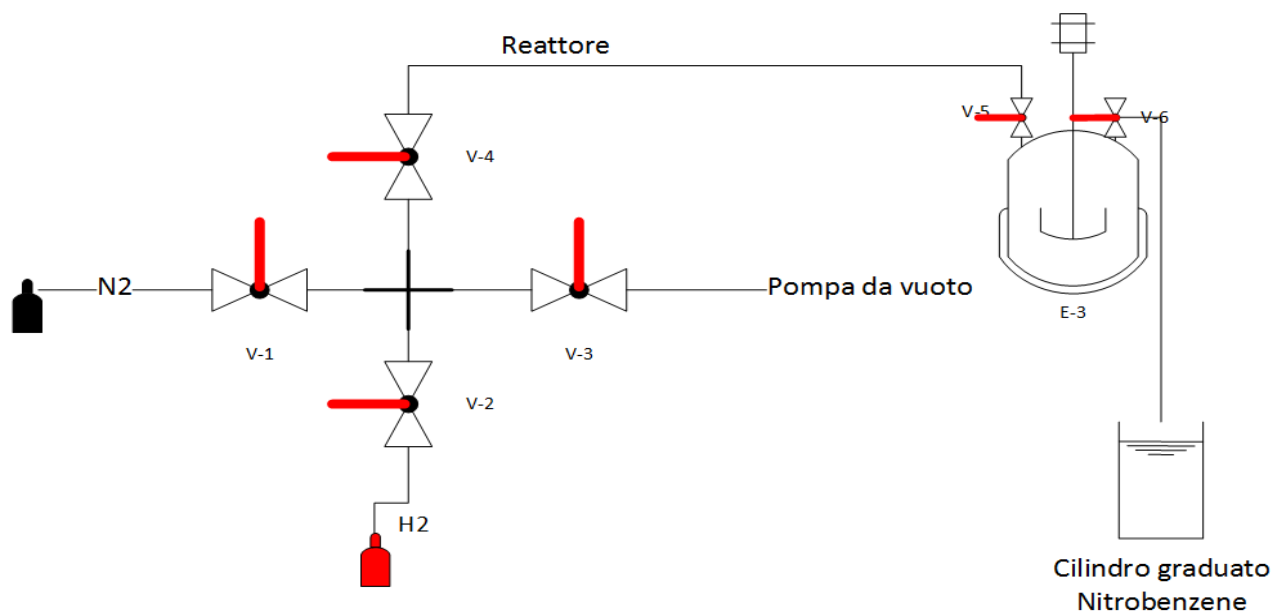


Figura 5.4 : Schema della croce a 4 valvole nella nuova configurazione dell'apparato sperimentale.

In Allegato 3 si riporta la procedura seguita per le prove sperimentali.

Per le prove di idrogenazione, si decide di impostare la velocità di rotazione della girante pari a 1000 giri al minuto, così da avere il massimo coefficiente di scambio termico senza che i fenomeni di dissipazione viscosa abbiano un impatto rilevante sulla qualità dei risultati che si andranno a terminare.

5.2 Test di collaudo – prova di idrogenazione n°0

Per collaudare la nuova configurazione dell'apparato sperimentale, si è deciso di fare decorrere una reazione di idrogenazione caricando nel reattore 20 grammi di nitrobenzene, 140 grammi di metanolo e 0,4 grammi di catalizzatore. Tali condizioni sono state consigliate dalla Lundbeck in quanto seguono le condizioni operative utilizzate nei loro processi. Per un maggiore controllo della reazione, si decide di immettere idrogeno secondo una successione di cicli “apri/chiudi” della valvola V-5 non appena la pressione passa da 6 bar (corrispondenti alla pressione nella linea dell'idrogeno impostata) a 4 bar circa.

I profili termici ottenuti in questa prova di collaudo sono riportati in Figura 5.5 .

Il rispettivo grafico per il gradiente termico $T_j - T_r$ viene riportato in Figura 5.6 .

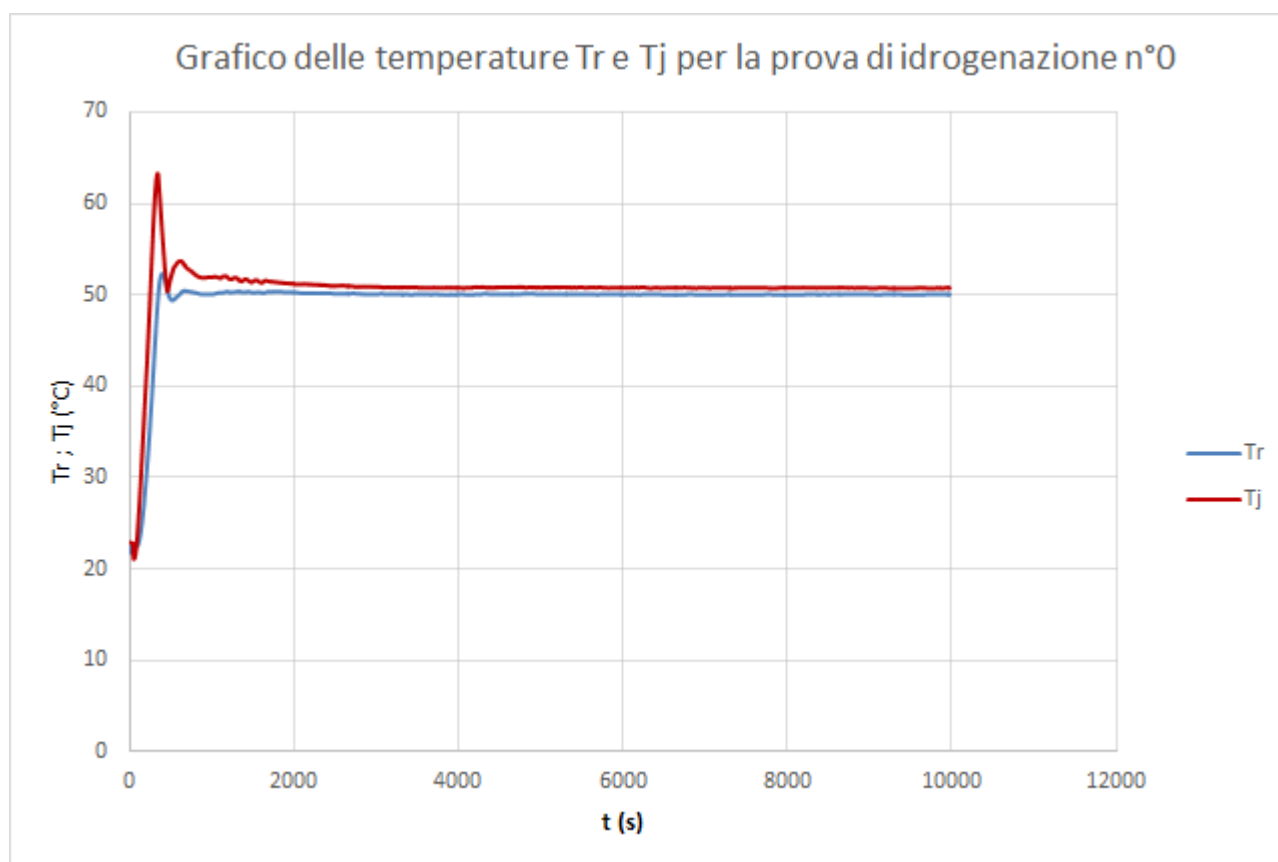


Figura 5.5 : *Profili della temperatura nel reattore e della temperatura media della camicia per la “prova 0” d'idrogenazione.*

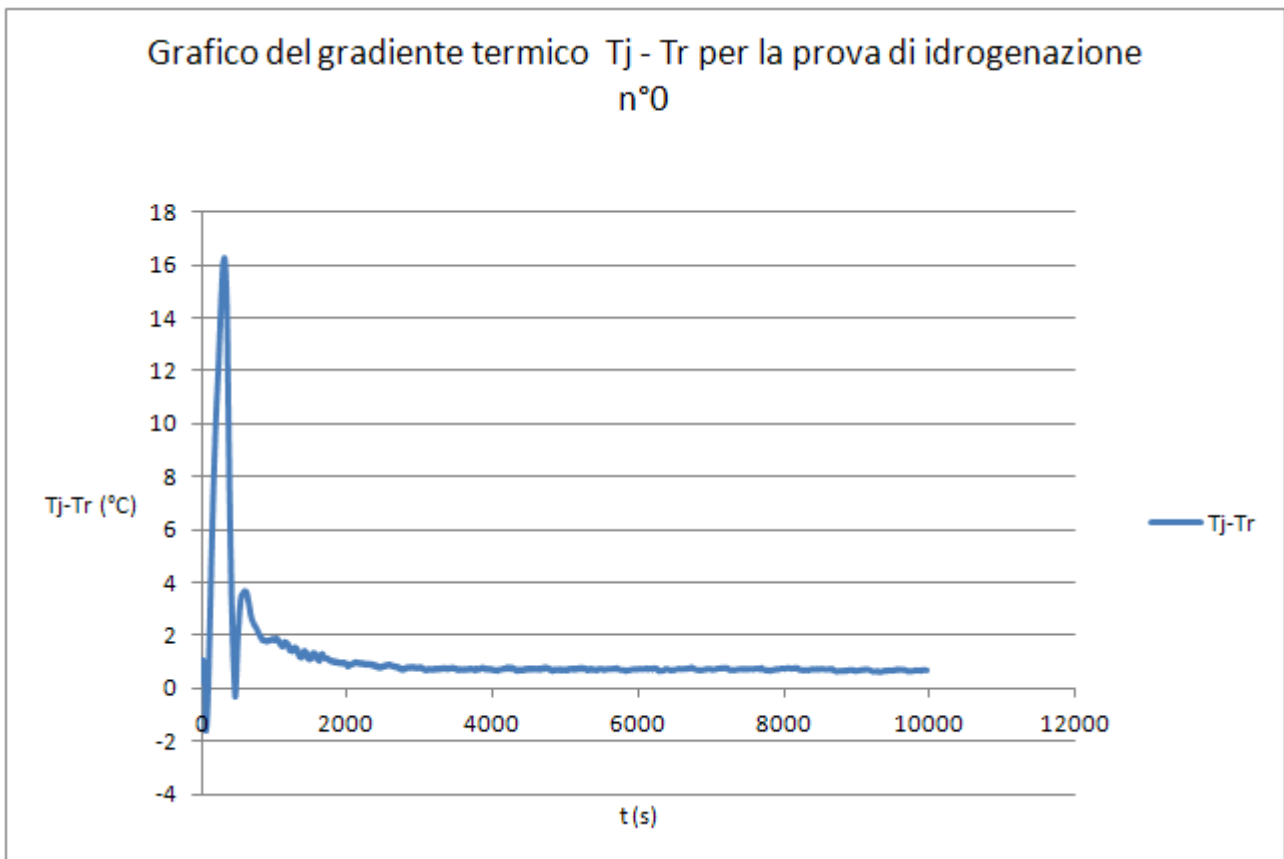


Figura 5.6 : Profilo del gradiente termico tra la camicia e il reattore per la “prova 0” d’idrogenazione.

Come si vede dalla Figura 5.6, il sistema in queste condizioni operative non evidenzia particolari fenomeni di tipo esotermico, come picchi di temperatura o inversione del segno del gradiente termico $T_j - T_r$, tipici di una reazione isoterma, per tratti significativamente lunghi.

Nonostante ciò, un consumo di idrogeno si è registrato. Questo prova che la reazione di idrogenazione si è verificata e questo fatto è anche confermato dalle analisi di composizione chimica della miscela nel reattore che sono state svolte e che verranno riportate nel capitolo 6.

Visto che la reazione presenta un’esotermia rilevante (intorno a -550 kJ/mol), le considerazioni precedenti possono essere giustificate dal fatto che in questa prova sperimentale, soprattutto per il rapporto massivo tra catalizzatore e nitrobenzene pari a 0.02, la velocità di reazione r assume valori molto bassi. Per tale ragione il flusso di calore risulta molto esiguo e al di sotto della sensibilità dello strumento. Comunque sia, con questa “prova 0” si è dimostrato che la termoregolazione fornita dal termocriostato, secondo il *tuning* scelto attraverso le prove descritte nel Capitolo 4, riesce a mantenere controllata la temperatura nel reattore in maniera pronta ed esuberante.

5.3 Prima prova di idrogenazione

Per la prova successiva, si è deciso di cercare di aumentare la velocità di reazione per poter registrare dei fenomeni esotermici più intensi, caratteristici del sistema reagente. Per aumentare la velocità di reazione, si è deciso di mantenere un’alimentazione continua di idrogeno al reattore (usando il reattore come un *feed-batch reactor*) raddoppiando il rapporto massivo tra catalizzatore e

nitrobenzene, (portandolo quindi a 0.04), andando a dimezzare il quantitativo ponderale di nitrobenzene.

Tale scelta può risultare non congruente con lo scopo della prova in quanto si diminuisce il quantitativo del reagente e quindi si dimezza la soglia massima di calore erogabile dalla reazione, ma è dettata dalla limitata quantità di catalizzatore che ci è stato fornito direttamente dalla Lundbeck.

La composizione della miscela è riportata in tabella 5.1 .

Tabella 5.1 : Ricetta della miscela usata per le prove di idrogenazione dopo il test di collaudo.

<u>Composto chimico</u>	<u>Grammi [g]</u>
Nitrobenzene	10
Metanolo	146
catalizzatore	0.4

Tale composizione è stata mantenuta costante anche nelle successive prove.

I profili che si sono ottenuti per la temperatura nel reattore e nella camicia vengono riportati in Figura 5.7 . Il profilo del gradiente termico $T_j - T_r$ è riportato in Figura 5.8 .

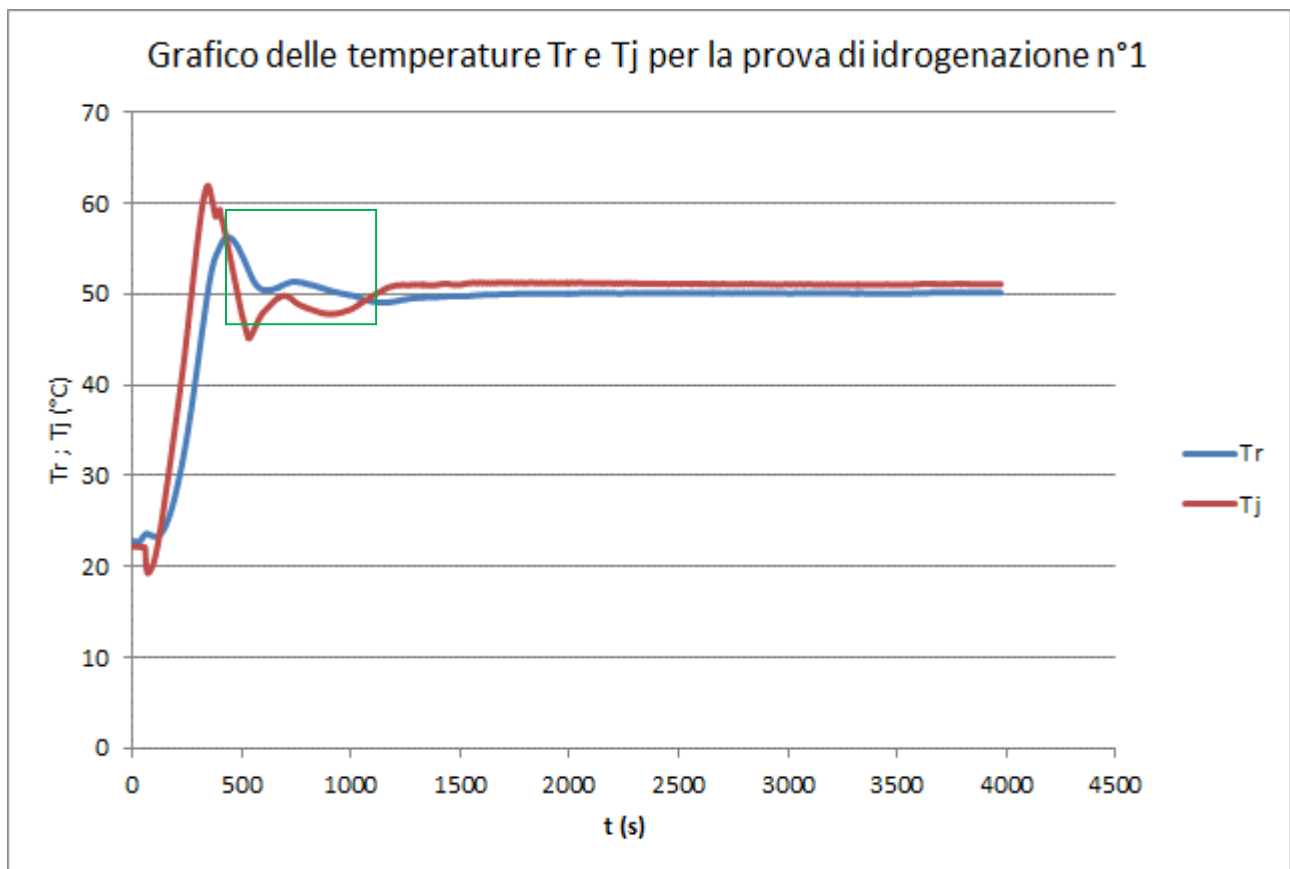


Figura 5.7 : Profili della temperatura nel reattore e della temperatura media della camicia per la prova d'idrogenazione n°1.

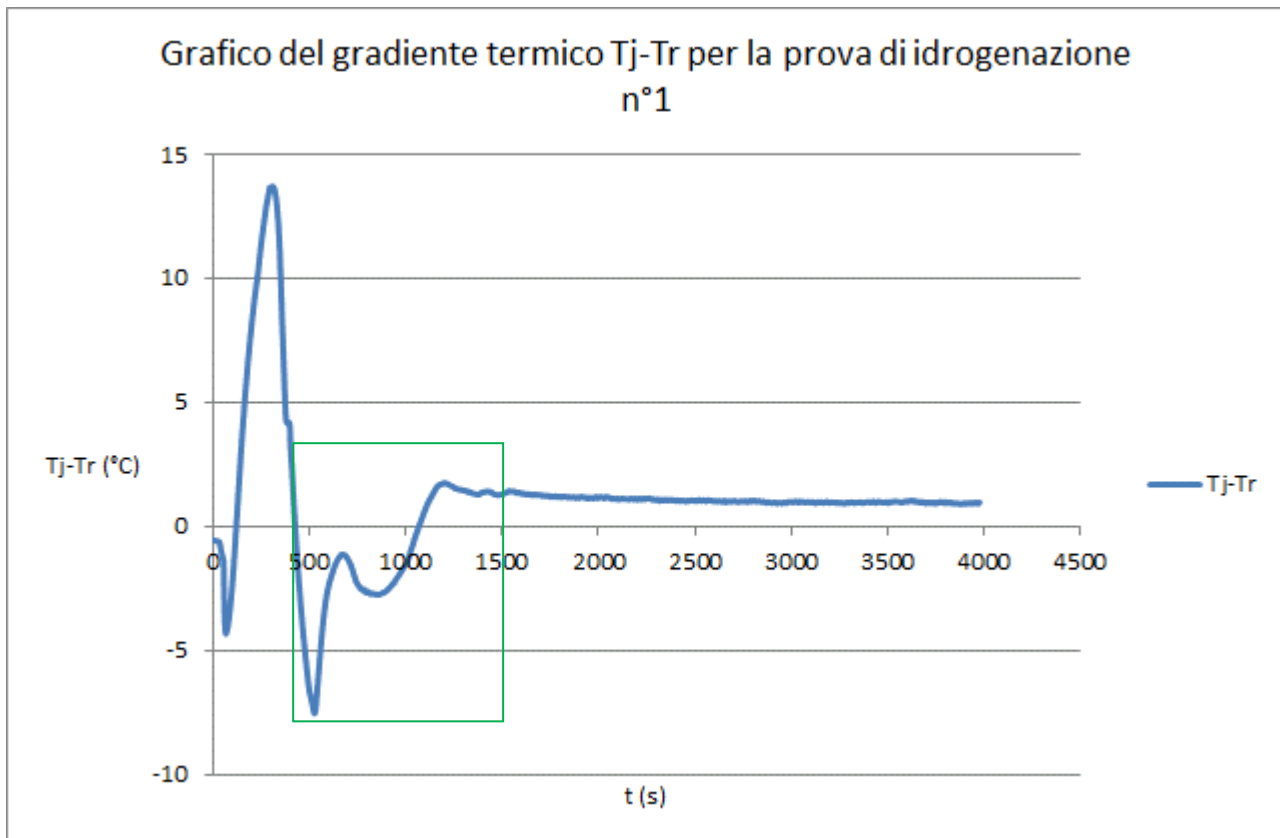


Figura 5.8 : Profilo del gradiente termico tra la camicia e il reattore per la prova d'idrogenazione n°1.

Attraverso il riquadro verde in Figura 5.7 e 5.8, si evidenziano i dati che caratterizzano l'intervallo di tempo in cui l'esotermia della reazione di idrogenazione del nitrobenzene risulta evidente. Questi dati verranno utilizzati per l'analisi dei dati di natura cinetica della reazione, descritti e sviluppati nel Capitolo 6.

Nella Figura 5.7, si osserva che dopo l'*overshoot* della termoregolazione, stato transitorio necessario per passare dalla temperatura ambiente al valore settato di 50°C, il dato più significativo riguarda il gradiente termico $T_j - T_r$. Infatti si osserva che la temperatura nel reattore risulta più alta di quella in camicia per un tratto temporale di qualche decina di minuti. Si può notare che, dopo circa 500 secondi dall'inizio della prova, la temperatura in camicia aumenta, per poi diminuire in maniera più graduale rispetto al precedente aumento. Inoltre è visibile un punto in cui si ha un'inversione del segno del gradiente termico tra camicia e reattore. A stazionario, la camicia ritorna a essere più calda del reattore, dato che la camicia compensa anche le considerevoli perdite di calore, Q_{loss} , del sistema verso l'ambiente esterno.

Il tratto del grafico in cui il reattore è più caldo della camicia evidenzia che la reazione decorre, e con una velocità molto più alta rispetto al test di collaudo (prova 0) nonostante che la quantità globale di reagente fosse minore che nella prova preliminare. Il punto in cui $T_j - T_r$ è nullo indica che la reazione si estingue, e il sistema si stabilizza ad uno stato stazionario simile a quelli visti per le prove di calibrazione.

5.4 Seconda e terza prova di idrogenazione

Stabilita la composizione massiva del sistema reagente, riportata in tabella 5.1, con questa prova si è voluto ridurre il più possibile il disturbo dato dall'*overshoot* della rampa termica di termoregolazione dai dati inerenti al decorso della reazione.

A tale fine, si è deciso di riscaldare in un primo *step* il sistema reagente dalla temperatura ambiente a 40°C, mantenendo una bassa velocità di rotazione dell'*impeller* (200 giri al minuto), per poi riscaldare in uno *step* successivo il reattore da 40 a 50°C, alimentando il reattore con idrogeno alla pressione di circa 6,5 bar e quindi impostando la velocità di rotazione della girante a 1000 giri al minuto.

La scelta di mantenere bassa la velocità di rotazione nella fase di pre-riscaldamento segue la logica di limitare il più possibile la reazione, sia dal punto di vista termico, che dal punto di vista massivo: la concentrazione di idrogeno nella fase liquida è tanto più bassa rispetto a quella all'interfaccia del liquido col volume libero (occupato appunto da idrogeno) tanto più la velocità di rotazione dell'*impeller* è bassa. . L'agitazione non è nulla per evitare che il catalizzatore si depositi sul fondo del reattore e quindi rimanga in sospensione.

I profili che si sono ottenuti per la temperatura nel reattore e nella camicia per la prova di idrogenazione n°2 vengono riportati in Figura 5.9 ; il rispettivo grafico per il gradiente termico $T_j - T_r$ viene riportato in Figura 5.10.

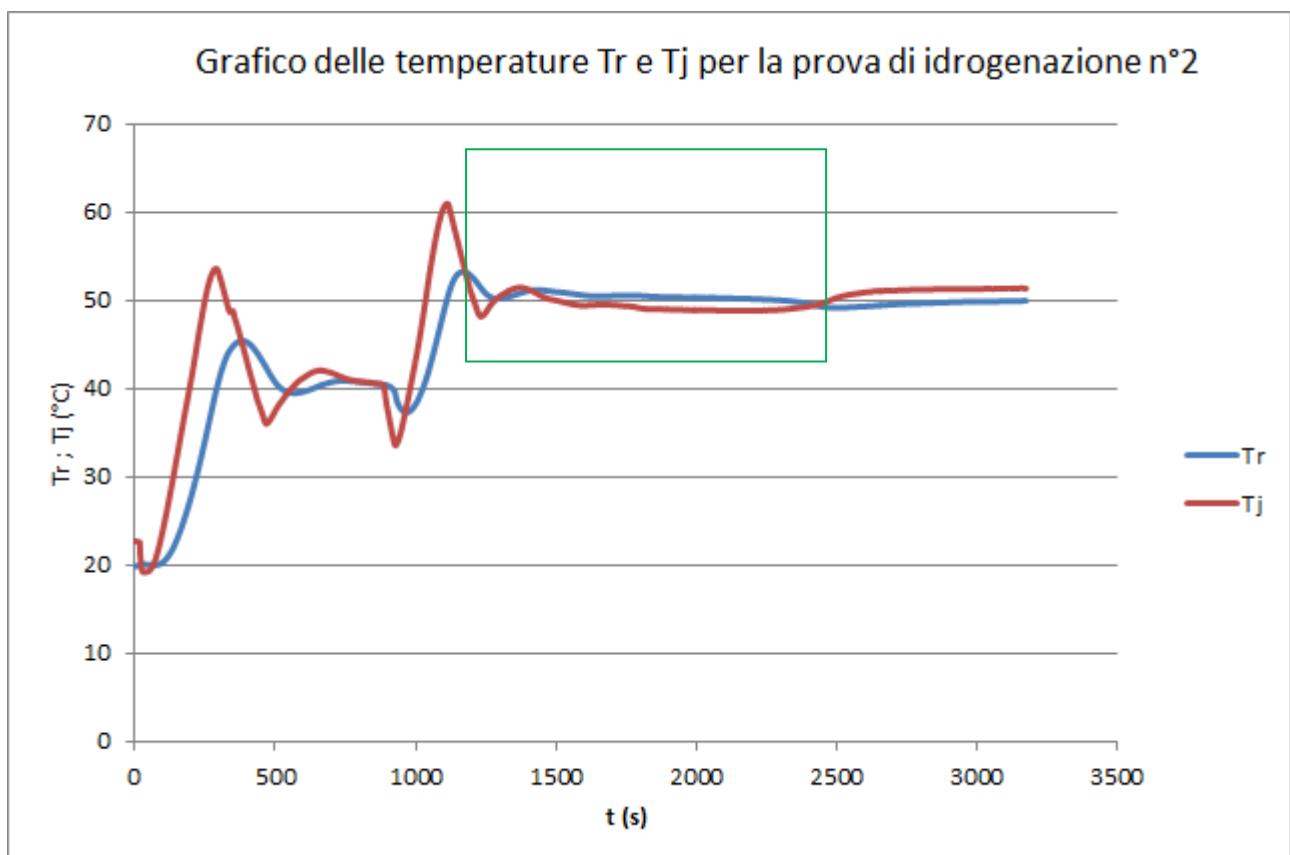


Figura 5.9 : Profili della temperatura nel reattore e della temperatura media della camicia per la prova d'idrogenazione n°2.

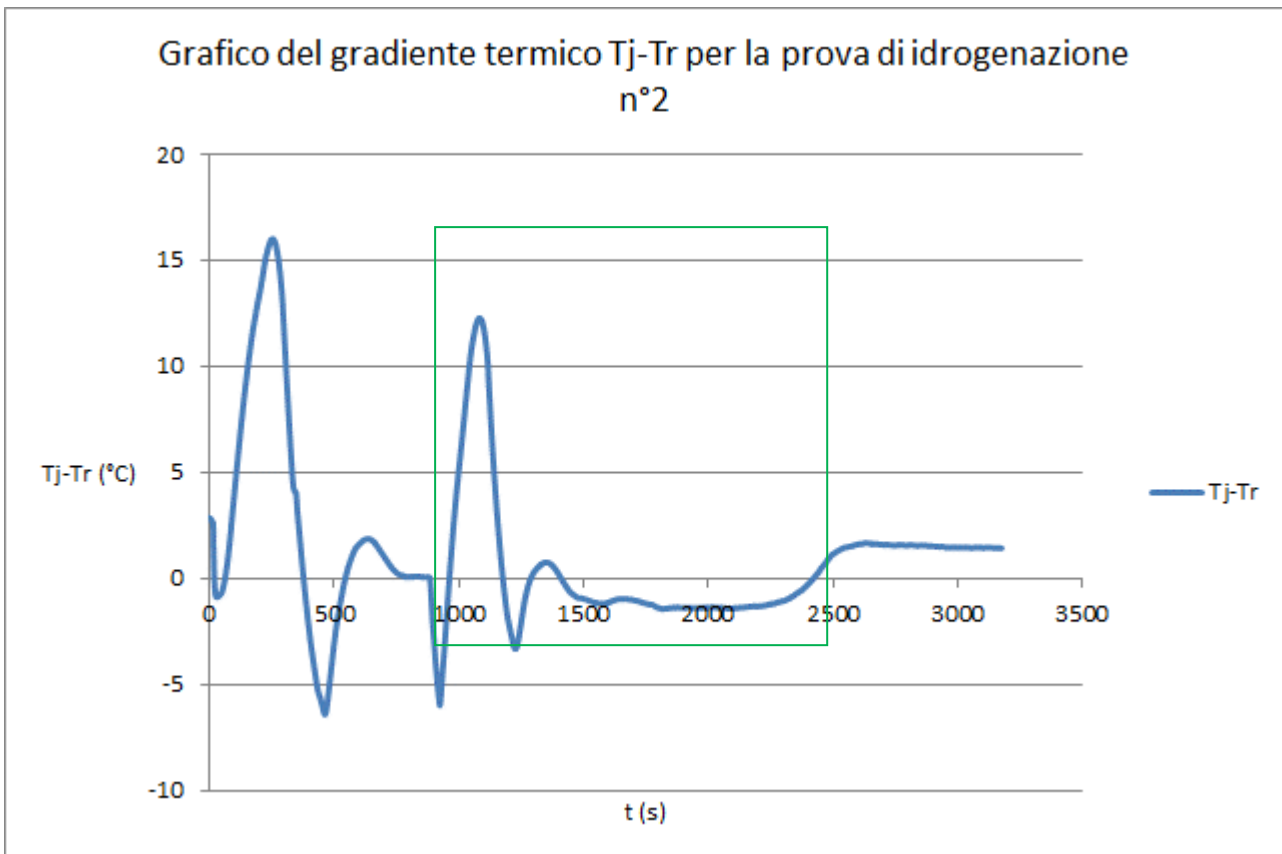


Figura 5.10 : Profilo del gradiente termico tra la camicia e il reattore per la prova d'idrogenazione n°2.

Attraverso il riquadro verde in Figura 5.9 e 5.10, si evidenziano i dati che caratterizzano l'esotermia della reazione di idrogenazione del nitrobenzene. Questi dati verranno utilizzati per l'analisi dei dati di natura cinetica della reazione, descritti e sviluppati nel Capitolo 6.

Rispetto alla prova precedente, si può notare un periodo più lungo, una sorta di "pseudo-stazionario", in cui il reattore è più caldo della camicia. Questo conferma che una fase di preriscaldamento è opportuna per avere dai dati più definiti di esotermicità, poiché in questo modo la reazione non decorre velocemente, ma evolve su una scala temporale di una ventina di minuti.

La prova successiva segue la stessa procedura, ma con la sola differenza che l'idrogeno non è più alimentato in continuo ma a pulsii, esattamente come per la prova n°0; in questo modo si può avere una stima macroscopica del consumo di idrogeno, e quindi è possibile calcolare un dato di conversione globale per il nitrobenzene.

I profili che si sono ottenuti per la temperatura nel reattore e nella camicia e per la pressione nella prova di idrogenazione n°3 vengono riportati in Figura 5.11. Come si vede nella Figura 5.11, il consumo di idrogeno comincia sostanzialmente quando la temperatura del reattore raggiunge i 50°C.

Il rispettivo grafico per il gradiente termico $T_j - T_r$ viene riportato in Figura 5.12.

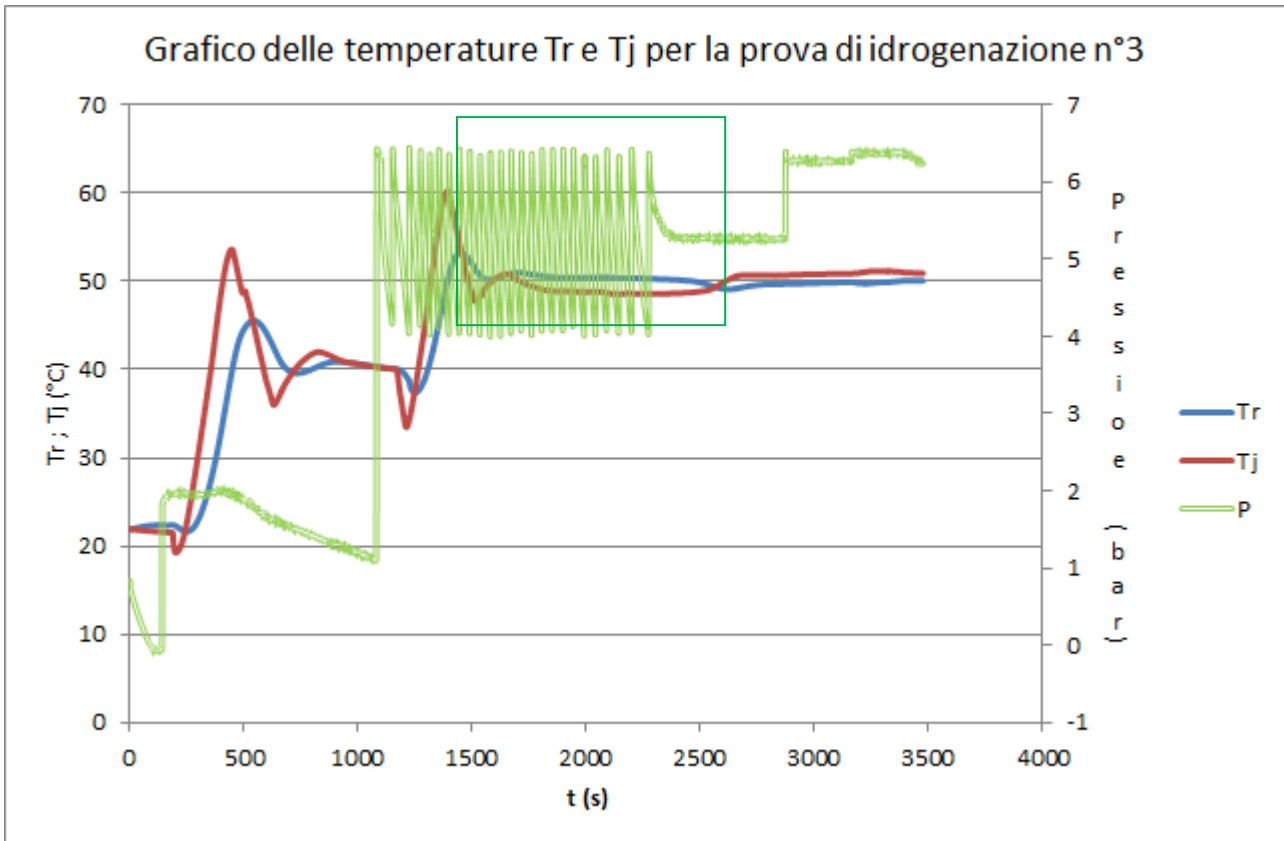


Figura 5.11 : Profili della temperatura nel reattore e della temperatura media della camicia e della pressione nella prova d'idrogenazione n°3.

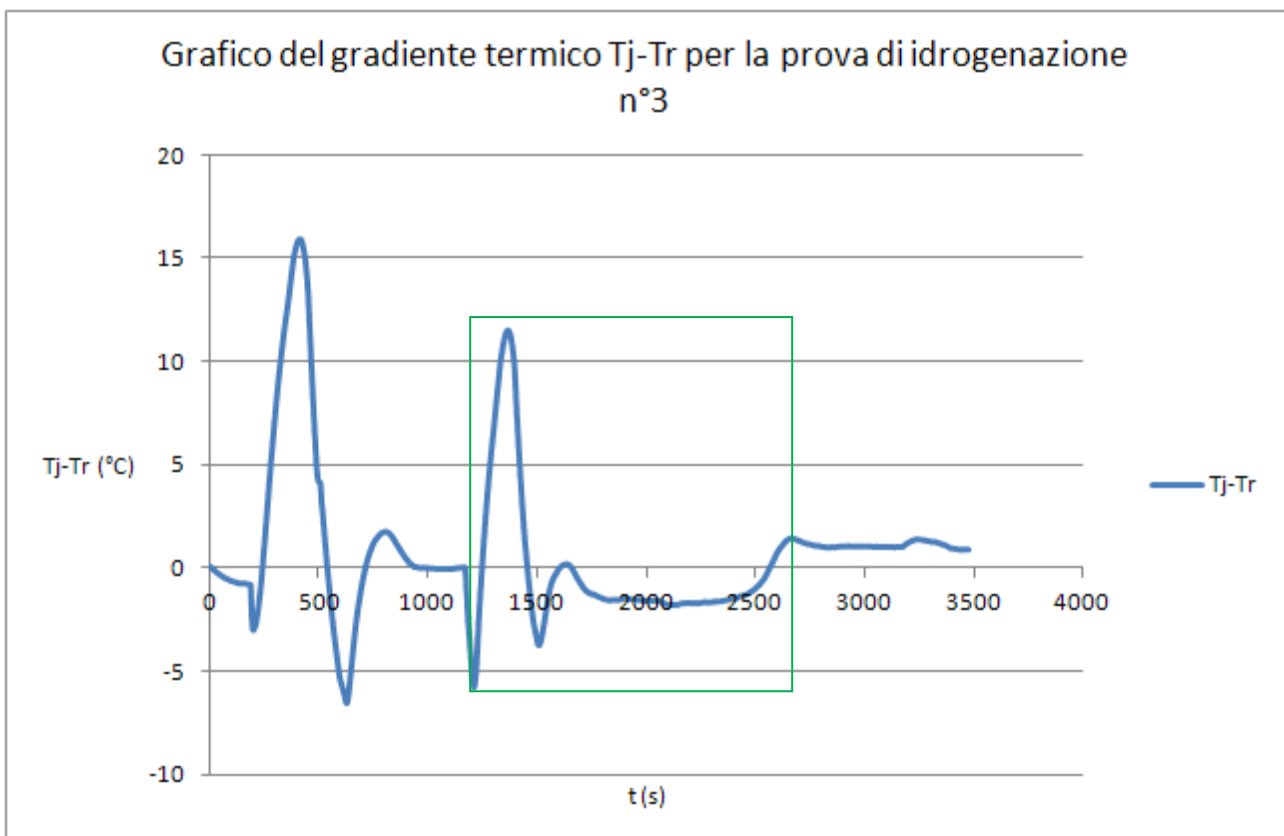


Figura 5.12 : Profilo del gradiente termico tra la camicia e il reattore per la prova d'idrogenazione n°3.

Il profilo di $T_j - T_r$ nel tempo è del tutto simile a quello della prova precedente. Per cui la pressione pulsante non influenza in modo determinante l'andamento globale della reazione.

Come fatto precedentemente, in Figura 5.11 e 5.12 si evidenziano in un riquadro di contorno verde i dati inerenti all'esotermia di reazione, che saranno usati nel Capitolo 6 per l'analisi dei dati di natura cinetica della reazione.

5.5 Quarta prova di idrogenazione

Nelle precedenti prove, il termocriostato è stato impostato in termoregolazione esterna per mantenere controllata la temperatura nel reattore; in questo modo, il termocriostato, tramite la camicia, sottrae il calore liberato dalla reazione, per mantenere la temperatura prossima al valore di set point, pari a 50°C. In questa ulteriore prova si è deciso di impostare il termocriostato in modalità di termoregolazione interna, in modo da far decorrere la reazione in maniera isoperibolica, ovvero mantenendo la temperatura di camicia T_j costante.

Tale cambiamento è dettato dalla necessità di avere dei dati calorimetrici “depurati” dall'azione repentina del termo criostato, inoltre operando in condizioni isoperiboliche l'esotermia della reazione viene meglio evidenziata.

Nell'eventualità che si sviluppino fenomeni *runaway*, è possibile comunque ripristinare prontamente la termoregolazione esterna ed eventualmente sfiatare il reattore tramite apertura della valvole V-5, V-4 e V-3 e azionare la pompa da vuoto nel caso di forti pressurizzazioni. Per questa prova, il reattore lavora in condizioni *feed-batch* e la temperatura di 50°C nel reattore viene raggiunta senza pre-riscaldamento.

I profili che si sono ottenuti per la temperatura nel reattore e nella camicia per la prova di idrogenazione n°4 vengono riportati in Figura 5.13.

Il rispettivo grafico per il gradiente termico $T_j - T_r$ viene riportato in Figura 5.14.

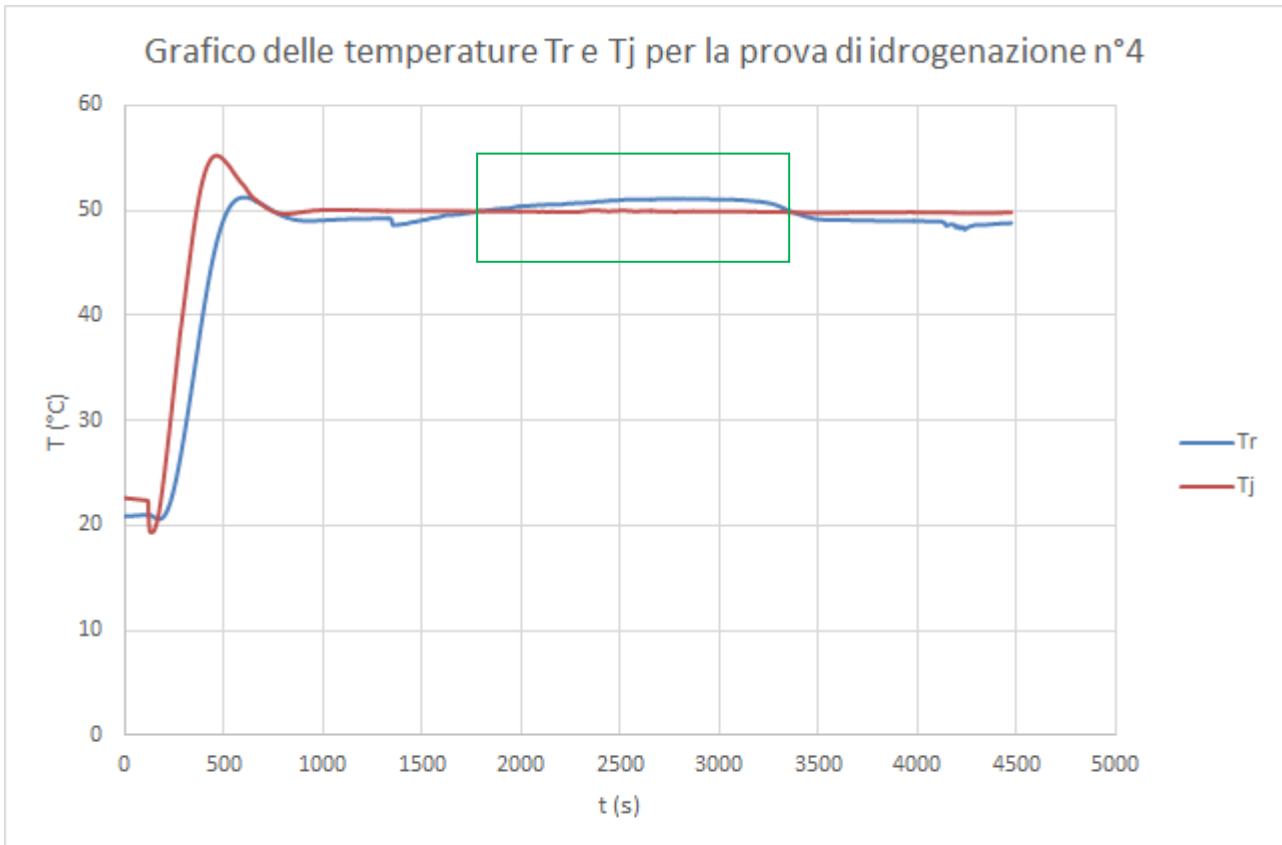


Figura 5.13 : Profili della temperatura nel reattore e della temperatura media della camicia per la prova d'idrogenazione n°4.

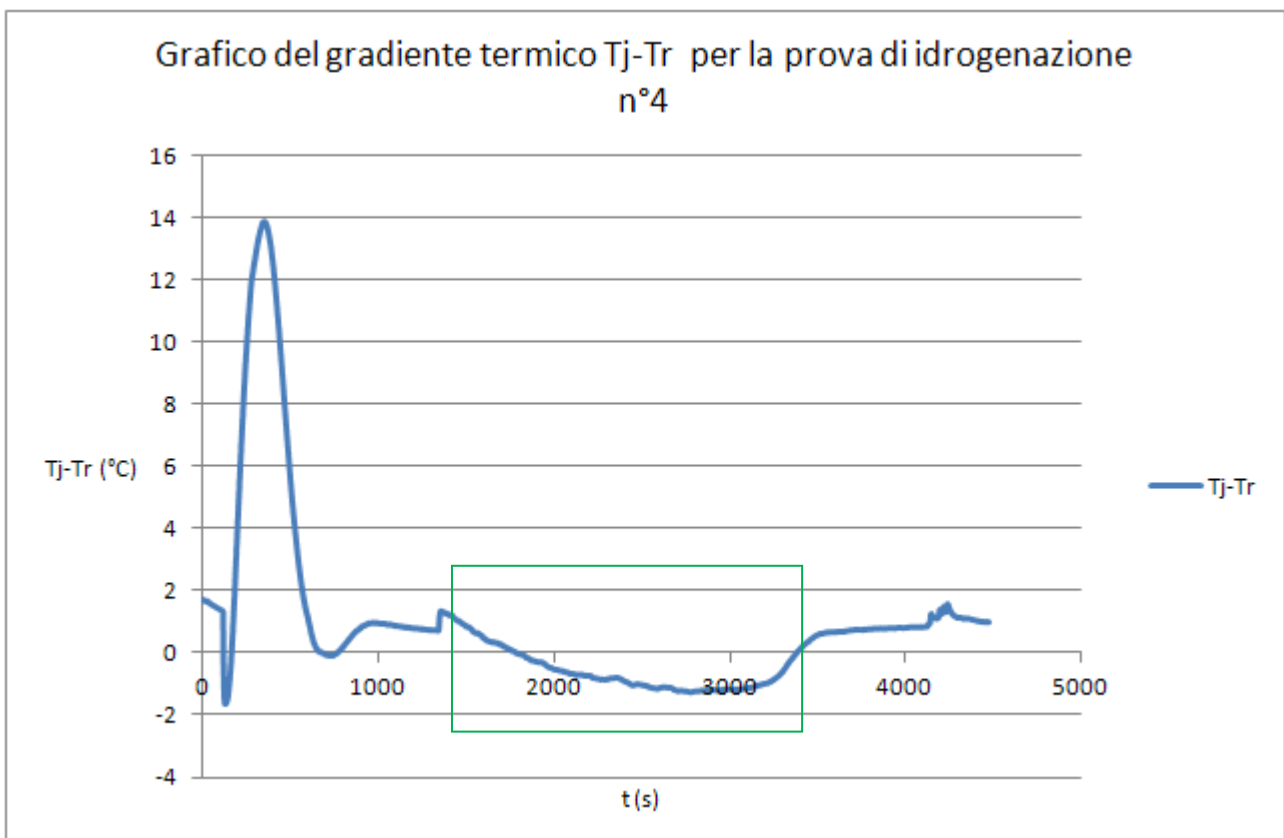


Figura 5.14 : Profilo del gradiente termico tra la camicia e il reattore per la prova d'idrogenazione n°3.

Attraverso il riquadro verde in Figura 5.13 e 5.14, si evidenziano i dati che caratterizzano l'esotermia della reazione di idrogenazione del nitrobenzene. Questi dati verranno utilizzati per l'analisi dei dati di natura cinetica della reazione, descritti e sviluppati nel Capitolo 6.

Si nota che a circa 1400 secondi dall'inizio della prova, la temperatura nel reattore inizia ad aumentare; l'aumento persiste fino a circa 3300 secondi dove avviene l'inversione di temperatura tra reattore e camicia. Il profilo della temperatura in camicia rimane pressoché costante in quanto non vi è impostata la termoregolazione in funzione della temperatura del reattore. Rispetto alle precedenti prove il profilo della temperatura del reattore non è disturbato e quindi sale fino ad assestarsi ad un valore costante per poi diminuire quando la reazione giunge alla conclusione. Nel capitolo successivo si analizzerà il calore prodotto dalla reazione e saranno confrontati i dati delle diverse prove di idrogenazione condotte nello studio al fine di evidenziare la possibilità di eseguire un'analisi dei dati cinetici di processo .

Capitolo 6

Analisi dei dati cinetici

Il capitolo descrive i calcoli effettuati per le diverse prove sperimentali. In particolare, i parametri legati alla cinetica di reazione determinati sono:

- la conversione globale di reazione, usando i dati delle prove di idrogenazione condotte in regime discontinuo di pressione, ossia introducendo l'idrogeno a pulsii;
- la velocità di reazione e la conversione, usando i dati delle prove di idrogenazione condotte in *feedbatch reactor*, ossia alimentando in continuo l'idrogeno al reattore.

6.1 Calcolo della conversione globale

Il dato di interesse per determinare la conversione globale di reazione è quello relativo alla pressione. Per tale motivo le prove sono state condotte in regime di pressione variabile per determinare il consumo di idrogeno.

Dato un sistema isoterma, in cui il volume occupato dal gas è costante, alla variazione di pressione corrisponde una variazione della quantità di materia in termini di moli del gas; la relazione tra le due grandezze è espressa attraverso un'opportuna equazione di stato. Poiché il nostro sistema ha condizioni di pressione e temperatura ben lontane dal quelle critiche per l'idrogeno, si decide di utilizzare l'equazione di stato per gas ideali, espressa nell'equazione (6.1).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (6.1)$$

dove P indica la pressione nel sistema occupato dal gas, V indica il volume disponibile per il gas, n indica le moli del gas nel sistema, R è una costante fisica identificata come costante dei gas, e T indica la temperatura nel sistema occupato dal gas.

Avendo il dato relativo al calo della pressione, dovuto al consumo di idrogeno durante il decorrere della reazione, per determinare l'ammontare di moli consumate è necessario sapere il volume effettivo del reattore, dato fondamentale per conoscere il volume libero occupato dall'idrogeno.

Il volume libero V è pari alla differenza tra il volume complessivo del reattore, comprensivo anche dello spazio di testa e delle connessioni al sistema di alimentazione e scarico che vengono anch'esse occupate dalla fase gassosa, che verrà indicato con V_T , e l'*hold-up* di liquido.

Per determinare V_T , si è ricorsi alla seguente procedura:

1. caricare il reattore con un certo volume L_1 di liquido (per esempio acqua);
2. portare il reattore a una certa pressione P_0 arbitraria (non eccessivamente alta) introducendo un gas inerente (per esempio azoto);

3. scaricare dal reattore un prefissato volume di liquido, fino a portare l'*hold-up* di liquido al valore L_2 ;
4. registrare il valore della pressione P_1 su cui il reattore si assesta terminato il prelievo.

Poiché le moli di gas inerte rimangono costanti nella procedura e la temperatura rimane pressoché costante, utilizzando l'equazione (6.1) prima e dopo lo scarico e eguagliando i termini che rimangono costanti (ossia il prodotto $n \cdot R \cdot T$) si ottiene che V_T è calcolabile secondo l'equazione (6.2) :

$$V_T = \frac{P_0 \cdot L_1 - P_1 \cdot L_2}{P_0 - P_1} \quad (6.2)$$

Dalla procedura sopradescritta il volume V_T risulta essere pari a 285 ml.

Per il calcolo del l'*hold-up* occupato dalla miscela reagente, indicato con V_L , è necessario considerare che la miscela liquida di metanolo e nitrobenzene presenta un certo volume d'eccesso; il volume di liquido effettivo all'interno del reattore è quindi pari alla somma del volume inserito di nitrobenzene e di metanolo, a cui va sottratto (poiché risulta essere di segno negativo) il volume d'eccesso calcolato secondo il modello basato su dati sperimentali trovato in letteratura, ed elencato alla voce 9 dei Riferimenti Bibliografici.

Detto questo, le moli consumate di idrogeno Δn_{H_2} in un singolo pulso di pressione ΔP si possono calcolare usando la Formula (6.3).

$$\Delta n_{H_2} = \frac{\Delta P \cdot (V_T - V_L)}{R \cdot T} \quad (6.3)$$

Sommando le moli di idrogeno consumate nei vari pulsii, contando anche l'eventuale ridotto consumo nella fase di pre-riscaldamento, si hanno le moli consumate complessivamente durante la prova. Secondo i coefficienti stechiometrici evidenziati in Figura 3.1, le moli di idrogeno consumate sono pari a tre volte le moli di nitrobenzene Δn_{NB} , ipotizzando che tutto l'idrogeno che si solubilizza in fase liquida reagisca, senza accumularsi nella fase liquida e nel catalizzatore.

Sapendo le moli inserite di nitrobenzene, indicate con $n_{0,NB}$, è possibile calcolare la conversione globale di reazione \hat{X} secondo la definizione "classica" della conversione riferita ai reagenti chimici: essa è definita come il consumo delle moli del reagente di riferimento normalizzata sulle moli iniziali del reagente.

Perciò, la conversione globale \hat{X} è calcolata secondo la relazione (6.4):

$$\hat{X} = \frac{\Delta n_{NB}}{n_{0,NB}} \quad (6.4)$$

La conversione globale risultante per la prova n°0 e per la prova n°3 di idrogenazione risultano pari rispettivamente al 75.84 % e al 84.62% .

Per avere un dato sperimentale della conversione effettiva raggiunta le prove sono state campionate a fine reazione ed è stata effettuata un'analisi di composizione chimica attraverso la tecnica di spettroscopia NMR. Queste analisi sono state condotte da Lundbeck.

La conversione risultante dalle analisi per entrambe le prove risulta essere rispettivamente dell'85% e del 100%. Lo spettrogramma NMR per le due misurazioni viene mostrato in Allegato 5.

Mentre per la prova n°0 di idrogenazione non può essere fatta nessuna valutazione qualitativa sul decorso della reazione, nella prova n°3 si può notare nel grafico in Figura 5.11 che ad un certo punto lo stato di “*pseudo-stazionario*” termina, e il gradiente termico tra reattore e camicia cambia di segno. Questo testimonia che la sorgente di calore che manteneva il reattore più caldo della camicia (ossia la reazione) cessa di agire, e la camicia ritorna ad essere più calda del reattore per mantenere la temperatura del reattore uguale al set point e per compensare le perdite di calore verso l'esterno. Alla luce di questo, è plausibile che nella prova n°3 di idrogenazione la conversione raggiunga il 100%. Inoltre non vi è un calo di pressione dopo l'inversione di temperatura tra camicia e reattore e quindi si presume che l'idrogeno necessario al decorso della reazione sia sufficiente a raggiungere una conversione pari al 100%.

La discrepanza tra i risultati dei calcoli descritti e quelli ottenuti dall'analisi NMR è da ricondurre alla accuratezza nella determinazione del volume effettivo del reattore. Infatti, durante la procedura, è possibile che si verifichino perdite di gas durante l'apertura e la chiusura meccanica delle valvole o a perdite di pressione dalle interconnessioni che non sono visibili all'operatore.

Difatti, implementando i calcoli impostando il volume totale pari a 300 ml, si ha che la conversione globale determinata a partire dai dati di pressione è prossima al dato proveniente dall'analisi di composizione.

6.2 Calcolo della velocità di reazione e della conversione

La determinazione della velocità di reazione r è stata svolta a partire dal bilancio energetico sul sistema reattore, riportato nella relazione (2.2).

A partire dai dati di temperatura nel reattore e dai parametri ottenuti dalla calibrazione, l'espressione per il calcolo del calore di reazione è ottenuta modificando la relazione (2.2) e viene riportata come l'equazione (6.5).

$$\dot{Q}_{reaz} = \dot{Q}_{acc} - \dot{Q}_{sc} - \dot{Q}_{lossr} - \dot{P}_{stirrer} - \dot{Q}_C \quad (6.5)$$

Nella relazione (6.5) alcuni termini sono trascurabili, in particolare:

- il termine \dot{Q}_{lossr} , perché si ipotizza che il reattore (al netto della camicia) si comporti come un sistema approssimabile ad adiabatico (esattamente come riportato nel paragrafo 4.4);
- il termine $\dot{P}_{stirrer}$, in quanto il metanolo ha una viscosità molto ridotta, e quindi il termine risulta essere non influente;
- il termine \dot{Q}_C , dato che il calorimetro è sprovvisto di sonda termica di compensazione (esattamente come riportato nel paragrafo 4.4).

Al netto dei termini trascurati, ed esprimendo i termini rilevanti in forma esplicita, è possibile riscrivere la relazione (6.5) nell'equazione (6.6).

$$Q_{reaz} \dot{=} m_{reaz} C_{p,reaz} \frac{dT_R}{dt} - (U \cdot S)_j \cdot (T_j - T_R) \quad (6.6)$$

La velocità di reazione è calcolata attraverso la relazione (6.7), ottenuta da una modifica nella forma dell'equazione (2.4).

$$r = \frac{Q_{reaz} \dot{=}}{V_L (-\Delta H_{reaz})} \quad (6.7)$$

La variazione di entalpia della reazione ΔH_{reaz} è calcolata secondo la formula (6.8)

$$\Delta H_{reaz} = \sum_{\substack{reagenti \\ prodotti}} \nu_i (\Delta H_{form,i}^0 + c_{p,i} \cdot (T_r - T_0)) \quad (6.8)$$

dove ν_i indica il coefficiente stechiometrico della molecola i -esima, espressi nella Figura 3.1 (di segno positivo per i prodotti di reazione, di segno negativo invece per i reagenti), $\Delta H_{form,i}^0$ indica l'entalpia di formazione della molecola i -esima nelle condizioni standard (i cui valori sono tabulati in letteratura), $c_{p,i}$ indica la capacità termica della sostanza i -esima, e T_0 è la temperatura delle condizioni standard a cui sono calcolati i vari valori di $\Delta H_{form,i}^0$ (ossia 25°C).

Il valore risultante per ΔH_{reaz} è di -549.95 kJ/mol, che risulta confrontabile con i dati in letteratura⁽¹⁹⁾.

Il calcolo della conversione è fatto su base puramente calorimetrica.

L'energia termica massima che la reazione può sviluppare, indicata con $Q_{reaz,max}$ è pari al prodotto di ΔH_{reaz} per $n_{0,NB}$, opportunamente invertito di segno (secondo il coefficiente stechiometrico del nitrobenzene). Detto questo, si può calcolare la conversione come il rapporto tra l'energia termica prodotta dalla reazione fino a un certo istante e l'energia $Q_{reaz,max}$.

Se l'energia termica è calcolata tramite integrazione numerica di $Q_{reaz} \dot{=}$, nell'intervallo di tempo caratteristico dell'esotermia, la conversione è quindi calcolabile secondo la relazione (6.9).

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^t Q_{reaz} \dot{=} dt}{Q_{reaz,max}} \quad (6.9)$$

Nell'espressione (6.9) si sottolinea che la conversione X ha un profilo nel tempo, e i suoi valori variano al variare dell'intervallo di integrazione compreso tra t_0 (l'istante temporale in cui si ha l'inizio del fenomeno esotermico) e l'ipotetico istante temporale t , dove avviene l'inversione del gradiente termico $T_j - T_r$, in modo da coprire tutto l'intervallo temporale di interesse.

6.3 Risultati delle prove di idrogenazione

L'elaborazione dei dati sperimentali è stata svolta tramite uno script in Matlab, che viene riportato in Allegato 2.

Nei seguenti paragrafi si riportano i risultati ottenuti per la prima, la seconda prova e la quarta prova di idrogenazione.

6.3.1 Risultati della prima prova d'idrogenazione

In Figura 6.1 vengono riportati i profili delle temperature, in camicia e nel reattore, e dei gradienti termici, tra camicia e reattore e tra ingresso e uscita della camicia, dei dati selezionati per la valutazione della pseudo-cinetica di reazione.

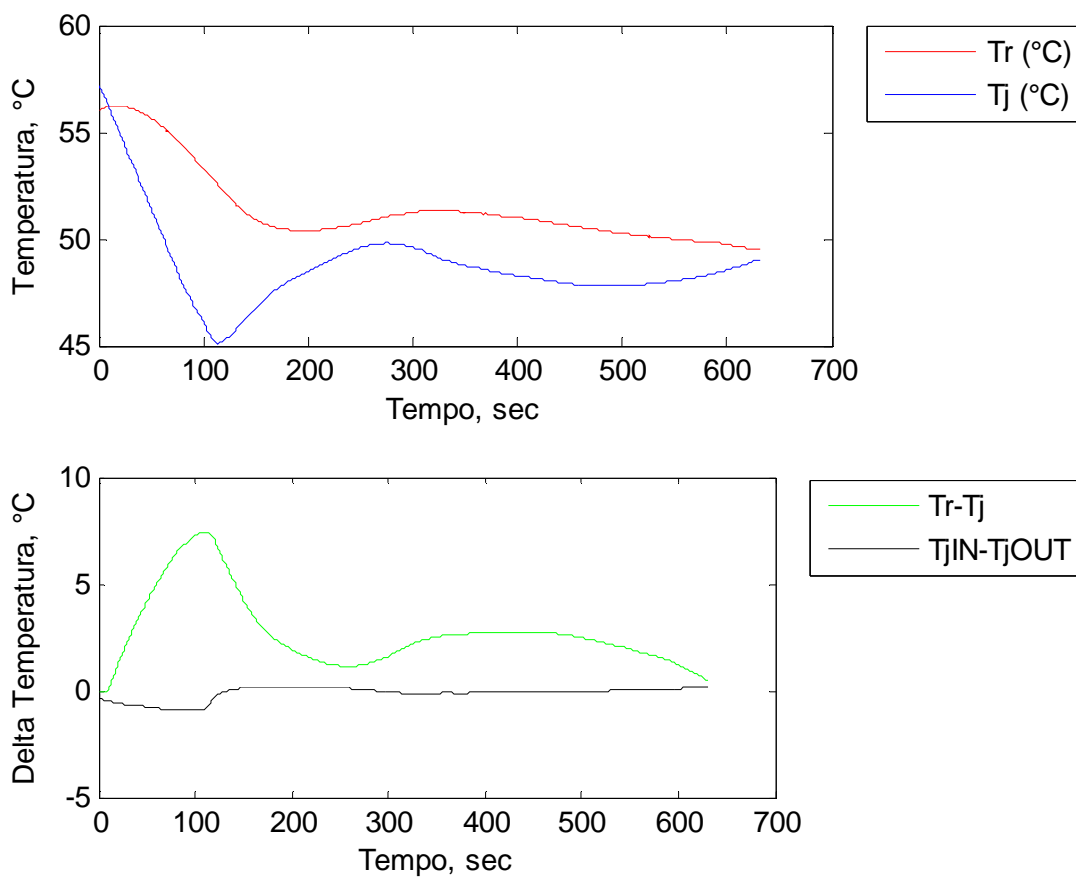


Figura 6.1 : *Sopra : Profilo della temperatura nel reattore (in rosso) e della temperatura media in camicia (in blu) durante l'intervallo di tempo in cui si è sviluppata l'esotermia di reazione nella prima prova di idrogenazione. Sotto : Profilo del gradiente termico tra reattore e camicia (in verde) e del gradiente termico tra ingresso e uscita della camicia (in nero) durante l'intervallo di tempo in cui si è sviluppata l'esotermia di reazione nella prima prova di idrogenazione .*

I dati relativi a \dot{Q}_{reaz} , calcolati secondo la relazione (6.6), vengono riportati in Figura 6.2 .

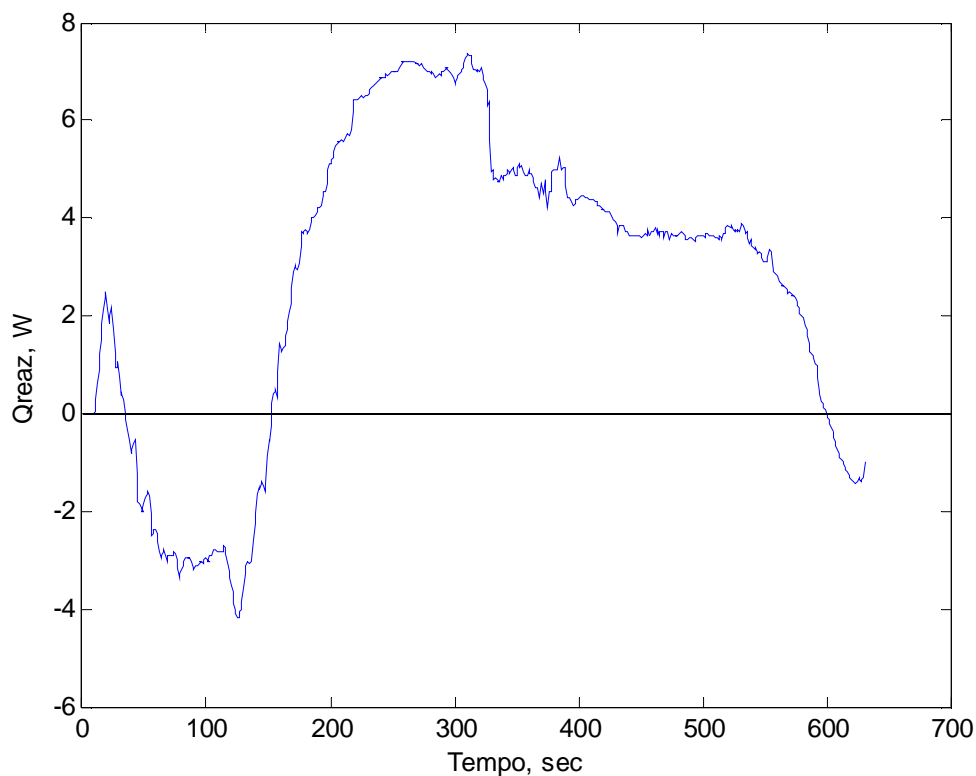


Figura 6.2 : Profilo della potenza termica in W per la prova d'idrogenazione n°1.

Il profilo dell'energia rilasciata dalla reazione, indicata con $Q_{reaz}dt$ e calcolata integrando secondo la formula dei trapezi i valori di \dot{Q}_{reaz} , viene riportato in Figura 6.3 .

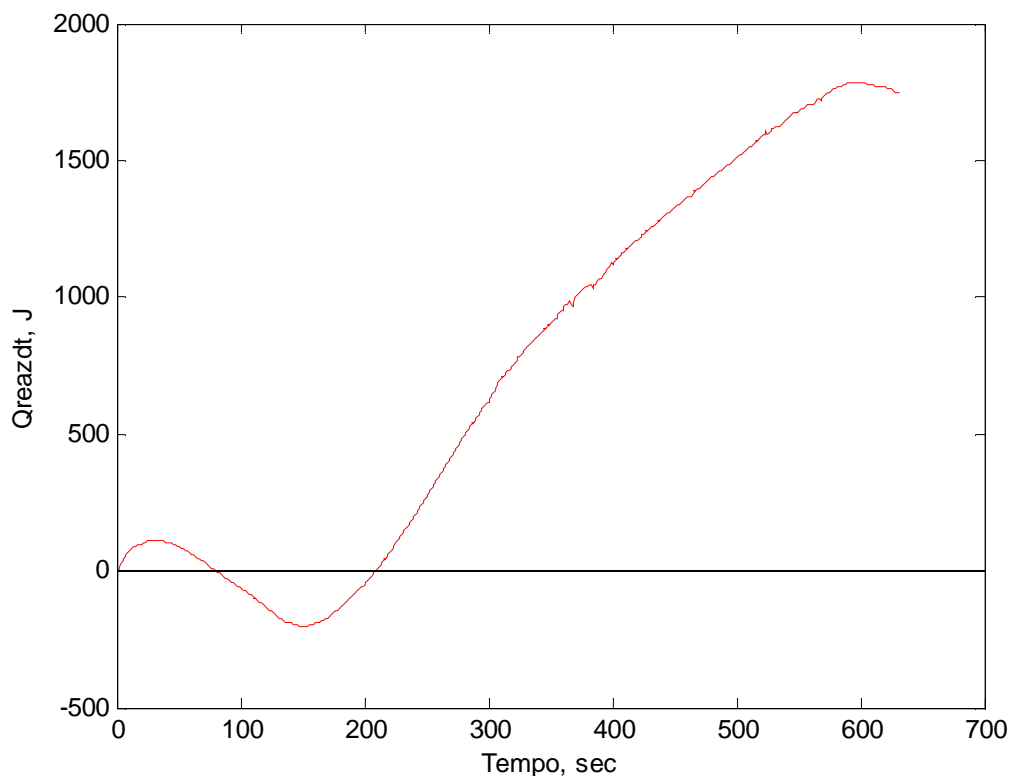


Figura 6.3 : Profilo dell'energia termica rilasciata dalla reazione in J per la prova d'idrogenazione n°1.

Confrontando i profili riportati in Figura 6.2 e 6.3, si nota già a livello qualitativo un andamento non congruente all'esotermia della reazione che è invece evidente dai dati di Figura 6.1 e indirettamente dai dati di consumo dell'idrogeno.

Poiché i valori calcolati di Q_{reaz} sono derivati dall'equazione di bilancio (6.6), l'andamento fortemente decrescente del valore puntuale di Q_{reaz} (Figura 6.2) è dovuto ad una azione troppo drastica del sistema di raffreddamento del reattore, non commisurato con il modesto flusso di calore generato dalla reazione.

Ciò comporta anche il periodo decrescente del valore cumulato di $Q_{reaz}dt$ (Figura 6.3) e la zona dove assume valori negativi. Questo fatto si ripercuote sulla determinazione della conversione finale che assumerebbe valori non congruenti con i risultati sperimentali del consumo di idrogeno e derivanti dall'analisi NMR. Pertanto per la rappresentazione dei dati cinetici e di conversione, si è deciso di normalizzare la conversione X facendo corrispondere a $Q_{reaz}dt = Q_{reaz,max}$ un valore di conversione pari al 84.62% che corrisponde alla conversione finale della reazione determinata sperimentalmente.

I profili della velocità di reazione e della conversione, calcolate secondo le relazioni (6.7) e (6.9), per la prima prova di idrogenazione vengono riportati rispettivamente in Figura 6.4 e 6.5 .

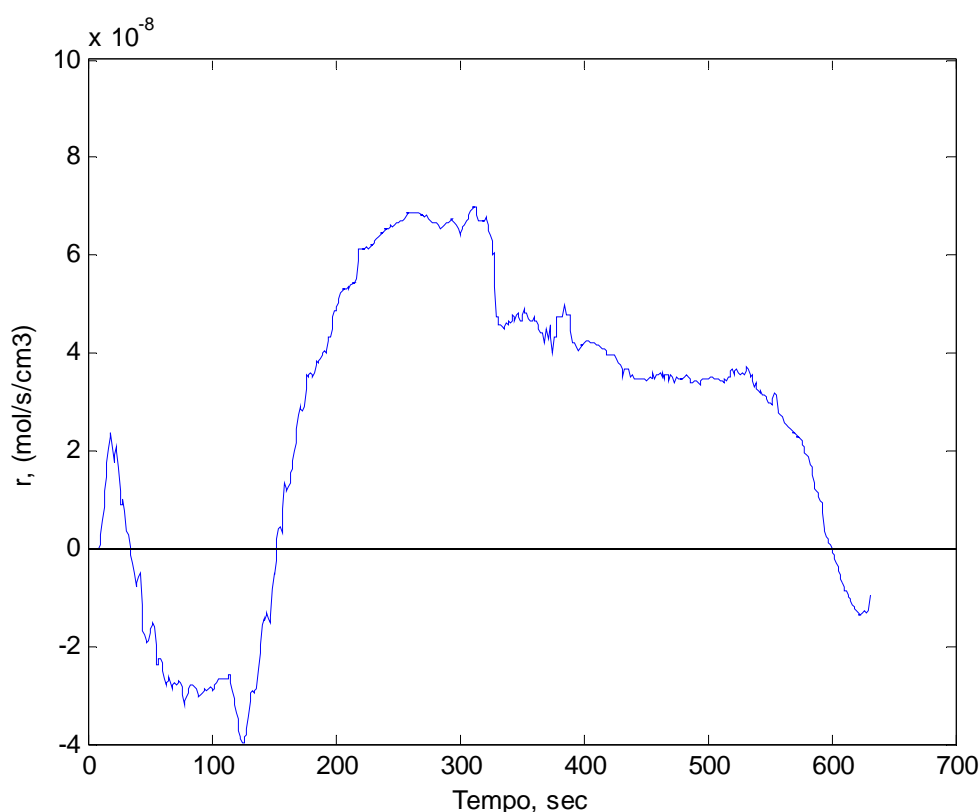


Figura 6.4 : Profilo della velocità di reazione r in $\text{mol}/\text{cm}^3/\text{s}$ per la prova d'idrogenazione n°1.

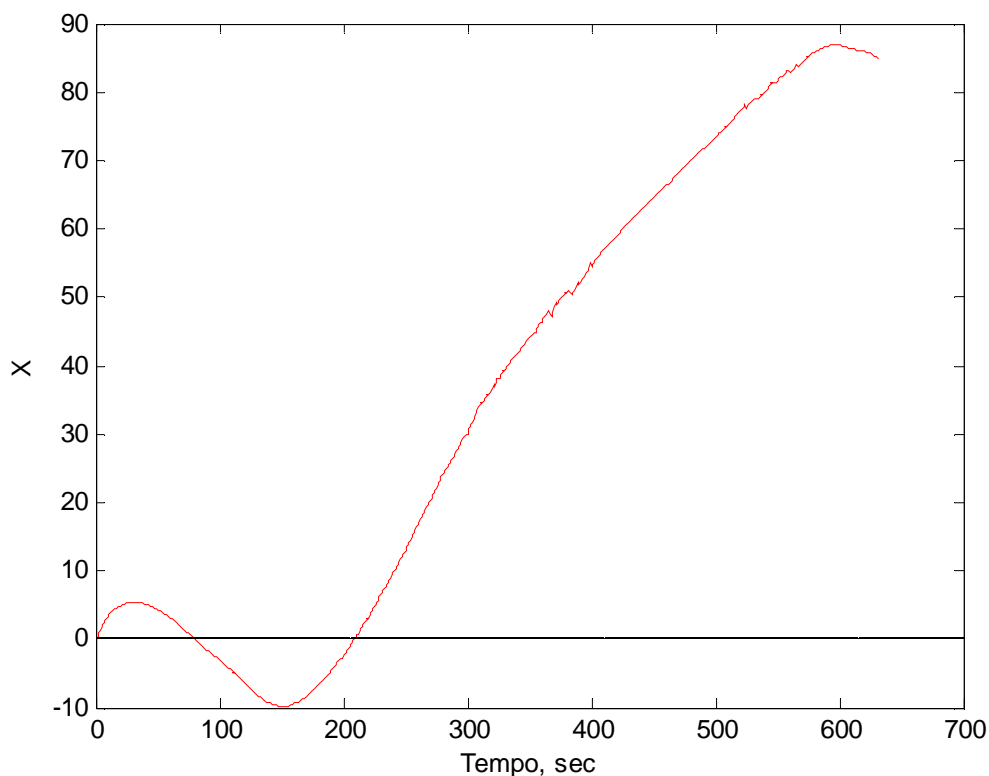


Figura 6.5 : *Profilo della conversione normalizzata in percentuale per la prova d'idrogenazione n°1.*

Come si può notare la conversione presenta dei valori negativi che derivano dai calcoli della quantità di calore generata dalla reazione che segue lo stesso andamento, ciò determina anche una zona in cui la velocità di reazione assume valori negativi. La ragione deriva dal fatto che la temperatura in camicia del reattore si raffredda troppo velocemente a causa sia delle dispersioni di calore verso l'esterno sia per l'azione di controllo troppo energica. Quindi la temperatura nel reattore subisce una forte diminuzione che influenza notevolmente il termine d'accumulo del bilancio di calore, mascherando l'effetto dell'esotermia di reazione, peraltro modesta data la diluizione del sistema .

6.3.2 Risultati della seconda prova d'idrogenazione

In Figura 6.6 vengono riportati i profili delle temperature, in camicia e nel reattore, e dei gradienti termici, tra camicia e reattore e tra ingresso e uscita della camicia, dei dati selezionati per la valutazione della pseudo-cinetica di reazione.

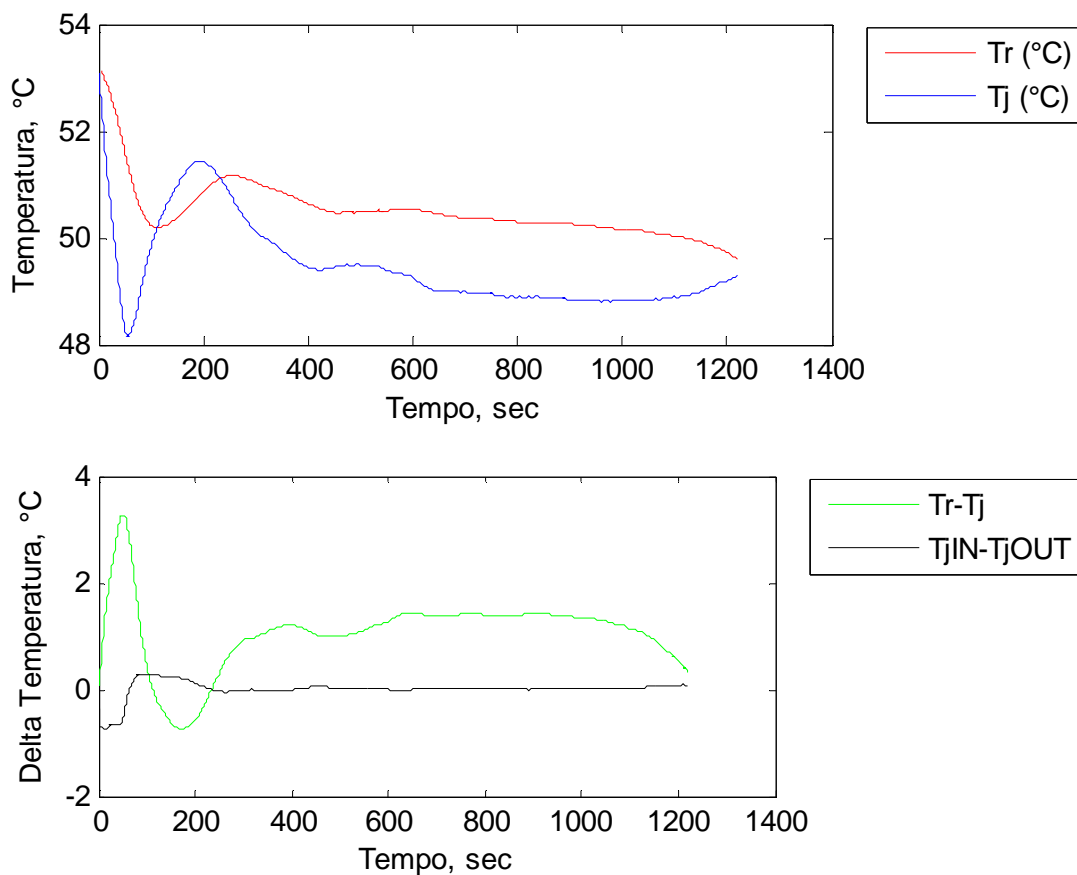


Figura 6.6 : *Sopra : Profilo della temperatura nel reattore (in rosso) e della temperatura media in camicia (in blu) durante l'intervallo di tempo in cui si è sviluppata l'esotermia di reazione nella seconda prova di idrogenazione. Sotto : Profilo del gradiente termico tra reattore e camicia (in verde) e del gradiente termico tra ingresso e uscita della camicia (in nero) durante l'intervallo di tempo in cui si è sviluppata l'esotermia di reazione nella seconda prova di idrogenazione .*

I dati relativi a \dot{Q}_{reaz} , calcolati secondo la relazione (6.6), vengono riportati in Figura 6.7 .

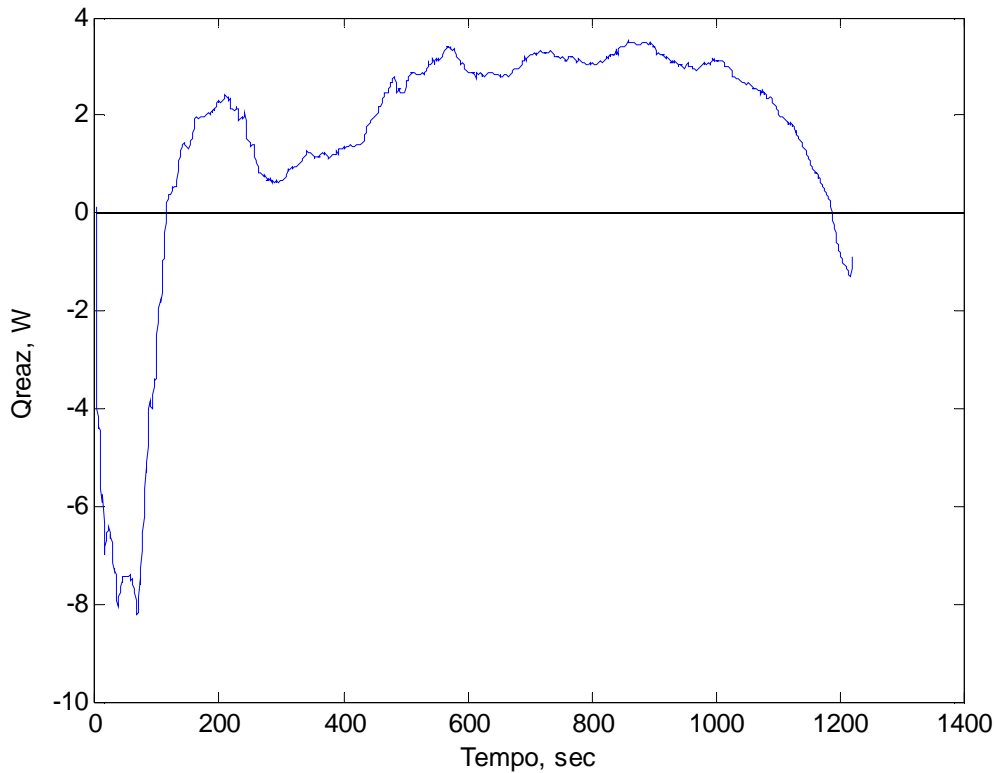


Figura 6.7 : Profilo della potenza termica in W per la prova d'idrogenazione n°2.

Come fatto per la prima prova di idrogenazione, si decide di confrontare i profili dei gradienti termici, direttamente legati alla potenza termica \dot{Q}_{sc} , col profilo della potenza termica rilasciata dalla reazione : anche in questo caso, la potenza termica scambiata tra camicia e reattore gioca una percentuale preponderante nella definizione del valore calcolato per la potenza termica rilasciata dalla reazione. Il profilo dell'energia rilasciata dalla reazione, indicata con $Q_{reaz} \dot{dt}$ e calcolata integrando secondo la formula dei trapezi i valori di $Q_{reaz} \dot{dt}$, viene riportato in Figura 6.8.

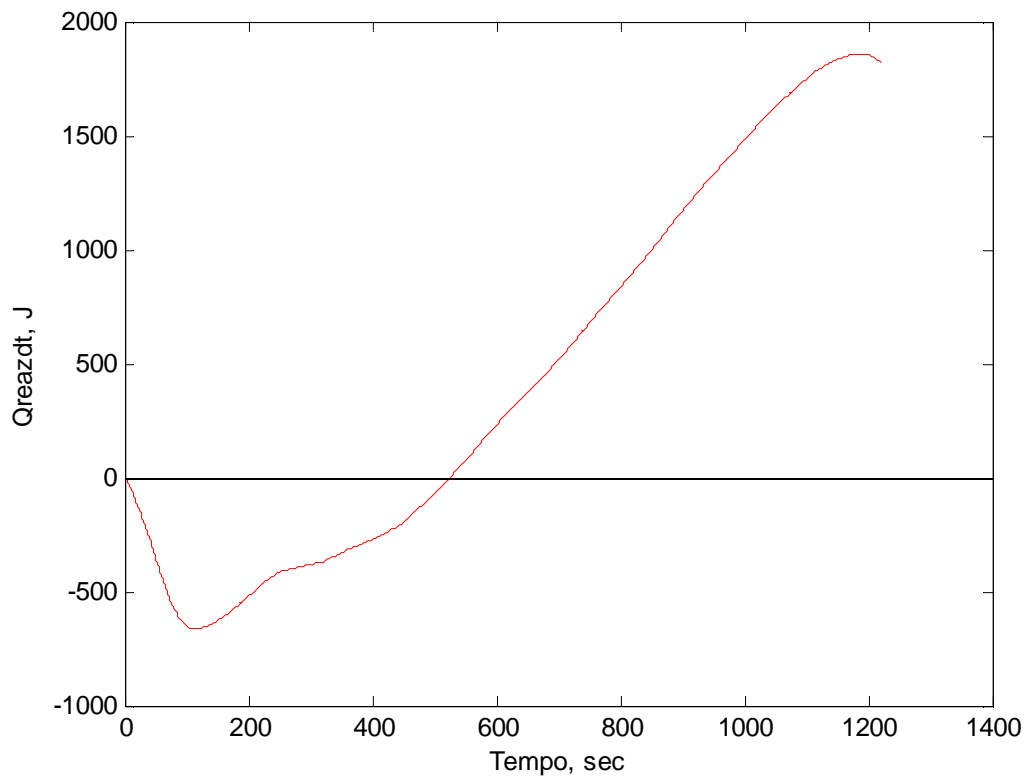


Figura 6.8 : Profilo dell'energia termica rilasciata dalla reazione in J per la prova d'idrogenazione n°2.

Come precedentemente descritto, anche in questo caso si osservano le stesse anomalie che portano ad avere valori negativi del flusso di calore.

Analogamente a quanto fatto per la prima prova di idrogenazione, dato che anche in questo caso i valori ottenuti per $Q_{reaz} \dot{dt}$ sono troppo bassi, si è deciso di normalizzare la conversione (secondo gli stessi fattori usati precedentemente).

I profili della velocità di reazione e della conversione, calcolate secondo le relazioni (6.7) e (6.9), per la prima prova di idrogenazione vengono riportati rispettivamente in Figura 6.9 e 6.10 .

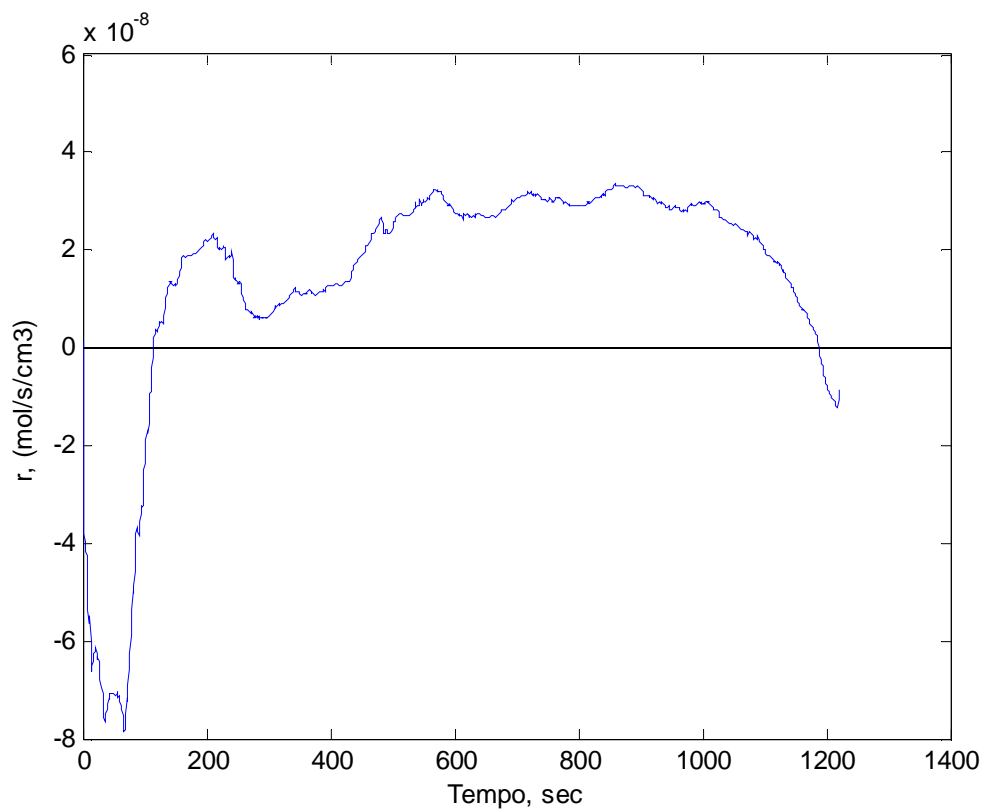


Figura 6.9 : Profilo della velocità di reazione r in $\text{mol/cm}^3/\text{s}$ per la prova d'idrogenazione n°2.

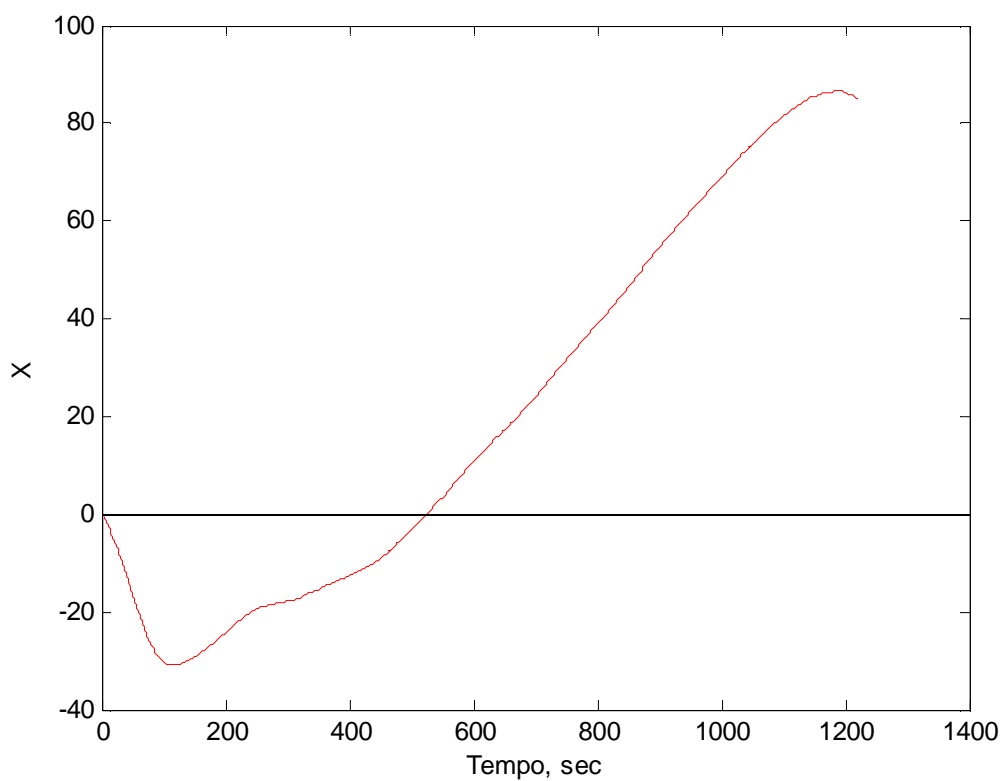


Figura 6.10 : Profilo della conversione in percentuale per la prova d'idrogenazione n°2.

Anche in questo caso si osserva un andamento anomalo della velocità di reazione e di conseguenza anche della conversione per cause analoghe al caso precedente.

6.3.3 Risultati della quarta prova d'idrogenazione

In seguito, in Figura 6.11, vengono riportati i dati selezionati delle temperature, in camicia e nel reattore, e dei gradienti termici, tra camicia e reattore e tra ingresso e uscita della camicia, per la quarta prova di idrogenazione, svolta conducendo il calorimetro come isoperibolico. Ciò permette di evitare le anomalie riscontrate nelle precedenti prove.

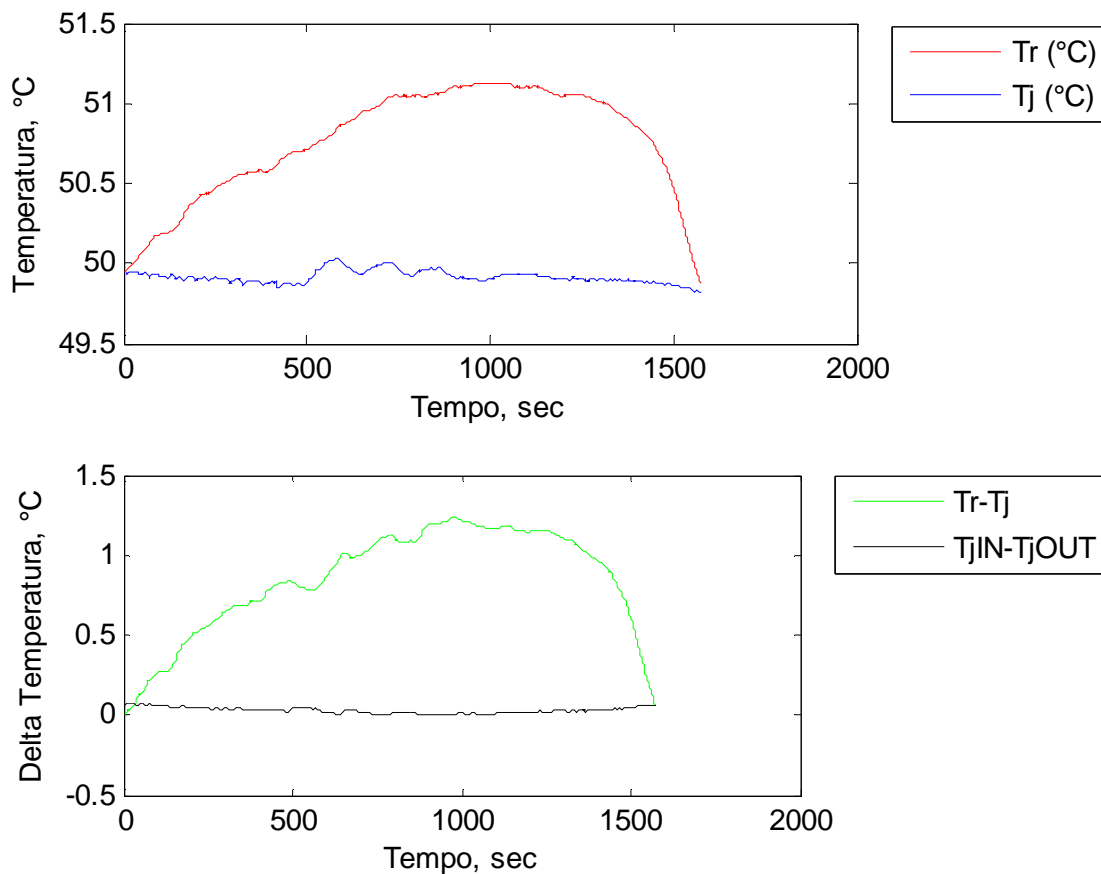


Figura 6.11: *Sopra* : Profilo della temperatura nel reattore (in rosso) e della temperatura media in camicia (in blu) durante l'intervallo di tempo in cui si è sviluppata l'esotermia di reazione nella quarta prova di idrogenazione. *Sotto* : Profilo del gradiente termico tra reattore e camicia (in verde) e del gradiente termico tra ingresso e uscita della camicia (in nero) durante l'intervallo di tempo in cui si è sviluppata l'esotermia di reazione nella quarta prova di idrogenazione .

In questo caso i valori di $T_r - T_j$ sono positivi in tutto l'intervallo di reazione e inoltre il valore massimo di T_r presenta un incremento di temperatura di poco superiore ad 1°C, ciò conferma la quantità molto esigua del calore generato nelle condizioni operative adottate e permette di considerare la reazione quasi isoterma.

I dati relativi a \dot{Q}_{reaz} , calcolati secondo la relazione (6.6), vengono riportati in Figura 6.12 .

Le considerazioni fatte per le prove precedenti in merito al confronto tra i profili dei gradienti termici (e quindi all'entità della potenza termica \dot{Q}_{sc}) col profilo della potenza termica rilasciata dalla reazione valgono anche in questo caso. Il profilo dell'energia rilasciata dalla reazione,

indicata con $Q_{reaz} \dot{dt}$ e calcolata integrando secondo la formula dei trapezi i valori di Q_{reaz} , viene riportato in Figura 6.13.

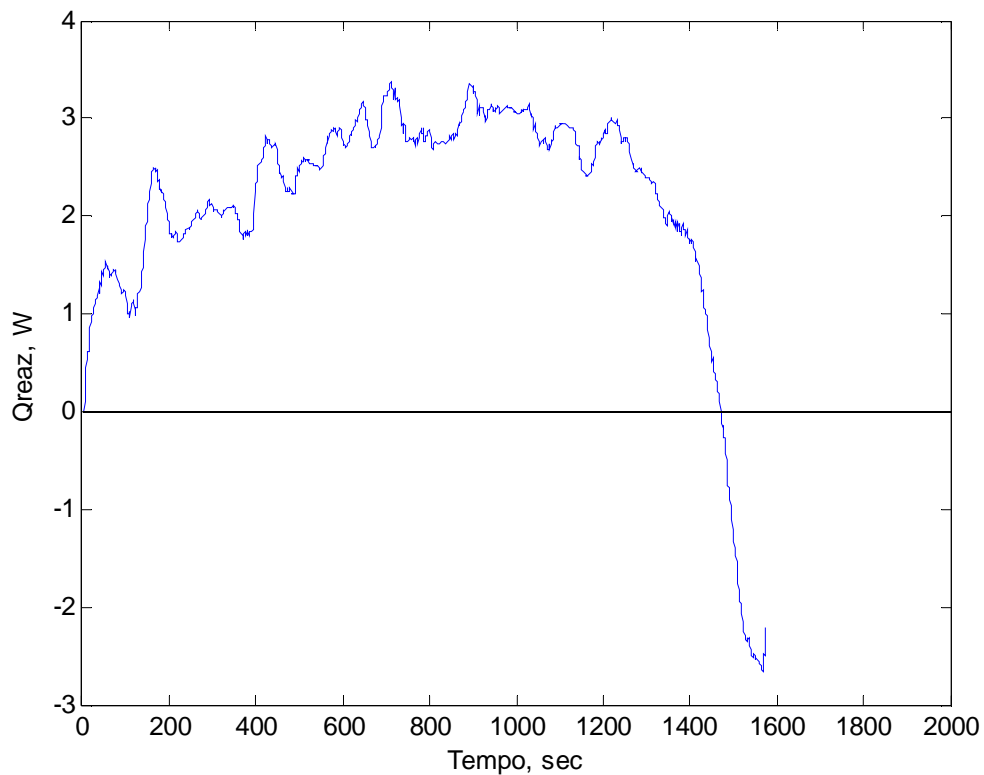


Figura 6.12 : Profilo della potenza termica in W per la prova d'idrogenazione n°4.

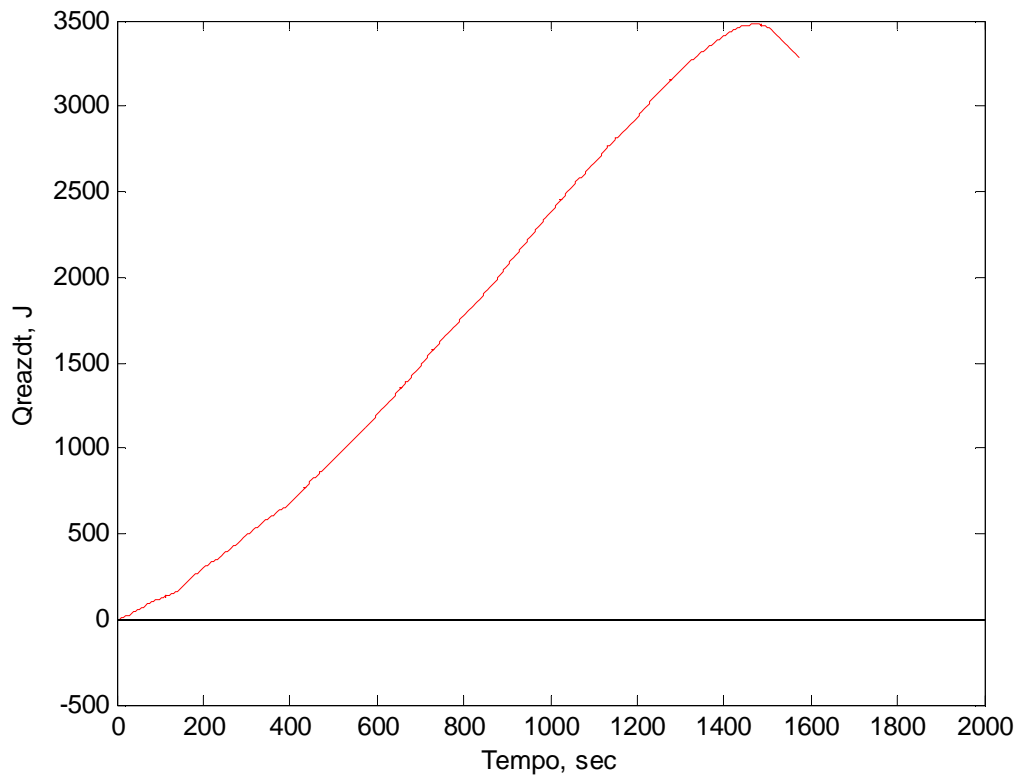


Figura 6.13 : Profilo dell'energia termica rilasciata dalla reazione in J per la prova d'idrogenazione n°4

Dato che anche per questa prova i valori ottenuti per $Q_{reaz} \dot{d}t$ sono troppo bassi, anche per questo caso si decide di normalizzare la conversione (secondo gli stessi fattori usati precedentemente). I profili della velocità di reazione e della conversione, calcolate secondo le relazioni (6.7) e (6.9), per la prima prova di idrogenazione vengono riportati rispettivamente in Figura 6.14 e 6.15 .

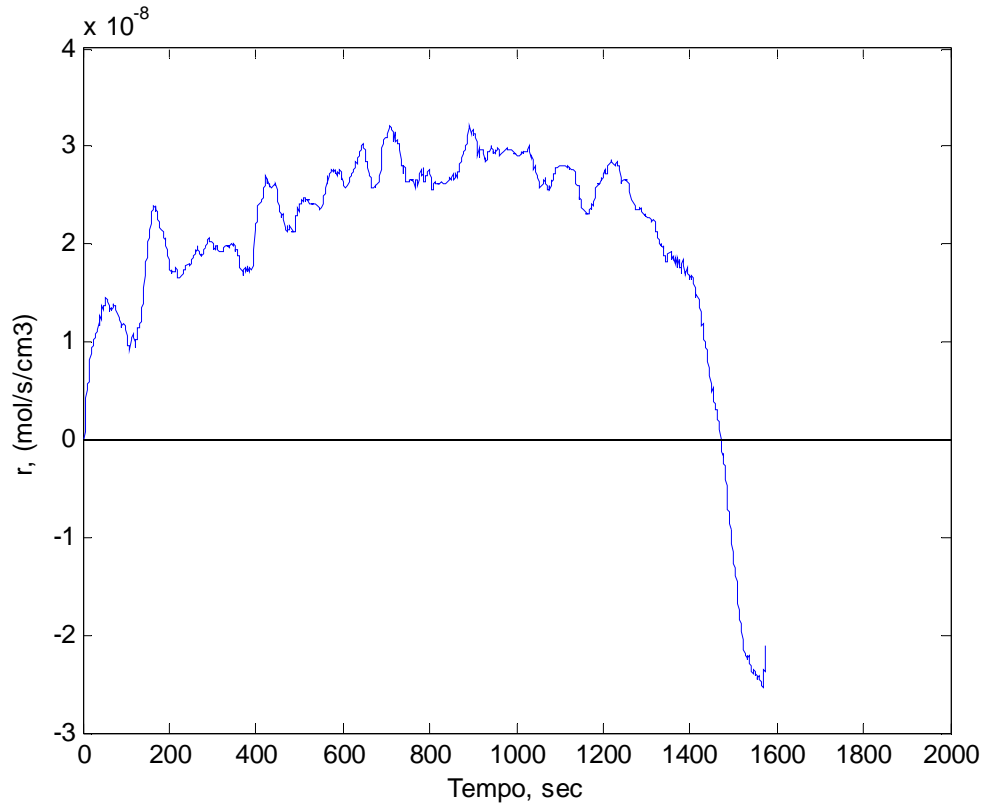


Figura 6.14 : Profilo della velocità di reazione r in $\text{mol/cm}^3/\text{s}$ per la prova d'idrogenazione n°4.

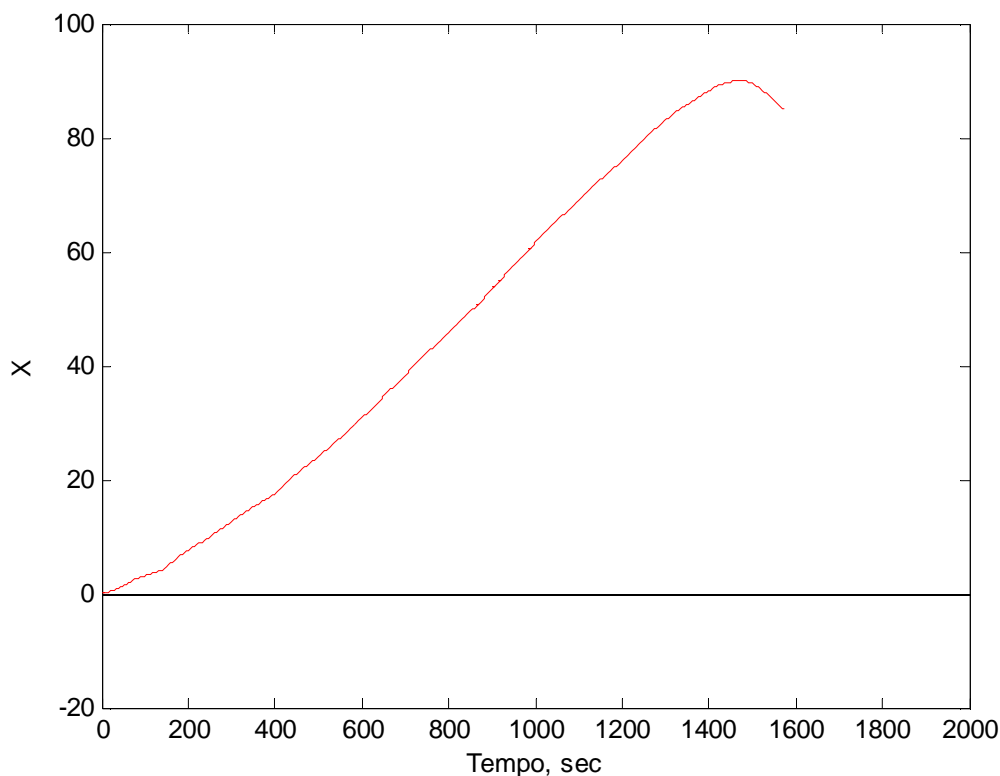


Figura 6.15 : Profilo della conversione in percentuale per la prova d'idrogenazione n°4.

Come si può notare in figura 6.15, la conversione non presenta valori negativi. Questo fatto deriva dal controllo isoperibolico della camicia, che permette di eliminare i problemi riscontrati in precedenza a derivanti da un eccessivo squilibrio tra la capacità di raffreddamento del sistema di termostatazione e la modesta quantità di calore generato dal processo.

6.4 Discussione dei risultati

I risultati dei profili di temperatura mettono in evidenza che in tutte le prove vi è una esotermia generata dalla reazione di idrogenazione del nitrobenzene. Il fenomeno d'esotermia è confermato sia dai dati di temperatura (inerenti al reattore e alla camicia), sia dai dati di pressione (nelle prove condotte introducendo l'idrogeno a pulsioni).

I profili generati dai calcoli del calore di reazione Q_{reaz} , mostrano una dipendenza diretta dallo scambio termico dovuto al gradiente termico tra il reattore e la camicia. I valori medi della potenza termica di reazione sono comparabili tra loro e risultano essere pari a 2.5 W. Chiaramente, in base alla relazione (6.6), il profilo di Q_{reaz} è direttamente legato al profilo del gradiente termico $T_r - T_j$. Il fatto di preriscaldare il reattore, portandolo alla temperatura desiderata di 50°C in due *step* di riscaldamento, ha permesso di valutare più in dettaglio l'effetto esotermico della reazione sulla camicia del calorimetro. Confrontando i grafici rappresentati nelle Figure 6.4 e 6.9 si può notare che nella seconda prova di idrogenazione i valori di r assumono un profilo più stabile al valore medio rispetto alla prima prova di idrogenazione, dove i valori sono più disturbati.

I valori dell'energia $Q_{reaz} \dot{dt}$ calcolate nella prima e seconda prova risultano essere confrontabili e con un valore massimo pari a circa 2000 J; il valore massimo dell'energia termica generata dalla reazione per la prova condotta in condizioni isoperiboliche risulta pari a 3480 J.

Come prevedibile, usando la calorimetria isoperibolica, l'energia $Q_{reaz} \dot{dt}$ calcolata in questa prova è maggiore rispetto alle prove condotte in termoregolazione esterna. Eliminando i problemi inerenti al controllo termico della reazione, si è in grado di evidenziare maggiormente l'esotermicità della reazione.

Quindi si può affermare che la termoregolazione esterna, usata nella prima e nella seconda prova, incide nello sviluppo della quantità di calore generata dalla reazione, e quindi sulla validità dei dati cinetici. Più precisamente, ciò che va ad influire sulla qualità dei dati di calorimetria sono le prestazioni della termoregolazione, stabilite dal *tuning* implementato nel regolatore interno del termocriostato.

Occorre ricordare che in calorimetria isoperibolica, anche se i dati calorimetrici registrati sono svincolati dalla dinamica del sistema di controllo della temperatura, i dati cinetici ottenuti risentono della variabilità della temperatura del reattore che però nel nostro caso specifico è molto limitata.

Conclusioni

Lo scopo della tesi è la messa a punto e la calibrazione di un reattore calorimetrico di reazione per idrogenazione.

La prima fase della tesi è stata dedicata alla calibrazione del sistema sperimentale. I fluidi presi in considerazione sono stati toluene e metanolo. Sono state condotte prove in fase di riscaldamento e raffreddamento variando i numeri di giri dell'agitatore. I risultati ottenuti in queste prove sono un coefficiente di scambio globale medio di $200 \text{ W/m}^2/\text{°C}$ per il toluene e $156 \text{ W/m}^2/\text{°C}$ per il metanolo.

Occorre precisare che questi parametri sono stati ottenuti ipotizzando che la portata di olio siliconico che scorre nella camicia rimanga costante in ogni singola prova. Ciò non è del tutto corretto in quanto il termostato ha un doppio circuito di riscaldamento e raffreddamento e la termostatazione avviene attraverso il miscelamento dei due fluidi a temperature diverse, per cui quando nella termostatazione si passa da un circuito all'altro la costanza della portata non è del tutto garantita.

Peraltro l'utilizzo di questo tipo di reattore permette di avere un controllo di reazione molto efficace in caso di decorsi anomali della reazione, *fenomeni runaway*, per i quali il calorimetro è stato assemblato.

Per migliorare la modellazione dei bilanci energetici e perfezionare il valore dei parametri di calibrazione, sarebbe opportuno misurare la portata in camicia con un flussimetro. Un'ulteriore miglioria per la fase di calibrazione può essere l'opzione di installare una sonda di calibrazione opportunamente tarata, e implementare il bilancio energetico nel reattore considerando il termine della potenza termica \dot{Q}_c di valore noto e costante nel tempo. In questo modo sarebbe possibile eseguire una calibrazione prima e dopo la reazione per determinare un valore più esatto del parametro di scambio termico UA.

Prima di passare alle prove di idrogenazione, si è dovuto modificare l'apparato sperimentale, per poter eseguire tali prove in condizioni di sicurezza. Non si deve dimenticare che i reagenti della reazione presa in esame presentano un alto grado di pericolosità intrinseco: infatti, il nitrobenzene è una sostanza tossica per l'uomo e per l'ambiente (oltre che essere una sostanza sospettamente cancerogena) e l'idrogeno è un forte combustibile, e con l'ossigeno presente nell'aria può costituire delle miscele "tonati", ovvero formare miscele esplosive.

A fronte di queste considerazioni la nuova configurazione dell'apparato sperimentale, con l'installazione del sistema a croce descritto nel paragrafo 5.1, ha dimostrato la sua efficienza attraverso il test di collaudo eseguito facendo decorrere una reazione di idrogenazione con una miscela abbastanza diluita, ossia con un rapporto massa di catalizzatore su massa di nitrobenzene pari a 0.02 (secondo quanto riportato nel paragrafo 5.2).

Poiché il calorimetro non ha registrato alcuna esotermicità nel test di collaudo svolto, si è deciso di usare una miscela di reazione più concentrata, aumentando del doppio il rapporto massa di

catalizzatore su massa di nitrobenzene, portandolo quindi a 0.04 (come si può dedurre dalla ricetta descritta in Tabella 5.1), andando a dimezzare il quantitativo ponderale di nitrobenzene.

Una scelta migliore sarebbe stata quella di mantenere costante, o eventualmente aumentare, la quantità massiva di nitrobenzene, e aumentare del doppio la quantità di catalizzatore utilizzato; in questo modo, si sarebbe aumentata l'azione catalitica sarebbe stata più intensa e il flusso di calore generato dalla reazione più intenso. In tal modo sarebbero stati ottenuti dei profili di temperatura più consoni all'analisi calorimetri del processo.

Tuttavia, poiché il catalizzatore veniva fornito direttamente dalla Lundbeck, per motivi legati alla tempistica e alla disponibilità dell'azienda, non si è potuto applicare quest'alternativa e si è quindi deciso di aumentare l'azione catalitica andando a diminuire la quantità di reagente.

Inoltre occorre ricordare che questo lavoro di Tesi si propone l'obiettivo principale di testare un sistema calorimetrico per l'analisi di reazioni di idrogenazione. Questo risultato è stato conseguito in quanto l'apparecchiatura è in grado di operare in condizioni di assoluta sicurezza.

Nelle successive prove che sono state condotte, il calorimetro tuttavia ha permesso di osservare dei fenomeni di aumento della temperatura nel reattore riconducibili al carattere esotermico della reazione studiata e di determinare il consumo di idrogeno.

Il carattere propriamente esotermico della reazione di idrogenazione è stato osservato in modo più evidente nella quarta prova di idrogenazione, dove si è operato col calorimetro in maniera isoperibolica, togliendo la termoregolazione esterna del termo criostato, usata nelle precedenti prove di idrogenazione e mantenendo costante la temperatura della camicia. Infatti come visto nel capitolo precedente l'energia sviluppata dalla reazione risulta essere più alta rispetto alle prove in termoregolazione.

Anche per questa quarta prova sperimentale, l'apparato sperimentale ha garantito il decorso della reazione in condizioni di sicurezza, garantendo un controllo delle temperature abbastanza efficiente e performante.

Dall'analisi dei profili termici si riscontra che la reazione avviene con una leggera esotermia e quindi il sistema rileva tale andamento.

Tuttavia, si è concluso che implementando il sistema sperimentale così configurato, per quanto riguarda il calorimetro e il termocriostato, è stato impossibile determinare dei parametri realistici per l'analisi cinetica della reazione di idrogenazione del nitrobenzene ad anilina. Infatti, i profili ottenuti per la potenza termica rilasciata dalla reazione, e dei parametri cinetici da essa derivati, presentano valori non confrontabili con la letteratura.

Una delle ragioni per spiegare questo fatto è l'alta dispersione termica del calorimetro. Per limitare il più possibile le perdite di calore del calorimetro, e avere dei dati calorimetrici più definiti, è opportuno isolare termicamente il calorimetro o coibentarlo in maniera efficiente, ciò sarà fatto in futuro.

Un altro fattore da tenere in conto è la sintonizzazione del regolatore interno al termocriostato: poiché il *tuning* scelto si è rivelato essere fin troppo energico, per le future applicazioni si consiglia di scegliere un *tuning* meno efficiente ed esuberante, così da dare modo al sistema di manifestare

dei profili più prestabili a calcoli analitici per la valutazione dell'esotermicità delle reazioni di idrogenazione. La sintonizzazione non deve comunque compromettere le prestazioni del termocriostato nel tenere controllata la temperatura chiave del processo e necessaria per evitare fenomeni *runaway*.

Infine per modellare più in dettaglio la pseudo cinetica delle reazioni, è opportuno misurare la concentrazione nel reattore dei componenti chimici secondo dei campionamenti prestabiliti con l'aiuto di una sonda che mi determini la composizione del sistema reagente.

Allegati

1) Profili ottenuti nelle varie prove di calibrazione del calorimetro, usando toluene come fluido di riferimento

Nelle seguenti pagine vengono riportati i profili ottenuti nelle varie prove, secondo i seguenti colori:

- in blu viene mostrato il profilo della temperatura nell'ambiente di reazione;
- in rosso viene mostrato il profilo della temperatura media nella camicia del calorimetro;
- in nero viene mostrato il profilo della differenza tra la temperatura media nella camicia e la temperatura nel reattore.

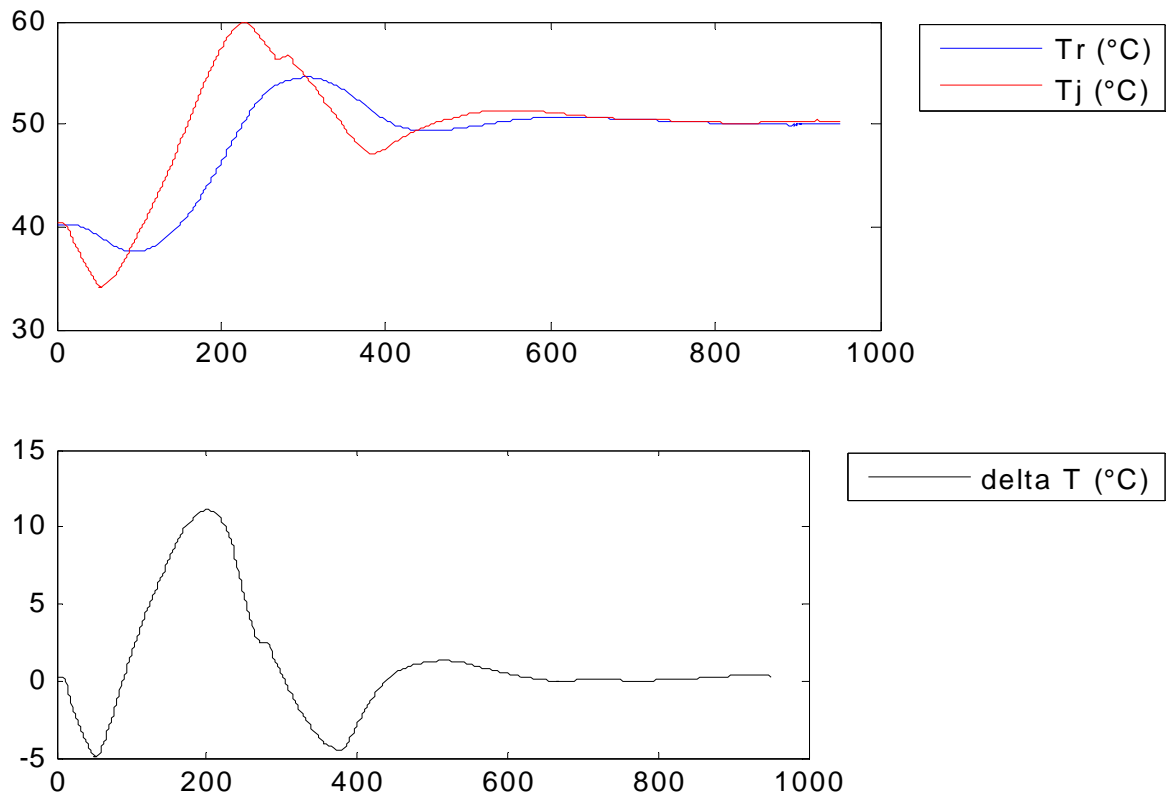


Figura A.1 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 40 a 50°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

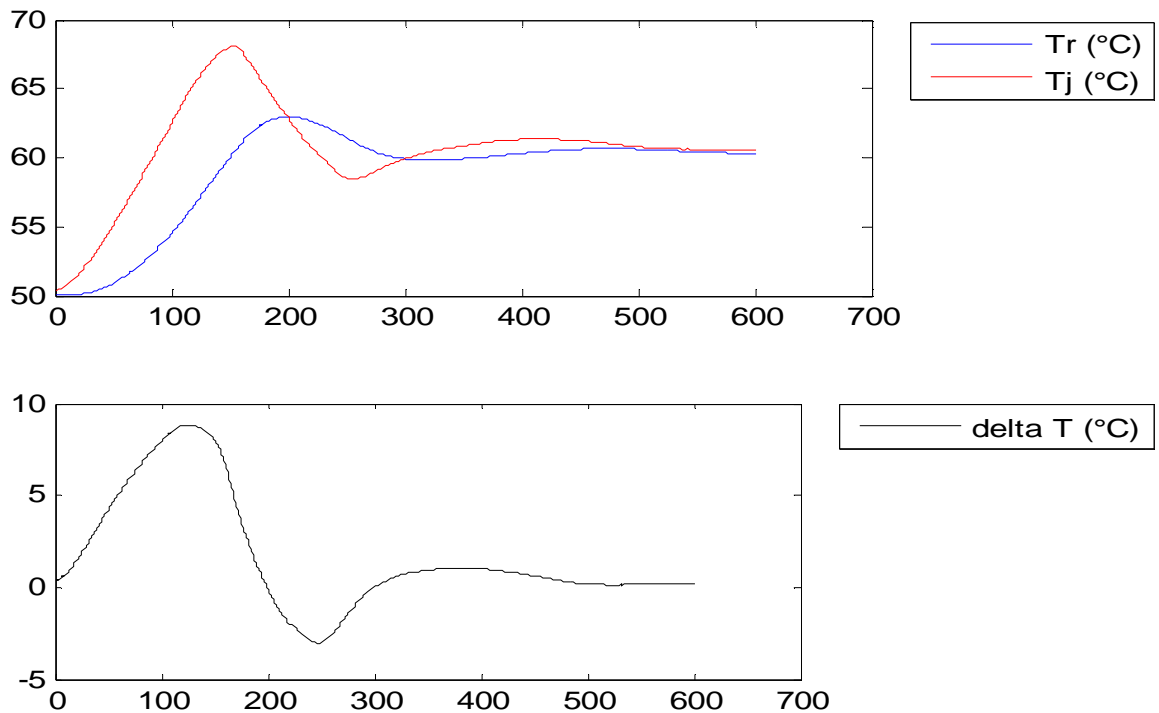


Figura A.2: Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 50 a 60°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

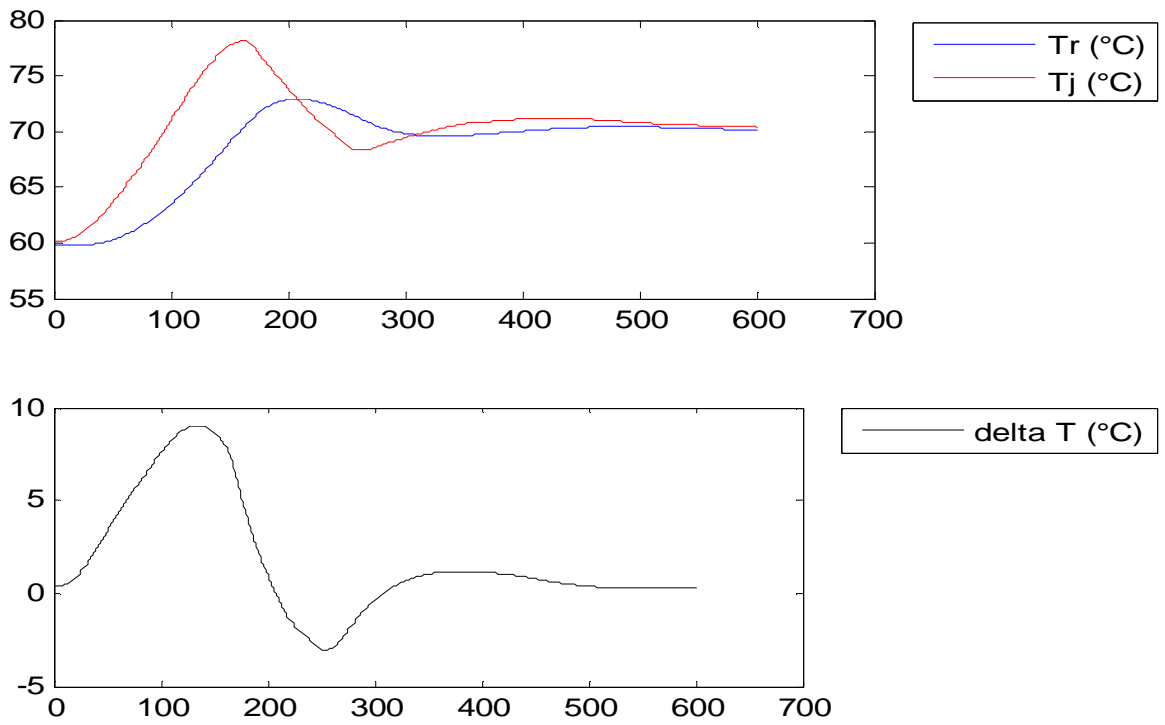


Figura A.3 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 60 a 70°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

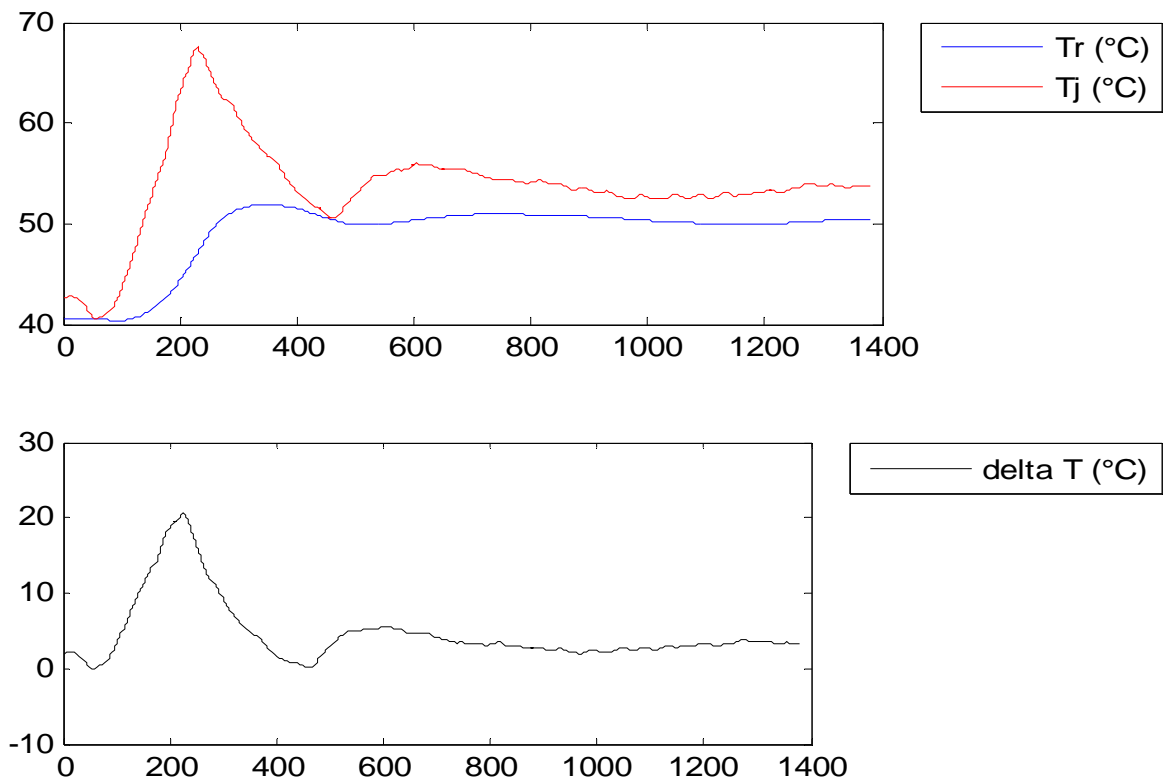


Figura A.4 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 40 a 50°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

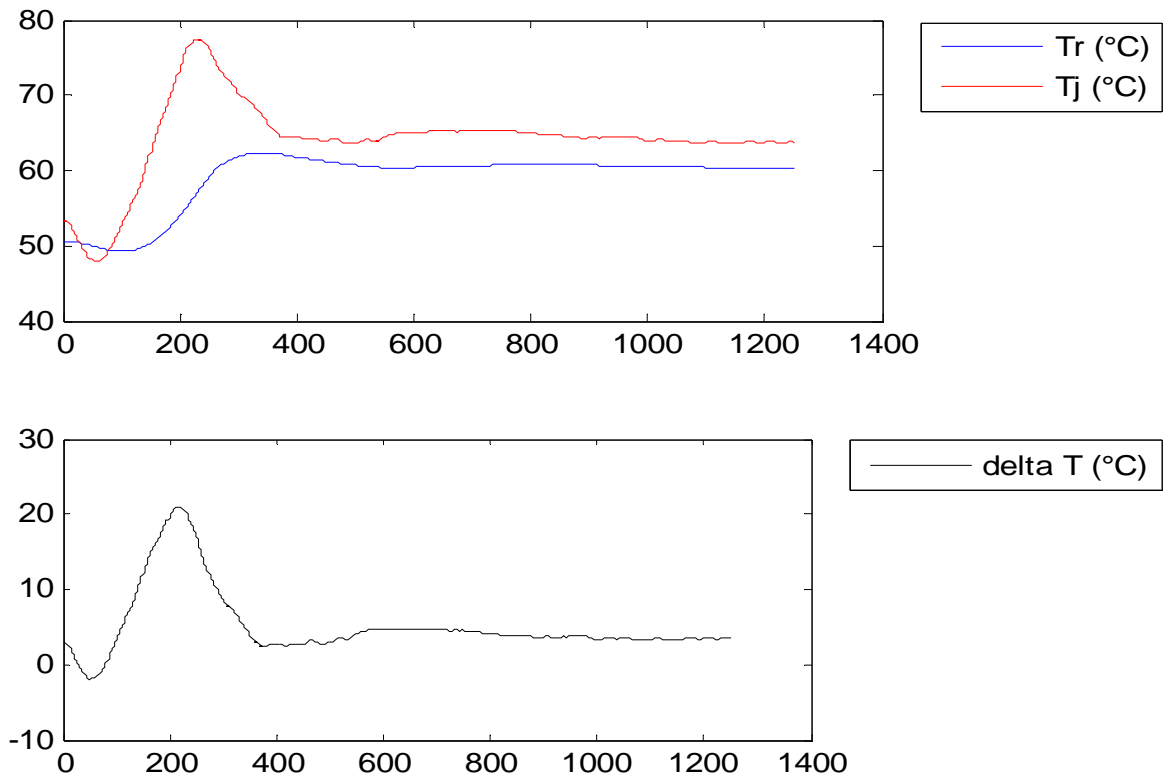


Figura A.5 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 50 a 60°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

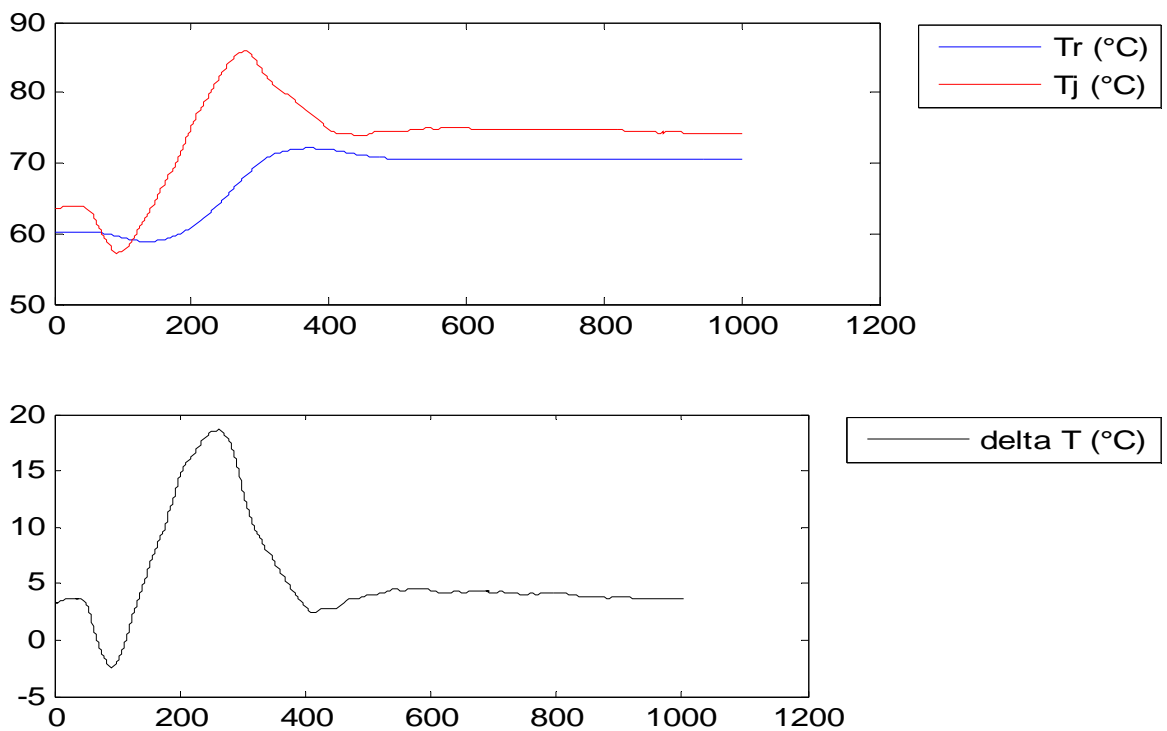


Figura A.6 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 60 a 70°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

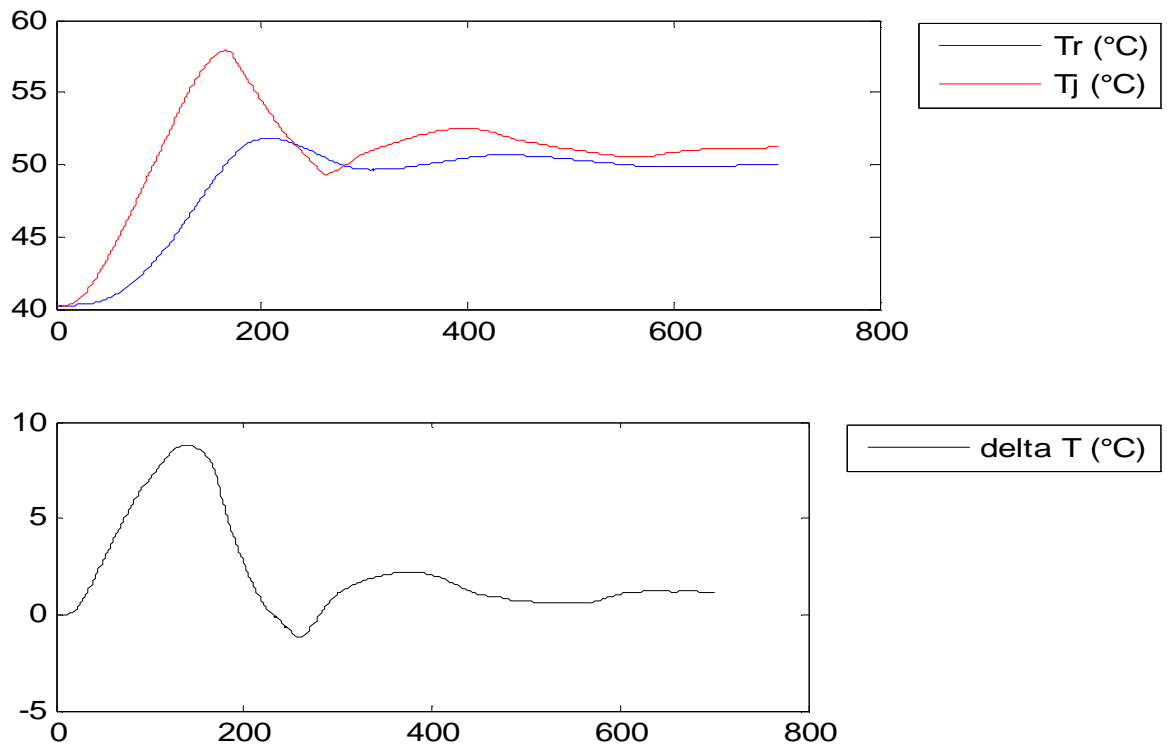


Figura A.7 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 40 a 50°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

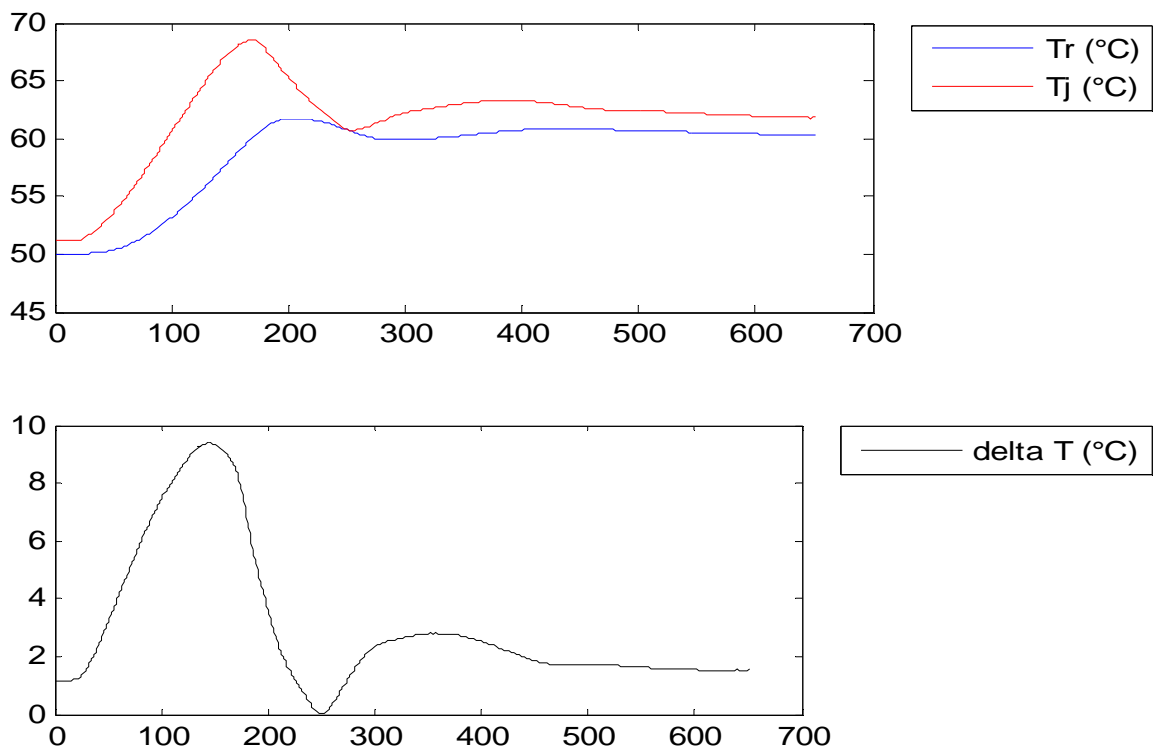


Figura A.8 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 50 a 60°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

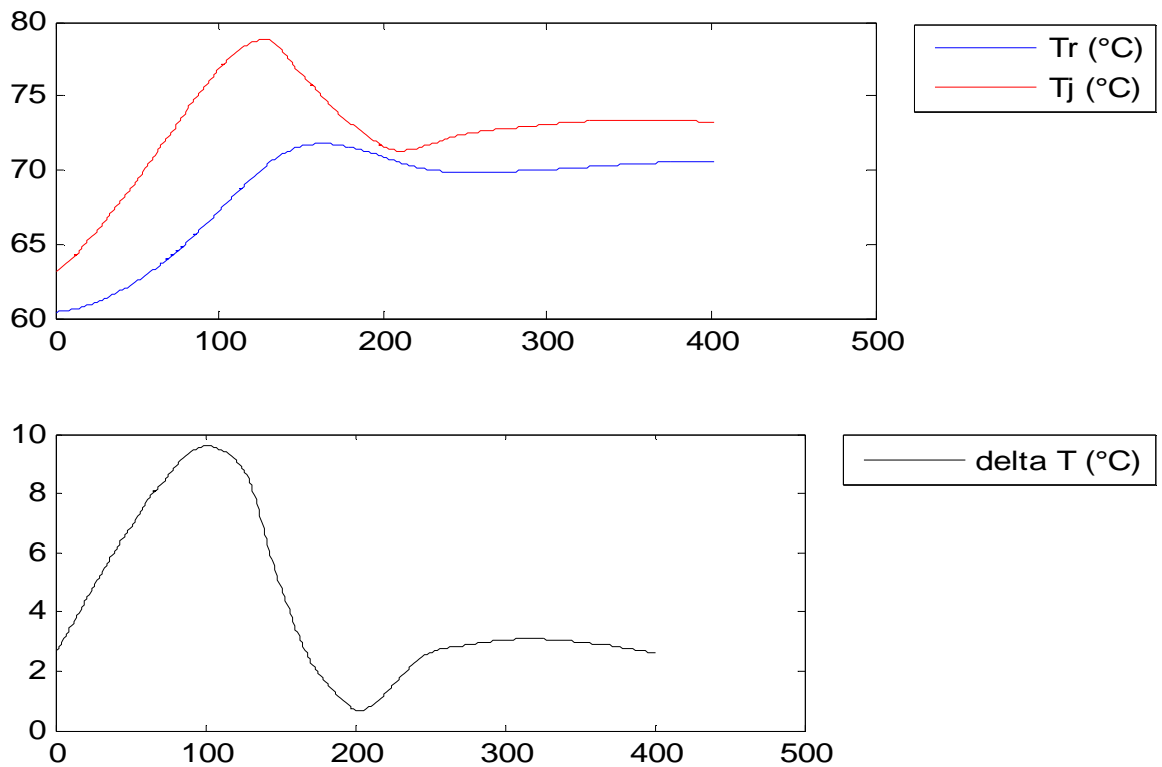


Figura A.9 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 60 a 70°C nella prova in riscaldamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

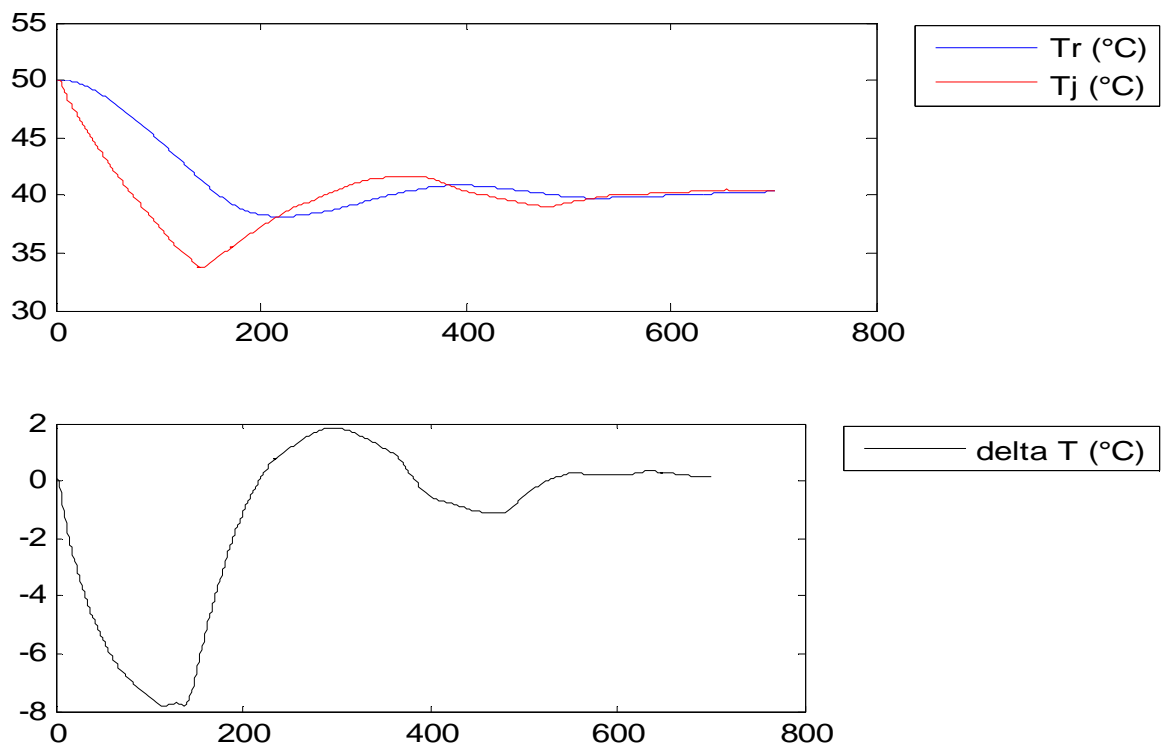


Figura A.10 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 50 a 40°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

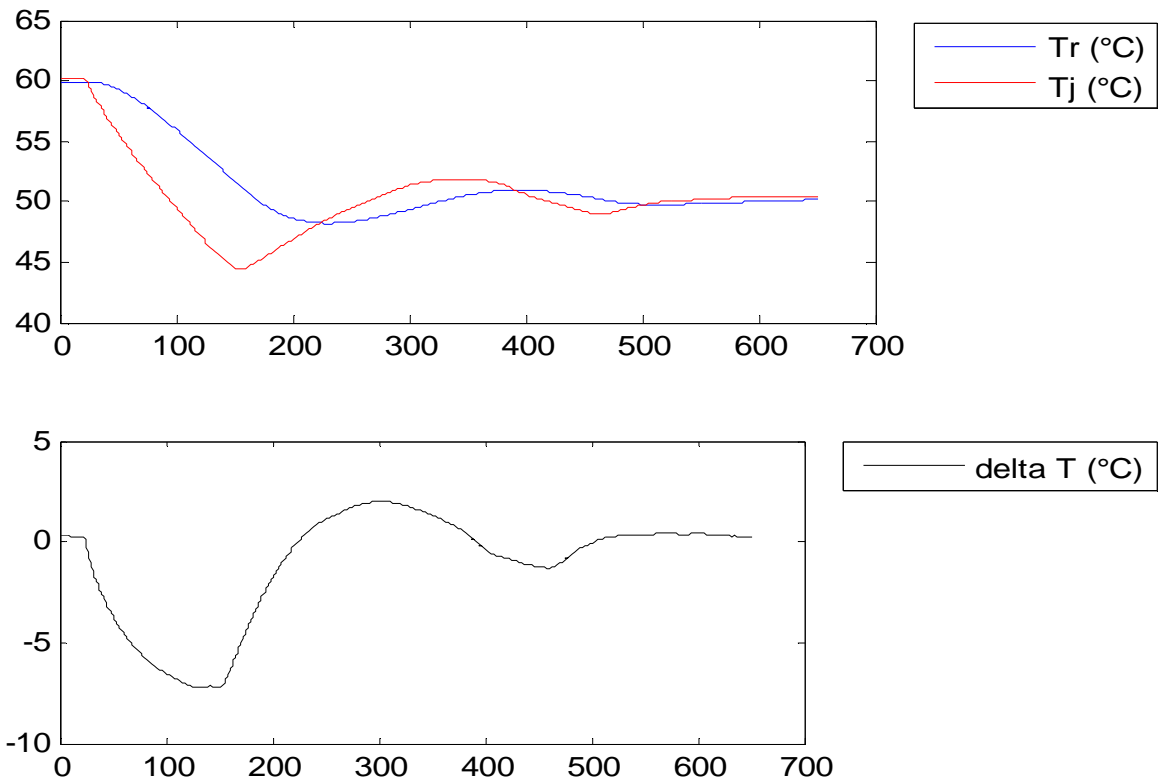


Figura A.11 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 60 a 50°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

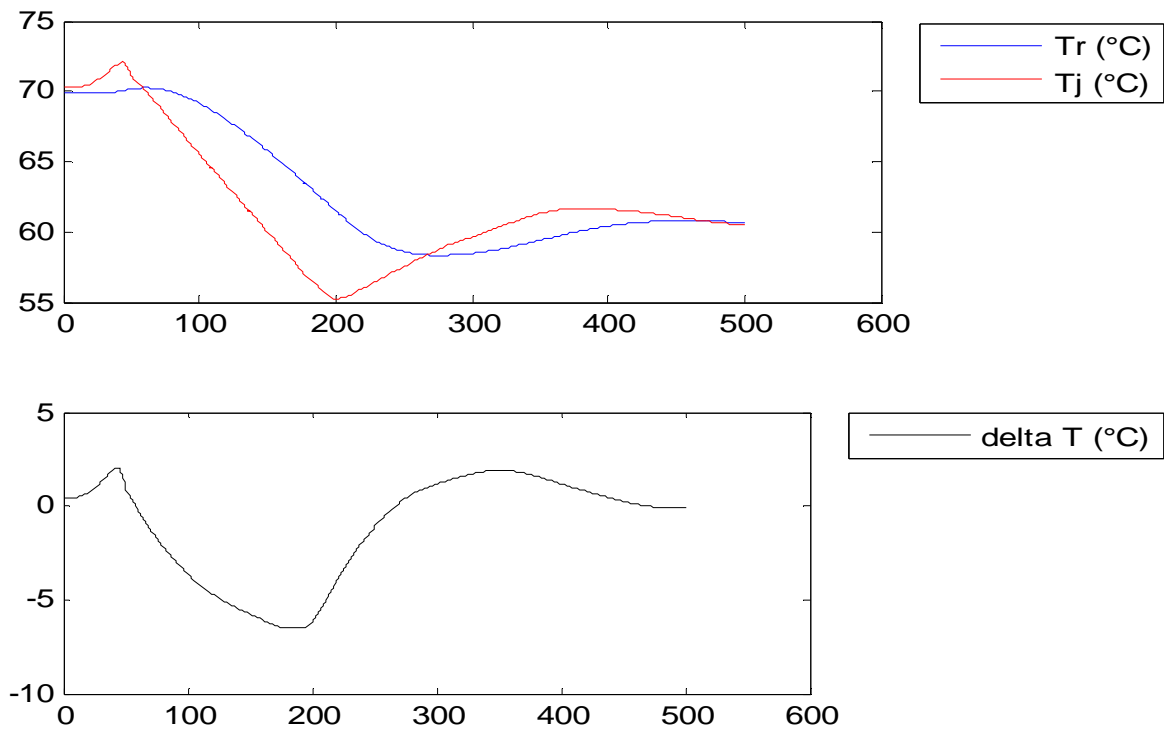


Figura A.12: Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 70 a 60°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 500 giri/minuto.

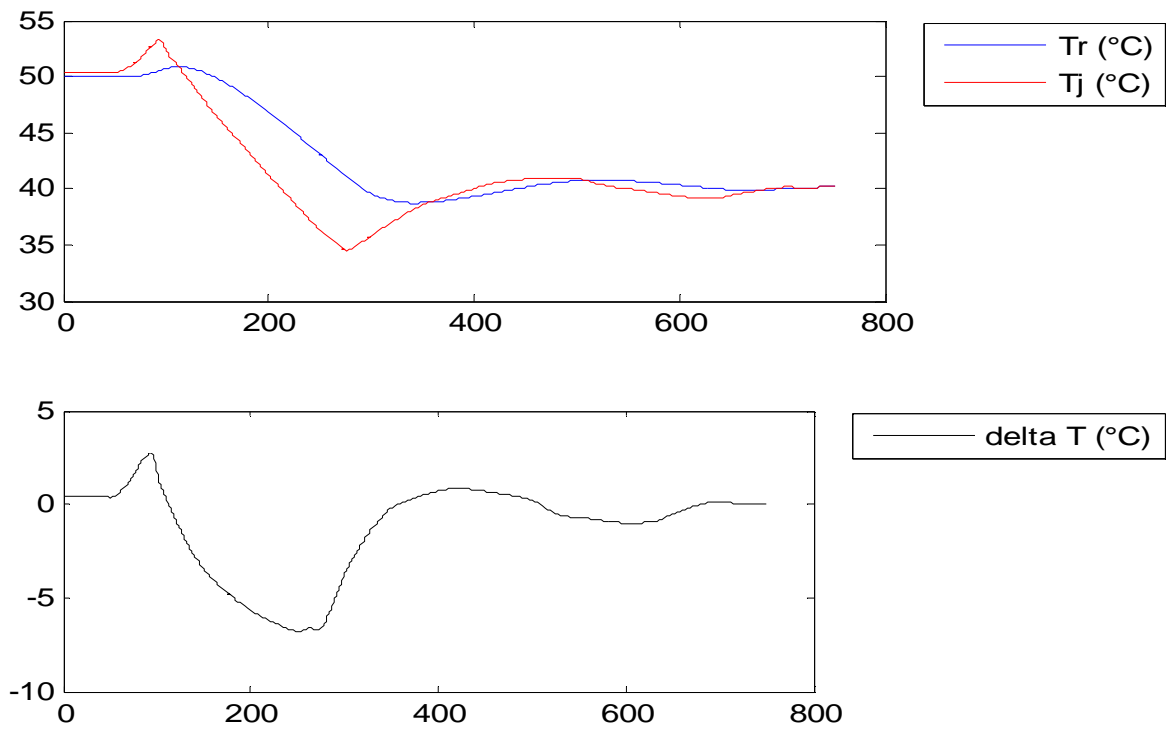


Figura A.13 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 50 a 40°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

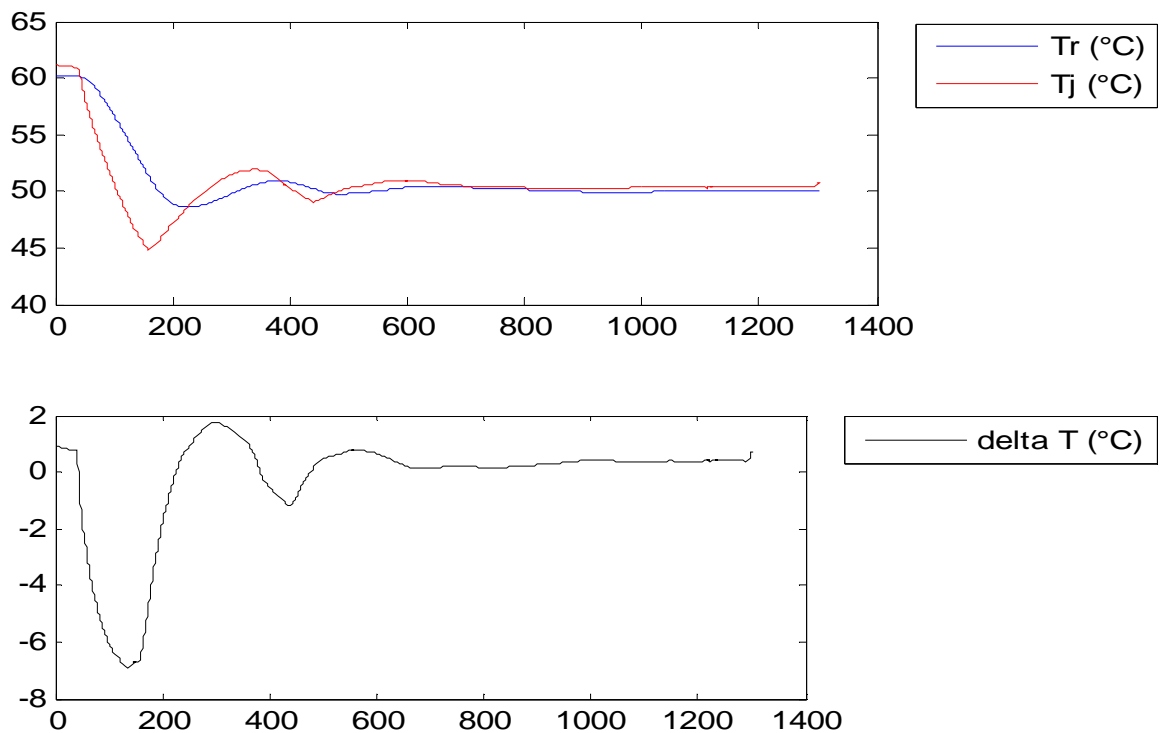


Figura A.14 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 60 a 50°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

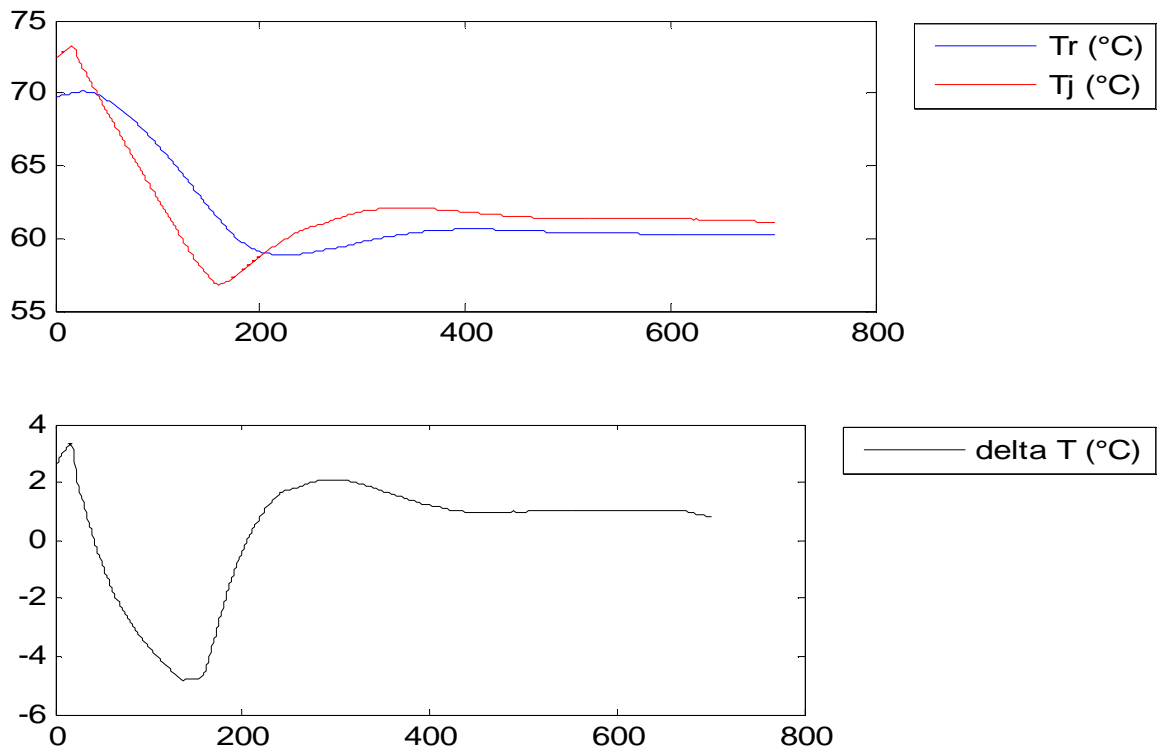


Figura A.15 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 70 a 60°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1000 giri/minuto.

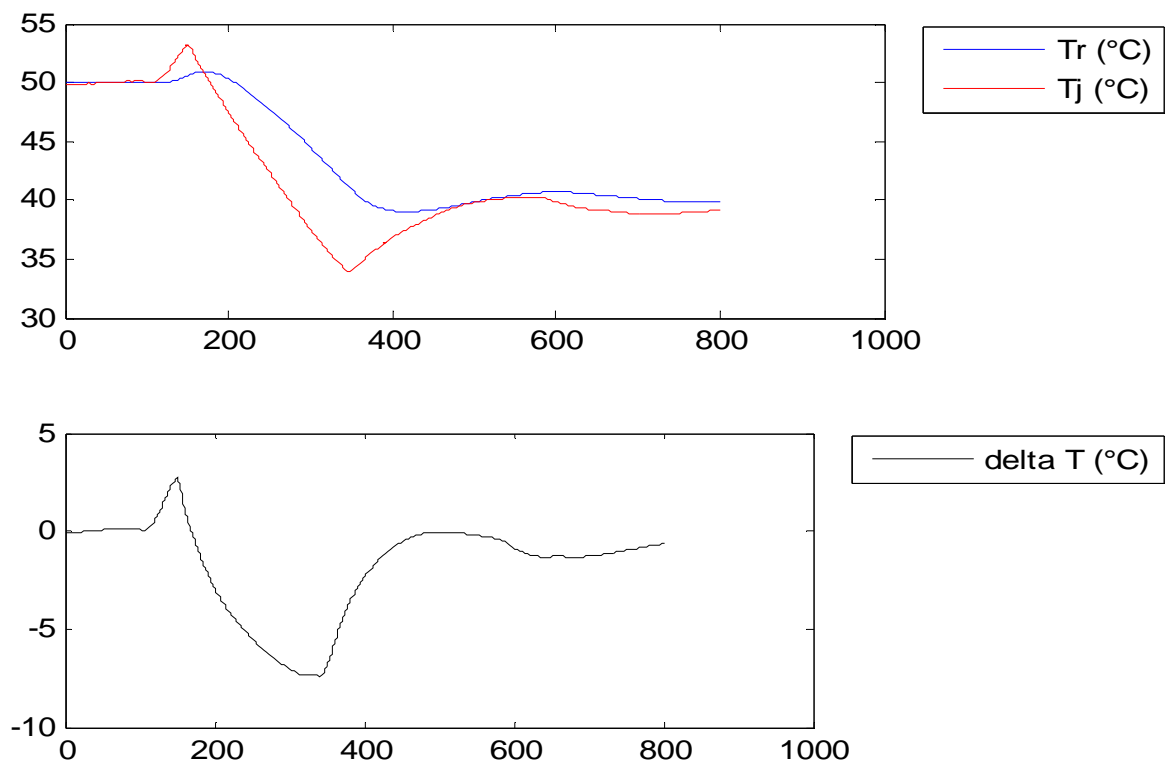


Figura A.16 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 50 a 40°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

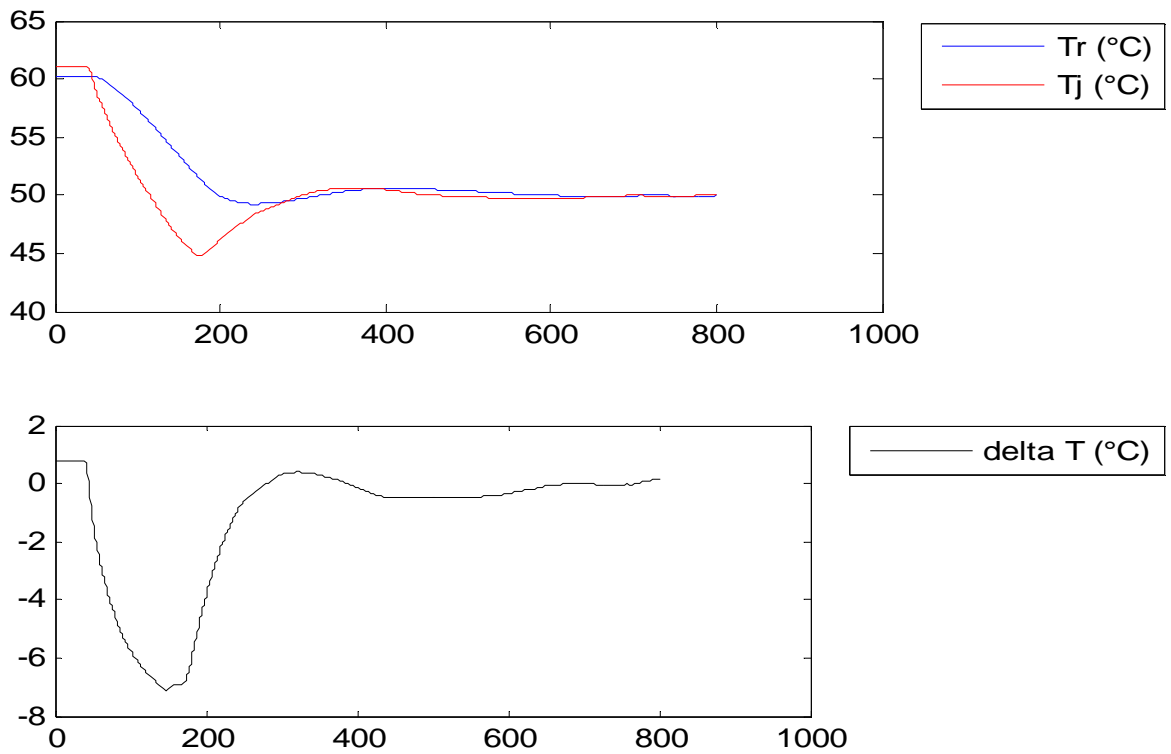


Figura A.17 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 60 a 50°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

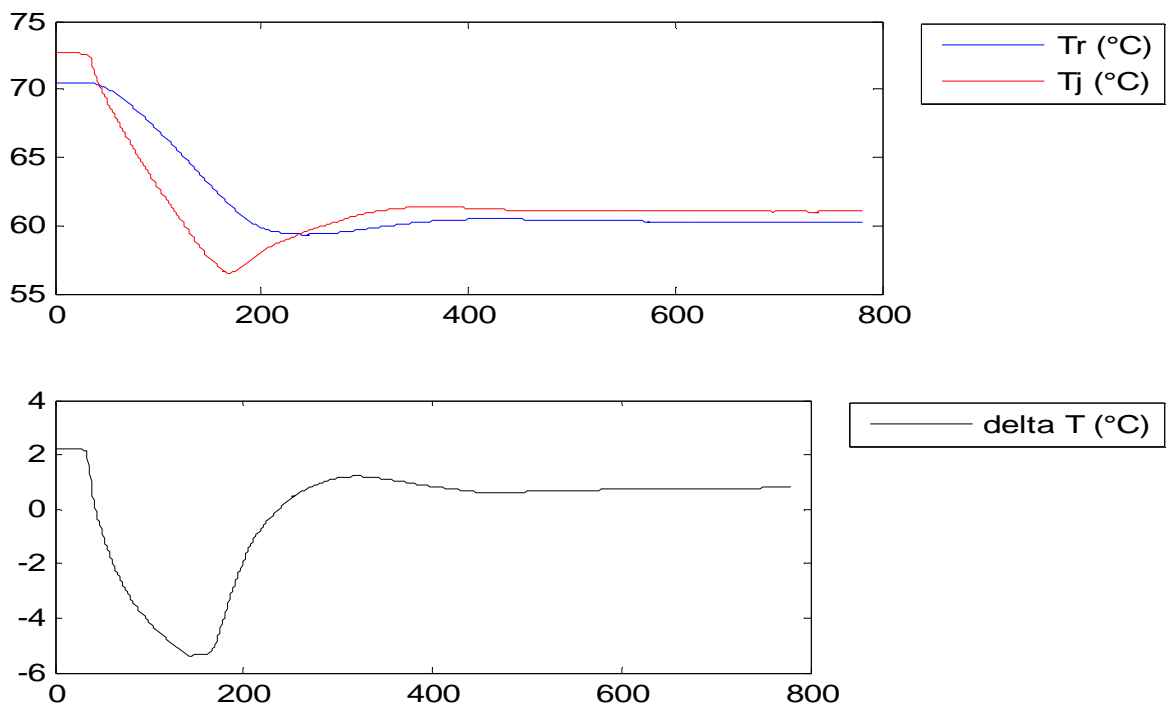


Figura A.18 : Profilo della temperatura nel reattore, della temperatura media in camicia e della differenza di temperatura tra camicia e reattore per la rampa di temperatura da 70 a 60°C nella prova in raffreddamento condotta con una rotazione della girante di 1500 giri/minuto.

2) Script Matlab

```

function calibrazione_Huber
clear all
clc
close all
%caricamento dei dati sperimentali
% load 'prova_calibrazione_raffreddamento500gmin.mat';
% load 'prova_calibrazione_raffreddamento1000gmin.mat';
% load 'prova_calibrazione_raffreddamento1500gmin.mat';
% load 'prova_calibrazione_riscaldamento500gmin.mat';
% load 'prova_calibrazione_riscaldamento1000gmin.mat';
% load 'prova_calibrazione_riscaldamento1500gmin.mat';
%La matrice "data" ordina i dati in quattro colonne: la prima contiene il
%vettore tempo, la seconda la Tr, la terza la TjIN e la quarta la TjOUT
time=data(:,1);
Tr=data(:,2);
TjIN=data(:,3);
TjOUT=data(:,4);
Tj=(TjIN+TjOUT)/2; %considero la temperatura in camicia come la media tra
ingresso e uscita
%Selezione dei dati sperimentali, inserendo l'intervallo dei interesse per la
Tr
Trmin=input('inserisci la temperatura minima');
Trmax=input('inserisci la temperatura massima');
N=input('inserisci la velocita di rotazione in giri al minuto');

theta=[];
Treattore=[]; %raccoglie la Tr di interesse
Tcamicia=[]; %raccoglie la Tj di interesse
deltaTj=[];
deltaT=[];
deltaText=[];
for i=1:length(time)
if(Tr(i)<=Trmax*1.01 && Tr(i)>=Trmin*0.99)
theta=[theta time(i)];
Treattore=[ Treattore Tr(i)];
Tcamicia=[Tcamicia Tj(i)];
deltaTj=[deltaTj TjIN(i)-TjOUT(i)];
deltaT=[deltaT Tj(i)-Tr(i)];
deltaText= [deltaText Tj(i)-24];
end
end

figure('name','RAMPA SELEZIONATA')
subplot(2,1,1)
plot(Treattore,'b')
hold on
plot(Tcamicia,'r')
legend('Tr (°C)', 'Tj (°C)', 'Location', 'NorthEastOutside')
subplot(2,1,2)
plot(deltaT,'k')
legend('delta T (°C)', 'Location', 'NorthEastOutside')

taul=input('inserisci il punto di stato stazionario iniziale');
tau2=input('inserisci il punto di stato stazionario finale');
deltaT=deltaT(taul:tau2);
deltaTj=deltaTj(taul:tau2);
theta=theta(taul:tau2);
Treattore=Treattore(taul:tau2);
Tcamicia=Tcamicia(taul:tau2);
deltaText=deltaText(taul:tau2);

```

```

deltaTjSS=deltaTj(end);
deltaTjSS0=deltaTj(1);
deltaTSS=deltaT(end);
deltaTSS0=deltaT(1);
deltaTextSS=deltaText(end);
deltaTextSS0=deltaText(1);
figure('name','DATI REVISIONATI')
subplot(2,1,1)
plot(Treattore,'b')
hold on
plot(Tcamicia,'r')
legend('Tr (°C)','Tj (°C)','Location','NorthEastOutside')
subplot(2,1,2)
plot(deltaT,'k')
hold on
plot(deltaTj,'g')
legend('delta T jr(°C)','delta T coat','Location','NorthEastOutside')
s1=input('inserisci il primo punto dove tagliare i dati per il calcolo di
UA');
s2=input('inserisci il secondo punto dove tagliare i dati per il calcolo di
UA');
deltaT=deltaT(s1:s2);
deltaTj=deltaTj(s1:s2);
theta=theta(s1:s2);
Treattore=Treattore(s1:s2);
Tcamicia=Tcamicia(s1:s2);
deltaText=deltaText(s1:s2);
theta_in=theta(1);
for i=1:length(theta)
theta(i)=theta(i)-theta_in;
end

% descrizione della geometria del calorimetro (considerato come un cilindro)
holdup = 150; %ml, fissato
V=250; %ml
Di=4.7; %cm
% Dext=7.3; %cm
H=12.3; %cm
AL=pi*Di*H*holdup/V; %cm2
AB=pi/2*Di*sqrt((Di/2)^2+(13-12.3)^2); %cm2
A=AB+AL; %cm2
A=A/10000; %m2
holdup=holdup/1000000;%m3

%costanti per il calcolo della densità del toluene in funzione della
temperatura (Perry's)
Crho1=0.8792; Crho2=0.27136; Crho3=591.75; Crho4=0.29241;
%costanti per il calcolo della capacità termica del toluene in funzione della
temperatura (Perry's)
C1=140140; C2=-152.3; C3=0.695;
%costanti per il calcolo della viscosità del toluene in funzione della
temperatura (Perry's)
Cmu1=-226.08; Cmu2=6805.7; Cmu3=37.542; Cmu4=-0.060853;
MW=92.138; %kg/kmol (toluene)
%costanti per il calcolo della capacità termica del fluido in camicia
C1oil=0.0015; C2oil=1.5596;
%costanti per il calcolo della densità del fluido in camicia
C1roil=-0.0009; C2roil=0.9606;

for i=2:length(theta)
cpr(i)=(C1+C2*(Treattore(i)+273.15)+C3*(Treattore(i)+273.15)^2)/MW;
%J/kg/K

```

```

    rhor(i)=Crho1/Crho2^(1+(1-(Treattore(i)+273.15)/Crho3)^Crho4)*MW; %kg/m3

mur(i)=exp(Cmul+Cmu2/(Treattore(i)+273.15)+Cmu3*log(Treattore(i)+273.15)+Cmu4
*(Treattore(i)+273.15)); %kg/m/s
    d=0.032; %m
    Re(i)=N/60*2*pi*rhor(i)*d*d/mur(i);
    Vj=140/1000000; %m3
    cpj(i)=(Cloil*Tcamicia(i)+C2oil)*1000; %J/kg/K
    rhoj(i)=(Clroil*Tcamicia(i)+C2roil)*1000; %kg/m3
    mj(i)=rhoj(i)*Vj;%kg
end
UA=2; %valore di primo tentativo
wj=0.03; %kg/s valore di primo tentativo

UAext_wj=(deltaTjSS*mean(cpj)-UA*deltaTSS/wj)/deltaTextSS;
%UAext0_wj=(mean(cpj)*deltaTjSS0-UA*deltaTSS0)/deltaTextSS0;

par_obt= fminsearch(@err,[UA
wj],[ ],theta,Treattore,Tcamicia,deltaTj,deltaT,deltaText,holdup,mj,cpj,rhor,c
pr,UAext_wj);
disp('Il coefficiente UA della camicia in W/°C dalla ODE vale')
disp(par_obt(1))
disp('La portata in camicia in kg/s dalla ODE vale')
disp(par_obt(2))
disp('Il coefficiente UAext medio in W/°C vale')
disp(UAext_wj*par_obt(2))

disp('Il delta Temperatura a stazionario tra camicia e reattore è')
disp(deltaTSS)
disp('Il delta Temperatura a stazionario tra ingresso e uscita della camicia
è')
disp(deltaTjSS)
disp('Il delta Temperatura a stazionario tra camicia e ambiente è')
disp(deltaTextSS)
% energia_sc=trapz(theta,par_obt(1)*deltaT);
% energia_loss=trapz(theta,(UAext_wj+UAext0_wj)/2*par_obt(2)*deltaText);
%
% disp('il rapporto tra il calore perso e quello scambiato è');
% disp(energia_loss/energia_sc)

end

function
S=err(par_obt,theta,Treattore,Tcamicia,deltaTj,deltaT,deltaText,holdup,mj,cpj
,rhor,cpr,UAext_wj)

p1=polyfit(theta,Treattore,5);
pTr_exp=polyval(p1,theta);
p2=polyfit(theta,Tcamicia,6);
pTj_exp=polyval(p2,theta);
figure(3)
plot(theta,Treattore,'r',theta,Tcamicia,'b',theta,pTr_exp,'g',theta,pTj_exp,'
c')
legend('Tr(°C)','Tj(°C)','polyfit Tr','polyfit
Tj','Location','NorthEastOutside')
NS=length(theta);
%Tin=[Treac(1) Tj(1)];
Tinr=Treattore(1);
Tinj=Tcamicia(1);

for i=1:NS

```

```

deltaTcoat=deltaTj(i);
deltaTr=deltaT(i);
deltaTamb=deltaText(i);
capacita_j=cpj(i);
densita_r=rhor(i);
capacita_r=cpr(i);
massa_j=mj(i);
[t,Tr]=ode15s(@BEr,[0
NS],Tinr,[],par_obt,densita_r,capacita_r,holdup,deltaTr);

[t,Tj]=ode15s(@BEj,[0
NS],Tinr,[],par_obt,capacita_j,deltaTcoat,deltaTr,deltaTamb,UAext_wj,masa_j)
;

end
pr=polyfit(t,Tr,6);
Trcalc=polyval(pr,theta);
pj=polyfit(t,Tj,6);
Tjcalc=polyval(pj,theta);

p3=polyfit(theta,Trcalc,4);
p4=polyfit(theta,Tjcalc,6);
pTr_calc=polyval(p3,theta);
pTj_calc=polyval(p4,theta);

figure (4)
subplot(2,1,1)
plot(theta,pTr_exp,'r',theta,pTr_calc,'g')
legend('Tr exp (°C)', 'Tr calc (°C)', 'Location', 'NorthEastOutside')
subplot(2,1,2)
plot(theta,pTj_exp,'k',theta,pTj_calc,'b')
legend('Tj exp (°C)', 'Tj calc (°C)', 'Location', 'NorthEastOutside')

Tcalc=[pTr_calc pTj_calc];
Texp=[pTr_exp pTj_exp];

S= norm(Tcalc-Texp);
end

function
dTjdt=BEj(t,Tj,par_obt,capacita_j,deltaTcoat,deltaTr,deltaTamb,UAext_wj,masa_j)
_j)
dTjdt=(par_obt(2)*capacita_j*deltaTcoat-par_obt(1)*deltaTr-
UAext_wj*deltaTamb*par_obt(2))/masa_j/capacita_j;
end

function dTrdt=BEr(t,Tr,par_obt,densita_r,capacita_r,holdup,deltaTr)
mr=densita_r*holdup; %kg
dTrdt=par_obt(1)*deltaTr/mr/capacita_r;
end

```

```

function pseudo_cinetica
clc,clear all,close all
%caricamento dei dati sperimentali a seconda del valore assegnato da tastiera
alla variabile 'prova'
prova=input('inserisci 1 per caricare i dati del 2/11, 2 per caricare i dati del
4/11 e 3 per caricare i dati del 18/11');
switch prova
    case 1
        load 'idrogenazione_prova2.mat';
        s1=100;
        s2=4000;
        time=prova0211idrogenazione(:,1);
        Tr=prova0211idrogenazione(:,2);
        TjIN=prova0211idrogenazione(:,3);
        TjOUT=prova0211idrogenazione(:,4);

        tau1=320;
        tau2=950;
    case 2
        load 'idrogenazione_prova4.mat';
        s1=1000;
        s2=3000;
        time=prova0411idrogenazione(:,1);
        Tr=prova0411idrogenazione(:,2);
        TjIN=prova0411idrogenazione(:,3);
        TjOUT=prova0411idrogenazione(:,4);

        tau1=180;
        tau2=1400;

    case 3
        load 'idrogenazione_prova6.mat';
        s1=200;
        s2=4400;
        time=prova1811idrogenazione(:,1);
        Tr=prova1811idrogenazione(:,2);
        TjIN=prova1811idrogenazione(:,3);
        TjOUT=prova1811idrogenazione(:,4);

        tau1=1600;
        tau2=3175;
end
%grafico di tutti i dati sperimentali
Tj= (TjIN+TjOUT)/2;
figure('name','dati sperimentali')
subplot(2,1,1)
plot(Tr,'r')
legend('Tr (°C)','Location','NorthEastOutside')
subplot(2,1,2)
plot(Tj,'b')
legend('Tj (°C)','Location','NorthEastOutside')
%grafico dei dati sperimentali d'interesse
time=time(s1:s2);
Tr=Tr(s1:s2);
Tj=Tj(s1:s2);
TjIN=TjIN(s1:s2);
TjOUT=TjOUT(s1:s2);
%filtro i dati di temperatura
Treactor=medfilt1(Tr,20);
Tcoat=medfilt1(Tj,20);
TcoatIN=medfilt1(TjIN,20);
TcoatOUT=medfilt1(TjOUT,20);

```

```

deltaTr=-Tcoat+Treactor;
deltaTj=TcoatIN-TcoatOUT;
figure('name','dati selezionati')
subplot(2,1,1)
plot(Treactor,'r')
hold on
plot(Tcoat,'b')
legend('Tr (°C)','Tj (°C)','Location','NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('T (°C)')
subplot(2,1,2)
plot(deltaTr,'g')
hold on
plot(deltaTj,'k')
xlabel('t (s)')
ylabel('T (°C)')
legend('deltaTr','deltaTj','Location','NorthEastOutside')

%ricetta della miscela reagente
m_metOH=146;%g
m_NB=10;%g
MW_NB=123; %g/mol
MW_metOH=32; %g/mol
n_NB=m_NB/MW_NB; %mol
n_metOH=m_metOH/MW_metOH; %mol
x_NB=n_NB/(n_NB+n_metOH);
x_metOH=n_metOH/(n_NB+n_metOH);
%
% %calcolo del volume d'eccesso
% % J. Chem. Eng. Data 1995,40, 931-934 93 1
% % Density and Viscosity of Mixtures of Nitrobenzene with Methanol,Ethanol,
Propan-1-01, Propan-2-01, Butan-1-01,2-Methylpropan-1-01,and 2-Methylpropan-2-01
at 298.15 and 303.15 K
% % Pandharinath S. Nikam,* Meera C. Jadhav, and Mehdi Hasan
% % Department of Physical Chemistry, M.S.G. College, Malegaon Camp 423105,
India
rho_mix=0.3556*x_NB^3-0.9241*x_NB^2+0.9747*x_NB+0.7939; %polinomiale da dati
sperimentali
rho_NB=1.1975; %g/cm3
rho_metOH=0.7968; %g/cm3
V_excess=((MW_NB*x_NB+MW_metOH*x_metOH)/rho_mix-MW_NB*x_NB/rho_NB-
MW_metOH*x_metOH/rho_metOH)*(n_NB+n_metOH);%cm3
Vl=(m_NB/rho_NB+m_metOH/rho_metOH)-V_excess;%ml
MW=32.042; %kg/kmol (metanolo)

%costanti per il calcolo della densità del metanolo in funzione della
temperatura (Perry's)
Crho1=2.3267; Crho2=0.27073; Crho3=512.5; Crho4=0.24713;
%costanti per il calcolo della capacità termica del metanolo in funzione della
temperatura (Perry's)
C1=105800; C2=-362.23; C3=0.9379;

%selezione e visualizzazione dei dati inerenti all'esotermia
theta=time(taul:tau2);
Treattore=Treactor(taul:tau2);
Tcamicia=Tcoat(taul:tau2);

deltaTreact=deltaTr(taul:tau2);
deltaTcoat=deltaTj(taul:tau2);
% deltaTcoat=medfilt1(deltaTcoat,20);
% deltaTreact=medfilt1(deltaTreact,20);
figure('name','dati esotermia')

```

```

subplot(2,1,1)
plot(theta,Treattore,'r',theta,Tcamicia,'b')
legend('Tr (°C)', 'Tj (°C)', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('T (°C)')
subplot(2,1,2)
plot(theta,deltaTreact,'g',theta,deltaTcoat,'k')
legend('Tr-Tj', 'TjIN-TjOUT', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('T (°C)')
theta_in=theta(1);
%normalizzazione di theta
for i=1:length(theta)
theta(i)=theta(i)-theta_in;
end
%calcolo delle proprietà fisiche per la miscela di reazione (ipotizzando tutto
metanolo)
for i=1:length(theta)
cpr(i)=(C1+C2*(Tr(i)+273.15)+C3*(Tr(i)+273.15)^2)/MW; %J/kg/K
rhorr(i)=Crho1/Crho2^(1+(1-(Tr(i)+273.15)/Crho3)^Crho4)*MW; %kg/m3

end

deltaHf0=[12.5
0
31.3
-285.83]; %NB H2 AN H2O kJ/mol dal sito NIST

heat_capacity_H2O=75.3;%J/mol/K
heat_capacity_AN=191.9;%J/mol/K
heat_capacity_H2=14.304;%J/mol/K
heat_capacity_NB=185.8;%J/mol/K

sensible_heat=[mean(heat_capacity_NB)*(mean(Treattore)-25)
mean(heat_capacity_H2)*(mean(Treattore)-25)
mean(heat_capacity_AN)*(mean(Treattore)-25)
mean(heat_capacity_H2O)*(mean(Treattore)-25)];

deltaHf= deltaHf0+sensible_heat/1000; %kJ/mol
UAjr=2.5; %W/K
nu=[-1 -3 1 2]; % NB H2 AN H2O
deltaHreaz= nu*deltaHf; %kJ/mol
Qchem_max=-n_NB*deltaHreaz*1000; %J segno corretto considerando il coefficiente
stechiometrico negativo del NB

% calcolo della derivata dTr/dt per via numerica
dTr_diff=diff(Treattore);
dt_diff=diff(theta); %vettore di 1 (come previsto)
dTr_dt=[dTr_diff
0]; % ho aggiunto 0 (albitrariamente) per quadrare le dimensioni del
vettore colonna

% dTr_dt_filt=medfilt1(dTr_dt,40);

%calcolo di Qreaz applicando il bilancio
Qreaz=UAjr.*deltaTreact+rhorr'.*cpr'.*Vl./1000000.*dTr_dt;% W
%filtro i picchi
Qreaz_filt=medfilt1(Qreaz,10);
%calcolo di rV dalla definizione di Qchem. Dato che seguo la definizione,non si
ha necessità di integrare.
rV=Qreaz_filt./(-deltaHreaz*1000);%mol/s

```

```

%calcolo della conversione
for i=2:length(theta)
    dt=theta(1:i);
    Qchem=Qreaz_filt(1:i);
    X(i)=trapz(dt,Qchem)/Qchem_max*100;% %

end
Qreazdt=[];
%normalizzazione della conversione secondo il dato di conversione globale del
84.62% (corrispondente al 100% sperimentale)
Qchem_tot=max(X)*Qchem_max/84.62;
for i=2:length(theta)
    dt=theta(1:i);
    Qchem_norm=Qreaz_filt(1:i);
    Qreazdt=[Qreazdt trapz(dt,Qchem_norm)];
    X_norm(i)=trapz(dt,Qchem_norm)/Qchem_tot*100;% %

end

r=rV./Vl;%mol/s/cm3

figure('name','velocità reazione')
plot(r)
legend('r (mol/s/cm3)', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('r (mol/s/cm3)')
figure('name','conversione ')
plot(X,'--')
legend('X (%)', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('X (%)')
figure('name','potenza termica di reazione')
plot(Qreaz_filt)
legend('Qreaz (W)', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('Qreaz (W)')
figure('name','conversione normalizzata')
plot(X_norm)
legend('conversione (%)', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('X (%)')
figure('name','energia termica di reazione')
plot(Qreazdt)
legend('Qreazdt (J)', 'Location', 'NorthEastOutside')
xlabel('t (s)')
ylabel('Qreazdt (J)')
end

```

3) Procedura seguita durante le prove di idrogenazione

- Fase 1: Carico del catalizzatore
 1. controllare che la valvola di scarico sia chiusa;
 2. aprire il reattore;
 3. inserire il catalizzatore solido;
 4. chiudere il reattore;
 5. controllare che le valvole siano tutte chiuse.

- Fase 2 – Polmonazione con azoto
 1. aprire il riduttore dalla linea dell'azoto fino a 2 bar;
 2. aprire in sequenza le valvole V-5, V-4 e V-1;
 3. appena raggiunta la pressione desiderata nel reattore, chiudere le valvole V-5, V-4 e V-1;
 4. controllare la tenuta del reattore;
 5. azionare la pompa da vuoto;
 6. aprire in sequenza le valvole V-3, V-4 e V-5;
 7. raggiungere qualche grado di vuoto nel reattore;
 8. chiudere le valvole V-5, V-4 e V-3;
 9. ripetere dal punto 2 al punto 8 per 2-3 cicli;
 10. chiudere la linea di azoto.

- Fase 3 – Carico del nitrobenzene
 1. riempire il cilindro graduato con nitrobenzene;
 2. aprire l'acqua del rubinetto per azionare la pompa da vuoto;
 3. aprire in sequenza le valvole V-6, V-5, V-4 e V-3 (vedi schema);
 4. chiudere la valvola V-6 quando si raggiunge il volume desiderato;
 5. chiudere le valvole V-5, V-4 e V-3;
 6. spegnere la pompa da vuoto.

- Fase 4 – Carico dell'idrogeno
 1. aprire il riduttore dalla bombola di idrogeno fino a 5-8 bar;
 2. aprire in sequenza le valvole V-5, V-4 e V-2;
 3. raggiungere la pressione di 5-8 bar nel reattore;
 4. chiudere le valvole V-5, V-4 e V-2.

- Fase 5 – Reazione di idrogenazione
 1. azionare il termo criostato fino a raggiungere la temperatura voluta nel reattore;

2. registrazione i dati per tutto il tempo prestabilito.

• Fase 6 – Scarico dei prodotti e dei reagenti in eccesso

1. azionare la pompa da vuoto;
2. aprire in sequenza le valvole V-3, V-4 e V-5 ;
3. raggiungere qualche grado di vuoto;
4. chiudere le valvole V-5, V-4 e V-3;
5. aprire il riduttore dalla linea dell'azoto fino a 2 bar;
6. aprire le valvole V-5, V-4 e V-1;
7. raggiungere la pressione di 2 bar nel reattore;
8. chiudere le valvole V-5, V-4 e V-1;
9. ripetere il ciclo vuoto/polmonazione per 2-3 volte;
10. scarico della fase residua di reazione.

4) Schede di sicurezza

Nelle seguenti pagine vengono riportate le schede di sicurezza per il toluene, per il metanolo, per l'idrogeno e per il nitrobenzene.



TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

Data di pubblicazione: 31.03.1999

Data di redazione: 04.12.2012

Versione: 10.0

1. Identificazione della sostanza o della miscela e della società/impresa

1.1. Identificatore del prodotto

Tipo di prodotto chimico	: Sostanza
Nome	: TOLUENE
Denominazione commerciale	: TOLUENE
Numero indice UE	: 601-021-00-3
Numero CE	: 203-625-9
Numero CAS	: 108-88-3
No. di registro REACH	: 01-2119471310-51
Codice locale	: L 14100
IUPAC	: Toluene
Nome chimico	: Toluene
Formula	: C ₇ H ₈
Sinonimi	: metilbenzene

1.2. Usi pertinenti identificati della sostanza o del preparato e usi sconsigliati

1.2.1. Usi pertinenti identificati

Specifica di uso professionale/industriale	: sostanza intermedia Produzione di polimeri Utilizzo in laboratorio Utilizzo e produzione di esplosivi Produzione e lavorazione della gomma Utilizzo come carburante Utilizzo nei prodotti per la pulizia Applicazioni stradali ed edili Produzione della sostanza Distribuzione della sostanza Utilizzo nei rivestimenti Utilizzo nelle attività di perforazione e produzione di pozzi destinati all'estrazione di petrolio e gas naturale Utilizzo come agente legante e distaccante Fluidi funzionali Formulazione e (re)imballaggio delle sostanze e delle miscele
Funzione o categoria d'uso	: Agenti adesivi, leganti, Agenti ed additivi detergenti/di lavaggio, Materiale da costruzione ed additivi, Combustibili, Intermedi, Sostanze chimiche di laboratorio

1.2.2. Usi sconsigliati

Non sono disponibili dati di rilievo

1.3. Informazioni sul fornitore della scheda di dati di sicurezza

SLOVNAFT, a.s.
Vlčie hrdlo 1
824 12 Bratislava - Slovakia
T +421-(0)2/4055-1111 - F +421-(0)2/5859-9759
slovnaftnachi@slovnaft.sk - www.slovnaft.sk

1.4. Numero telefonico di emergenza

Telefono di emergenza : Podnikový dispečing 1: ++0421(0)2/4055 3344
Podnikový dispečing 2: ++0421(0)2/4055 2244
fax: ++0421(0)2/4055 8047
E-mail: podnikovydispecing1@slovnaft.sk, podnikovydispecing2@slovnaft.sk

Paese	Organismo ufficiale di consultazione	Indirizzo	Telefono di emergenza
ITALY	Centro Antiveleni di Bergamo Ospedale Riuniti, Unità di Tossicologia Clinica	Largo Benozzi, 1 24128 Bergamo	
ITALY	Centro Antiveleni Ospedale Maggiore, Unità di Tossicologia Medica	Largo B. Nigricoli 2 I-40100 Bologna	+39 051 647 8955
ITALY	Centro Antiveleni Centro di Rianimazione, Ospedale Garibaldi	Piazza Santa Maria di Gesù/ 95124 Catania	
ITALY	Centro Antiveleni Servizio di Anestesia e Rianimazione, Ospedale Maurizio Bufalini	Viale Garibaldi 280 47023 Cesena	+39 054 735 2612
ITALY	Centro Antiveleni Centro di Rianimazione, Ospedale Santissima Annunziata	Via Tito a Segno 70100 Chieri	+39 87 134 5362
ITALY	Centro Antiveleni S.O.D. di Tossicologia Clinico-farmacologica, Azienda Ospedaliera Universitaria Careggi	Viale G. Maraccioli, 17 I-50139 Firenze	+39 055 794 6238
ITALY	Centro Antiveleni Centro di Rianimazione, Ospedale San Marino	Viale Benedetto XV 16132 Genova	+39 10 352 808
ITALY	Centro Antiveleni Servizio Anestesia e Rianimazione, Ospedale Civile Sant'Andrea	Via Vittorio Veneto 197 19100 La Spezia	

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

Paese	Organismo ufficiale di consultazione	Indirizzo	Telefono di emergenza
ITALY	Centro Antiveleni Centro di Rianimazione, Ospedale Vito Fazzi	Via Rosini, 2 73100 Lecce	+39 0832 68 5374
ITALY	Centro Antiveleni Ospedale Maggiore Car' Granda	Piazza Ospedale Maggiore 3 20162 Milan	+39 02 6610 1029
ITALY	Centro Antiveleni Istituto di Farmacologia e Tossicologia, Facoltà di Medicina e Chirurgia, Università Degli Studi di Napoli	Via Costantinopoli 16 80138 Naples	+39 081 45 9802
ITALY	Centro Antiveleni Centro Nazionale di Informazioni Tossicologiche, IRCCS Fondazione Maugeri	Via Ferrata 8 1-27100 Pavia	+39 03 822 4444
ITALY	Centro Antiveleni Centro di Rianimazione, Ospedale Civile	Via Montemiale 24 33170 Pordenone	+39 0434 399335
ITALY	Centro Antiveleni Centro di Rianimazione, Ospedale Riuniti	Via G. Melacino, 1 89100 Reggio Calabria	+39 96 581 1624
ITALY	Centro Antiveleni (Poisons Centre) Dipartimento di Tossicologia Clinica, Università Cattolica del Sacro Cuore	Largo Agostino Gemelli 8 I-00168 Roma	+39 06 305 4343
ITALY	Centre Antiveleni cio Dipartimento di Scienze Anestesiologiche, Medicina Critica e Terapia del dolore	Università di Roma, Policlinico Umberto 1 I-00161 Roma	+39 06 49 06 63
ITALY	Centro Antiveleni Istituto Anestesi e Rianimazione, II. Cattedra di Anestesi e Rianimazione	Corso A.M. Dogliotti 14 I-10126 Torino	+39 011 663 7637
ITALY	Centro Antiveleni U.D. Pronto Soccorso Primo Accoglimento, IRCCS Istituto Garofalo	Via dell'Artà 05/1 I-34100 Trieste	+39 04 0378 5373

2. Identificazione dei pericoli

2.1. Classificazione della sostanza o della miscela

2.1.1. Classificazione ai sensi del Regolamento (EC) n.1272/2008 [CLP/GHS]

Flam. Liq. 2	H225
Skin Irrit. 2	H315
Asp. Tox. 1	H304
Repr. 2	H361
STOT SE 3	H336
STOT RE 2	H373

Testo integrale delle frasi H: vedere la sezione 16

2.1.2. Classificazione ai sensi della Direttiva 75/548/EEC o 1989/45/EC

F: R11
R67
Xn; R65
Xn; R48/20
Xi; R38
Cat.Repr.3; R63

Testo integrale delle frasi R: vedere la sezione 16

2.1.3. Effetti avversi fisicochimici, per la salute umana e per l'ambiente

Non sono disponibili dati di rilievo

2.2. Elementi dell'etichetta

2.2.1. Etichettatura ai sensi del Regolamento (EC) n.1272/2008 [CLP/GHS]

Pittogrammi relativi ai pericoli (CLP) :



Parola segnale (CLP) :

Pericolo

Avvertenze (CLP) :

H225 - Liquido e vapori facilmente infiammabili
H315 - Provoca irritazione cutanea
H304 - Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie
H361 - Sospettato di nuocere alla fertilità o al feto
H336 - Può provocare sonnolenza o vertigini

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

Avvertenze (CLP)

- H373 - Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta
- P202 - Non manipolare prima di avere letto e compreso tutte le avvertenze
 P210 - Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme libere/superfici riscaldate. Non fumare
 P243 - Prendere precauzioni contro le scariche elettrostatiche
 P260 - Non respirare la polvere, i fumi, i gas, i vapori, la nebbia, gli aerosol
 P280 - Indossare Proteggere gli occhi, Proteggere il viso, indumenti protettivi, guanti
 P301+P310 - IN CASO DI INGESTIONE: contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI o un medico
 P331 - NON provocare il vomito
 P303+P361+P353 - IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE (o con i capelli): togliersi di dosso immediatamente tutti gli indumenti contaminati. Sciacquare la pelle/fare una doccia
 P304+P340 - IN CASO DI INALAZIONE: trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione
 P308+P313 - IN CASO di esposizione o di possibile esposizione, consultare un medico

2.2.2. Etichettatura ai sensi della Direttiva 67/548/EEC o 1999/45/EC

Simboli di pericolo



F - Facilmente infiammabile

Xi - Irritante

Xn - Nocivo

Frasi R

- R11 - Facilmente infiammabile.
 R38 - Irritante per la pelle.
 R48/20 - Nocivo: pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.
 R63 - Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati.
 R65 - Nocivo: può causare danni ai polmoni in caso di ingestione.
 R67 - L'inalazione dei vapori può provocare sonnolenza e vertigini.

Frasi-S

- S2 - Conservare fuori della portata dei bambini.
 S36/37 - Usare indumenti protettivi e guanti adatti.
 S62 - In caso di ingestione non provocare il vomito : consultare immediatamente il medico e mostrargli il contenitore o l'etichetta

2.3. Altri pericoli

Non sono disponibili dati di rilievo

3. Composizione/informazioni sugli ingredienti

3.1. Sostanze

Nome	Identificatore del prodotto		% (w/w) Concentrazione	Classificazione ai sensi della Direttiva 67/548/EEC	Classificazione ai sensi del Regolamento (EC) n.1272/2008 (CLP/GHS)
	Numero CAS	Numero CE			
toluene	108-88-3	203-625-9	99,7 - 99,91	F; R11 Cat.Repr.3; R63 Xn; R65 Xn; R48/20 X; R38 R67	Flam. Liq. 2, H225 Skin Irrit. 2, H315 Repr. 2, H361d STOT SE 3, H336 STOT RE 2, H373 Aap. Tox. 1, H304
benzene	71-43-2	200-753-7	0,005 - 0,06	F; R11 Cat.Carc.1; R45 Cat.Muta.2; R46 T; R48/23/24/25 Xn; R65 X; R36/38	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 3 (Oral), H301 Acute Tox. 3 (Dermal), H311 Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 Muta. 1B, H340 Carc. 1A, H350 STOT RE 1, H372 Aap. Tox. 1, H304
etilbenzene	100-41-4	202-849-4	0,01 - 0,03	F; R11 Xn; R20	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4 (Inhalation), H332
m-xilene	108-38-3	203-576-3	0,005 - 0,02	R10 Xn; R20/21 X; R38	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4 (Dermal), H312 Acute Tox. 4 (Inhalation), H332 Skin Irrit. 2, H315
p-xilene	106-42-3	203-396-6	0,005 - 0,02	R10 Xn; R20/21 X; R38	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4 (Dermal), H312 Acute Tox. 4 (Inhalation), H332 Skin Irrit. 2, H315
o-Xilene	95-47-8	202-422-2	0,0005 - 0,002	R10 Xn; R20/21 X; R38	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4 (Dermal), H312 Acute Tox. 4 (Inhalation), H332 Skin Irrit. 2, H315

Testo integrale delle frasi R, H e EUH: vedere la sezione 16

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

3.2. Miscela

Non applicabile

4. Misure di primo soccorso

4.1. Descrizione delle misure di primo soccorso

Pronto soccorso generale	<ul style="list-style-type: none"> : Prima di soccorrere i feriti, isolare l'area da tutte le potenziali fonti di ignizione e interrompere l'alimentazione elettrica. Garantire un'adeguata ventilazione e verificare che l'atmosfera sia sicura e respirabile prima di accedere a spazi confinati. Bagnare gli indumenti contaminati con acqua prima di rimuoverli al fine di prevenire il rischio di scintille provocate dall'elettricità statica.
Pronto soccorso in caso di inalazione	<ul style="list-style-type: none"> : Se la vittima è incosciente e: <ul style="list-style-type: none"> In caso di respirazione difficoltosa, portare la vittima all'aria aperta e mantenerla in una posizione comoda per la respirazione. Non respira Verificare l'assenza di ostacoli alla respirazione e praticare la respirazione artificiale da parte di personale specializzato. Se necessario, effettuare un massaggio cardiaco esterno e consultare un medico. Se la vittima respira Mantenere in posizione laterale di sicurezza. Somministrare ossigeno se necessario. Consultare un medico nel caso in cui la vittima si trovi in uno stato di coscienza alterato, o se i sintomi non scompaiono.
Pronto soccorso contatto con la pelle	<ul style="list-style-type: none"> : Rimuovere le calzature e gli indumenti contaminati e smaltirli in sicurezza. Lavare la parte interessata con acqua e sapone. Non attendere la comparsa dei sintomi. Consultare immediatamente un medico nel caso in cui irritazioni, gonfiore o rossore si sviluppino e persistono. Per ustioni termiche minori, raffreddare la parte lesa Tenere la parte ustionata sotto acqua corrente fredda per almeno cinque minuti, o fino a quando il dolore scompare. Evitare un'ipotermia generale.
Pronto soccorso contatto con gli occhi	<ul style="list-style-type: none"> : Risciacquare delicatamente con acqua per alcuni minuti. Rimuovere, se presenti, le lenti a contatto, se la situazione consente di effettuare l'operazione con facilità. Continuare a risciacquare In caso di irritazioni, vista offuscata o rigonfiamenti persistenti, consultare un medico specialista.
Pronto soccorso in caso di ingestione	<ul style="list-style-type: none"> : in caso di ingestione, presumere sempre che sia avvenuta aspirazione. Trasportare immediatamente la vittima in ospedale Non attendere la comparsa dei sintomi. Non somministrare nulla per bocca a una persona in stato di incoscienza. Non indurre il vomito per evitare il rischio di aspirazione.

4.2. Principali sintomi ed effetti, sia acuti e che ritardati

Sintomi/lesioni in caso di inalazione	<ul style="list-style-type: none"> : L'inalazione dei vapori può provocare mal di testa, nausea, vomito e uno stato di coscienza alterato.
Sintomi/lesioni contatto con la pelle	<ul style="list-style-type: none"> : Sintomi: arrossamenti, irritazioni.
Sintomi/lesioni contatto con gli occhi	<ul style="list-style-type: none"> : Leggera irritazione agli occhi.
Sintomi/lesioni in caso di ingestione	<ul style="list-style-type: none"> : L'ingestione di questa sostanza può provocare uno stato di coscienza alterato e la perdita di coordinazione.

4.3. Indicazione dell'eventuale necessità di consultare immediatamente un medico oppure di trattamenti speciali

Non sono disponibili dati di rilievo

5. Misure antincendio

5.1. Mezzi di estinzione

Agente estinguente adeguato	<ul style="list-style-type: none"> : Schiuma (solo personale addestrato). Acqua nebulizzata (solo personale addestrato). Polvere chimica. Anidride carbonica. Altri gas inerti (come permessi dalla normativa). Sabbia o terra.
Agente estinguente inadatto	<ul style="list-style-type: none"> : Non utilizzare getti d'acqua diretti sul prodotto che brucia; possono causare schizzi e diffondere l'incendio. Evitare l'utilizzo simultaneo di schiuma e acqua sulla stessa superficie poiché l'acqua distrugge la schiuma.

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

5.2. Pericoli speciali derivanti dalla sostanza o dalla miscela

Reattività : Questa sostanza è stabile in tutte le circostanze ordinarie a temperatura ambiente e se rilasciata nell'ambiente.

5.3. Raccomandazioni per gli addetti all'estinzione degli incendi

Protezione antincendio : In caso di incendio o in spazi confinati o scarsamente ventilati, indossare un indumento completo di protezione ignifugo e un respiratore autonomo dotato di maschera completa funzionante in pressione positiva.

Altre informazioni : La combustione incompleta potrebbe generare una complessa miscela di particelle solide e liquide aerodisperse e di gas, incluso monossido di carbonio, composti organici e inorganici non identificati.

6. Misure in caso di rilascio accidentale

6.1. Precauzioni personali, dispositivi di protezione e procedure in caso di emergenza

6.1.1. Per chi non interviene direttamente

Mezzi di protezione : Sversamenti di piccola entità: i normali indumenti di lavoro antistatici sono generalmente appropriati.
Sversamenti di grande entità: indumento di protezione totale resistente agli agenti chimici e realizzato in materiale antistatico.
Guanti da lavoro che forniscano un'adeguata resistenza agli agenti chimici, in particolare agli idrocarburi aromatici.
Elmetto di protezione.
Scarpe o stivali di sicurezza antistatici e antisdrucolo
Occhiali di protezione o dispositivi di protezione per il viso se schizzi o contatto con gli occhi sono possibili o prevedibili.
Protezione respiratoria:
È possibile utilizzare una mezza maschera o una maschera totale dotata di filtro(i) combinato per vapori organici e H₂S, o un respiratore autonomo, secondo l'entità dello sversamento e il livello prevedibile di esposizione. Nel caso in cui la situazione non possa essere completamente valutata o se c'è il rischio di carenza di ossigeno, utilizzare esclusivamente un respiratore autonomo.

Procedure d'emergenza : Se le condizioni di sicurezza lo consentono, arrestare o contenere la perdita alla fonte
Evitare il contatto diretto con il materiale rilasciato
Rimanere sopravento
In caso di sversamenti di grande entità, avvertire i residenti delle zone sottovento.
Allontanare il personale non coinvolto dall'area dello sversamento. Avvertire le squadre di emergenza
Salvo in caso di versamenti di piccola entità,
La fattibilità degli interventi deve sempre essere valutata e approvata, se possibile, da personale qualificato e competente incaricato di gestire l'emergenza.
Eliminare tutte le fonti di accensione se le condizioni di sicurezza lo consentono (es.: elettricità, scintille, fuochi, fiaccole)
Se richiesto, comunicare l'evento alle autorità preposte conformemente alla legislazione applicabile
Se necessario, arginare il prodotto con terra asciutta, sabbia o altro materiale non infiammabile.
Gli sversamenti di grande entità possono essere ricoperti con cautela di schiuma, se disponibile, al fine di prevenire la formazione di nuvole di vapore.
Non usare getti d'acqua diretti
All'interno di edifici o spazi chiusi, garantire una ventilazione appropriata.

6.1.2. Per chi interviene direttamente

Non sono disponibili dati di rilievo

6.2. Precauzioni ambientali

Assorbire il prodotto versato con materiali non infiammabili.

Evitare che il prodotto si disperda nelle fognature, nei fiumi o altri corpi d'acqua, o negli spazi sotterranei (tunnel, cantine, ecc.)

Trasferire il prodotto e gli altri materiali contaminati raccolti in adeguati serbatoi o contenitori per il riciclo o lo smaltimento in sicurezza.

In caso di contaminazione del terreno, rimuovere il suolo contaminato e trattare conformemente alla legislazione locale.

In caso di piccoli sversamenti in acque chiuse, contenere il prodotto utilizzando barriere galleggianti o altri dispositivi

Raccogliere il prodotto versato con specifici materiali assorbenti galleggianti

Se possibile, contenere gli sversamenti maggiori in acqua utilizzando barriere galleggianti o altri mezzi meccanici.

Contenere il prodotto versato. Ventilare l'area e consentire l'evaporazione.

L'utilizzo di agenti disperdenti deve essere proposto da un esperto e, se richiesto, autorizzato dalle autorità locali competenti.

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

5.3. Metodi e materiali per il contenimento e per la bonifica

Metodi per il contenimento : Le misure raccomandate si basano sugli scenari più probabili di sversamento per questo prodotto. Le condizioni locali (vento, temperatura dell'aria, direzione e velocità delle onde e delle correnti) possono, tuttavia, influire significativamente sulla scelta dell'azione da compiere. Consultare, pertanto, esperti locali se necessario.
La legislazione locale può stabilire o limitare le azioni da compiere.

5.4. Riferimenti ad altre sezioni

Non sono disponibili dati di rilievo

7. Manipolazione e immagazzinamento

7.1. Precauzioni per la manipolazione sicura

Raccomandazioni per la manipolazione sicura : Ottenere istruzioni specifiche prima dell'uso. Rischio di miscela esplosiva di vapori e aria. Assicurarsi che tutte le disposizioni in materia di atmosfere esplosive e strutture di gestione e stoccaggio dei prodotti infiammabili siano correttamente rispettate. Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme libere/superfici calde. Non mangiare, bere o fumare durante l'utilizzo del prodotto. Evitare il contatto con il prodotto caldo. Non rilasciare nell'ambiente. Adottare misure precauzionali contro l'elettricità statica. Assicurare la messa a terra del contenitore, dei serbatoi e delle attrezzature per la ricezione e il trasferimento. Utilizzare impianti elettrici di ventilazione/di illuminazione di tipo antideflagrante. Utilizzare esclusivamente attrezzi antisintilla. Il vapore è più pesante dell'aria. Prestare particolare attenzione all'accumulo nei pozzi e negli spazi confinati. Utilizzare solo il caricamento dal basso per le cisterne, conformemente alla legislazione europea pertinente. Non utilizzare aria compressa durante le operazioni di riempimento, scarico o manipolazione. Evitare il contatto con pelle e occhi. Non ingerire. Non respirare i vapori. Utilizzare appropriati dispositivi di protezione individuale, secondo necessità. Per maggiori informazioni in merito ai dispositivi di protezione individuale e alle condizioni operative, fare riferimento agli "Scenari di esposizione". Assicurarsi che siano adottate adeguate misure di pulizia (housekeeping). Tenere lontano da cibi e bevande. Lavare accuratamente le mani dopo la manipolazione. Sostituire gli indumenti contaminati al termine del proprio turno di lavoro.

Temperatura di manipolazione : 10 - 50 °C

7.2. Condizioni per l'immagazzinamento sicuro, comprese eventuali incompatibilità

Misure tecniche : Prima di accedere ai serbatoi di stoccaggio e avviare qualsiasi tipo di intervento in uno spazio confinato, controllare l'atmosfera e verificare il contenuto di ossigeno e il grado di infiammabilità. Dei vapori di idrocarburi leggeri possono accumularsi nella parte superiore dei contenitori. Ciò può causare pericolo di incendi o esplosioni. Aprire lentamente per tenere sotto controllo eventuali rilasci di pressione. I contenitori vuoti possono contenere residui infiammabili di prodotto. Non saldare, brasare, perforare, tagliare o incenerire i contenitori vuoti a meno che essi non siano stati adeguatamente puliti.

Condizioni per lo stoccaggio : Le attività di pulizia, ispezione e manutenzione della struttura interna dei serbatoi di stoccaggio devono essere effettuate da personale qualificato e correttamente attrezzato, così come stabilito dalla legislazione nazionale, locale, o regolamenti aziendali.

Temperatura di stoccaggio : 5 - 40 °C

Proibizioni sullo stoccaggio misto : TENERE LA SOSTANZA SEPARATA DA: acidi (forti), basi (forti), alogeni, sorgenti di calore, ossidanti, perossidi.

Luogo di stoccaggio : Utilizzare e conservare esclusivamente all'esterno o in un luogo ben ventilato. La struttura dell'area di stoccaggio, le caratteristiche dei serbatoi, le apparecchiature e le procedure operative devono essere conformi alla legislazione pertinente in ambito europeo, nazionale o locale. Gli impianti di stoccaggio devono essere dotati di appositi sistemi per il contenimento di perdite o sversamenti. Conservare separato dagli agenti ossidanti.

Disposizioni specifiche per l'imballaggio : Se il prodotto è fornito in contenitori: Conservare esclusivamente nel contenitore originale o in un contenitore adatto al tipo di prodotto. Conservare i contenitori accuratamente chiusi e correttamente etichettati. Proteggere dalla luce del sole.

Materiali di imballaggio : Materiali raccomandati: Per la realizzazione di contenitori o rivestimenti interni utilizzare materiale approvato e adatto all'utilizzo del prodotto, alcuni materiali sintetici possono non essere adatti ai contenitori o ai rivestimenti sulla base delle caratteristiche del materiale e degli usi previsti. Verificare la compatibilità presso il produttore.

7.3. Usi finali specifici

Questa sostanza è manipolata secondo le Condizioni Strettamente Controllate previste dalla normativa REACH, Articolo 17(3), in materia di intermedi isolati in sito. Nel caso in cui la sostanza sia trasferita verso altri siti per successive lavorazioni, essa deve essere manipolata presso tali siti conformemente a quanto stabilito dalle Condizioni Strettamente Controllate previste dalla normativa REACH, Articolo 18(4). Presso ogni stabilimento di produzione è disponibile la documentazione di supporto relativa alla manipolazione in sicurezza, compresi i criteri di selezione dei controlli ingegneristici, amministrativi e dei dispositivi di protezione individuale, in accordo con un sistema di gestione basato sui rischi. Una conferma scritta relativa all'applicazione delle Condizioni Strettamente Controllate è stata ricevuta da ogni distributore e utilizzatore a valle dell'intermedio oggetto di registrazione.

8. Controllo dell'esposizione/protezione individuale

8.1. Parametri di controllo

TOLUENE (108-88-3)		
European Union	IOELV TWA (mg/m ³)	384 mg/m ³

TOLUENE


Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

TOLUENE (108-88-3)		
European Union	IOELV TWA (ppm)	384 mg/m ³
European Union	IOELV TWA (ppm)	100 ppm
European Union	IOELV STEL (mg/m ³)	192 mg/m ³
European Union	IOELV STEL (ppm)	50 ppm

DNEL	: 192 mg/m ³ lavoratori: esposizione a lungo termine, per inalazione, Sistemática, Lokal 384 mg/m ³ lavoratori: esposizione a breve termine, per inalazione, Sistemática, Lokal 384 mg/m ³ lavoratori: esposizione a lungo termine, dermica, Sistemática 56,5 mg/m ³ popolazione generale: esposizione a lungo termine, per inalazione, Sistemática, Lokal 226 mg/m ³ popolazione generale: esposizione a breve termine, per inalazione, Sistemática, Lokal 226 mg/m ³ popolazione generale: esposizione a lungo termine, dermica, Sistemática
PNEC	: 0,68 mg/l acqua dolce, acqua marina, rilasci intermittenti 13,61 mg/l STP 16,39 mg/kg sedimenti 2,89 mg/kg suolo

8.2 Controlli dell'esposizione

Controlli tecnici idonei	: Durante la manipolazione del prodotto caldo in spazi confinati, garantire una ventilazione efficace.
Dispositivi di protezione individuale	: Guanti protettivi. Occhiali di protezione a mascherina. Indumenti protettivi. Maschera antigas con filtro di tipo A.
	
Protezione delle mani	: Indossare guanti di protezione contro gli agenti chimici (conformi allo standard EN374), insieme a un addestramento sull'attività specifica. I guanti devono essere sottoposti a periodica ispezione e sostituiti in caso di usura, perforazione o contaminazione.
Protezione degli occhi	: Se la generazione di schizzi è probabile, indossare una protezione completa per la testa e per il viso (visiera e/o occhiali di protezione). Se il contatto è probabile, indossare un dispositivo di protezione (visiera e/o occhiali di protezione).
Protezione della pelle e del corpo	: Indossare adeguati indumenti di protezione per impedire l'esposizione attraverso la pelle. Sostituire e pulire le tute di protezione al termine del proprio turno di lavoro per evitare eventuali trasferimenti di prodotto agli indumenti o alla biancheria intima.
Protezione respiratoria	: per evitare irritazioni del tratto respiratorio, l'esposizione da inalazione deve essere mantenuta a livelli minimi. Se non è possibile determinare o stimare con buona certezza i livelli di esposizione o se è possibile che si verifichi una carenza d'ossigeno, utilizzare esclusivamente un respiratore autonomo. Se necessario, durante la manipolazione del prodotto caldo in spazi confinati utilizzare dispositivi approvati di protezione delle vie respiratorie: una maschera completa dotata di cartuccia/filtro di tipo A o un respiratore autonomo. Sostituire quotidianamente il filtro della maschera.
Protezione dai rischi termici	: Nessuno in condizioni normali.
Controlli dell'esposizione ambientale	: Stoccare i prodotti finiti in contenitori chiusi (es.: cisterne per lo stoccaggio di merce sfusa, taniche, fusti); Stoccare tutti i rifiuti contenenti SOV in contenitori chiusi protetti (es.: cisterne di stoccaggio, contenitori intermedi per lo stoccaggio di merce sfusa, fusti). Incenerire, assorbire o adsorbire i vapori della soluzione se necessario. Utilizzare impianti di recupero dei vapori se necessario. Maneggiare le sostanze con attenzione al fine di minimizzarne l'evaporazione.
Limitazione e controllo dell'esposizione dei consumatori	: Sostanze registrata come intermedio isolato in Condizioni Strettamente Controllate. Questa sostanza è manipolata in Condizioni Strettamente Controllate, come previsto dal Regolamento REACH, Articolo 17(3), in materia di intermedi isolati in sito. Nel caso in cui la sostanza sia trasferita verso altri siti per successive lavorazioni, essa deve essere manipolata presso tali siti conformemente a quanto stabilito dalle Condizioni Strettamente Controllate previste dalla normativa REACH, Articolo 18(4). Presso ogni stabilimento di produzione è disponibile la documentazione di supporto relativa alla manipolazione in sicurezza, compresi i criteri di selezione dei controlli ingegneristici, amministrativi e dei dispositivi di protezione individuale, in accordo con un sistema di gestione basato sui rischi. Una conferma scritta relativa all'applicazione delle Condizioni Strettamente Controllate è stata ricevuta da ogni distributore e utilizzatore a valle dell'intermedio oggetto di registrazione.

9. Proprietà fisiche e chimiche

9.1 Informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche fondamentali

Forma	: Liquido
Colore	: Incolore.

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

Odore	: odore aromatico.
Punto di fusione	: - 95 °C
Punto di ebollizione	: 110,6 °C
Punto d'inflammabilità	: 4,4 °C
Limiti d'esplosività (vol %)	: 1,3 - 6,7 vol %
Tensione di vapore	: 28,4 kPa a 20°C
Densità	: 867 kg/m ³ a 20°C
Solubilità in acqua	: 573 - 587 mg/l
Log Pow	: 2,73 a 20°C
Temperatura di autoaccensione	: 480 °C
Viscosità	: 0,56 mPa.s a 25°C

9.2. Altre informazioni

I dati sopra riportati sono informativi, accurati dati chimico-fisici del prodotto sono indicati sul certificato prodotto.

Stabilità e reattività

10.1. Reattività

Questa sostanza è stabile in tutte le circostanze ordinarie a temperatura ambiente e se rilasciata nell'ambiente.

10.2. Stabilità chimica

Stabile in condizioni normali.

10.3. Possibilità di reazioni pericolose

Il contatto con forti ossidanti (quali perossidi e cromati) può causare un pericolo di incendio.

10.4. Condizioni da evitare

Possono essere accese da calore, scintille, elettricità statica o fiamme.

10.5. Materiali incompatibili

Una miscela con nitrati o altri ossidanti forti (quali clorati, perclorati e ossigeno liquido) può generare una massa esplosiva.

10.6. Prodotti di decomposizione pericolosi

Nessuna decomposizione se immagazzinato in condizioni normali

11. Informazioni tossicologiche

11.1. Informazioni sugli effetti tossicologici

Corrosione/irritazione cutanea	: Provoca irritazione cutanea.
Pericolo in caso di aspirazione	: Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie.
Tossicità riproduttiva	: Sospettato di nuocere alla fertilità o al feto.
Tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola)	: Può provocare sonnolenza o vertigini.
Tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione ripetuta)	: Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.

TOLUENE (108-88-3)	
DL50 orale ratto	5000 mg/kg
DL50 cutaneo ratto	5000 mg/kg
CL50 inalazione ratto (mg/l)	188 mg/m ³

m-xilene (106-38-3)	
ATE (dermico)	1 100,00000 mg/kg

p-xilene (106-42-3)	
ATE (dermico)	1 100,00000 mg/kg

12. Informazioni ecologiche

12.1. Tossicità

TOLUENE (108-88-3)	
CL50 pesci 1	5,5 mg/l
CE50 Daphnia 1	3,78 mg/l
CE50 altri organismi acquatici 1	134 mg/l
CL50 pesci 2	1,4 mg/l
CL50 altri organismi acquatici 2	0,74 mg/l

12.2. Persistenza e degradabilità

TOLUENE (108-88-3)	
Persistenza e degradabilità	Facilmente biodegradabile (secondo i criteri OCSE).
Domanda biochimica di ossigeno (BOD)	53 %

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

12.3. Potenziale di bioaccumulo

TOLUENE (108-88-3)	
BCF altri organismi acquatici 1	16 - 90 basso fino a metà bioconcentrazione nell'organismo acquatico
Fattore di concentrazione biologica (FCB REACH)	0
Log Pow	2,73 a 20°C

12.4. Mobilità nel suolo

TOLUENE (108-88-3)	
Mobilità nel terreno	37 - 178 media fino a elevata mobilità nel suolo

12.5. Risultati della valutazione PBT e vPvB

TOLUENE (108-88-3)	
Risultati della valutazione delle caratteristiche PBT	La sostanza non è considerata una sostanza PBT / vPvB

12.6. Altri effetti avversi

Non sono disponibili dati di rilievo

13. Considerazioni sullo smaltimento

13.1. Metodi di trattamento dei rifiuti

Legislazione locale (rifiuto)	: DIRETTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive Smaltimento
Procedimento per il trattamento dei rifiuti	: Contenere e smaltire i rifiuti conformemente alla legislazione locale. La raccolta e il riciclo esterni dei rifiuti devono essere conformi alla legislazione locale e/o nazionale applicabile. Il trattamento e lo smaltimento esterni dei rifiuti devono essere conformi alla legislazione locale e/o nazionale applicabile. Ove possibile (ad esempio in assenza di contaminazione rilevante), il riciclo della sostanza utilizzata è fattibile e raccomandato.
Raccomandazioni per lo smaltimento delle acque reflue	: Non gettare nelle fognature, eliminare il prodotto ed il suo contenitore in modo adeguato secondo le prescrizioni. Non gettare i residui nelle fognature; non disfarsi del prodotto e del recipiente se non con le dovute precauzioni.
Raccomandazioni per lo smaltimento dei rifiuti	: Eliminare immediatamente le eventuali fuoriuscite e smaltire i rifiuti in condizioni di sicurezza. Smaltire i rifiuti o i sacchi/contenitori usati conformemente alla legislazione locale.
Ulteriori indicazioni	: (*) Rifiuto pericoloso conformemente alla Direttiva 91/689/ECC. Codice(i) del Catalogo Europeo dei Rifiuti (Decisione 2001/118/CE): L'utilizzatore finale ha la responsabilità di attribuire il codice pertinente, conformemente all'uso effettivo del materiale, alle contaminazioni o alterazioni.
Ecologia - rifiuti	: Evitare lo scaricamento nelle acque di rifiuto. Eliminare in un inceneritore ad alta temperatura (>1200°C).

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

14. Informazioni sul trasporto

14.1 Trasporto via terra (ADR)

Numero UN (ADR)	: 1294
Nome di spedizione	TOLUENE
Classe (ADR):	: 3 - Liquidi infiammabili
Gruppo di imballaggio (ADR)	: II
Etichette di pericolo (ADR)	: 3 - Liquido infiammabile



N° pericolo (n° Kemler)	: 33
Codice di classificazione (ADR)	F1
Codice restrizione tunnel (ADR)	: DVE
Pannello arancione	:



14.2 Trasporto via terra (RID)

Numero UN (RID)	: 1294
Nome di spedizione	TOLUENE
Classe (RID)	: 3 - Liquidi infiammabili
Codice di classificazione (RID)	: F1
Etichette di pericolo (RID)	: 3



Gruppo di imballaggio (RID)	: II
Pannello arancione	:



14.3 Trasporto per mezzo di navigazione interna (ADN)

Numero UN (ADN)	: 1294
Nome di spedizione	TOLUENE
Classe (ADNR)	: 3 - Liquidi infiammabili
Codice di classificazione (ADNR)	: F1
Gruppo di imballaggio (ADNR)	: II
Etichette di pericolo (ADNR)	: 3



14.4 Trasporto via mare (IMDG)

Numero UN (IMDG)	: 1294
Classe (IMDG)	: 3 - Liquidi infiammabili
Gruppo di imballaggio (IMDG)	: II

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

14.5 Trasporto aereo (ICAO-TI / IATA-DGR)

Numero UN (ICAO) : 1294
Classe (ICAO) : 3 - Liquidi infiammabili

14.6. Precauzioni speciali per gli utilizzatori

Altre informazioni : Nessuna ulteriori informazione disponibile.

15. Informazioni sulla regolamentazione

15.1. Norme e legislazione su salute, sicurezza e ambiente specifiche per la sostanza o la miscela

15.1.1. Normative UE

Autorizzazioni e/o limitazioni all'impiego (Annex XVII):

3. Le sostanze o le miscele liquide ritenute pericolose in base alle definizioni di cui alla direttiva 67/548/CEE e alla direttiva 1999/45/CE.	TOLUENE - toluene - benzene - etilbenzene - o-Xilene - m-xilene - p-xilene
5. Benzene	benzene
28. Sostanze elencate nella parte 3 dell'allegato VI del regolamento (CE) n. 1272/2008 classificate come cancerogene di categoria 1A o 1B (tabella 3.1) o cancerogene di categoria 1 o 2 (tabella 3.2) e riportate come segue: cancerogene di categoria 1A (tabella 3.1)/cancerogene di categoria 1 (tabella 3.2) elencate nell'appendice 1, cancerogene di categoria 1B (tabella 3.1)/cancerogene di categoria 2 (tabella 3.2) elencate nell'appendice 2.	benzene
29. Sostanze elencate nella parte 3 dell'allegato VI del regolamento (CE) n. 1272/2008 classificate come mutagene sulle cellule germinali di categoria 1A o 1B (tabella 3.1) o mutagene di categoria 1 o 2 (tabella 3.2), riportate come segue: mutagene di categoria 1A (tabella 3.1)/mutagene di categoria 1 (tabella 3.2) elencate nell'appendice 3, mutagene di categoria 1B (tabella 3.1)/mutagene di categoria 2 (tabella 3.2) elencate nell'appendice 4.	benzene
40. Le sostanze che rispondono ai criteri relativi all'infiammabilità di cui alla direttiva 67/548/CEE e che sono classificate come sostanze infiammabili, facilmente infiammabili o altamente infiammabili, anche se non figurano nella parte 3 dell'allegato VI del regolamento (CE) n. 1272/2008.	TOLUENE - toluene - benzene - etilbenzene - o-Xilene - m-xilene - p-xilene
48. Toluene	TOLUENE - toluene

15.1.2. Norme nazionali

Legislazione locale : Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH).
Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione,

15.2. Valutazione della sicurezza chimica

Non sono disponibili dati di rilievo

16. Altre informazioni

Modifica dei punti della SDS :
Fonti di dati : LOA fascicolo di registrazione
Indicazione per l'istruzione : Prima che la presente sostanza sia maneggiata, stoccata o utilizzata per la prima volta, i lavoratori devono essere informati.

Testo delle frasi R, H e EUH:

Acute Tox. 3 (Dermal)	Tossicità acuta (dermica) Categoria 3
Acute Tox. 3 (Oral)	Tossicità acuta (orale) Categoria 3
Acute Tox. 4 (Dermal)	Tossicità acuta (dermica) Categoria 4
Acute Tox. 4 (Inhalation)	Tossicità acuta (per inalazione) Categoria 4
Asp. Tox. 1	Pericolo in caso di aspirazione Categoria 1
Carc. 1A	Cancerogenicità Categoria 1A
Eye Irrit. 2	Grave danno/irritazione degli occhi Categoria 2
Flam. Liq. 2	liquidi infiammabili Categoria 2
Flam. Liq. 3	liquidi infiammabili Categoria 3
Muta. 1B	Mutagenicità delle cellule germinali Categoria 1B
Repr. 2	Tossicità per la riproduzione Categoria 2
Repr. 2	Tossicità per la riproduzione Categoria 2
Skin Irrit. 2	corrosione/irritazione della pelle Categoria 2
STOT RE 1	Tossicità specifica per l'organo (esposizione ripetuta) Categoria 1
STOT RE 2	Tossicità specifica per l'organo (esposizione ripetuta) Categoria 2

TOLUENE

Scheda di sicurezza

conforme al Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH)

STOT SE 3	Tossicità specifica per l'organo (esposizione singola) Categoria 3
H225	Liquido e vapori facilmente infiammabili
H226	Liquido e vapori infiammabili
H301	Tossico se ingerito
H304	Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie
H311	Tossico per contatto con la pelle
H312	Nocivo per contatto con la pelle
H315	Provoca irritazione cutanea
H319	Provoca grave irritazione oculare
H332	Nocivo se inalato
H336	Può provocare sonnolenza o vertigini
H340	Può provocare alterazioni genetiche
H350	Può provocare il cancro
H361	Sospettato di nuocere alla fertilità o al feto
H361d	Sospettato di nuocere al feto
H372	Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta
H373	Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta
R10	Inflammabile.
R11	Facilmente infiammabile.
R20	Nocivo per inalazione.
R20/21	Nocivo per inalazione e contatto con la pelle.
R36/38	Irritante per gli occhi e la pelle.
R38	Irritante per la pelle.
R45	Può provocare il cancro.
R46	Può provocare alterazioni genetiche ereditarie.
R48/20	Nocivo: pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.
R48/23/24/25	Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.
R63	Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati.
R65	Nocivo: può causare danni ai polmoni in caso di ingestione.
R67	L'inalazione dei vapori può provocare sonnolenza e vertigini.
F	Facilmente infiammabile
T	Tossico
Xi	Irritante
Xn	Nocivo

Avvertenze (CLP):

P202	Non manipolare prima di avere letto e compreso tutte le avvertenze
P210	Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme libere/superfici riscaldate. Non fumare
P243	Prendere precauzioni contro le scariche elettrostatiche
P260	Non respirare i fumi, la nebbia, gli aerosol
P280	Indossare Proteggere gli occhi, Proteggere il viso, Indumenti protettivi, guanti
P301+P310	IN CASO DI INGESTIONE: contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI o un medico
P331	NON provocare il vomito
P303+P361+P353	IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE (o con i capelli): togliersi di dosso immediatamente tutti gli indumenti contaminati. Sciacquare la pelle/fare una doccia
P304+P340	IN CASO DI INALAZIONE: trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione
P308+P313	IN CASO di esposizione o di possibile esposizione, consultare un medico

Queste informazioni si basano sulle nostre conoscenze attuali e sono intese per descrivere il prodotto per scopi di salubrità, di sicurezza e del rispetto dei requisiti ambientali soltanto. Non dovrebbe quindi intendersi come garanzia di alcuna proprietà specifica del prodotto.

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

131091 Metanolo PA-ACS-ISO

<p>1. Identificazione della sostanza/preparato e della società o ditta</p> <p>1.1 Identificazione della sostanza o del preparato Denominazione secondo l' allegato I: Metanol</p> <p>1.2 Nome della società o ditta: PANREAC QUIMICA, S.A. E 08110 Montcada i Reixac (Barcelona) España Tel.: (+34) 935 642 408 Denominazione: Metanolo PA-ACS-ISO Soccorso: Instituto Nacional de Toxicologia (Madrid) Tel.: (+34) 915 620 420</p>
<p>2. Composizione/Informazione dei componenti</p> <p>Denominazione: Metanolo Formula: CH₃OH M.=32,04 CAS [67-56-1] EINECS 200-659-6 CEE 603-001-00-X</p>
<p>3. Identificazione dei pericoli</p> <p>Facilmente infiammabile. Tossico per inalazione e per ingestione.</p>
<p>4. Primi soccorsi</p> <p>4.1 Indicazioni generali: In caso di perdita di conoscenza non dare da bere né provocare il vomito.</p> <p>4.2 Inalazione: Trasportare la persona all'aria aperta. In caso di asfissia effettuare immediatamente la respirazione artificiale. Chiedere immediatamente l'aiuto di un medico.</p> <p>4.3 Contatto con la pelle: Lavare con acqua abbondante. Togliere gli indumenti contaminati.</p> <p>4.4 Occhi: Lavare abbondantemente con acqua mantenendo le palpebre aperte. Chiedere l'aiuto di un medico.</p> <p>4.5 Ingestione: Trasportare la persona all'aria aperta. Provocare il vomito. Bere alcol etilico (circa 25 ml al 50%). Chiedere l'aiuto di un medico.</p>

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

131091 Metanolo PA-ACS-ISO

<p>5. Misure di lotta contro gli incendi</p> <p>5.1 Misure di estinzione adatte: Acqua. Diossido di carbonio (CO₂). Schiuma. Polvere secca.</p> <p>5.2 Misure di estinzione che NON devono utilizzarsi: _____</p> <p>5.3 Pericoli speciali: Inflammabile. Tenere lontano da fonti di ignizione. I vapori sono più pesanti dell'aria, per cui possono muoversi a livello terra. Può formare miscele esplosive con l'aria. Pericolo di infiammazioni per accumulamento di cariche elettrostatiche. In caso di incendio si possono formare vapori tossici.</p> <p>5.4 Attrezzature di protezione: _____</p>
<p>6. Misure a prendere in caso di versamento accidentale</p> <p>6.1 Precauzioni individuali: Non inalare i vapori.</p> <p>6.2 Precauzioni per proteggere l'ambiente: Non permettere il passaggio al sistema di scarico. Evitare la contaminazione del suolo, acque e scarichi.</p> <p>6.3 Metodi di raccolta/pulizia: Raccogliere con materiali assorbenti (Assorbente General Panreac, Kieselguhr, ecc.) oppure con sabbia o terra secca e depositare in contenitori per residui per la posteriore eliminazione d'accordo con le normative vigenti. Pulire i residui con abbondante acqua.</p>
<p>7. Manipolazione e stoccaggio</p> <p>7.1 Manipolazione: Senza altre particolari indicazioni.</p> <p>7.2 Stoccaggio: Recipienti ben chiusi. In locale ben ventilato. Lontano da fonti di ignizione e calore. Temperatura ambiente. Accesso ristretto, solo a tecnici autorizzati. Non immagazzinare in recipienti di metalli leggeri. Non immagazzinare in recipienti di plastica.</p>

Scheda dei Dati di Sicurezza
Secondo le Direttive 91/155/CEE

131091 Metanolo PA-ACS-ISO

8. Controlli di esposizione/protezione personale

8.1 Misure tecniche di protezione:

—

8.2 Controllo limite di esposizione:

200 ml/m³ o 260 mg/m³, riassorbimento dermatologico

8.3 Protezione respiratoria:

In caso di formazione di vapori/aerosol, utilizzare le attrezzature respiratorie adatte.

8.4 Protezione delle mani:

Utilizzare guanti adatti.

8.5 Protezione degli occhi:

Utilizzare occhiali adatti.

8.6 Misure igieniche particolari:

Togliere gli abiti contaminati. Utilizzare abiti da lavoro adatti. Lavarsi le mani prima degli intervalli e alla fine del lavoro.

9. Proprietà fisiche e chimiche

Aspetto:

Liquido trasparente e incolore.

Odore:

Caratteristico.

Punto di ebollizione: 64,7°C

Punto di fusione: -97,8°C

Punto di infiammazione: +11°C

Temperatura di auto ignizione: 455°C

Limiti di esplosione (inferiore/superiore): 5,5 / 44 vol. %

Pressione del vapore: (20°C) 128hPa

Densità (20/4): 0,791

Solubilità: Si miscela con acqua, alcol, etere, triclorometano

10. Stabilità e reattività

10.1 Condizioni che si devono evitare:

—

10.2 Materie che si debbono evitare:

Alogeni di acidi. Metalli alcalini. Metalli alcalinoterrei. Agenti ossidanti (fra i quali, acido perclorico, perclorati, alogeni, CrO₃, alogenossidi, acido nitrico, ossidi di nitrogeno, ossidi non metallici, acido cromosolfurico). Idruri. Dietiloe di zinco. Alogeni.

10.3 Prodotti di decomposizione pericolosi:

—

10.4 Informazione complementare:

Idroscopico. I gas/ vapori possono formare miscele esplosive con l'aria.

Scheda dei Dati di Sicurezza
Secondo le Direttive 91/155/CEE

131091 Metanolo PA-ACS-ISO

11. Informazione tossicologica

11.1 Tossicità acuta:

DL₅₀ orale topo: 5628 mg/kg

DLLo orale uomo: 143 mg/kg

CL₅₀ inh topo: 64000 ppm(V)/4h

11.2 Effetti pericolosi per la salute:

Per inalazione di vapori: Irritazioni sulle vie respiratorie.

In contatto con la pelle: Pericolo di assorbimento cutaneo.

Per contatto oculare: Irritazioni

Per ingestione: nausea, vomito, mal di testa, vertigine, ubriachezza, disturbi alla vista, cecità (lesione irreversibile del nervo ottico).

Effetti sistematici: acidosi, ipotensione, ansietà, spasmi, narcosi, coma.

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

131091 Metanolo PA-ACS-ISO

12. Informazione Ecologica

12.1 Mobilità:

Distribuzione: $\log P(\text{oct}) = -0.82$

12.2 Ecotossicità:

12.2.1 - Test EC 50 (mg/l):

Batteri (*Photobacterium phosphoreum*) = 284400 mg/l ; Classificazione: Tossico

Pesci (*Leuciscus Idus*) = >10000 mg/l ; Classificazione: Tossico

Pesci (*Salmo gairdneri*) = 8000 mg/l ; Classificazione: Molto tossico

12.2.2 - Medio recettore:

Pericolo per l'ambiente acquatico = Basso

Pericolo per l'ambiente terrestre = Basso

12.2.3 - Osservazioni:

Bassa ecotossicità causata dalla loro scomposizione. Effetto intenso in funzione della concentrazione.

12.3 Degradabilità:

12.3.1 - Test: DBO 5 = 1,12 g/g

COD = 1,50 g/g

ThOD = 1,5 g/g

12.3.2 - Classificazione sulla degradazione biotica:

DBO₅/DQO Biodegradabilità = —

12.3.3 - Degradazione abiotica secondo il pH: —

12.3.4 - Osservazioni:

Prodotto facilmente biodegradabile.

12.4 Accumulazione:

12.4.1 - Test:

—

12.4.2 - Bioaccumulazione:

Pericolo = —

12.4.3 - Osservazioni:

Prodotto non bioaccumulabile.



12.5 Altri eventuali effetti alla natura:

Prodotto poco contaminante per l'acqua, se la manipolazione e/o depurazione è corretta.

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

131091 Metanolo PA-ACS-ISO

<p>13. Considerazioni sullo smaltimento</p> <p>13.1 Sostanza o preparato: L'Unione Europea non stabilisce regole omogenee per l'eliminazione dei residui chimici, dato che sono residui speciali. Il loro trattamento ed eliminazione dipende dalla Leggi interne di ogni Paese. Per cui, per ogni caso, bisogna contattare le Autorità competenti, oppure con le imprese legalmente autorizzate alla eliminazione dei residui.</p> <p>13.2 Imballaggi contaminati: I recipienti e imballaggi contaminati con sostanze o preparati pericolosi, avranno lo stesso trattamento dei prodotti.</p>
<p>14. Informazione relativa al trasporto</p> <p>Terrestre (ADR/RID): Denominazione tecnica: Metanol ONU 1230 Classe: 3 Casella e lettera: 17b</p> <p>Marittima (IMDG): Denominazione tecnica: Metanol ONU 1230 Classe: 3.2 Gruppo d'imballo: II</p> <p>Aerea (ICAO-IATA): Denominazione tecnica: Alcohol metilico ONU 1230 Classe: 3 Gruppo d'imballo: II Istruzione di imballaggio: CAO 307 PAX 305</p>
<p>15. Informazione regolamentare</p> <p>Etichettato secondo le Direttive della CEE</p> <p>Simboli:  </p> <p>Indicazioni di pericolo: Facilmente infiammabile Tossico</p> <p>Fraasi R: 11-23/25 Facilmente infiammabile. Tossico per inalazione e per ingestione.</p> <p>Fraasi S: 7-16-24-45 Conservare il recipiente ben chiuso. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Evitare il contatto con la pelle. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta).</p> <p>Numero dell'indice CEE: 603-001-00-X</p>
<p>16. Altre informazioni</p> <p>Numero e data di revisione:1 02.06.98</p> <p>I dati registrati con la presente Scheda di Sicurezza sono basati nelle nostre attuali conoscenze, avendo come unico obiettivo informare sugli aspetti della sicurezza e non si garantiscono le proprietà e caratteristiche in esse indicate.</p>

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 1
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS



2.1: gas infiammabile.

Pericolo**SEZIONE 1. Elementi identificatori della sostanza o della miscela e della società/impresa****1.1. Identificatore del prodotto**

Nome commerciale	: Idrogeno
Scheda Nr	: 00067_GAS
Denominazione chimica	: Idrogeno N. CAS :001333-74-0 N. EC :215-605-7 N. della sostanza :001-001-00-9
Numero di registrazione:	: Indicata nella lista di sostanze dell'Allegato IV/V del REACH; esente dall'obbligo di registrazione.
Formula chimica	: H2

1.2. Usi pertinenti identificati della sostanza o miscela e usi sconsigliati

Usi pertinenti identificati	: Impiego industriale e professionale. Fare un'analisi di rischio prima dell'uso. Gas di test/gas di calibrazione. Uso di laboratorio Reazione chimica/Sintesi. Contattare il fornitore per ulteriori informazioni sull'utilizzo.
Usi sconsigliati	: Non utilizzare per gonfiare palloncini.

1.3. Informazioni sul fornitore della scheda di dati di sicurezza

Identificazione della società	: Società Italiana Acetilene e Derivati S.p.A. SIAD S.p.A. via San Bernardino, 92 I-24126 Bergamo (BG) Italy Tel. : +39 035 328 111
Indirizzo e-mail (persona competente):	: siad_reach_dsp@siad.com

1.4. Numero telefonico di emergenza

Numero telefonico di emergenza	: Tel. : 118 / +39 035 328 111
--------------------------------	--------------------------------

SEZIONE 2. Indicazione dei pericoli**2.1. Classificazione della sostanza o della miscela**

Classe di pericolo e codice di categoria del Regolamento CE 1272/2008 (CLP)

• Pericoli fisici	: Gas infiammabili - Categoria 1 - Pericolo - (CLP : Flam. Gas 1) - H220 Gas sotto pressione - Gas compressi - Attenzione - (CLP : Press. Gas) - H280
-------------------	--

2.2. Elementi dell'etichetta

Etichettatura del Regolamento CE 1272/2008 (CLP)

• Pittogrammi di pericolo



Società Italiana Acetilene e Derivati S.p.A.
SIAD S.p.A. via San Bernardino, 92 I-24126 Bergamo (BG) Italy
Tel.: +39 035 328 111

In caso di emergenza : Tel. : 118 / +39 035 328 111

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 2
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 2. Indicazione dei pericoli /...

- Pittogrammi di pericolo : GHS02 - GHS04
- Avvertenza : Pericolo
- Indicazioni di pericolo : H220 - Gas altamente infiammabile.
H280 - Contiene gas sotto pressione; può esplodere se riscaldato.
- Consigli di prudenza :
 - Prevenzione : P210 - Tenere lontano da fonti di calore, scintille, fiamme, superfici riscaldate. - Non fumare.
 - Reazione : P377 - In caso d'incendio dovuto a perdita di gas, non estinguere a meno che non sia possibile bloccare la perdita senza pericolo.
P381 - Eliminare ogni fonte di accensione se non c'è pericolo.
 - Conservazione : P403 - Conservare in luogo ben ventilato.

2.3. Altri pericoli

: Nessuno.

SEZIONE 3. Composizione/informazione sugli ingredienti**3.1. Sostanza/Miscela**

Sostanza.

Nome del componente	Contenuto	N. CAS	N. EC	N. della sostanza		Classificazione
Idrogeno	100 %	1333-74-0	215-605-7	001-001-00-9	* 1	F+; R12 Fraz. Gas 1 (H2O) Fraz. Gas (H2)

Non contiene altri prodotti e/o impurezze che influenzano la classificazione del prodotto.

* 1: Indicata nella lista di sostanze dell'Allegato IV/V del REACH; esente dall'obbligo di registrazione.

* 2: Scadenza di registrazione non superata.

* 3: Registrazione non richiesta: sostanza fabbricata o importata in quantità <1t/anno. Testo completo delle indicazioni di pericolo H: vedere la sezione 16.

SEZIONE 4. Misure di pronto soccorso**4.1. Descrizione delle misure di primo soccorso**

- Inalazione : Spostare la vittima in zona non contaminata indossando l'autorespiratore. Mantenere il paziente disteso e al caldo. Chiamare un medico. Procedere alla respirazione artificiale in caso di arresto della respirazione.
- Contatto con la pelle : Non si attendono effetti avversi derivanti da questo prodotto.
- Contatto oculare : Non si attendono effetti avversi derivanti da questo prodotto.
- Ingestione : Via di esposizione poco probabile

4.2. Principali sintomi ed effetti, sia acuti e che ritardati

: In alta concentrazione può causare asfissia. I sintomi possono includere perdita di mobilità e/o conoscenza. Le vittime possono non rendersi conto dell'asfissia.

4.3. Indicazione dell'eventuale necessità di consultare immediatamente un medico oppure di trattamenti speciali

: Nessuno.

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 3
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 5. Misure antincendio

5.1. Mezzi di estinzione

Mezzi di estinzione

- Mezzi di estinzione utilizzabili : Acqua.
Polvere secca.
Schiuma.
- Mezzi di estinzione non utilizzabili : Diossido di carbonio.

5.2. Pericoli speciali derivanti dalla sostanza o dalla miscela

- Pericoli specifici : L'esposizione alle fiamme può causare la rottura o l'esplosione del recipiente
- Prodotti di combustione pericolosi : Nessuno.

5.3. Raccomandazioni per gli addetti all'estinzione degli incendi

- Metodi specifici : Se possibile arrestare la fuoriuscita di prodotto.
Coordinare l'intervento antincendio in funzione dell'incendio circostante. Raffreddare i contenitori esposti al rischio con getti d'acqua a doccia da una posizione protetta. Non riversare l'acqua contaminata dell'incendio negli scarichi fognari.
Non spegnere il gas incendiato se non assolutamente necessario. Può verificarsi una riaccensione esplosiva. Spegnere le fiamme circostanti.
- Dispositivi di protezione speciali per addetti antincendio : Usare l'autorespiratore in spazi ristretti.

SEZIONE 6. Misure in caso di fuoriuscita accidentale

6.1. Precauzioni personali, dispositivi di protezione e procedure in caso di emergenza

- : Tentare di arrestare la fuoriuscita.
Evacuare l'area.
Usare l'autorespiratore per entrare nella zona interessata se non è provato che l'atmosfera sia respirabile.
Assicurare una adeguata ventilazione.
Prendere in considerazione il rischio di atmosfere esplosive.
Eliminare le fonti di ignizione.

6.2. Precauzioni ambientali

- : Tentare di arrestare la fuoriuscita.

6.3. Metodi e materiali per il contenimento e per la bonifica

- : Ventilare la zona.


6.4. Riferimenti ad altre sezioni

- : Vedere anche le sezioni 8 e 13.

SEZIONE 7. Manipolazione e stoccaggio

7.1. Precauzioni per la manipolazione sicura

- Uso sicuro del prodotto : Soltanto il personale con esperienza e opportunamente addestrato deve manipolare i gas sotto pressione.
Il prodotto deve essere manipolato in accordo alle buone prassi di sicurezza e di igiene industriale.
Utilizzare solo apparecchiature specifiche, adatte per il prodotto, la pressione e la temperatura di impiego. In caso di dubbi contattare il fornitore del gas.
Prendere precauzioni contro le scariche elettrostatiche.
Eliminare l'aria dal sistema prima di introdurre il gas.
Tenere lontano da fonti di ignizione (comprese cariche elettrostatiche).
Non fumare mentre si manipola il prodotto.
Valutare il rischio di potenziali atmosfere esplosive e la necessità di apparecchiature explosion-proof.
Valutare la necessità di utilizzare solo attrezzi antiscintilla.
Assicurarsi che l'intero sistema di distribuzione del gas sia stato (o sia regolarmente) verificato contro le fughe prima dell'uso.

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 4
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 7. Manipolazione e stoccaggio /...

Manipolazione sicura del contenitore del gas : Far riferimento alle istruzioni del fornitore per la manipolazione del contenitore.

Evitare il risucchio di acqua nel contenitore.
 Non permettere il riflusso del gas nel contenitore.
 Proteggere le bombole da danni fisici; non trascinare, far rotolare, far scivolare o far cadere.
 Quando si spostano le bombole, anche se per brevi distanze, utilizzare gli opportuni mezzi di movimentazione (carrelli, carrelli a mano, etc...) progettati per il trasporto delle bombole.
 Lasciare i cappellotti di protezione delle valvole in posizione fino a quando il contenitore non è stato fissato a un muro o a un banco di lavoro o posizionato in un opportuno sostegno ed è pronto per l'uso.
 Se l'operatore incontra una qualsiasi difficoltà durante il funzionamento della valvola interrompere l'uso e contattare il fornitore.
 Mai tentare di riparare o modificare le valvole dei contenitori o i dispositivi di sicurezza.
 Le valvole danneggiate devono essere immediatamente segnalate al fornitore.
 Mantenere le valvole dei contenitori pulite e libere da contaminanti, in particolare olio e acqua.
 Rimontare i tappi e/o i cappellotti delle valvole e dei contenitori, ove forniti, non appena il contenitore è disconnesso dall'apparecchiatura.
 Chiudere la valvola del contenitore dopo ogni utilizzo e quando vuoto, anche se ancora connesso all'apparecchiatura.
 Mai tentare di trasferire il gas da una bombola/contenitore a un altro.
 Non utilizzare fiamme dirette o riscaldamento elettrico per aumentare la pressione interna del contenitore.
 Non rimuovere né rendere illeggibili le etichette apposte dal fornitore per l'identificazione del contenuto della bombola.

7.2. Condizioni per lo stoccaggio sicuro, comprese eventuali incompatibilità

: Mantenere il contenitore sotto i 50°C in zona ben ventilata.
 Non immagazzinare con gas ossidanti o altri ossidanti in genere. I recipienti dovrebbero essere immagazzinati in posizione verticale e vincolati in modo da prevenire il rischio di ribaltamento. I contenitori in stoccaggio dovrebbero essere controllati periodicamente per verificare le condizioni generali ed eventuali rilasci. I cappellotti e/o i tappi devono essere montati. Immagazzinare i recipienti in aree dove non vi è rischio di incendio, lontano da sorgenti di calore e da fonti di ignizione. Tenere lontano da sostanze combustibili. Tutte le apparecchiature elettriche presenti nell'area di stoccaggio dovrebbero essere compatibili con il rischio di formazione di atmosfere esplosive.
 Osservare le direttive e i requisiti legislativi locali relativi allo stoccaggio dei recipienti.
 I recipienti non dovrebbero essere immagazzinati in condizioni che possono esaltare i fenomeni corrosivi.

7.3. Usi finali particolari

: Nessuno.

SEZIONE 8. Controllo dell'esposizione/protezione individuale
8.1. Parametri di controllo

DNEL Livello derivato senza effetto : Nessun dato disponibile.
PNEC Prevedibile concentrazione priva di effetti : Nessun dato disponibile.

8.2. Controlli dell'esposizione

8.2.1. Controlli tecnici idonei : I sistemi sotto pressione dovrebbero essere verificati periodicamente.
 Quando è possibile il rilascio di gas o vapori infiammabili, dovrebbero essere utilizzati dei rivelatori di gas.
 Fornire adeguata ventilazione degli scarichi a livello generale e locale.
 Considerare la necessità di un sistema di permessi di lavoro, ad es. per le attività di manutenzione.

8.2.2. Dispositivi di protezione individuale : Dovrebbe essere condotta e documentata un'analisi del rischio per valutare il rischio correlato all'utilizzo del prodotto e per individuare i DPI appropriati ai rischi correlati. Devono essere considerate le seguenti raccomandazioni.
 Indossare guanti di sicurezza in cuoio per le operazioni di manipolazione di bombole.
 Indossare occhiali di sicurezza con protezione laterale.
 Valutare l'utilizzo di indumenti di sicurezza resistenti alle fiamme e antistatici.

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 5
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 8. Controllo dell'esposizione/protezione individuale /...

8.2.3. Controlli dell'esposizione ambientale : Non sono richieste misure specifiche di gestione del rischio oltre alle buone prassi di sicurezza e di igiene industriale.

SEZIONE 9. Proprietà fisiche e chimiche**9.1. Informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche fondamentali**

Aspetto
 - Stato fisico a 20°C / 101.3kPa : Gas.
 - Colore : Incolore.
 Odore : Inodore.
 Peso molecolare [g/mol] : 2
 Punto di fusione [°C] : -259
 Punto di ebollizione [°C] : -253
 Temperatura critica [°C] : -240
 Punto di infiammabilità [°C] : Non applicabile per i gas e le miscele di gas
 Velocità d'evaporazione (ether=1) : Non applicabile per i gas e le miscele di gas
 Limiti di infiammabilità [vol % in aria] : 4 a 77
 Tensione di vapore [20°C] : Non applicabile.
 Densità relativa, gas (aria=1) : 0.07
 Densità relativa, liquido (acqua=1) : 0.07
 Solubilità in acqua [mg/l] : 1.6
 Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua : Non applicabile per i gas inorganici.
 Temperatura di autoignizione [°C] : 560

9.2. Altre informazioni

Altri dati : Brucia con fiamma invisibile.

SEZIONE 10. Stabilità e reattività**10.1. Reattività**

: Non ci sono ulteriori pericoli di reattività oltre a quelli descritti nei paragrafi sottostanti

10.2. Stabilità chimica

: Stabile in condizioni normali.

10.3. Possibilità di reazioni pericolose

: Può formare miscele esplosive con l'aria.
 Può reagire violentemente con gli ossidanti.

10.4. Condizioni da evitare


: Tenere lontano da fonti di calore/scintille/fiamme/superfici riscaldate – Non fumare.

10.5. Materiali incompatibili

: Aria, agenti ossidanti.
 Consultare la norma ISO 11114 per informazioni aggiuntive sulla compatibilità dei materiali.

10.6. Prodotti di decomposizione pericolosi

: In condizioni normali di stoccaggio e utilizzo, non dovrebbero generarsi prodotti di decomposizione pericolosi.

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 6
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 11. Informazioni tossicologiche
11.1. Informazioni sugli effetti tossicologici

Tossicità acuta	: Questo prodotto non ha alcun effetto tossicologico conosciuto.
Corrosione/irritazione cutanea	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
Lesioni oculari gravi/irritazioni oculari gravi	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
Sensibilizzazione respiratoria o cutanea	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
cancerogenicità	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
Mutagenicità	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
tossicità per la riproduzione	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
tossicità specifica per organi bersaglio (STOT) — esposizione singola	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
tossicità specifica per organi bersaglio (STOT) — esposizione ripetuta	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.
pericolo in caso di aspirazione	: Non applicabile per i gas e le miscele di gas

SEZIONE 12. Informazioni ecologiche
12.1. Tossicità

: Non si conoscono danni all'ambiente provocati da questo prodotto.

12.2. Persistenza - degradabilità

: Dati non disponibili.

12.3. Potenziale di bioaccumulo

: Dati non disponibili.

12.4. Mobilità nel suolo

: Dati non disponibili.

12.5. Risultati della valutazione PBT e vPvB

: Non classificato come PBT o vPvB.

12.6. Altri effetti nocivi

Effetto sullo strato d'ozono	: Nessuno.
Effetti sul riscaldamento globale	: Nessun effetto conosciuto da parte di questo prodotto.

SEZIONE 13. Considerazioni sullo smaltimento
13.1. Metodi di trattamento dei rifiuti

: Non scaricare in zone con rischio di formazione di atmosfere esplosive con l'aria. Il gas dovrebbe essere smaltito in opportuna torcia con dispositivo anti-ritorno di fiamma. Non scaricare dove l'accumulo può essere pericoloso. Per ulteriori informazioni sui metodi di smaltimento idonei, consultare il Code of Practice EIGA Doc. 30/10 "Disposal of gases", reperibile all'indirizzo <http://www.eiga.org>

13.2. Informazioni supplementari

: Nessuno.

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 7
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 14. Informazioni sul trasporto

Numero ONU : 1049
Etichetta ADR, IMDG, IATA

: 2.1 : gas infiammabile.

Trasporto terra (ADR/RID)

H.I. n° : 23
Nome di spedizione appropriato ONU : IDROGENO COMPRESSO
Classi di pericolo connesso al trasporto : 2
Codice classifica : 1 F
Packing Instruction(s) : P200
Tunnel Restriction : B/D: Passaggio vietato nelle gallerie di categoria B e C per il trasporto in cisterna. Transito vietato attraverso i tunnel di categoria D ed E.
Pericoli per l'ambiente : Nessuno.

Trasporto marittimo (IMDG)

Proper shipping name : HYDROGEN, COMPRESSED
Class : 2.1
Emergency Schedule (EmS) - Fire : F+D
Emergency Schedule (EmS) - Spillage : S-U
Packing instruction : P200

Air transport (ICAO-TI / IATA-DGR)

Proper shipping name (IATA) : HYDROGEN, COMPRESSED
Class : 2.1
Passenger and Cargo Aircraft : DO NOT LOAD IN PASSENGER AIRCRAFT.
Cargo Aircraft only : Allowed.
Packing instruction - Cargo Aircraft only : 200

Precauzioni speciali per gli utilizzatori

: Evitare il trasporto su veicoli dove la zona di carico non è separata dall'abitacolo.
Assicurarsi che il conducente sia informato del rischio potenziale del carico e sappia cosa fare in caso di incidente o di emergenza.
Prima di iniziare il trasporto :
- Accertarsi che il carico sia ben assicurato.
- Assicurarsi che la valvola della bombola sia chiusa e che non perda.
- Assicurarsi che il tappo cieco della valvola, ove fornito, sia correttamente montato.
- Assicurarsi che il cappello (ove fornito) sia correttamente montato.
- Vi sia adeguata ventilazione.

SEZIONE 15. Informazioni sulla regolamentazione
15.1. Norme e legislazione su salute, sicurezza e ambiente specifiche per la sostanza o la miscela
Legislazione UE

Restrizioni d'uso : Nessuno.
Direttiva Seveso 96/82/EC : Indicata nella lista.


Legislazione nazionale

: Assicurare l'osservanza di tutte le norme nazionali e regionali.

15.2. Valutazione della sicurezza chimica

Società Italiana Acetilene e Derivati S.p.A.
SIAD S.p.A. via San Bernardino, 92 I-24126 Bergamo (BG) Italy
Tel. : +39 035 328 111

In caso di emergenza : Tel. : 118 / +39 035 328 111

	SCHEDA DATI DI SICUREZZA	Pagina : 8
		Edizione riveduta no : 1
		Data : 29 / 5 / 2015
		Sostituisce : 9 / 2 / 2012
Idrogeno		00067_GAS

SEZIONE 15. Informazioni sulla regolamentazione /...

: Per questo prodotto non è necessario effettuare una valutazione di sicurezza chimica (CSA).

SEZIONE 16. Altre informazioni

Indicazione di cambiamenti Indicazioni sull'addestramento Lista del testo completo delle indicazioni-H nella sezione 3 Nota RINUNCIA ALLA RESPONSABILITÀ	<p>: Scheda di sicurezza revisionata in accordo con il Regolamento CE 452/2010.</p> <p>: Assicurarsi che gli operatori capiscano il pericolo dell'infiammabilità. Il rischio di asfissia è spesso sottovalutato e deve essere ben evidenziato durante l'addestramento dell'operatore.</p> <p>: H220 - Gas altamente infiammabile. H280 - Contiene gas sotto pressione; può esplodere se riscaldato.</p> <p>: La presente Scheda Dati di Sicurezza è stata compilata in conformità alle vigenti normative europee ed è applicabile a tutti i Paesi che hanno tradotto tali normative nell'ambito della propria legislazione nazionale.</p> <p>: Prima di utilizzare questo prodotto in qualsiasi nuovo processo o esperimento, deve essere condotto uno studio approfondito sulla sicurezza e sulla compatibilità del prodotto stesso con i materiali. Le informazioni contenute in questo documento sono da ritenersi valide al momento della stampa. Sebbene sia stata posta la massima cura nella redazione di questo documento, la Società non deve essere ritenuta responsabile per eventuali danni o infortuni derivanti dal suo utilizzo.</p>
---	---

Fine del documento

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

161447 Nitrobenzene PS

<p>1. Identificazione della sostanza/preparato e della società o ditta</p> <p>1.1 Identificazione della sostanza o del preparato Denominazione secondo l' allegato I: Nitrobenzene</p> <p>1.2 Nome della società o ditta: PANREAC QUIMICA, S.A. E 08110 Montcada i Reixac (Barcelona) España Tel.: (+34) 935 642 408 Denominazione: Nitrobenzene PS Soccorso: Instituto Nacional de Toxicología (Madrid) Tel.: (+34) 915 620 420</p>
<p>2. Composizione/Informazione dei componenti</p> <p>Denominazione: Nitrobenzene Formula: $C_6H_5NO_2$ M.\cdot123,11 CAS [98-95-3] EINECS 202-716-0 CEE 609-003-00-7</p>
<p>3. Identificazione dei pericoli</p> <p>Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione. Possibilità di effetti irreversibili. Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e a contatto con la pelle. Tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Possibile rischio di ridotta fertilità.</p>
<p>4. Primi soccorsi</p> <p>4.1 Indicazioni generali: In caso di perdita di conoscenza non dare da bere né provocare il vomito.</p> <p>4.2 Inalazione: Trasportare la persona all'aria aperta. In caso di asfissia effettuare immediatamente la respirazione artificiale. Chiedere immediatamente l'aiuto di un medico.</p> <p>4.3 Contatto con la pelle: Lavare con acqua abbondante. Togliere gli indumenti contaminati. Togliere il prodotto con cotone imbevuto con polietilenoglicole 400.</p> <p>4.4 Occhi: Lavare con abbondante acqua (durante un minimo di 15 minuti), mantenendo le palpebre aperte. Chiedere immediatamente l'aiuto di un medico.</p> <p>4.5 Ingestione: Bere abbondante acqua. Provocare il vomito. Chiedere immediatamente l'aiuto di un medico.</p>

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

161447 Nitrobenzene PS

<p>5. Misure di lotta contro gli incendi</p> <p>5.1 Misure di estinzione adatte: Diossido di carbonio (CO₂). Schiuma. Polvere secca.</p> <p>5.2 Misure di estinzione che NON devono utilizzarsi: —</p> <p>5.3 Pericoli speciali: Combustibile. Tenere lontano da fonti di ignizione. I vapori sono più pesanti dell'aria, per cui possono muoversi a livello terra. Può formare miscele esplosive con l'aria. In caso di incendio si possono formare vapori tossici di NOx.</p> <p>5.4 Attrezzature di protezione: —</p>
<p>6. Misure a prendere in caso di versamento accidentale</p> <p>6.1 Precauzioni individuali: —</p> <p>6.2 Precauzioni per proteggere l'ambiente: Non permettere il passaggio al sistema di scarico. Evitare la contaminazione del suolo, acque e scarichi.</p> <p>6.3 Metodi di raccolta/pulizia: Raccogliere con materiali assorbenti (Assorbente General Panreac, Kieselguhr, ecc.) oppure con sabbia o terra secca e depositare in contenitori per residui per la posteriore eliminazione d'accordo con le normative vigenti. Pulire i residui con abbondante acqua.</p>
<p>7. Manipolazione e stoccaggio</p> <p>7.1 Manipolazione: Manipolare sotto la cappa aspirante. Evitare la formazione di cariche elettrostatiche.</p> <p>7.2 Stoccaggio: Recipienti ben chiusi. In locale ben ventilato. In luogo fresco. Mantenere lontano da sostanze infiammabili, fonti di ignizione e calore.</p>

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

161447 Nitrobenzene PS
8. Controlli di esposizione/protezione personale
8.1 Misure tecniche di protezione:

—

8.2 Controllo limite di esposizione:

 MAK: 1 ml/m³ o 5 mg/m³, riassorbimento dermatologico

 TLV-TWA: 1 ppm o 5 mg/m³
8.3 Protezione respiratoria:

In caso di formazione di vapori/aerosol, utilizzare le attrezzature respiratorie adatte.

8.4 Protezione delle mani:

Utilizzare guanti adatti.

8.5 Protezione degli occhi:

Utilizzare occhiali adatti.

8.6 Misure igieniche particolari:

Togliere gli abiti contaminati. Utilizzare le attrezzature di protezione complete.

Lavarsi le mani e il viso prima degli intervalli e alla fine del lavoro. Non inalare la sostanza.

9. Proprietà fisiche e chimiche

Aspetto:

Liquido giallastro.

Odore:

Caratteristico.

pH: 8,1 (1 g/l)

Punto di ebollizione: 211°C

Punto di fusione: 6°C

Punto di infiammazione: 88°C

Temperatura di auto ignizione: 480°C

Limiti di esplosione (inferiore/superiore): 1,8 / 40 Vol.%

Pressione del vapore: (20°C) 0,2 hPa

Densità (20/4): 1,205

Solubilità: 1,9 g/l in acqua a 20°C

Scheda dei Dati di Sicurezza
Secondo le Direttive 91/155/CEE

161447 Nitrobenzene PS

10. Stabilità e reattività

10.1 Condizioni che si devono evitare:

—

10.2 Materie che si debbono evitare:

Agenti riduttori. Acidi forti. Acido nitrico. Metalli alcalini. Soluzioni alcaline. Perossidi.

10.3 Prodotti di decomposizione pericolosi:

—

10.4 Informazione complementare:

—

11. Informazione tossicologica

11.1 Tossicità acuta:

DL₅₀ orale topo: 780 mg/kg

DLLo orale coniglio: 700 mg/kg

DL₅₀ dermale topo: 2100 mg/kg

DL₅₀ orale topolino: 590 mg/kg

DLLo dermale coniglio: 600 mg/kg

11.2 Effetti pericolosi per la salute:

In contatto con la pelle: Irritazioni sulla pelle e mucose. Pericolo di assorbimento cutaneo.

Per contatto oculare: Irritazioni.

Effetti sistematici: metaemoglobinemia con cefalèa, ipotensione, aritmie, difficoltà respiratorie, spasmi, cianosi, disturbi sul sistema nervoso centrale.

L'etanolo potenzia i suoi effetti.

Possibile pericolo di ridurre la fertilità.

Non si scartano altre caratteristiche pericolose. Mantenere le abituali precauzioni nella manipolazione dei prodotti chimici.

Scheda dei Dati di Sicurezza
Secondo le Direttive 91/155/CEE

161447 Nitrobenzene PS

12. Informazione Ecologica

12.1 Mobilità:

—

12.2 Ecotossicità:

12.2.1 - Test EC 50 (mg/l):

Batteri (Photobacterium phosphoreum) ■ 29,5 mg/l ; Classificazione: Estremamente tossico

12.2.2 - Medio recettore:

Pericolo per l'ambiente acquatico ■ Medio

Pericolo per l'ambiente terrestre ■ Medio

12.2.3 - Osservazioni:

Estremamente tossico in acque e suoli. Ecotossicità acuta e cronica.

12.3 Degradabilità:

12.3.1- Test: —

12.3.2 - Classificazione sulla degradazione biotica:

DBO₅/DQO Biodegradabilità ■ —

12.3.3 - Degradazione abiotica secondo il pH: —

12.3.4 - Osservazioni:

Dati non disponibili.

12.4 Accumulazione:

12.4.1 - Test:

—

12.4.2 - Bioaccumulazione:

Pericolo ■ —

12.4.3 - Osservazioni:

Dati non disponibili.

12.5 Altri eventuali effetti alla natura:

Non inserire nei terreni né agli acquiferi. Prodotto contaminante dell'acqua.

13. Considerazioni sullo smaltimento

13.1 Sostanza o preparato:

L'Unione Europea non stabilisce regole omogenee per l'eliminazione dei residui chimici, dato che sono residui speciali. Il loro trattamento ed eliminazione dipende dalla Leggi interne di ogni Paese. Per cui, per ogni caso, bisogna contattare le Autorità competenti, oppure con le imprese legalmente autorizzate alla eliminazione dei residui.

13.2 Imballaggi contaminati:

I recipienti e imballaggi contaminati con sostanze o preparati pericolosi, avranno lo stesso trattamento dei prodotti.

Scheda dei Dati di Sicurezza

Secondo le Direttive 91/155/CEE

161447 Nitrobenzene PS

14. Informazione relativa al trasporto

Terrestre (ADR/RID):

Denominazione tecnica: Nitrobenzene

ONU 1662 Classe: 6.1 Casella e lettera: 12b

Marittima (IMDG):

Denominazione tecnica: Nitrobenzene

ONU 1662 Classe: 6.1 Gruppo d'imballo: II

Aerea (ICAO-IATA):


Denominazione tecnica: Nitrobenzene

ONU 1662 Classe: 6.1 Gruppo d'imballo: II

Istruzione di imballaggio: CAO 611 PAX 609

15. Informazione regolamentare

Etichettato secondo le Direttive della CEE

Simboli: 

Indicazioni di pericolo: Tossico Pericoloso per l'ambiente

Frazi R: 23/24/25-40-48/23/24-51/53-62 Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione. Possibilità di effetti irreversibili. Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e a contatto con la pelle. Tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Possibile rischio di ridotta fertilità.

Frazi S: 28b-36/37-45-61 In caso di contatto con la pelle lavarsi immediatamente ed abbondantemente con acqua e sapone. Usare indumenti protettivi e guanti adatti.

In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). Non disperdere nell'ambiente. Riferirsi alle istruzioni speciali/schede informative in materia di sicurezza.

Numero dell'indice CEE: 609-003-00-7

16. Altre informazioni

Numero e data di revisione: 0 09.06.98

I dati registrati con la presente Scheda di Sicurezza sono basati nelle nostre attuali conoscenze, avendo come unico obiettivo informare sugli aspetti della sicurezza e non si garantiscono le proprietà e caratteristiche in esse indicate.

5) Spettrogrammi NMR

Qui di seguito si riportano gli spettrogrammi dell'analisi NMR condotte dalla Lundbeck per la determinazione sperimentale della conversione globale di reazione per la prova 0 e per la prova 3 di idrogenazione, rispettivamente in Figura A.19 e Figura A.20.

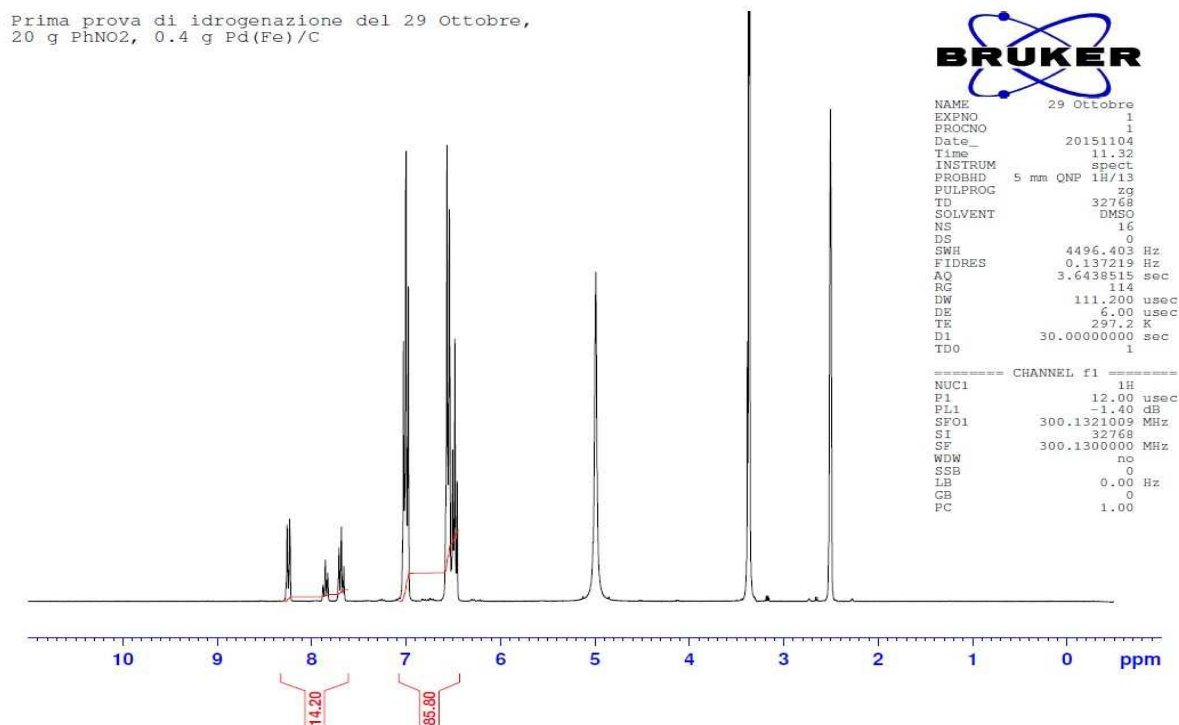


Figura A.19: spettrogramma NMR per la prova n°0 di idrogenazione.

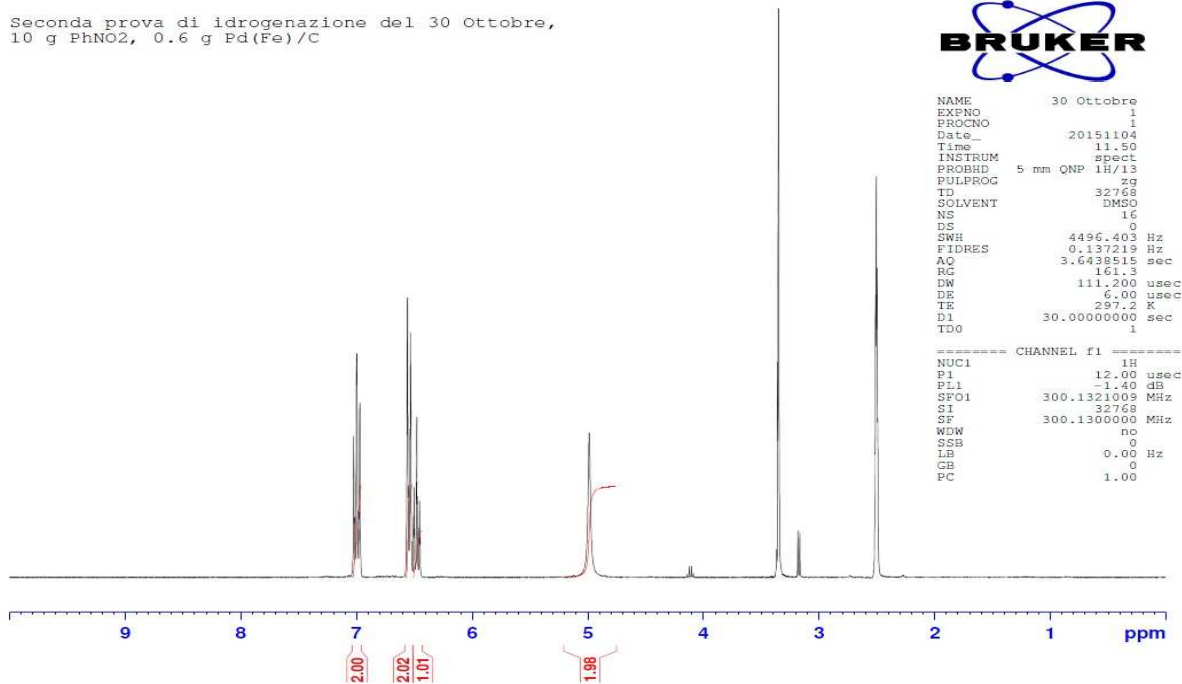


Figura A.20: spettrogramma NMR per la prova n°3 di idrogenazione.

Riferimenti bibliografici

1 – “Introduction to HarsBook”, HarsNet: Thermal Network on Hazard Assessment of Highly Reactive Systems, *Pag.2*.

2 – “ANALISI E VALUTAZIONI CALORIMETRICHE SU PROCESSI DI SINTESI PER LA PRODUZIONE DI PRINCIPI ATTIVI AD ATTIVITA' ANTIDEPRESSIVA”, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali. Laureando: *Francesco Masetto*; Relatore: *Prof. Ing. Giuseppe Maschio*; Correlatore: *Dott. Mariano Stivanello*.

3 – “UTILIZZO DI TECNICHE CALORIMETRICHE INTEGRATE PER LO STUDIO DI PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE”, Tesi di Dottorato di Ricerca in “Tecnologie ed Economia dei Processi e dei Prodotti per la Salvaguardia dell'Ambiente”, *Pag.77-79*. Tesi di Dottorato di: *Dott.ssa Isabella Ferrara*; Tutore: *Prof. Ing. Giuseppe Maschio*; Coordinatore di sede: *Ch.mo Prof. Francesco Corigliano*; Coordinatore centrale: *Ch. Prof. Luigi Ciruolo*.

4 – “Testing techniques and methods”, HarsNet: Thermal Network on Hazard Assessment of Highly Reactive Systems, *Pag.6*.

5 – “ KINETIC STUDY OF HYDROGENATION REACTIONS OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS USING A NEW PRESSURE RESISTANT REACTION CALORIMETER COMBINED WITH A FTIR-ATR DEVICE”, Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Tecniche , *Pag.76-77*. Tesi di Dottorato di: *Dott. Fabio Visentin*; Coordinatore di sede: *Prof. Dott. K.Hungerbuhler*; Coordinatore centrale: *Prof. Dott. F:Stoessel ; Dott. O.M.Kut*.

6– <http://it.wikipedia.org/wiki/Dapsone>

7– <http://it.wikipedia.org/wiki/Nitrobenzene>

8 – *modellids.iss.it/bitstream/123456789/1597/2/200.odt*

9 –“ DENSITY AND VISCOSITY OF MIXTURES OF NITROBENZENE WITH METHANOL, ETHANOL, PROPAN-1-OL, PROPAN-2-OL, BUTAN-1-OL, 2-METHYLPROPAN-1-OL, AND 2-METHYLPROPAN-2-OL AT 298.15 AND 303.15 K”, J. Chem. Eng. Data 1995,40, 931-934 93 ;
Pandharinath S. Nikam,* Meera C. Jadhav, and Mehdi Hasan,; Department of Physical Chemistry, M.S.G. College, Malegaon Camp 423105, India

Desidero ringraziare

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

la Dott. Chiara Vianello per il suo supporto professionale, la sua disponibilità e l'aiuto fornito durante le operazioni di laboratorio;

il mio correlatore Dott. Mariano Stivanello e il dott. Nicola Antolini per il supporto informativo;

il Dipartimento R&D dove ho trovato persone sempre disponibili e cordiali nei miei confronti.