

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**

**ANALISI CALORIMETRICA DELLA
FORMAZIONE DI PERACIDI
PER L'EPOSSIDAZIONE DI OLI VEGETALI**

Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Giuseppe Maschio
Correlatore: Ing. Chiara Vianello

Laureando: Matteo Lovato

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Riassunto

Negli ultimi anni, il processo di epossidazione di oli vegetali ha ricevuto un grande interesse da parte dell'industria. Gli oli epossidati sono utilizzati come plastificanti e stabilizzanti per polimeri come ad esempio il polivinilcloruro (PVC) e come polioli nella produzione di poliuretani.

Uno degli oli vegetali epossidati più importanti è l'olio di soia. Il procedimento di epossidazione più comune si basa sull'eossidazione di legami insaturi dell'olio attraverso l'uso di peracidi ($R-CO_3H$), generalmente peracetico o performico. Il perossiacido è generalmente generato in situ facendo reagire perossido di idrogeno concentrato con acido acetico o formico. Tale reazione è fortemente esotermica e i peracidi sono altamente instabili pertanto, un errato controllo della temperatura di processo può portare a reazioni secondarie come le reazioni *run-away*. Per tale motivo, lo studio si focalizza sull'analisi della decomposizione del perossido di idrogeno e del peracido acetico tramite tecniche di screening calorimetrico.

Lo scopo è quello di determinare la resa, la conversione e velocità apparente di reazione, tramite i dati ottenuti dall'analisi calorimetrica, nonché gli effetti dovuti alle reazioni di decomposizione quando assumono comportamenti *run-away* e quindi essere causa di incidente.

Il minicalorimetro di reazione, TSu, utilizzato permette di effettuare studi in sicurezza e ottenere risultati utili sul comportamento di sistemi chimici potenzialmente pericolosi.

I dati ottenuti, comunque, devono essere convalidati con esperimenti successivi condotti su calorimetri più complessi che simulano i reattori industriali.

Indice

Introduzione.....	1
1 - Introduzione al sistema di epossidazione.....	3
1.1 Panoramica ambientale.....	3
1.1.1 Gli ftalati	4
1.1.2 Le alternative chimiche agli ftalati.....	6
1.2 Meccanismi di reazione.....	10
1.3 Uso e impieghi dell'olio di soia epossidato.....	12
2 - Tecniche calorimetriche	15
2.1 Classificazione dei calorimetri	15
2.2 Definizione dei parametri rilevanti in analisi del rischio	16
2.3 Criteri di misura in calorimetria	18
2.4 Modalità operative.....	20
2.5 Apparecchiatura sperimentale: TSu	21
2.6 Calorimetria di reazione	24
2.6.1 Calorimetria isoterma.....	25
2.6.2 Calorimetria adiabatica	26
3 - Parte sperimentale	29
3.1 Decomposizione dell'acqua ossigenata.....	29
3.2 Descrizione dei test.....	30
3.3 Test in rampa	31
3.4 Test isotermi	33
3.5 Risultati sperimentali.....	36
3.5.1 Le miscele	38
3.5.2 Miscela acqua ossigenata - acido acetico.....	42
4 - Discussioni e risultati	47
4.1 Determinazione curve resa – tempo da dati di pressione	47
4.1.1 Acqua ossigenata.....	49
4.1.2 Sistema acqua ossigenata - acido acetico	54

4.2 Determinazione cinetica e conversione dai dati di temperatura	58
4.2.1 Dati ottenuti per l'acqua ossigenata	60
4.2.1 Dati ottenuti per la miscela acqua ossigenata – acido acetico.....	63
Conclusioni.....	67
Nomenclatura	69
Riferimenti bibliografici	71

Introduzione

Negli ultimi anni l'attenzione alla salute umana ha fatto emergere un problema riguardante l'uso di plastificanti e stabilizzanti impiegati in alcune materie plastiche, in particolare gli ftalati. Infatti il regolamento del parlamento Europeo REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) ha imposto dei limiti di concentrazione di impiego di tale sostanza. Gli ftalati sono una famiglia di composti chimici, esteri dell'acido ftalico, impiegati come plastificanti per migliorare la flessibilità e modellabilità dei polimeri, principalmente nel polivinil cloruro. Dal momento che questo polimero è presente in moltissime applicazioni di uso quotidiano, sono stati eseguiti studi per valutarne la pericolosità. Alcuni di essi affermano che queste sostanze non destano nessuna conseguenza né sulla salute umana né sull'ambiente, mentre altri dimostrano il contrario.

Una possibile alternativa agli ftalati è l'uso di oli epossidati. L'eossidazione dell'olio viene effettuata attraverso acidi percarbossilici, ovvero ottenuti attraverso la reazione tra un acido carbossilico (di solito acido acetico o formico) ed acqua ossigenata. Tale reazione è fortemente esotermica e un errato controllo della temperatura del sistema può portare a reazioni secondarie indesiderate.

Per questi motivi si desidera analizzare la reazione di formazione dei peracidi e ottenere risultati per fissare dei parametri per produrre tali sostanze in sicurezza.

In questa tesi si è studiato la decomposizione del perossido di idrogeno e del perossiacido acetico per evidenziare quando questi sistemi assumono comportamento fuggitivo, causando la perdita di controllo termico del sistema.

Nel primo capitolo si descrive una panoramica sugli effetti degli ftalati, il sistema di eossidazione di oli vegetali e le possibili alternative all'utilizzo degli ftalati.

Nel secondo capitolo vengono trattate le tecniche di calorimetria, in particolare quella di screening calorimetrico che è quella utilizzata nelle analisi svolte durante la tesi; viene quindi descritto lo strumento impiegato, TSu, per ottenere i risultati sperimentali.

Il Capitolo 3 contiene la metodologia di svolgimento delle prove effettuate in laboratorio e i risultati ottenuti tramite lo screening termico. Sostanzialmente si riportano i test, condotti in modo pseudo adiabatico, in rampa di temperatura e isotermi.

Nel quarto capitolo infine viene illustrata la rielaborazione dei dati per determinare la resa, la conversione e la cinetica apparente dei sistemi presi in esame.

Capitolo 1

Introduzione al sistema di epossidazione

La tutela della salute umana è una delle principali attenzioni che gli organi di governo nazionale ed internazionale devono garantire. In tempi recenti, la Commissione Europea ha bandito l'uso degli ftalati nei giocattoli e nei prodotti destinati all'uso in ambienti chiusi. Gli ftalati sono prodotti chimici che vengono aggiunti alle materie plastiche per migliorarne la flessibilità e la modellabilità. Sono sostanze tossiche per la riproduzione, soggette a restrizione europea: il loro utilizzo non è consentito a concentrazioni superiori allo 0,1% in peso.

Una possibile soluzione per la sostituzione di queste sostanze, tutt'ora in fase di studio, è il processo di epossidazione dell'olio di soia tramite peracidi che verrà illustrato in seguito.

1.1 Panoramica ambientale

L'inquinamento dell'ambiente è causato da molti fattori, quali ad esempio, l'emissione nell'aria di gas tossici come il monossido di carbonio, l'anidride carbonica, gli alogenuri alchilici, gli ossidi di azoto e di zolfo, gli alogenuri alchilici e molti altri. Esso è dovuto anche dalla contaminazione del suolo e dell'acqua derivata da liquami o reflui domestici e industriali scaricati nell'ambiente.

E' stato dimostrato, ed è ormai noto da tutta la popolazione, l'esistenza e la pericolosità del legame diretto che sussiste tra l'inquinamento e le malattie dell'essere umano; l'organizzazione mondiale della sanità ha come obiettivo il raggiungimento del livello più alto possibile di salute da parte di tutte le popolazioni. Ha perciò il compito di cercare ed individuare i fattori che contribuiscono negativamente sulla salute umana e identificare soluzioni e alternative per promuovere il benessere della salute collettiva.

Recentemente la Commissione Europea ha posto delle restrizioni sull'utilizzo degli ftalati come plastificanti per materiali polimerici come il PVC (*PoliVinilCloruro*), i quali sono impiegati in molte abitazioni e uffici, quindi a diretto contatto con la maggior parte della popolazione.

Una verosimile alternativa a queste sostanze chimiche, è l'olio di soia epossidato (ESBO); quest'ultimo può essere ottenuto mediante peracidi carbossilici in presenza di un catalizzatore.

1.1.1 Gli ftalati

Gli ftalati sono una famiglia di composti chimici, precisamente sono esteri dell'acido ftalico, che vengono utilizzati come agenti plastificanti e additivi ai polimeri per migliorarne le proprietà meccaniche. In Figura 1.1 viene riportata la struttura molecolare di queste sostanze.

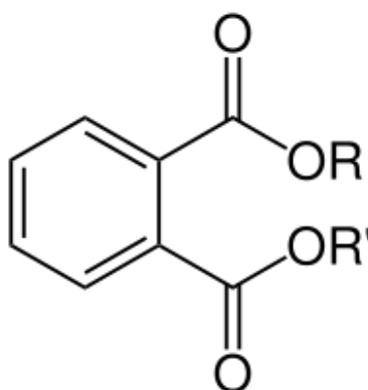
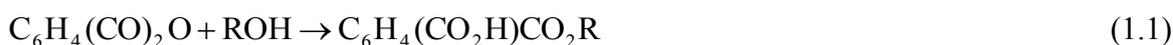


Figura 1.1 Struttura di un generico ftalato dove R e R' sono due radicali qualsiasi.

Gli ftalati vengono utilizzati come additivi ai materiali polimerici, in particolare al PVC per aumentarne la flessibilità, la resistenza e la longevità, in quanto di per se il PVC è un polimero piuttosto friabile.

Gli ftalati si suddividono, in base al numero di atomi di carbonio legati alla catena, in due categorie: quelli a basso peso molecolare e quelli ad alto peso molecolare. I primi, ovvero quelli che presentano dai tre ai sei atomi di carbonio, sono considerati dannosi per la salute umana e stanno per essere sostituiti da altri plastificanti in Europa, Stati Uniti e Canada.

Gli esteri dell'acido ftalico sono prodotti dalla sintesi dell'anidride ftalica con un alcol in presenza di catalizzatore; in primo luogo si fa reagire l'anidride ftalica con l'alcol per produrre il monoestere:



In seguito avviene una esterificazione per togliere l'acqua come riportato di seguito:



Il più importante diestere è il di-2-etilesilftalato, più comunemente detto DEHP, largamente impiegato come plastificante nei prodotti a base di PVC grazie alla sua versatilità e al basso costo. In Figura 1.2 viene riportata la struttura molecolare del DEHP.

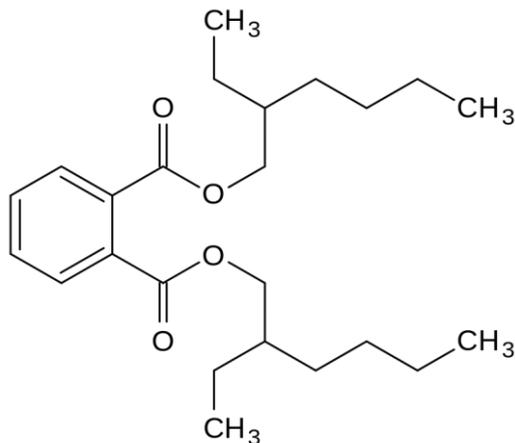


Figura 1.2 Struttura molecolare del di-2-etilesilftalato

Quest'ultimo viene prodotto industrialmente per reazione dell'anidride ftalica con il 2-etil esanolo secondo la seguente reazione:



I più comuni esteri dell'acido ftalico impiegati sono: il di-2-etilesilftalato (DEHP), il diisonilftalato (DINP), dibutil ftalato (DBP), diisodecilftalato (DIDP) e benzil butil ftalato (BBP).

Quest'ultimi sono quindi presenti in moltissimi prodotti di uso quotidiano come ad esempio nei contenitori per alimenti, nei componenti automobilistici, nei giocattoli per bambini, negli imballaggi, nei solventi in molte applicazioni, nella cosmetica e anche nei dispositivi medici. Tuttavia si possono trovare nelle scarpe, nei vestiti, negli impermeabili ecc per cui tutti i cittadini sono a stretto contatto con queste sostanze.

I produttori in Unione Europea e Stati Uniti devono rispettare delle restrizioni sulla concentrazione di ftalati in alcuni prodotti, quali i giocattoli per bambini; tuttavia in paesi come Cina e India la produzione continua non curante di tali limiti.

Il regolamento del Parlamento Europeo REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) ha lo scopo di migliorare la conoscenza dei pericoli e dei rischi derivanti da sostanze chimiche già esistenti (introdotte sul mercato prima del settembre 1981) e nuove (dopo il settembre 1981) e al contempo mantenere e rafforzare la competitività e le

capacità innovative dell'industria chimica europea. L'Allegato XVII del regolamento riporta l'elenco delle "*restrizioni in materia di fabbricazione, immissione sul mercato e uso di talune sostanze, preparati e articoli pericolosi*".

Più precisamente per quanto riguarda gli ftalati DEHP, DBP, BBP, DINP e DIDP, l'Allegato impone che non possano essere utilizzati, puri o in miscele, in concentrazioni superiori allo 0,1 % in peso del materiale plastificato, nei giocattoli e negli articoli di puericoltura. I giocattoli e gli articoli di puericoltura contenenti tali ftalati in concentrazione superiore allo 0,1 % in peso del materiale plastificato non possono essere immessi sul mercato.

In pratica questi ftalati non sono soggetti ad autorizzazione preventiva, ma gli importatori, i distributori e gli utilizzatori sono soggetti alle restrizioni sopra elencate.

Il problema riscontrato di queste sostanze è che, nel tempo, possono lasciare i prodotti di PVC e diffondere nell'aria, nell'acqua, nei cibi, nel terreno. Per quanto riguarda gli effetti sulla salute umana recenti studi affermano che gli effetti sono simili a quelli riscontrati sugli animali a parità di dosi. In particolare questi studi identificano una possibile associazione tra l'esposizione agli ftalati e una diminuzione della fertilità, malformazioni dell'apparato riproduttore maschile, pubertà precoce negli individui di sesso femminile nonché asma e problemi alla tiroide; come riportato da Seek Rhee G. *et al.* (2002).

Gli ftalati inoltre presentano un rischio per l'ecosistema acquatico ed il terreno, alte concentrazioni sono state rilevate nei microorganismi acquatici. In modo particolare il BBP è considerato tossico per questi organismi e può provocare, a lungo termine, effetti dannosi sull'ecosistema acquatico.

D'altro canto c'è chi afferma che gli ftalati realmente dannosi siano solo quelli a basso peso molecolare, ovvero DEHP, DBP e BBP in quanto tossici per la riproduzione, sulla base di studi condotti sugli animali, e comunque già regolati nel loro utilizzo dal Regolamento REACH.

1.1.2 Le alternative chimiche agli ftalati

Nel corso degli ultimi anni si sta diffondendo sempre più l'uso di sostanze chimiche alternative agli ftalati, come i fosfati, i citrati, i benzoati e gli adipati, i cui effetti sull'ambiente e sulla salute umana, tuttavia, sono ancora oggetto di studio. Queste sostanze, come gli ftalati, non sono chimicamente legati al polimero e possono quindi percolare fuori dal prodotto.

Alcune alternative sono:

- Olio di soia epossidato (ESBO): viene impiegato come stabilizzante per minimizzare la degradazione ultravioletta delle resine di PVC, come plastificante delle guarnizioni dei tappi dei vasetti di vetro e negli imballaggi. Esso è un prodotto biodegradabile nell'ambiente aerobico.
- Diotil tereftalato (DOTP): utilizzato come plastificante per i prodotti in PVC e per i giocattoli per bambini, probabilmente è biodegradabile in condizioni aerobiche e anaerobiche.
- Di isononil cicloesano-1,2-dicarbossilato (DINCH): più comunemente usato come plastificante del PVC in ambito medico per sacche che contengono il sangue o le soluzioni nutritive, o per imballaggi per gli alimenti o nell'ambito dell'abbigliamento.
- Acetil tributil citrato (ATBC): è principalmente utilizzato come plastificante nei prodotti cosmetici, imballaggi per alimenti e rivestimenti dei banconi farmaceutici.
- Di (2-etil esil) adipate (DEHA): utilizzato come plastificante nei giocattoli, nei cavi elettrici, nelle vernici del legno; le aspettative per il prossimo futuro sono l'impiego di questa sostanza per il settore ospedaliero e negli inchiostri per le stampanti. Anch'esso è un prodotto biodegradabile, ma tossico per alghe, crostacei e pesci, come tuttavia lo è anche l'ESBO per i crostacei.
- Di-butil adipato (DBA): principalmente impiegato come plastificante per le resine; esso è velocemente biodegradabile e moderatamente tossico per gli organismi acquatici.
- Di(2-etil esil) fosfato (DEHPA): utilizzato principalmente come ritardante di fiamma e come plastificante dei prodotti in PVC impiegati negli imballaggi e nei rivestimenti di pavimenti e pareti. Anche questo prodotto però presenta caratteristiche di tossicità per quanto riguarda gli ambienti acquatici, quindi per crostacei, alghe e pesci.
- Tri(2-etilesil) fosfato (TEHPA): usato nei sigillanti, nei fissatori, nella pittura e in impieghi simili a quelli del DEHPA.
- Tri-2-etilesil trimetilato (TETM): impiegato principalmente per la resistenza al calore dei prodotti in PVC, prodotti in PVC nel settore ospedaliero e rivestimenti di pavimenti e pareti. I dati disponibili sull'ambiente sono limitati e la biodegradabilità non avviene prontamente.
- O-toluene solfonammide (OTSA): verrà utilizzato in futuro principalmente nei cavi in PVC; non è velocemente biodegradabile.

Le sostanze riportate sono tutte biodegradabili e sostituiscono o potranno sostituire in futuro i tanto discussi ftalati. Tuttavia queste alternative non sono innocue per la salute umana e comportano anch'esse dei riscontri più o meno dannosi. Come riportato da N. Lardjane *et al.* (2013) possono provocare irritazione agli occhi o alla pelle, l'esposizione prolungata può provocare delle dermatiti, i vapori dovuti al riscaldamento di film di PVC se inalati possono causare stanchezza, mal di testa ed essere causa di asma. Di conseguenza la scelta delle sostanze da impiegare in alternativa agli ftalati deve essere fatta in modo oculato altrimenti si rischia di adottare un plastificante che presenta un minor impatto ambientale ma effetti più gravi sugli individui, o viceversa.

Un altro possibile approccio è quello di evitare in toto l'uso degli ftalati utilizzando materie plastiche che non ne necessitino l'aggiunta. Sebbene tutte le materie plastiche richiedono l'aggiunta di additivi per migliorarne le caratteristiche, si possono scegliere quelle che adoperano sostanze meno dannose per la salute umana e l'ambiente. Queste sono sempre sostanze chimiche ricavate dal petrolio, per cui l'inquinamento dell'ambiente per la loro estrazione, lavorazione e trasporto sussiste comunque. Alcuni esempi di queste sostanze sono: il poliuretano (PU), l'etilen-vinil acetato (EVA), il polietilen-tereftalato (PET), polipropilene (PP), il polietilene ad alta densità (HDPE), il polistirene (PS), l'acrilonitrile butadien-stirene (ABS) e lo stirene butadiene stirene (SBS).

Un'ulteriore possibilità è quella di impiegare bio plastiche, ovvero polimeri che vengono prodotti direttamente dalle piante o al più dal *mixing* di materie plastiche derivanti dal petrolio e quelle di origine naturale. Alcuni esempi sono le materie plastiche derivanti dal granoturco, dal riso, dalla soia e dal seme di lino. Sebbene questi polimeri derivano da materie naturali, non è detto che abbiano un impatto ambientale nullo o che non costituiscano un rischio per l'ambiente. Basti pensare ai pesticidi utilizzati nei terreni agricoli ed agli additivi chimici impiegati durante la produzione della materia prima e della lavorazione del polimero.

Si noti che le bio plastiche sono un'alternativa valida ai polimeri ottenuti direttamente dal petrolio, ma anche in questo caso, non è possibile affermare che tali sostanze non siano nocive per l'uomo. Infatti i processi per la produzione di tali bio prodotti impiegano solventi, acidi, alcoli o aldeidi che possono arrecare danno alla salute umana e all'ambiente.

Si riportano in Tabella 1.1 le principali bio plastiche, i relativi campi di applicazione, gli effetti sulla salute e sull'ambiente; secondo (Lowell center, 2011).

Tabella 1.1 Tipologia di bio plastiche e relativi effetti sulla salute umana e sull'ambiente.

Tipo materia plastica o fonte	Applicazioni	Conseguenze sulla salute umana	Conseguenze sull'ambiente
PLA (acido poli lattico) mais, zucchero di canna e barbabietola	Potrebbero sostituire i materiali termoplastici. Utilizzati nelle resine per contenitori alimentari, in film e nelle fibre.	Negli animali possono provocare effetti neurotossici a causa dei catalizzatori impiegati nel processo.	Può essere completamente riciclato; alcuni iniziatori di polimerizzazione sono tossici per gli organismi acquatici.
Plastica derivante dall'amido, da patate e riso	Impiegati per imballaggi, film, borse, articoli per la tavola.	Il carbonato di calcio usato come additivo può provocare irritazione agli occhi, alla pelle e al sistema respiratorio.	Può essere biodegradabile in base alla natura degli additivi utilizzati.
Poliidrossialcanoati (PHA), zucchero di canna e di barbabietola, olio di palma e di soia	Usati per giocattoli, imballaggi, rivestimenti e stampi. Migliori performance delle materie plastiche tradizionali.	PHA non è tossico e allergico per i consumatori. Eventuali rischi dovuti alle sostanze utilizzate nel processo.	Alta biodegradabilità da parte di molti microorganismi acquatici e terrestri.
Acetato di cellulosa (CA), acetato butirrato di cellulosa (CAB), fibre di cotone e legno	Usati per giocattoli, film, substrati materiali fotografici, occhiali da sole e rivestimenti per le auto.	Sono prodotti dalla reazione tra le fibre di cellulosa con miscele corrosive di composti solforici. Rischi collegati alle sostanze utilizzate.	Biodegradabili. Il processo di produzione richiede grandi quantitativi di acqua ed energia.
Strati di piante e legno	Usati come riempitivi di termoplastici e gomme.	Durante il processo di lavorazione gli operatori sono esposti a sostanze corrosive infiammabili e tossiche.	Biodegradabili; il processo di produzione comporta però un grande quantitativo di acqua ed energia.
Fibre naturali composite rinforzate (con canapa, ramia, lino, iuta, foglie di ananas)	Possono essere usati come agenti rinforzanti nei materiali compositi.	Processo di produzione coinvolge l'uso di acidi e sostanze potenzialmente dannose per gli operatori	Biodegradabile, ma richiede grandi quantità di energia ed acqua.
Proteine di soia	Usato per fare schiuma.	La produzione coinvolge l'uso di alcol, sostanze acide e formaldeide e glutaraldeide (rispettivi rischi associati)	Biodegradabili
Mais	Usato per film, fibre tessili e stampi di plastica	La produzione coinvolge l'uso di alcol, sostanze acide e glutaraldeide (con i rispettivi rischi associati).	Biodegradabili

1.2 Meccanismi di reazione

Una valida alternativa agli ftalati è l'olio di soia epossidato, secondo Santacesaria *et al.* (2011), in quanto è un prodotto vegetale e biodegradabile. Gli oli vegetali epossidati sono prodotti facendo reagire i doppi legami dell'olio con un perossiacido, che sono generati in situ a causa della loro instabilità, pericolosità ed alla tendenza a decomporsi nel rispettivo acido carbossilico.

Quindi, innanzitutto, è necessario formare il perossiacido di interesse; esistono differenti metodi per produrre i peracidi organici ma il più comune è la reazione tra l'acido carbossilico di interesse ed l'acqua ossigenata. La reazione generale è la seguente:



Nello studio svolto sono stati considerati il perossiacido formico ed il perossiacido acetico prodotti secondo la (1.4), che nel caso dell'acido formico diventa:



mentre per l'acido acetico si ha:



Altri metodi per la produzione di peracidi sono la reazione tra acqua ossigenata e:

- l'anidride carbossilica del gruppo alifatico d'interesse:



- l'alogenuro acilico del gruppo alifatico d'interesse:



Come si vedrà nel Capitolo 3, le prove sperimentali di questa tesi, sono state condotte facendo reagire l'acido acetico glaciale e l'acido formico al 98% con l'acqua ossigenata secondo le equazioni (1.5) e (1.6).

Ottenuto il perossiacido, si procede all'eossidazione dell'olio dove avviene la rottura del doppio legame $\text{C}=\text{C}$ del poliolo e l'inserimento di un atomo di ossigeno. La reazione avviene in fase liquida, catalizzata da un acido, ad esempio l'acido solforico, tra i 60 e 75°C in un tempo di circa 8-10 ore.

La Figura 1.3 riporta lo schema di eossidazione di un olio (trigliceride) che reagisce con l'acido formico, come descritto da Santacesaria *et al.* (2011) e Milchert E *et al.* (2010).

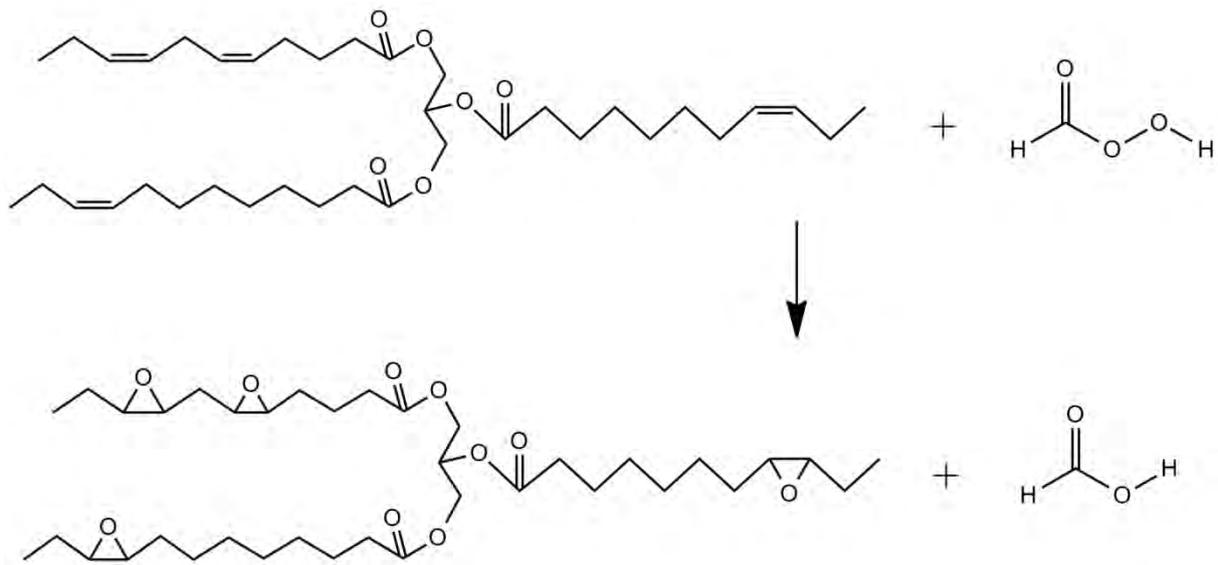


Figura 1.3 Meccanismo di reazione di epossidazione dell'olio.

Questa reazione è fortemente esotermica ($\Delta H = -55$ kcal/mol per ogni doppio legame), il calore prodotto, se non smaltito, porta ad un grande aumento di temperatura con il quale si potrebbe arrivare alla decomposizione della sostanza e quindi ad una reazione in *runaway*. Questa possibilità può essere impedita o quantomeno limitata nei reattori industriali aggiungendo piccole quantità di una miscela di acqua ossigenata, acido formico o acido acetico, all'olio.

La reazione di epossidazione inizialmente è molto veloce causando un notevole incremento di temperatura, mentre le successive aggiunte di miscela all'ambiente di reazione comportano un minor aumento di temperatura e anche la velocità di reazione è minore. In ogni caso, si devono avere dettagli informativi riguardanti la cinetica di reazione e gli effetti del trasferimento di materia e del calore per un'ottimizzazione del processo.

In letteratura sono presenti alcuni studi in cui la reazione di epossidazione viene considerata monofasica e, per semplificare la cinetica, viene usato un modello pseudo-omogeneo, come nel lavoro di Derawi Salimon (2010). In altre pubblicazioni invece viene considerato un modello a due fasi, in cui si studia l'effetto della concentrazione locale sulla velocità di reazione e l'effetto del trasferimento di materia.

Facendo riferimento agli ultimi studi condotti da Santacesaria *et al.* (2011), è stata studiata la cinetica della reazione di epossidazione dell'olio di soia in un reattore *fed-batch*, valutando i seguenti aspetti:

- la reazione di epossidazione dell'olio di soia tramite perossiacido formico generato in situ (ottenuto con acqua ossigenata al 60% in peso) in presenza di acido solforico o fosforico come catalizzatore;
- la cinetica di reazione tra le due differenti fasi dei reagenti e dei prodotti;
- la reazione di degradazione dell'eossido;
- la decomposizione dell'acqua ossigenata di idrogeno;
- gli effetti del trasporto di materia sulla velocità di reazione;
- i contributi del calore generato dalla reazione, del calore rimosso dal fluido termostatico e del calore disperso verso l'ambiente esterno.

Dal momento che risulta difficile studiare questa reazione in condizioni isoterme, data la forte esotermicità, la cinetica deve essere seguita in funzione della temperatura.

Le cinetiche di reazione sono state determinate in un reattore *pulse-fed-batch* aggiungendo i reagenti ossidanti in step successivi.

Infine, conoscendo le quantità di calore generato dalla reazione, di calore scambiato con il fluido termostatico e di calore disperso, è possibile legare il profilo di temperatura all'andamento della conversione dell'olio.

1.3 Uso e impieghi dell'olio di soia epossidato

Nel §1.1 si è discusso del potenziale rischio degli additivi del PVC per la salute umana e per l'ambiente e delle varie alternative da impiegare a questa materia plastica utilizzata in un vasto range di applicazioni. Il PVC è impiegato nei dispositivi medici, nei rivestimenti di molti prodotti, nei film, negli imballaggi alimentari, nelle vernici e nell'abbigliamento. Il problema è la degradazione termica e l'espulsione degli ftalati da queste materie plastiche, che possono essere dannosi per inalazione o per contatto con la pelle per la salute umana e anche per l'ambiente.

Un'adeguata e ambientale alternativa ai plastificanti derivanti dal petrolio, sono i prodotti naturali in particolare quelli ottenuti da oli vegetali e grassi. Si può affermare, come riportato da Bueno Ferrer *et al.* (2010), che l'utilizzo dell'olio di soia come stabilizzante del PVC, aiuti a prevenire il processo di degradazione termica.

L' ESBO viene usualmente impiegato tra il 25 e 45% in peso come plastificante e tra 1 e 2% in peso come stabilizzante. Bueno Ferrer *et al.* (2010) conclude affermando che l'utilizzo dell'olio epossidato come unico additivo del PVC è sufficiente per limitare la degradazione termica della materia plastica, specialmente se viene impiegato alle concentrazioni caratteristiche del plastificante. Pertanto l'additivo naturale associa l'intrinseca caratteristica della biodegradabilità e del maggior rispetto per l'ambiente, con la grande utilità di ridurre la migrazione di sostanze dannose dal prodotto.

Per questo motivo l'olio epossidato viene impiegato in molte applicazioni, come per esempio nei contenitori per alimenti, nei films domestici e nelle guarnizioni dei coperchi dei vasetti alimentari e comunque in svariati prodotti di PVC che ci circondano in moltissime attività giornaliere.

L'ESBO è preferito agli altri plastificanti come per esempio l'acetil tributuri acetato (ATBC), al diotil adipato (DOA) o al dibutil sebacato (DBS) in quanto questi ultimi hanno un minor peso molecolare che ne favorirebbe la migrazione dal prodotto. Infatti l'olio vegetale ha un peso molecolare caratteristico molto maggiore (926 g mol^{-1}) che potrebbe limitare la migrazione.

L'olio di soia epossidato comunque, è favorito anche tra i plastificanti polimerici, come i poliadipati, sebbene quest'ultimi presentino pesi molecolari molto maggiori (tra i $1700\text{-}3400 \text{ g mol}^{-1}$) in quanto la loro identificazione cromatografica è qualche volta difficile e per la loro elevata viscosità che rende qualche processo più difficoltoso, rendendo perciò necessaria una diluizione.

L'olio di soia epossidato è prodotto industrialmente in grande quantità ed è quindi facilmente reperibile e disponibile a un prezzo relativamente basso. Infine, come detto nel §1.1.2, questo prodotto rappresenta una valida alternativa ed è caratterizzato da un basso impatto sull'ambiente e sulla salute umana.

Capitolo 2

Tecniche calorimetriche

In questo capitolo verranno descritte le principali tecniche calorimetriche, ponendo particolare attenzione a quelle di screening termico, le quali sono state utilizzate per ottenere i risultati che verranno presentati successivamente. Verrà illustrata in modo dettagliato l'apparecchiatura, detta *Thermal Screening Unit* (TSU), impiegata per le analisi calorimetriche condotte in questo studio. Queste tecniche sono di fondamentale importanza per prevedere il comportamento del sistema, studiare l'eventuale formazione di reazioni secondarie indesiderate e per progettare sistemi di sicurezza per prevenire incidenti in ambito industriale.

2.1 Classificazione dei calorimetri

La calorimetria è l'insieme delle tecniche di misura della quantità di calore scambiato tra un sistema e l'ambiente. Tali studi sono effettuati con apparecchiature, dette calorimetri, che operano in modo diverso, si possono distinguere in base a:

- volume di reazione (microcalorimetri, minicalorimetri e calorimetri di reazione);
- modalità operativa (isotermici, adiabatici, pseudoadiabatici, isoperibolici, a temperatura oscillante);
- sistema di controllo (attivi o passivi);
- caratteristiche costruttive (calorimetri singoli o doppi);
- caratteristiche varie di funzionamento.

In seguito verrà illustrato il primo metodo che comprende i minicalorimetri, quale il TSu, che è stato impiegato in questa tesi.

Apparecchiature con volumi di reazione nell'ordine dei μl sono detti microcalorimetri. A questa categoria appartengono il *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) ed il *Differential Thermal Analysis* (DTA). Il primo misura il calore assorbito o emesso dal campione rispetto ad un riferimento quando questi sono sottoposti ad un certo regime termico. Il DTA invece,

misura la variazione di temperatura del campione rispetto ad un riferimento, mentre questi sono soggetti ad un certo ciclo termico.

I minicalorimetri sono apparecchi con un volume nell'ordine dei ml, come ad esempio il calorimetro di Calvet, quello di Tian ed il TSu impiegato in questa tesi. Il principio di funzionamento dei minicalorimetri è simile a quello del DSC e DTA ma si differenziano per la maggior sensibilità, inoltre permettono, di riprodurre alcune condizioni di processo, come l'agitazione, in quanto operano su una scala maggiore.

Le elaborazioni delle analisi condotte sui calorimetri appena illustrati, permettono di determinare dati cinetici e termodinamici di reazione, nonché studiare la stabilità delle sostanze chimiche.

I vantaggi che offrono queste prove, sono la precisione e la rapidità delle analisi, la comodità di maneggiare piccoli quantitativi di sostanze e dunque il costo contenuto delle prove.

D'altro canto, le reazioni avvengono in condizioni molto diverse da quelle realmente riscontrabili in un reattore, in quanto non è possibile valutare gli effetti dovuti allo scambio termico né all'agitazione di masse consistenti. Per questo motivo micro e minicalorimetri sono considerati strumenti di *screening*, adatti nelle fasi preliminari dello studio di processi.

Infine i calorimetri di reazione sono apparecchi con volume compreso tra 0.3 e 10 l, permettono di simulare le reali condizioni di processo essendo a tutti gli effetti reattori di piccola taglia dotati di camicia di raffreddamento esterna e sistema di agitazione; permettono quindi lo sviluppo, lo scale-up e l'ottimizzazione dei processi, nonché studi sulla sicurezza.

2.2 Definizione dei parametri rilevanti in analisi del rischio

Ci sono quattro categorie principali di parametri da monitorare che interessano nell'analisi del rischio: la temperatura, la pressione, il calore ed il tempo.

La temperatura, assieme al calore, viene considerata un indice dell'entità del fenomeno fuggitivo, tuttavia è la pressione il parametro più importante da determinare in quanto è proprio la sovrappressione a causare danni alle apparecchiature. Il rischio di incidente difatti aumenta all'aumentare di temperatura, pressione e calore generato.

Anche la scala dei tempi in cui l'evento si svolge gioca un ruolo fondamentale: spesso tempi molto lunghi o troppo brevi hanno impedito l'adozione di contromisure di sicurezza adeguate.

Per quanto riguarda la prima categoria, alcuni esempi di parametri rilevanti sono:

- Temperatura di processo (T);
- Massima Temperatura dovuta alla reazione MTSR (*Maximum Temperature Synthesis Reaction*), questo parametro indica la temperatura massima che si può raggiungere nel reattore in condizioni adiabatiche considerando la sola reazione di sintesi desiderata. In un processo batch può essere calcolata attraverso analisi di calorimetria adiabatica o stimata attraverso la seguente equazione:

$$MSTR = T - \frac{\Delta H_R}{C_p} \quad (2.1)$$

dove: ΔH_R è il calore di reazione C_p è il calore specifico a pressione costante;

- Aumento adiabatico di temperatura (ΔT_{adiab}): quello complessivo dovuto alle reazioni nel sistema reagente considerato in condizioni adiabatiche;
- Temperatura di inizio esotermia (T_{onset}): è la minima temperatura alla quale si osserva un fenomeno esotermico. Il valore di tale parametro dipende dalla sensibilità dello strumento di misura utilizzato: se alta, T_{onset} verrà rilevata prima e dunque risulterà minore. Questo parametro sarà molto utilizzato nelle analisi condotte in questa tesi;
- Temperatura di decomposizione (T_d) è un parametro importante;
- Temperatura di inizio auto accelerazione termica SADT (*Self Accelerating Decomposition Temperature*), è la temperatura alla quale la velocità di generazione del calore diventa uguale alla capacità di dispersione del sistema. Dipende dalla costante di raffreddamento, ovvero dalle dimensioni del sistema e dai parametri termocinetici di reazione.
- Massima velocità di auto riscaldamento: corrisponde al massimo rateo di crescita della temperatura in condizioni adiabatiche.

In seguito si considerano i parametri appartenenti alla categoria calore e potenza che sono spiegati di seguito:

- Potenza rilasciata (\dot{Q}_R): calore rilasciato dal sistema in un certo periodo di tempo;
- Massima potenza rilasciata (\dot{Q}_{Rmax}): il massimo del \dot{Q}_R ;
- Calore sviluppato (Q_R): la quantità totale di calore rilasciato dal sistema dall'inizio del processo studiato (sintesi o decomposizione) fino ad un certo tempo, ovvero 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 t_{MRad} (*Time to Maximum Rate*): indica il tempo necessario al raggiungimento della massima velocità di auto riscaldamento in condizioni adiabatiche. Dipende sia da reazioni secondarie che dalla decomposizione nonché dalla temperatura iniziale.
- Tempo d'induzione: tempo dopo il quale si sviluppa un fenomeno esotermico in condizioni isoterme. E' funzione della temperatura e della concentrazione.

2.3 Criteri di misura in calorimetria

In calorimetria è possibile impiegare vari criteri di misura che dipendono dall'apparecchiatura utilizzata; per ottenere maggiori prestazioni, in alcuni casi, si possono combinare differenti criteri. Nel seguito si descrivono i sei più comuni principi come riportato nella tesi di Battaglia E. (2009-2010):

1. Bilancio di calore: è il criterio più utilizzato in calorimetria di reazione, nel quale la potenza sviluppata viene calcolata attraverso il bilancio di energia sulla camicia del reattore. L'espressione utilizzata per il calcolo è la seguente:

$$\dot{Q} = m_j \cdot C_{Pj} \cdot (T_{jIN} - T_{jOUT}) \quad (2.2)$$

Le temperature in ingresso ed uscita dalla camicia e il flusso massivo di fluido ausiliario vengono misurate sperimentalmente, mentre per il calcolo del prodotto $m_j \cdot C_{Pj}$ e le perdite di calore della camicia. Essendo lo strumento piuttosto complesso il suo utilizzo è limitato dalla precisione delle misure di flusso e temperatura.

2. Flusso di calore: in questo criterio la potenza di calore viene determinata nel seguente modo:

$$\dot{Q} = (U \cdot S) \cdot \Delta T \quad (2.3)$$

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.

3. Principio Calvet: questo, è un tipico principio della microcalorimetria, ma viene spesso usato anche in calorimetria di reazione e nei DSC. Gli strumenti di questo tipo sono i più sensibili, anche se utilizzabili in range di temperatura e rateo di riscaldamento più ristretti. In questo caso il porta campione è avvolto da una seconda parete e, attraverso delle termocoppie, si misura la differenza di temperatura tra il lato interno e quello esterno. Dal momento che la geometria, lo spessore e la conducibilità termica della seconda parete sono note, si calcola la potenza generata dal campione su di essa.
4. Compensazione di calore: questo principio si applica sia ai DSC che ai calorimetri di reazione. Nel primo caso il campione ed il riferimento sono posti in forni gemelli. Si misura la differenza di temperatura tra i due crogiuoli e si cerca di mantenerla il più possibile prossima a zero controllando la potenza ai forni. Nei calorimetri di reazione invece il trasferimento di calore tra il campione e ciò che lo circonda è mantenuto il più costante possibile; inoltre, grazie ad un elemento riscaldante ulteriore posto all'interno del campione, si cerca di mantenere la temperatura del campione più vicina possibile al set point. In entrambi i casi si misura la potenza fornita e si assume che quella generata sia uguale alla differenza tra quella data e quella della linea di base (ovvero quando non si ha reazione chimica).
5. Bilancio isoperibolico: questo criterio si applica prevalentemente in calorimetria di reazione. Si fa in modo di mantenere il sistema in condizioni quasi isoterme attraverso un vessel inserito tra il sistema e la camicia che è anch'essa isoterma. Il coefficiente di trasferimento di calore tra il vessel e la camicia è da considerarsi circa costante e si può determinare attraverso una calibrazione con un elemento riscaldante. Sia questo coefficiente che quello di trasferimento di calore tra il vessel ed il sistema devono essere alti per mantenere le condizioni di quasi isotermità. La potenza sviluppata dalla reazione si determina direttamente attraverso un bilancio di energia sul vessel. L'apparecchiatura è semplice e richiede strumentazione non eccessivamente costosa, tuttavia questo bilancio è limitato dalla non isotermità del sistema reagente.
6. Bilancio adiabatico: questo principio è tipico della calorimetria adiabatica, in cui si misura il ΔT_{ad} . La differenza di precisione dell'analisi tra strumenti diversi, è data dal Phi Factor (Φ), ovvero dal rapporto tra la capacità termica totale del sistema e quella del campione: questo deve essere il più possibile pari ad uno per avere maggior grado di adiabaticità nel sistema.

2.4 Modalità operative

I calorimetri si prestano a realizzare differenti prove in base a diversi profili di temperatura riportati di seguito:

- **Rampa di temperatura:** si sottopone il campione ad un rateo di riscaldamento costante. In questa modalità si ottengono dati quali il calore specifico a pressione costante, il calore rilasciato in funzione del tempo o della temperatura, la temperatura di inizio esotermia, la massima temperatura di reazione, la velocità di reazione in funzione della velocità di riscaldamento, il calore di reazione (o decomposizione), la sovrappressione sviluppata e l'accumulo di incondensabili sviluppati. La rampa di temperatura viene tendenzialmente utilizzata in test preliminari per calcolare le cinetiche di reazione; questi dati per essere poi usati in contesti diversi devono essere validati attraverso test isotermici o adiabatici.
- **Condizioni isoterme:** viene monitorato il comportamento del campione sottoposto a temperatura costante. Solitamente questo test si usa in calorimetria di reazione a completamento dei dati ottenuti con i test in rampa. I dati che si possono ottenere sono il calore rilasciato nel tempo, il tempo d'induzione e la durata del picco di reazione (da notare che la forma del picco dà informazioni importanti sulla cinetica di reazione). Anche in questo caso si possono misurare le variazioni di pressione e l'eventuale formazione di gas incondensabili.
- **Condizioni isoperiboliche:** la temperatura dell'ambiente circostante il campione viene mantenuta costante (ad esempio la temperatura del fluido in camicia). I dati che ne derivano sono di difficile interpretazione, tuttavia il calorimetro isoperibolico è di semplice realizzazione e relativamente poco costoso rispetto ai calorimetri di reazione isotermi. Inoltre questo test viene applicato nei calorimetri di reazione per simulare particolari condizioni industriali.
- **Condizioni adiabatiche:** si fa in modo che il sistema disperda meno calore possibile, in modo da mantenere condizioni adiabatiche. Questa modalità operativa consente di simulare il comportamento in reattori in cui si verifica un guasto al sistema di raffreddamento. La validità dei risultati dipende dal Phi factor. I dati più importanti che si ottengono in queste condizioni sono i profili di temperatura e pressione nel tempo, la temperatura di onset, la MTSR, l'aumento adiabatico di temperatura, il TMR dai quali si ricavano dati cinetici ed è quindi di fondamentale importanza per studi di sicurezza.

- Condizioni di temperatura oscillante: si imposta una variazione sinusoidale della temperatura della camicia di piccola entità (al massimo 2 °C), sia in modalità di rampa che isoterma; operando in queste condizioni nei calorimetri di reazione, si riescono a calcolare on-line i valori di capacità termica del sistema ed il suo coefficiente globale di scambio termico valutando la risposta del reattore all'oscillazione. E' particolarmente indicato per lo studio di polimerizzazioni e sistemi in cui si generano forti variazioni di viscosità.

Si può concludere affermando che modelli cinetici completi si possono ottenere dalle misure determinate dall'accoppiamento delle tecniche termometriche con quelle calorimetriche e qualora si disponesse di dati spettrofotometrici si avrebbe un quadro completo di misure da elaborare.

2.5 Apparecchiatura sperimentale: TSu

Lo strumento TSu utilizzato nella tesi rientra nella categoria dei minicalorimetri di reazione. È uno strumento pseudo-adiabatico che lavora con la tecnica della termometria nondifferenziale (*Non differential Thermometry*, NTD), in cui viene misurata la differenza di temperatura tra il campione e il forno durante uno specifico test imposto dall'operatore.

Questa apparecchiatura sperimentale effettua analisi su componenti singoli o miscele e serve per identificare le condizioni alle quali si verifica un processo esotermico ed il range di temperatura entro cui si sviluppa, con lo scopo di dare indicazioni preliminari sul potenziale rischio chimico. Inoltre queste analisi sono molto utili per individuare e studiare, in sicurezza, eventuali reazioni secondarie sviluppate nel volume di reazione, ma sono particolarmente adatti anche a trattare sostanze instabili o anche sostanze indesiderate.

Questo è solo il primo passo in uno studio di analisi del rischio, infatti dai test di screening si ottengono dati sul calore generato, sulla cinetica e sull'aumento di pressione.

L'apparecchiatura, illustrata in Figura 2.1, è costituita da un elemento riscaldante (forno elettrico) munito di coperchio, al quale viene fissata la cella porta campione tramite un attacco Swagelok; la cella così fissata viene poi introdotta nel forno a contatto con una termocoppia. Sempre sul coperchio, trovano posto un'altra termocoppia, il trasduttore di pressione e la valvola di sfiato collegati con la cella porta campione. Si noti che solo la cella porta campione lavora in pressione.

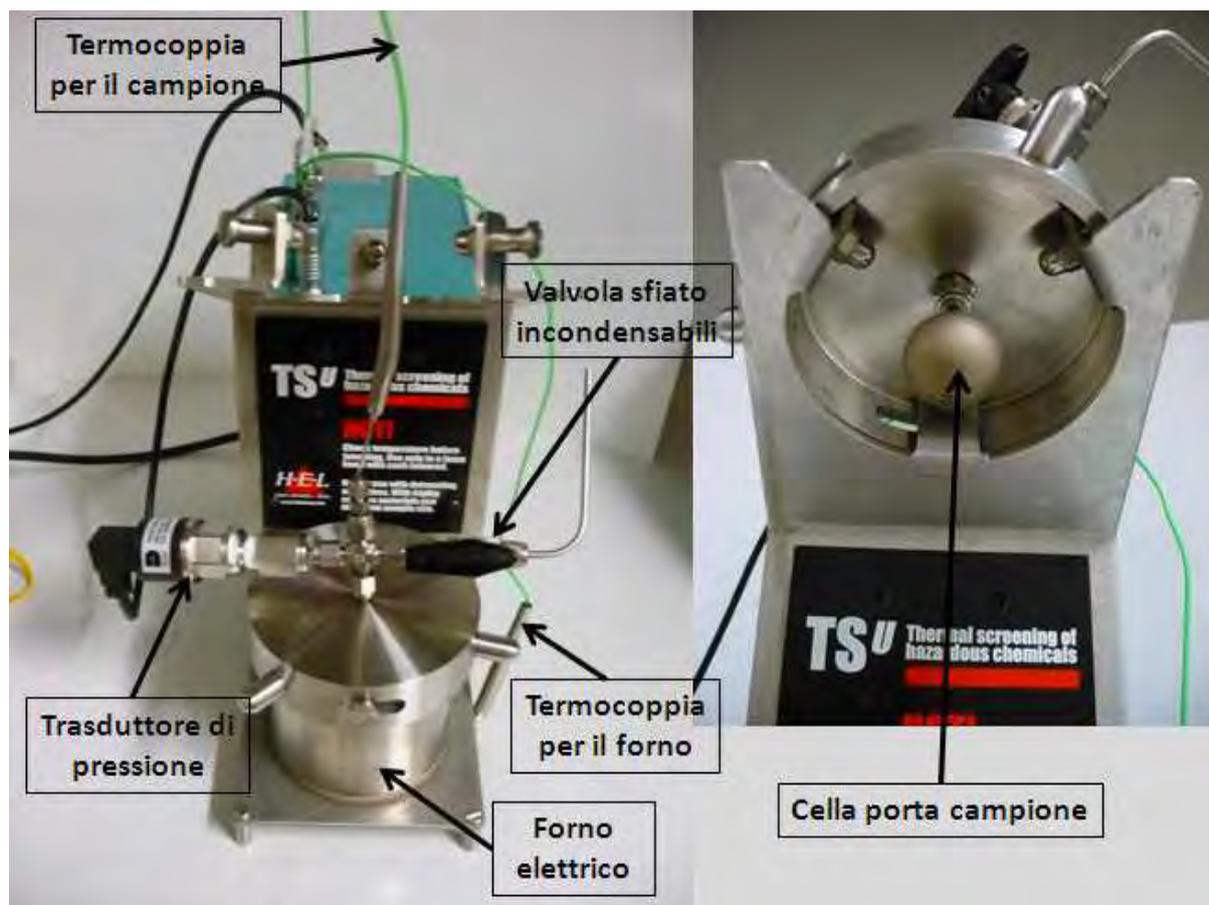


Grafico 2.1 *Apparecchio strumentale utilizzato con descrizione dei singoli apparati.*

Lo strumento è stato ideato per effettuare prevalentemente prove di stabilità termica di sostanze liquide o solide con volumi di reazione tra i 2 e i 5 ml essendo la cella porta campione del volume di 10 ml.

L'apparecchiatura permette di ottenere informazioni attendibili e precise relativamente alla temperatura di onset ed alla pressione raggiunta. Vengono rilevati e salvati, tramite il software WinIso, dati di temperatura, pressione, derivata della temperatura del campione nel tempo e potenza termica durante l'intera analisi. Grazie al software l'operatore imposta l'analisi desiderata scegliendo il test tra quelli disponibili, come ad esempio, rampa di temperatura, rampa seguita da un'isoterma o solo isoterma. Lo strumento è stato progettato per lavorare fino a 500°C e 250 bar come riportato dal manuale operativo della HEL.

Il TSu è stato collocato sotto una cappa aspirante con una protezione in plexiglass, in modo da poter allontanare eventuali gas nocivi che potrebbero fuoriuscire da perdite o dal malfunzionamento della valvola di sfiato durante una delle prove di decomposizione.

Inoltre le pareti del forno sono state progettate come sistema di contenimento degli eventuali frammenti che potrebbero generarsi in seguito all'esplosione della cella, assicurando così l'incolumità dell'operatore.

Esistono diversi tipi di celle, tutte sferiche dal volume di circa 10 ml, che possono avere il collo da 1/4" o da 1/8", in modo da consentire l'introduzione di sostanze sia liquide che solide; il forno è perciò dotato di due diversi coperchi, con attacchi Swagelok differenti. Le celle sono disponibili in Hastelloy, acciaio, vetro o titanio in base alle esigenze sperimentali e ai campi di pressione in cui si prevede di lavorare. Durante la fase sperimentale sono state utilizzate in primo luogo le celle in acciaio Aisi 316L, tuttavia in seguito sono state sostituite con quelle in Hastelloy a causa della corrosività del sistema.

Durante lo screening, effettuato dallo strumento, il sistema è chiuso per poter misurare l'incremento di pressione ed evitare l'allontanamento del solvente.

Si vuole spiegare di seguito le principali modalità di test disponibili.

- La modalità rampa di temperatura, solitamente, è la prima prova che viene effettuata in quanto ha l'obiettivo di evidenziare a quale temperatura iniziano a manifestarsi effetti esotermici, quantificandone l'entità. In questo caso, le pareti del forno sono riscaldate dalla resistenza elettrica con una velocità costante e impostata all'inizio della prova (ad esempio di 2°C/min, nel nostro caso): il calore è trasmesso alla parete della cella porta campione, e di conseguenza al campione stesso, attraverso l'intercapedine di aria all'interno del forno.
- La modalità isoterma serve a valutare il comportamento di una sostanza che è portata ad un livello termico predefinito e che vi permane per un tempo stabilito, ovvero ad evidenziare dopo quanto tempo, essendo la sostanza rimasta ad una certa temperatura, insorgono i primi segni di instabilità. Queste prove vengono effettuate nell'intorno della temperatura di onset, che è determinata grazie alle prove in rampa. Conducendo più di una prova ad isoterme diverse, è possibile studiare la relazione tra livello termico e tempo di invecchiamento e sostanzialmente valutare in quale misura la temperatura di onset, vale a dire l'innesco di fenomeni degradativi, sia influenzata da temperature di stoccaggio diverse o da cicli di riscaldamento/raffreddamento che è possibile condurre nel processo su scala industriale.
- La combinazione della modalità isoterma con la rampa di temperatura, ha l'obiettivo di studiare l'effetto di "invecchiamento termico". Si mantiene ad esempio il campione per un tempo stabilito ad un certo livello termico e in seguito si procede con il

riscaldamento attraverso l'applicazione di una rampa di temperatura, oppure viceversa si riscalda con una certa velocità e poi si mantiene alla temperatura di interesse.

Si pone in evidenza come la velocità di riscaldamento sia un parametro importante, infatti, se vengono impostati valori troppo elevati, quali ad esempio 10 °C/min, la sensibilità dello strumento diminuisce notevolmente e i fenomeni esotermici vengono rilevati con un certo ritardo; questo potrebbe impedire una corretta progettazione dei sistemi di sicurezza durante l'analisi dei rischi. Viceversa, scegliendo valori molto bassi, come ad esempio 0.5 °C/min, la durata della prova potrebbe allungarsi eccessivamente, senza alcun vantaggio.

È possibile, infine, simulare prove di decomposizione in non confinato.

In questa tesi sono state effettuate sostanzialmente prove in rampa, per la determinazione della temperatura di inizio esotermia e prove isoterme.

2.6 Calorimetria di reazione

Questa tecnica calorimetrica è diventata negli ultimi anni un metodo standard per lo studio della sicurezza, dello scale-up e dell'ottimizzazione dei processi chimici. Grazie a questa metodologia è possibile determinare parametri quali la velocità globale di reazione, il flusso di calore e il coefficiente di scambio termico; consente inoltre di valutare i range di sicurezza nell'operare con i processi chimici.

I calorimetri di reazione sono dei veri e propri reattori agitati e incamiciati, geometricamente simili ai reattori su scala industriale, dunque la calorimetria di reazione si basa sulla risoluzione del bilancio di energia per reattori agitati secondo Moritz H.U. (1989):

$$\dot{Q}_{Acc} = \dot{Q}_{Chem} + \dot{Q}_{Scamb} + \dot{Q}_{Loss} + \dot{P}_{Stirr} + \dot{Q}_C \quad (2.4)$$

dove tutti i termini sono portate di calore.

Il termine a sinistra rappresenta la portata di calore accumulata:

$$\dot{Q}_{Acc} = Cp \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (2.5)$$

in cui Cp è la capacità termica del sistema e T_R la temperatura del reattore.

I termini a destra della prima uguaglianza rappresentano rispettivamente:
il flusso di calore prodotto dalla reazione:

$$\dot{Q}_{Chem} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R) \quad (2.6)$$

in cui r è la velocità di reazione, V il volume della massa reagente e ΔH_R il calore di reazione. Il flusso di calore scambiato tra il reattore e la camicia termoregolatrice:

$$\dot{Q}_{Scamb} = U \cdot S \cdot (T_J - T_R) = \dot{m}_J \cdot C_{p,J} \cdot (T_{JIN} - T_{JOUT}) \quad (2.7)$$

Il flusso di calore disperso:

$$\dot{Q}_{Loss} = (U \cdot S)_{Ext} \cdot (T_{Amb} - T_J) \quad (2.8)$$

dove U è il coefficiente globale di scambio termico, T_{Amb} è la temperatura dell'ambiente esterno e T_J la temperatura della camicia.

Infine gli ultimi due termini rappresentano la potenza sviluppata dall'agitazione P_{stirr} e il flusso di calore di compensazione Q_c .

A seconda del criterio utilizzato certi termini dell'equazione generale vengono semplificati e considerati trascurabili; la tabella 2.2 riporta vantaggi e svantaggi nell'utilizzo delle diverse tipologie di apparecchiature.

2.6.1 Calorimetria isoterma

I calorimetri isotermi sono i più usati in quanto i risultati che si ottengono sono direttamente applicabili ai reattori industriali. Le modalità di lavoro di questi reattori sono due:

- bilancio di calore;
- flusso di calore;

I primi hanno un impiego limitato dal fatto che la risoluzione del bilancio di energia si fa imponendo costante il flusso di calore scambiato tra reattore e camicia: questo significa considerare costante il prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico e la superficie di scambio, cosa non verosimile nelle condizioni industriali di processo.

I secondi si basano invece sul controllo del flusso tra il reattore e il fluido circolante nella camicia, come avviene per il controllo termico nei reattori industriali ad esempio nelle polimerizzazioni dove la viscosità varia molto durante il processo.

2.6.2 Calorimetria adiabatica

Questo ramo della calorimetria è fondamentale negli studi di sicurezza e analisi del rischio, in quanto consente di simulare in laboratorio il comportamento di un processo in situazione *run-away*, quando cioè il calore sviluppato dalla reazione non riesce ad essere smaltito dal sistema di raffreddamento. Lo svantaggio principale di queste apparecchiature consiste 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 e il rischio di esplosioni.

I calorimetri adiabatici sono formati da un vaso Dewar isolato in modo da non scambiare calore con l'esterno, che è sede della reazione, ed uno o più misuratori di temperatura (termocoppie).

Tipicamente durante una reazione esotermica adiabatica si riscontra un profilo sigmoidale di temperatura nel tempo, come quello riportato nel Figura 2.2. Dalla conoscenza dell'aumento finale di temperatura si può risalire al rapporto tra calore di reazione e calore specifico della massa reagente.

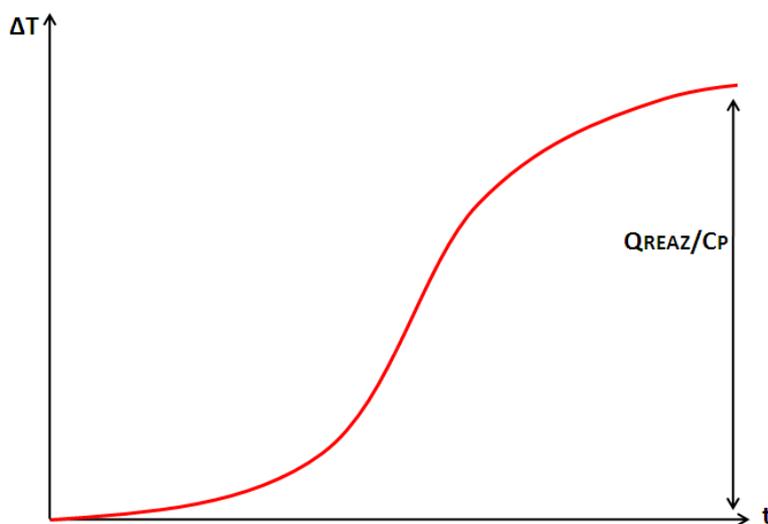


Figura 2.2: Profilo di temperatura rispetto al tempo all'interno di un calorimetro adiabatico nel quale si sviluppa una reazione esotermica.

Dai dati raccolti durante il 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 come:

$$\Delta T_{ad} = \frac{n \cdot (-\Delta H_R)}{m \cdot Cp} \quad (2.9)$$

La determinazione del ΔT_{ad} è influenzato dall'inerzia chimica del porta campione, che assorbe parte del calore generato. Questo effetto viene calcolato attraverso il Phi Factor (Φ), nel seguente modo:

$$\Phi = \frac{\Delta T_{adT}}{\Delta T_{adE}} = \frac{m_s \cdot Cp_s + m_c \cdot Cp_c}{m_s \cdot Cp_s} \quad (2.10)$$

dove ΔT_{adT} e ΔT_{adE} rappresentano la differenza di temperatura adiabatica teorica e sperimentale rispettivamente. I pedici "s" identificano il campione, mentre i pedici "c" il porta campione.

Uno dei principali vantaggi di tali calorimetri è la capacità di rilevare la presenza di reazioni secondarie e di decomposizioni che possono aggravare il rischio del processo studiato.

Si può affermare infine che la calorimetria è uno strumento fondamentale per l'identificazione e il rilevamento dei dati riguardanti ogni tipo di processo che sono necessari per gli studi di messa in sicurezza degli impianti industriali.

Capitolo 3

Parte sperimentale

Il capitolo descrive l'attività sperimentale che si è focalizzata sullo studio di decomposizione dell'acqua ossigenata e miscele acqua ossigenata – acido. Tale miscele sono utilizzate per la formazioni di peracidi che sono reagenti prodotti “in situ” utilizzati per l'eossidazione di oli vegetali.

3.1 Decomposizione dell'acqua ossigenata

Il perossido più comunemente studiato nell'analisi calorimetrica, è l'acqua ossigenata. Quest'ultima fa parte della famiglia dei perossidi che sono dei composti chimici che presentano due atomi di ossigeno legati tramite un legame covalente semplice.

A temperatura ambiente è un liquido incolore, inodore e corrosivo. L'acqua ossigenata ha formula chimica H_2O_2 , viene impiegata nell'ambito medico come disinfettante, in quello odontoiatrico come sbiancante, nei detergenti, per la decolorazione dei capelli o anche come propellente per razzi e viene commercializzata in soluzione acquosa a diverse concentrazioni a seconda degli utilizzi.

Il perossido di idrogeno si decompone in acqua e ossigeno secondo la reazione di disproporzionamento, riportata qui di seguito:



La decomposizione avviene liberando una grande quantità di calore ($\Delta H = -12,6$ Kcal/mol) ciò comporta l'aumento di temperatura e quindi favorisce l'instabilità dell'agente chimico.

La struttura chimica del perossido di idrogeno ne caratterizza le proprietà di ossidante ma anche di riducente, in quanto lo stato di ossidazione dell'ossigeno, in questa molecola è -1.

La reazione del perossido di idrogeno come ossidante è la seguente:



mentre come riducente è quella che segue:



Nel lavoro di tesi sono state effettuate sia prove isoterme a varie temperature, sia prove in rampa tramite l'analisi calorimetrica effettuata dal TSu. Queste analisi servono per studiare il comportamento dell'agente chimico sottoposto a riscaldamento in una cella campione chiusa (comportando un aumento di pressione) e valutarne il rischio della reazione fuggitiva che ne deriva.

3.2 Descrizione dei test

La prima fase consiste nella preparazione del campione; si pesa e si annota il peso della cella porta campione pulita ed asciutta per evitare possibili contaminazioni da prove precedenti. Dopo le prime prove con una cella in acciaio, viene utilizzata una cella in Hastelloy in modo preventivo per cautelarsi da eventuali ed indesiderati problemi di corrosione.

Dopodiché si preleva l'acqua ossigenata con una siringa e si inserisce il peso desiderato nella cella; solitamente vengono inseriti circa 2,5 g di reagente che è la quantità minima ma sufficiente per analizzare il processo di decomposizione del perossido. Poi viene pesata anche la cella contenente il campione e si prende nota del peso.

La cella viene quindi avvitata al coperchio del forno, per mezzo di un giunto di tipo Swagelok, che viene posto su di esso senza fare tenuta di pressione per motivi di sicurezza (testa flottante del forno). Dunque si abbassa la protezione in plexiglass della cappa, per evitare che nessun operatore possa toccare lo strumento che raggiunge elevate temperature.

In seguito la valvola di sfiato dello strumento deve essere chiusa e si deve prendere nota della temperatura e pressione iniziale del campione.

È ora possibile impostare il set up del software WinIso (plan), quindi scegliere se programmare una rampa o una isoterma alla temperatura desiderata e infine avviare il test.

Al termine della prova si deve registrare la pressione finale dello strumento, che sarà l'indice della quantità di ossigeno sviluppato a fine reazione; perciò l'ultima operazione da eseguire è quella di sfiatare lo strumento e di pesare la cella per annotare il peso residuo del prodotto e di conseguenza di ricavare la perdita in peso dell' H_2O_2 durante la decomposizione.

Come anticipato sopra, le prove eseguite sono di due tipi:

- Test in rampa con velocità di riscaldamento del forno di 2 °C/min;
- Test isotermi a temperature di 65, 75 e 85°C;

3.3 Test in rampa

Le analisi in rampa forniscono indicazioni riguardanti la temperatura di inizio decomposizione T_{onset} (la quale sarà utile in seguito per eseguire i test di formazione dei peracidi) e sulla pressione massima raggiunta dalla violenta reazione di decomposizione.

Tutti i dati delle prove svolte vengono salvati in un foglio di calcolo dal software Win Iso e successivamente elaborati con il programma Excel.

Attraverso le temperature e pressioni iniziali e finali registrate, è possibile calcolare la resa dell' H_2O_2 nel seguente modo:

$$Resa = \frac{2 \cdot n_{O_2 \text{ finali}}}{n_{H_2O_2 \text{ iniziali}}} * 100 \quad (3.4)$$

dove le moli di ossigeno finali sono così calcolate:

$$n_{O_2 \text{ finali}} = n_{gas \text{ finali}} - n_{aria \text{ iniziali}} \quad (3.5)$$

A sua volta le moli di aria iniziali sono state calcolate tramite la legge dei gas ideali:

$$n_{aria \text{ iniziali}} = \frac{P_{in} \cdot V_{in}}{R \cdot T_{in}} \quad (3.6)$$

dove:

P_{in} = pressione iniziale identificata sperimentalmente dallo strumento in [Pa];

V_{in} = volume libero iniziale calcolato sottraendo al volume della cella il volume occupato dal reagente liquido in [m³];

R = costante dei gas ideali con unità di misura [m³·Pa/K·mol];

T_{in} = temperatura iniziale della cella rilevata dal TSu in [K].

A fine reazione invece, si possono calcolare le moli di gas finali che si sono sviluppate durante la reazione tramite i dati sperimentali, ovvero:

$$n_{gas \text{ finali}} = \frac{P_{fin} \cdot V_{fin}}{R \cdot T_{fin}} \quad (3.7)$$

Le P_{fin} e T_{fin} sono rilevate direttamente dal TSu; mentre il V_{fin} viene calcolato sottraendo il volume della cella e il volume residuo del campione, calcolato in base al peso residuo dopo la reazione.

Non conoscendo la composizione del liquido residuo, i calcoli vengono effettuati sul lato gas.

Le moli di ossigeno finali, perciò, si calcolano sottraendo le moli di gas finali e aria iniziali i

cui dati sono gli unici ottenibili dall'analisi. La resa della reazione per il caso considerato è calcolata stechiometricamente ed è riportata nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Valori misurati sperimentalmente per l'acqua ossigenata, test in rampa.

Peso camp. Iniziale [g]	Peso camp. residuo [g]	V_{in} [$10^{-6} m^3$]	V_{fin} [$10^{-6} m^3$]	T_{in} [K]	T_{fin} [K]	P_{in} [kPa]	P_{fin} [kPa]	Resa %
2,2535	1,6745	8,0105	8,5217	302	313	142	3593	97,5

La resa calcolata in questo studio è stechiometrica, pertanto è influenzata fortemente dalla pressione finale della cella registrata dopo la decomposizione ed il raffreddamento, quindi anche una piccola perdita tra gli innesti Swagelok rende la misura inattendibile. I valori riportati in Tabella 3.1 sono ottenuti analizzando un test in rampa con velocità di $2^\circ\text{C}/\text{min}$, con temperatura del forno massima raggiunta di 400°C ; di seguito viene riportato il grafico tipico ottenibile da un test TSu in rampa.

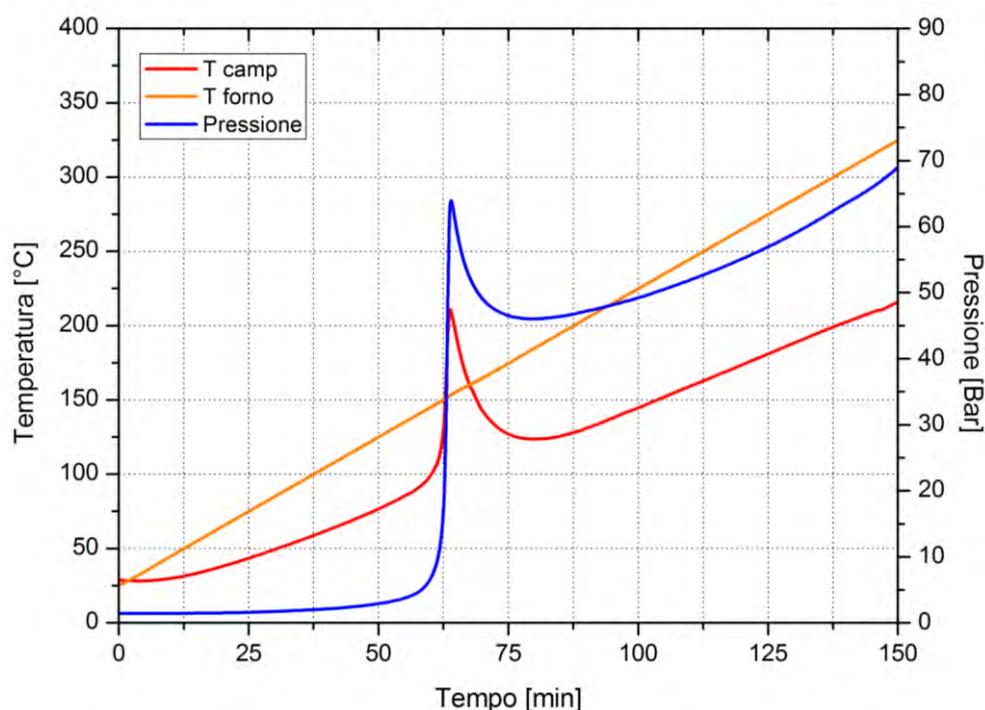


Figura 3.1 Test in rampa dell' H_2O_2 , con velocità di $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e fine riscaldamento alla T_{forno} di 400°C .

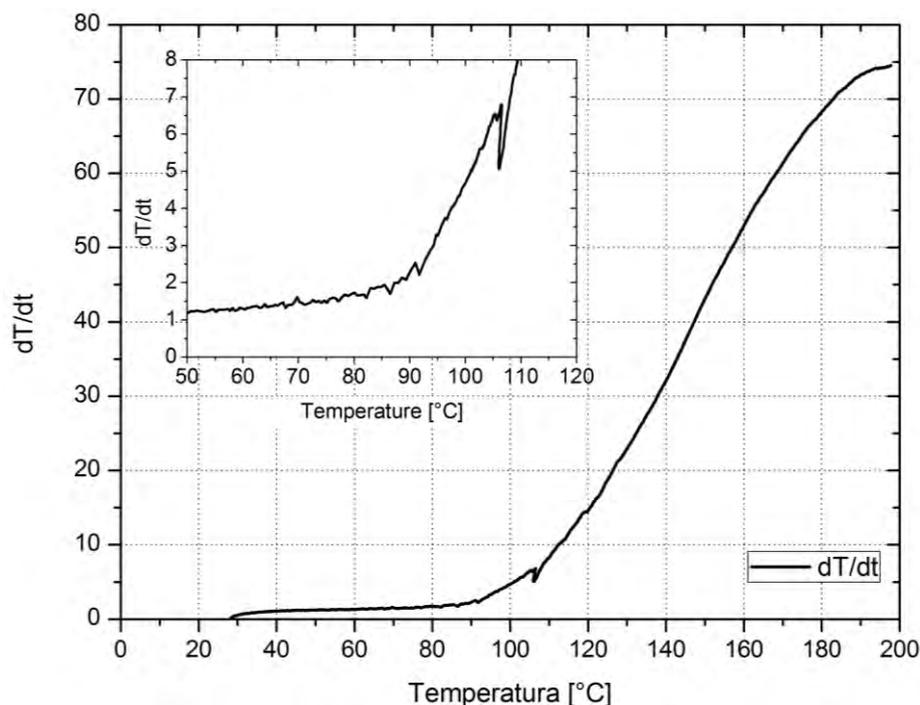


Figura 3.2 Andamento della dT/dt della soluzione di H_2O_2 per la determinazione della T_{onset}

Nella Figura 3.2 viene riportata la derivata della temperatura sul tempo, contro la temperatura del campione per la determinazione della T_{onset} . Quest'ultima viene valutata a 75°C.

3.4 Test isotermi

Le prove condotte con una rampa di temperatura hanno permesso di valutare che la T_{onset} dell'acqua ossigenata è compresa tra i 70 e gli 80 °C. Sono state condotte perciò, tre prove isoterme a temperature prossime a quella di inizio decomposizione del perossido, rispettivamente a 65, 75 e 85°C.

Grazie ai test a temperatura costante si è in grado di valutare l'andamento della decomposizione del H_2O_2 e di ricavare la termodinamica della reazione.

Si nota facilmente come nella Figura 3.3 a temperatura di 65°C, la decomposizione del reagente sia controllata in quanto la temperatura rimane costante e la prova non presenta picchi di pressione, bensì un aumento graduale fino alla fine della fase di riscaldamento, quando ovviamente la pressione inizierà a scendere assieme alla temperatura.

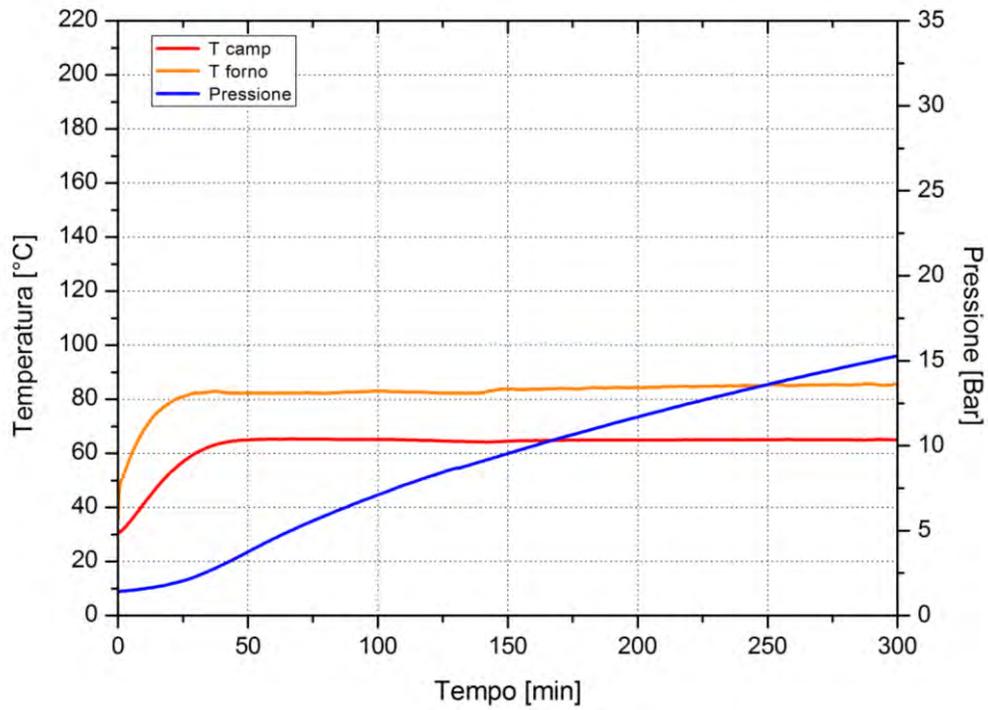


Figura 3.3 Test isoterma a 65°C dell'H₂O₂ con riscaldamento del forno 2 °C/min

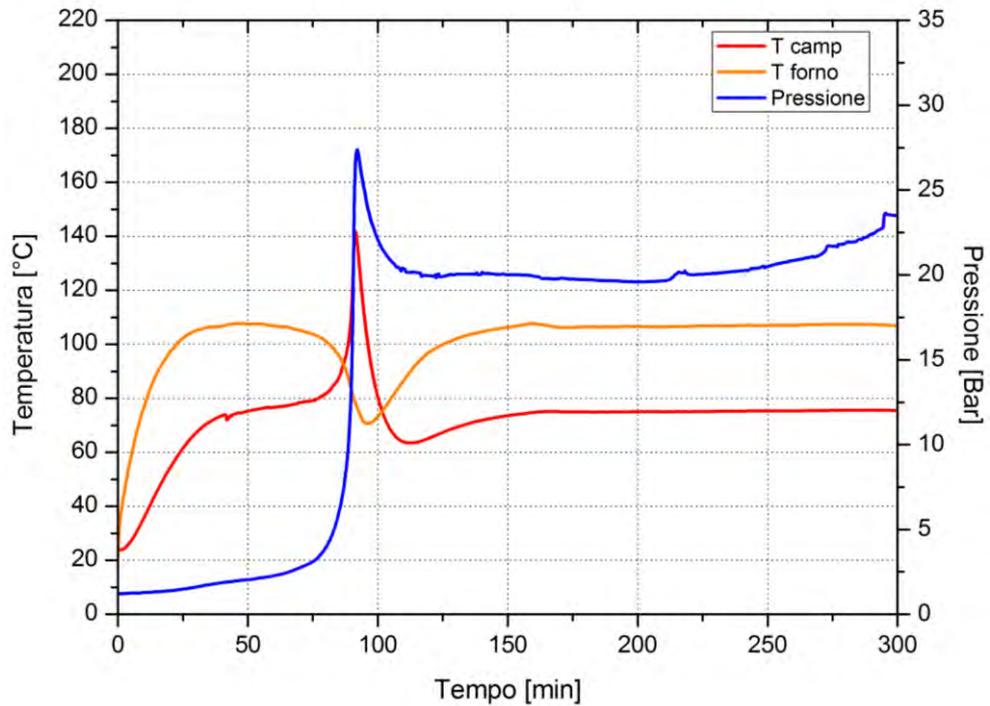


Figura 3.4 Test isoterma a 75°C dell'H₂O₂ con riscaldamento del forno di 2°C/min

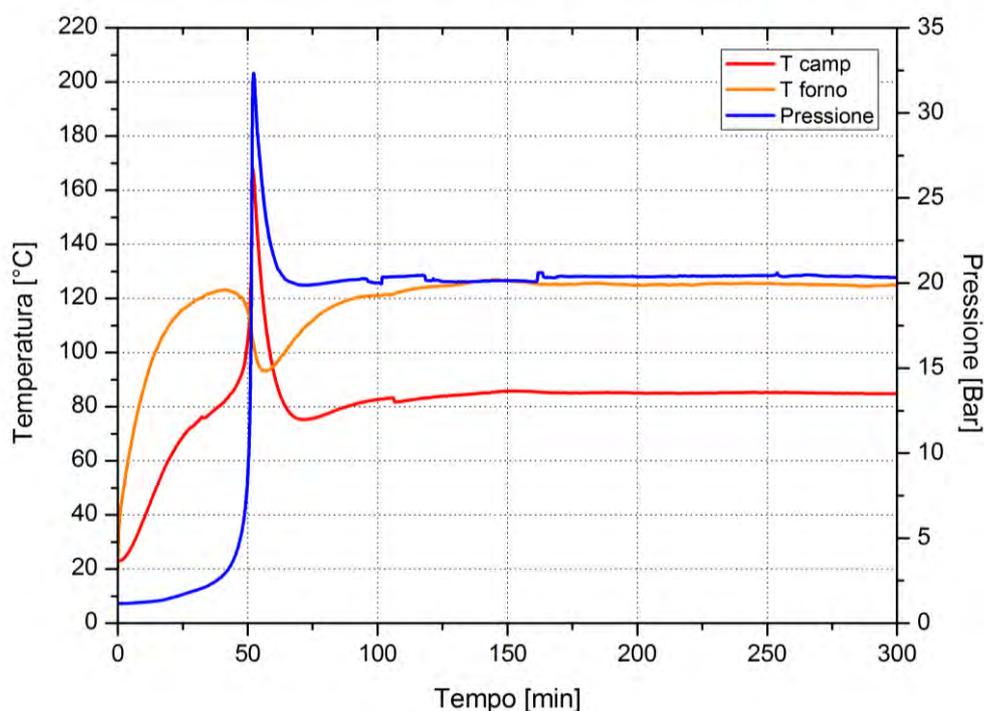


Figura 3.5 Test isoterma a 85°C dell'H₂O₂ con riscaldamento del forno 2°C/min

Le prove a temperature più alte, riportate in Figura 3.4 e 3.5, invece, sono caratterizzate da un aumento brusco di pressione consueto del picco di temperatura del campione, sebbene fosse stato impostato un test isoterma, ciò è dovuto alla violenta decomposizione che provoca una forte *run-away* dell'acqua ossigenata. Inoltre si nota come la temperatura del forno presenti un forte abbassamento, per cercare di ricondurre e mantenere la temperatura del campione a quella impostata dall'operatore.

Attraverso la prova isoterma a 85°C è possibile confermare che la temperatura di inizio decomposizione è inferiore, in quanto la reazione *run-away* inizia prima ancora di raggiungere la temperatura fissata dall'operatore.

I risultati mostrano quanto sia energica la decomposizione della sola acqua ossigenata; questi dati serviranno per prevedere la decomposizione della miscela di acido formico, e di acido acetico, con l'acqua ossigenata dove questa funge anche da solvente di reazione.

3.5 Risultati sperimentali

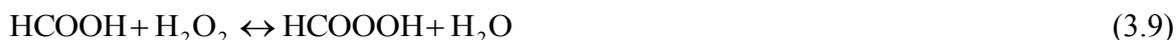
Le prove eseguite con l'acqua ossigenata sono necessarie per avere una prima stima sulla violenza della reazione fuggitiva, che caratterizzerà il riscaldamento in pressione delle miscele acqua ossigenata-acido formico ed acqua ossigenata-acido acetico. Queste reazioni non sono delle semplici decomposizioni che avvengono liberando un'elevata quantità di calore dovuta alla reazione esotermica, bensì sono reazioni di produzione di peracidi.

La produzione di tali peracidi è effettuata in situ in quanto sono reattivi molto instabili e fortemente ossidanti. I peracidi trovano impiego soprattutto per la sintesi degli epossidi, in particolare in questa trattazione saranno studiati per l'eossidazione dell'olio di soia.

La produzione più comune dei peracidi organici avviene tramite reazione dell'acido carbossilico con il perossido di idrogeno, secondo la seguente reazione:



In particolar modo, in questa sede, ci si riferisce all'acido formico e all'acido acetico, pertanto le reazioni considerate sono le seguenti:



Queste reazioni, essendo fortemente esotermiche, liberano un'elevata quantità di calore, che viene evidenziata nei profili termici che riportano l'andamento della reazione.

In primo luogo si vuole porre a confronto le curve di decomposizione delle singole sostanze, ovvero l'acqua ossigenata e l'acido formico. Si può notare dalla Figura 3.6 come la reattività dell' H_2O_2 sia molto maggiore e presenti una reazione fuggitiva a temperatura molto più bassa, in quanto sottoponendo i reattivi alla rampa di temperatura di $2^\circ\text{C}/\text{min}$, si nota che la T_{onset} dell'acqua ossigenata sia inferiore ai 100°C e la decomposizione avvenga tra 65 e 85°C circa. Invece, l'andamento della temperatura per l'acido formico è crescente in funzione dell'incremento della temperatura del forno, e non presenta una reazione fuggitiva.

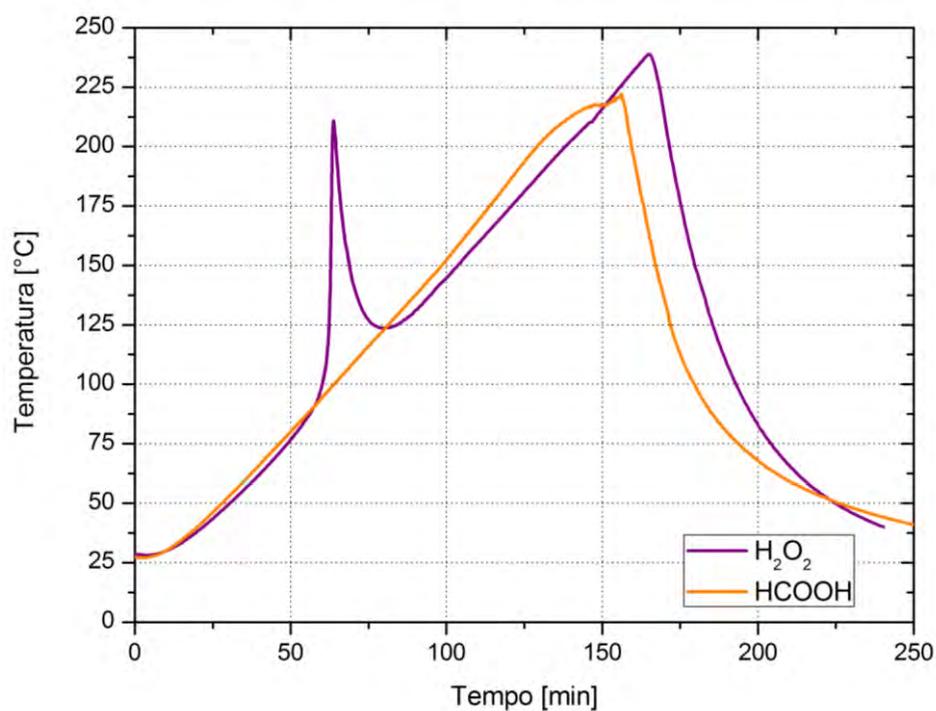


Figura 3.6 Confronto curve di temperatura per l'H₂O₂ e HCOOH sottoposti a rampa di temperatura 2 °C/min.

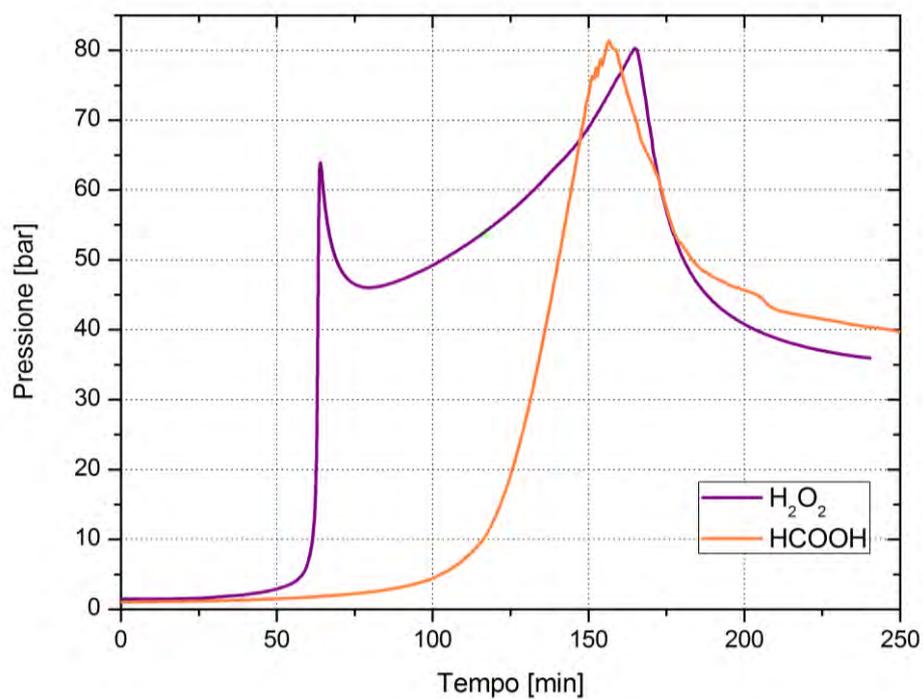


Figura 3.7 Confronto curve di pressione per l'H₂O₂ e HCOOH sottoposti a rampa di temperatura 2 °C/min.

Entrambe le prove sono state condotte con una rampa di temperatura di 2°C/min fino a 400°C del forno, seguite dalla fase di raffreddamento. Osservando i profili di pressione riportati nella Figura 3.7, si nota come l'acqua ossigenata si decomponga a temperatura relativamente bassa e presenti un picco di pressione caratteristico, mentre l'acido non presenta decomposizione e l'aumento di pressione è dovuto sostanzialmente dall'aumento di temperatura.

Si noti che la pressione in entrambe le prove raggiunge al massimo gli 80 bar in quanto è stato raggiunto il limite massimo di sicurezza impostato e lo strumento inizia il raffreddamento della cella porta campione.

3.5.1 Le miscele

Le miscele studiate per l'ottenimento dell'olio epossidato sono:

- miscela acqua ossigenata – acido formico ($H_2O_2 - HCOOH$)
- miscela acqua ossigenata – acido acetico ($H_2O_2 - CH_3COOH$)

L'acido formico a disposizione era al 98% in peso e l'acido acetico disponibile era glaciale (100%). Seguendo la procedura già descritta, le prime prove sono state eseguite con una rampa di temperatura e già da queste sono stati evidenziati dei problemi di elevata instabilità della miscela $H_2O_2 - HCOOH$.

L'elevata concentrazione dell'acido formico impiegato, assieme alle sue caratteristiche corrosive e di agente riducente, hanno dimostrato che facendolo reagire con un forte agente ossidante, quale il perossido di idrogeno, può sviluppare una reazione fortemente violenta alla quale sono associati gravi problemi di corrosione alle celle campione. Le prove in rampa di questa miscela, hanno evidenziato come la cella abbia subito dei gravi danni e abbiano causato addirittura una micro foratura su quest'ultima. Si pensa che la miscela fortemente reattiva, congiuntamente all'elevata temperatura di reazione, sia la causa del danneggiamento della cella, in acciaio AISI 316L, utilizzata.

Viene riportata in Figura 3.8 una foto che evidenzia il danneggiamento della cella dovuto ai due reattivi.

Quindi si è deciso di effettuare le successive prove in celle di Hastelloy, maggiormente resistenti, di interrompere le prove con la miscela $H_2O_2 - HCOOH$ e di proseguire gli esperimenti con la miscela acido acetico - acqua ossigenata, meno aggressiva.



Figura 3.8 Cella in acciaio AISI 316L forata dalla miscela $H_2O_2 - HCOOH$

Nella Figura 3.9 è riportata la prova in rampa della miscela con l'acido formico, si evidenzia come la decomposizione del perossido assieme all'acido abbia un comportamento simile a quello dei singoli reagenti.

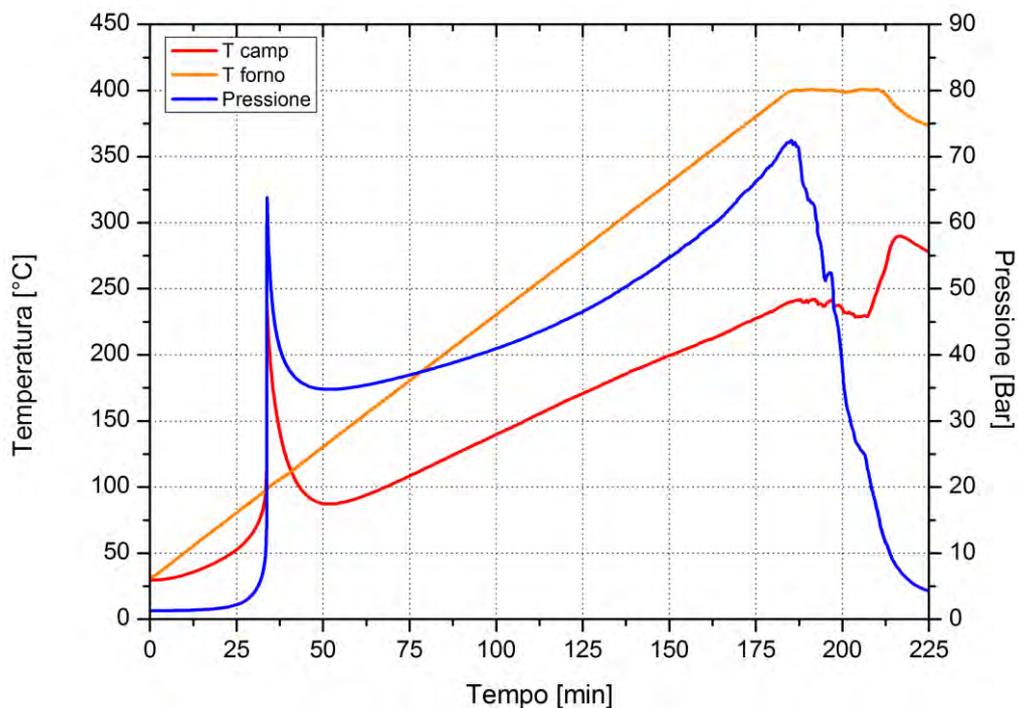


Figura 3.9 Test in rampa con velocità del forno di $2^\circ C/min$ della miscela $H_2O_2-HCOOH$ e successivo raffreddamento.

La Figura 3.10 riporta l'andamento della prova della miscela $H_2O_2 - CH_3COOH$:

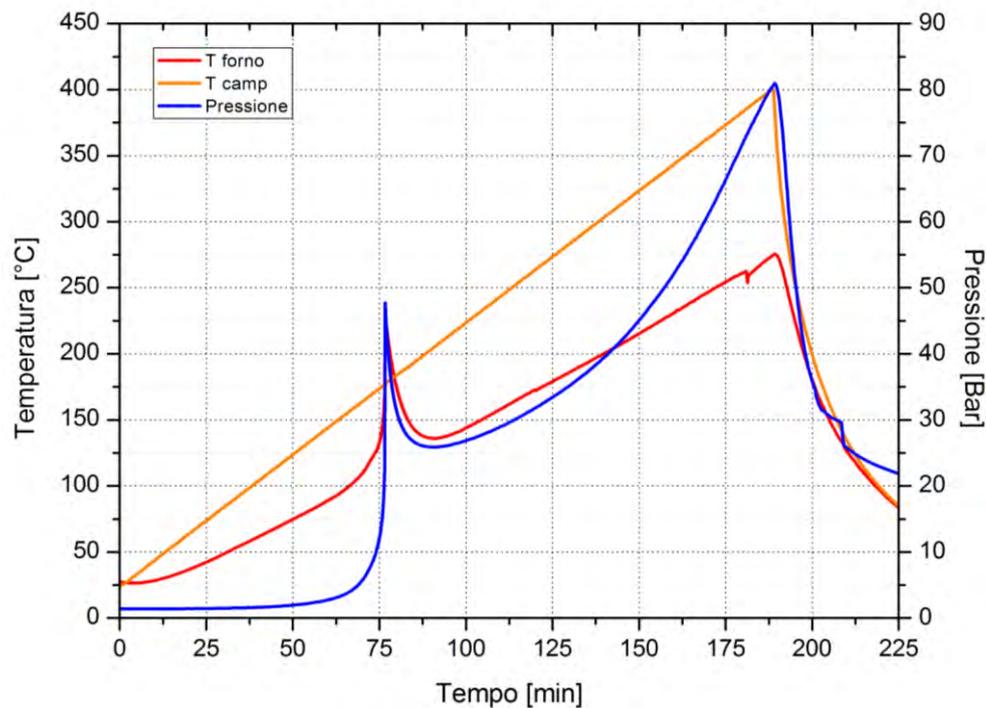


Figura 3.10 Andamento delle curve di temperatura e di pressione della miscela $H_2O_2 - CH_3COOH$ in rampa.

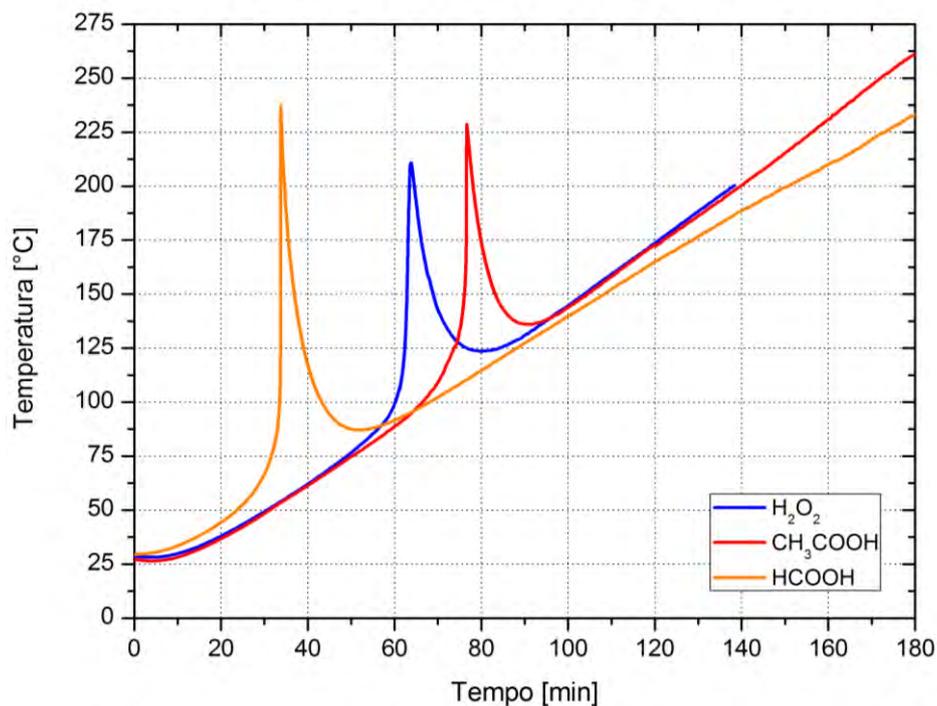


Figura 3.11 Confronto dell'andamento delle curve di temperatura della miscela $H_2O_2 - CH_3COOH$ $H_2O_2 - HCOOH$ e H_2O_2 in test in rampa di temperatura di $2^\circ C/min$.

Si hanno ora a disposizione i dati di decomposizione in rampa, delle due miscele e dell'acqua ossigenata al 35% in peso. Si possono quindi confrontare le curve ottenute per conoscere due importanti parametri dell'analisi calorimetrica: la temperatura di inizio decomposizione e la pressione massima liberata durante la reazione.

In Figura 3.11 sono posti a confronto gli andamenti di temperatura per le tre miscele; la prima cosa che si evidenzia dal grafico soprastante è la presenza della curva del perossido compresa tra quelle delle due miscele; questo significa che la curva a sinistra è caratteristica di una miscela più reattiva rispetto a quella dell' H_2O_2 in quanto si decompone prima, in termini di tempo e di temperatura. L'andamento invece della miscela con l'acido acetico presenta un picco di temperatura a tempi più elevati, ciò evidenzia il fatto che la miscela contenente il peracido acetico sia meno reattiva del perossido.

In aggiunta è interessante vedere l'andamento delle curve di pressione per rendersi conto della violenza di decomposizione della reazione delle diverse miscele.

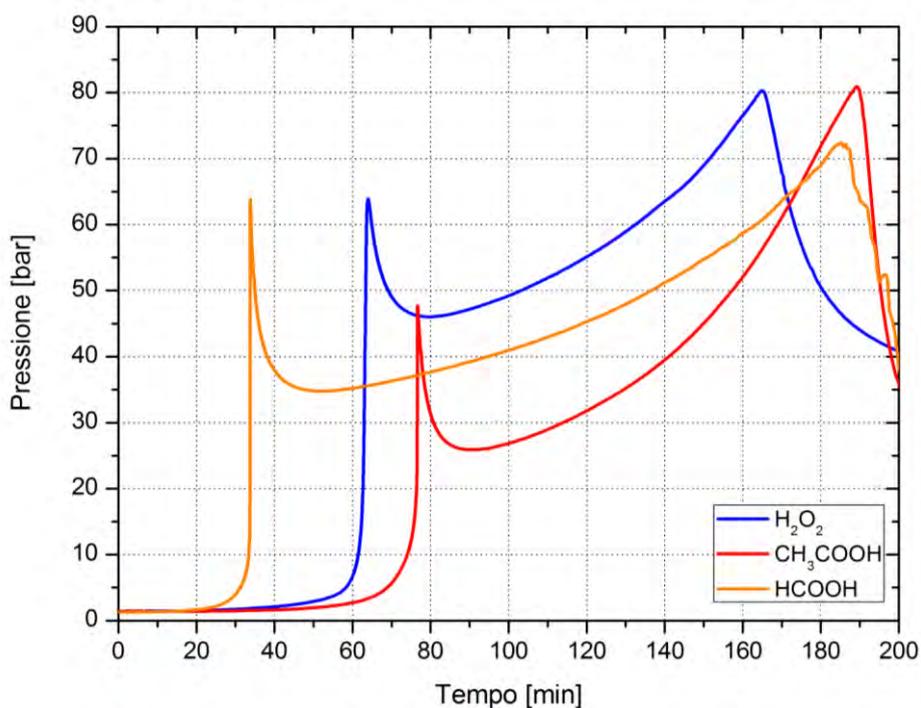


Figura 3.12 Confronto dell'andamento delle curve di pressione della miscela $H_2O_2 - CH_3COOH$, $H_2O_2 - HCOOH$ e H_2O_2 in test in rampa di temperatura di $2^\circ C/min$.

Come ci si aspettava, anche la curva della pressione della miscela con l'acido formico compare più a sinistra rispetto alle altre due, perché si decompone prima essendo molto più reattivo del singolo perossido e della miscela con l'acido acetico; inoltre si può notare che la miscela $H_2O_2 - CH_3COOH$ risulti meno reattiva del solo H_2O_2 .

Questo significa che l'acido acetico rende meno instabile il perossido ed abbassa la sua reattività. Rimane da valutare vantaggi e svantaggi di tale caratteristica nell'utilizzo dei peracidi per l'eossidazione dell'olio.

Un'altra peculiarità che si può trarre dalla Figura 3.12 è il valore raggiunto dai picchi di pressione della miscela $H_2O_2 - HCOOH$ e dell' H_2O_2 che sono praticamente identici e pari a circa 65 bar, mentre la decomposizione della miscela $H_2O_2 - CH_3COOH$ è meno violenta presentando un picco di pressione di circa 47 bar.

Si può spiegare questa particolarità pensando che parte dell'acqua ossigenata in miscela con l'acido acetico, si consumi prima della decomposizione; con l'acido formico invece, ciò non accade in quanto, quest'ultimo è molto più reattivo per cui innesca una reazione *run-away* prima del consumo del perossido (25 min contro i 60 e 75 delle altre due miscele).

3.5.2 Miscela acqua ossigenata - acido acetico

Successivamente il lavoro sperimentale è proseguito con lo studio della miscela, acqua ossigenata al 35% in peso e acido acetico glaciale per i motivi legati alla corrosione e alla reattività discussi precedentemente della miscela con l'acido formico; le analisi della miscela con l'acido acetico sono state eseguite con celle in Hastelloy.

Per avere una buona conoscenza del comportamento della miscela sono necessarie sia prove in rampa di temperatura sia prove isoterme a temperature prossime alla T_{onset} della reazione. La temperatura di decomposizione esatta può essere determinata dalla variazione della derivata della temperatura rispetto al tempo (dT/dt), il software della HEL restituisce già questo parametro. Dalla Figura 3.13 si vede che l'inizio della variazione della derivata prima è nell'intervallo 85 – 110 °C, perciò questa è la T_{onset} cercata.

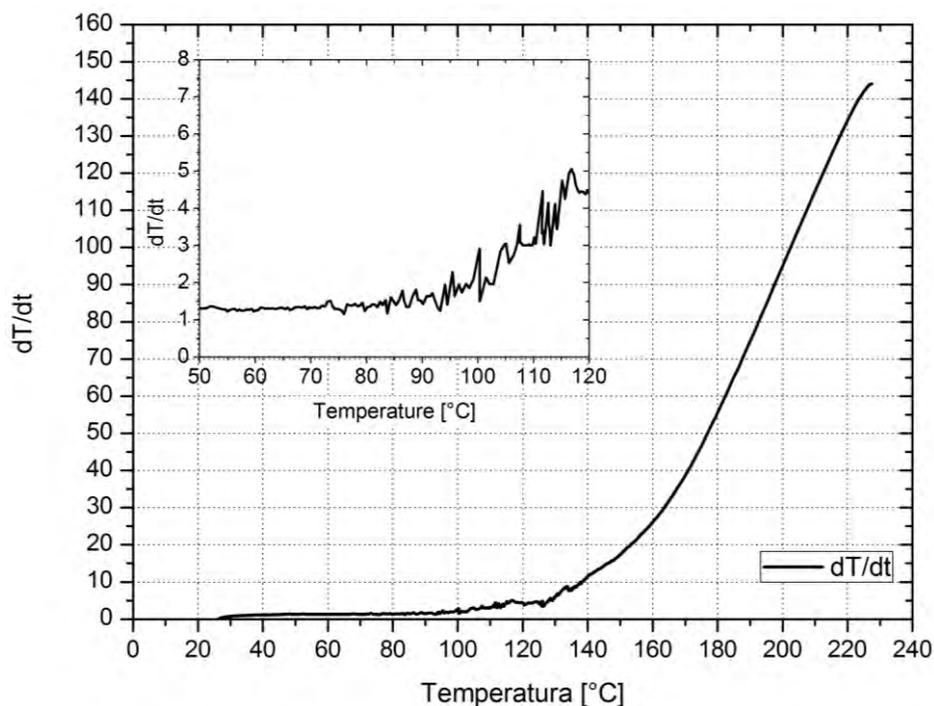


Figura 3.13 Andamento della dT/dt della miscela $H_2O_2-CH_3COOH$ per la determinazione della T_{onset} .

Vengono riportati in Tabella 3.2 i principali parametri che caratterizzano le tre soluzioni.

Tabella 3.2 Parametri caratterizzanti delle miscele analizzate

Miscela	T_{max} [°C]	P_{max} [bar]	T_{onset} [°C]	$(dT/dt)_{max}$ [°C/min]
H_2O_2	211	64	75	74
$CH_3COOH-H_2O_2$	229	48	100	144
$HCOOH-H_2O_2$	237	64	45	276

A questo proposito, per studiare il comportamento della miscela, sono state eseguite quattro prove isoterme nell'intorno della T_{onset} , più precisamente a 80°C, 85°C, 90°C e 110°C; la prova a 110°C è stata eseguita per confermare che l'effettiva temperatura di decomposizione fosse più bassa.

Viene riportato nella Figura 3.14, il confronto delle curve isoterme della miscela acido acetico – acqua ossigenata in funzione del tempo. La temperatura impostata per la prova si riferisce alla temperatura del campione e non del forno; la durata è stata impostata a cinque ore in modo che la reazione potesse sviluppare i prodotti senza essere interrotta.

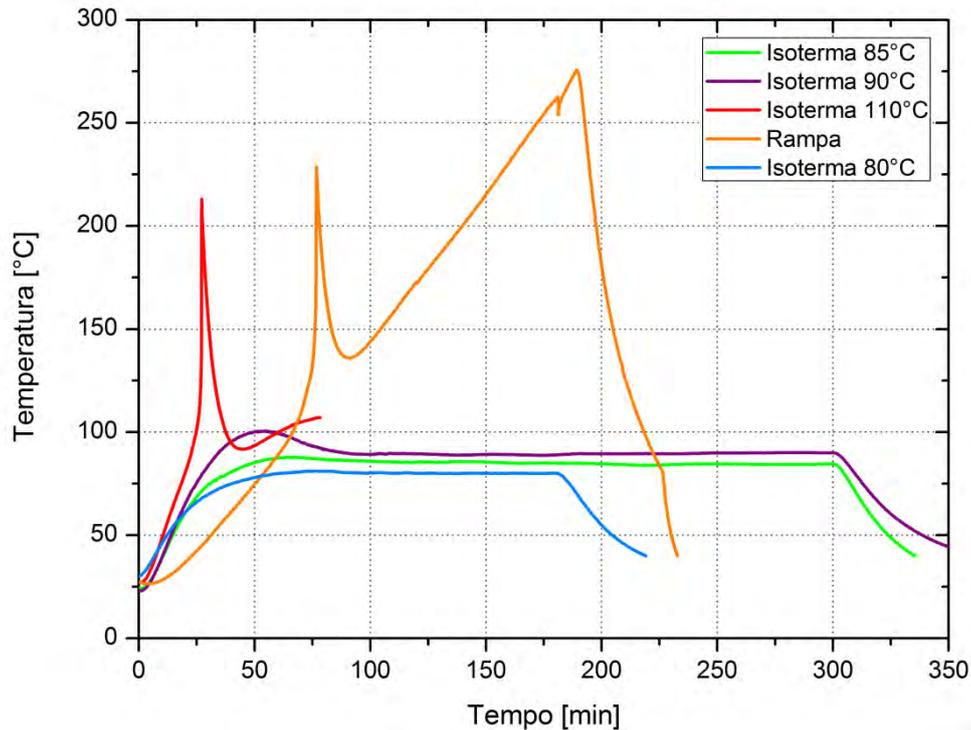


Figura 3.14 Confronto delle isoterme di reazione della miscela $H_2O_2-CH_3COOH$ con la rampa di riscaldamento.

Si può notare dalla figura che le due isoterme a temperatura inferiore, ovvero a 80 e 85°C, raggiungono le temperature prefissate con un andamento regolare senza *overshoot* e non presentano alcun picco. L'*overshoot* è invece presente nella curva dell'isoterma a 90°C; la temperatura del forno, deve scendere per qualche minuto per cercare di opporsi all'aumento della temperatura della miscela, dovuto all'inizio della decomposizione, per poi riportarsi alla temperatura costante in modo da ottenere l'isoterma della soluzione.

L'andamento dell'isoterma a 110°C, che presenta il caratteristico picco della decomposizione della miscela, conferma l'ipotesi di una temperatura di inizio reazione *run-away* inferiore a 110°C.

Inoltre si evidenzia come la curva in rampa di riscaldamento abbia un andamento sostanzialmente uguale a quello dell'isoterma a temperatura maggiore e ciò conferma nuovamente che a 110°C la reazione risulti essere *run-away*.

In Figura 3.15 si riporta il confronto delle pressioni delle prove alle diverse isoterme, che risulta fondamentale per comprendere come la reazione si sviluppi nel tempo.

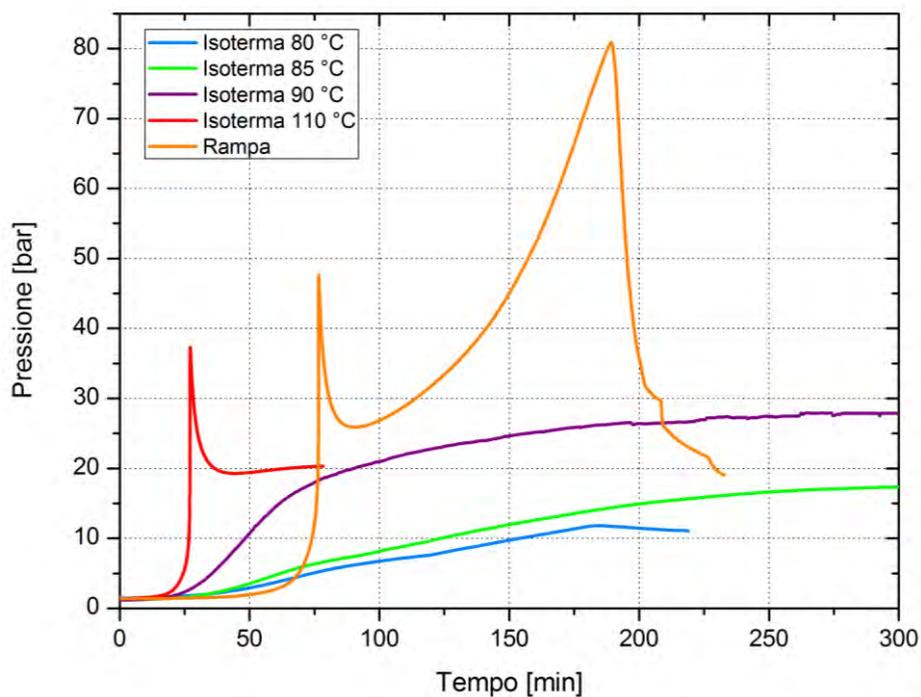


Figura 3.15 Confronto delle curve di pressione delle quattro isoterme rispetto al tempo.

L'andamento della pressione è un indice fondamentale per studiare il comportamento della reazione di decomposizione, ma soprattutto per questioni legate alla sicurezza per la valutazione dell'effettiva realizzabilità della reazione in scala industriale.

In primo luogo si nota che la curva dell'isoterma a 80°C incrementa il suo valore lentamente fino a raggiungere una pressione relativamente bassa confrontata a quella riscontrata durante una vera decomposizione, infatti a questa temperatura la reazione non è fuggitiva, la decomposizione è controllata e la miscela reagisce solamente in parte. La curva a temperatura di 85°C presenta un andamento pressoché simile alla precedente, con valori di pressione lievemente superiori, anche in questo caso la reazione non si è sviluppata completamente.

Si può vedere invece come la curva dell'isoterma a 90°C presenti una pendenza iniziale piuttosto pronunciata e poi prosegua tendendo ad un asintoto di 28 bar circa. In questo caso quindi la decomposizione è avvenuta, in modo controllato.

Infine il picco esibito dalla prova isoterma a 110°C conferma il carattere fuggitivo della reazione di decomposizione della miscela. Si noti che la pressione massima raggiunta dalla prova isoterma risulti inferiore a quella della prova in rampa, ciò è dovuto alla modalità di funzionamento del TSu: nelle prove in rampa il forno continua a fornire calore noncurante della reazione.

Le prove sperimentali svolte, permettono di trarre un'importante accorgimento: per ragioni di sicurezza, la reazione di formazione di peracidi è consigliabile, farla avvenire in un ambiente a temperatura costante prossima alla T_{onset} , in quanto la temperatura e la pressione raggiunta dalla decomposizione è sempre inferiore a quella raggiunta con una rampa di temperatura. D'altro canto si deve valutare la resa della reazione, la quale ha un peso importante in ambito industriale. Nel capitolo successivo verranno esposte tali discussioni.

Capitolo 4

Discussioni e risultati

In questo capitolo verranno analizzati e discussi i risultati delle prove sperimentali, e delle elaborazioni. Come visto precedentemente, si è studiata solamente una delle due miscele considerate, in quanto la reazione tra perossido di idrogeno e acido formico è risultata particolarmente aggressiva, tale da considerarla dannosa per l'apparecchiatura utilizzata. Si è deciso pertanto di concentrarsi sullo studio del sistema acqua ossigenata e la miscela acido acetico – acqua ossigenata.

4.1 Determinazione curve resa – tempo da dati di pressione

Le prove condotte in questa tesi si sono sviluppate per mezzo di un'analisi calorimetrica che, come spiegato nei Capitoli 2 e 3, consistono in un riscaldamento in rampa o in una prova isoterma.

Il TSu è in grado di acquisire numerose misure al minuto dei vari parametri del processo, come la temperatura del forno, la temperatura del campione e la pressione della cella campione. Questi rilevamenti sono necessari e sufficienti per ottenere la resa della reazione e realizzare interessanti considerazioni riguardanti il possibile utilizzo del sistema studiato per l'eossidazione di oli vegetali.

Elaborando i dati delle temperature del campione e della pressione della cella, sono stati ottenuti i profili delle rese delle reazioni di decomposizione per ciascuna prova eseguita.

In primo luogo per un calcolo di massima, si sono elaborati i dati tramite la legge dei gas ideali; quest'ultima può andar bene per quanto concerne la temperatura perché è piuttosto elevata durante lo sviluppo della reazione, ma questo non si può dire a priori anche per la pressione in quanto si raggiungono gli 80 bar.

All'inizio del test viene pesata la cella porta campione vuota e successivamente ripesata, contenente la soluzione da analizzare. In questo modo si ha a disposizione il peso effettivo del campione e tramite la sua densità è possibile risalire al volume occupato nella cella.

La densità della soluzione dell'acqua ossigenata al 35% in peso si è ricavata dalla letteratura a una temperatura di 20°C dal momento che l'inizio del test viene realizzato alle condizioni ambiente. Mentre per quanto riguarda la miscela perossido di idrogeno-acido, si è dovuta calcolare la densità avendo a disposizione come dati di partenza le pesate dei singoli reagenti. Da queste è possibile ricavare la frazione ponderale di ciascun componente della miscela e tramite le densità dei reagenti alle concentrazioni impiegati, si sono determinate le densità delle miscele utilizzate nelle prove con la seguente equazione assumendo l'addittività dei volumi:

$$\rho_{mix} = \frac{1}{\frac{w_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}} + \frac{w_{Acido}}{\rho_{Acido}}} \quad (4.1)$$

dove:

ρ_{mix} = è la densità della miscela;

$\rho_{H_2O_2}$, ρ_{Acido} = sono le densità dell'acqua ossigenata e dell'acido rispettivamente;

$w_{H_2O_2}$, w_{Acido} = frazione ponderale dell'acqua ossigenata e dell'acido rispettivamente.

Il calcolo del volume dell'acqua ossigenata è dato dal semplice rapporto tra il peso del perossido e la densità del perossido al 35%;

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2}} \quad (4.2)$$

in cui:

$V_{H_2O_2}$ = volume dell'acqua ossigenata inserito nella cella campione a inizio prova;

$m_{H_2O_2}$ = peso del perossido presente a inizio reazione;

$\rho_{H_2O_2}$ = densità del reagente al 35% in peso.

La determinazione del volume della miscela iniettata nella cella all'inizio della reazione è calcolata con l'equazione 4.2 ponendo i rispettivi componenti nell'equazione.

Conoscendo il volume della cella che è pari a 10 mL si ricava anche il volume libero, ovvero il volume occupato dalla fase gas a inizio reazione; tale volume verrà utilizzato in seguito per il calcolo delle moli di ossigeno sviluppate durante la decomposizione, quindi la resa della reazione.

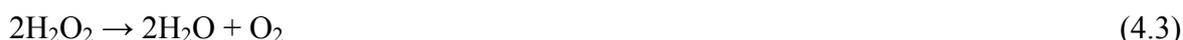
Dal momento che alla fine della prova si è pesato il porta campione per annotare il peso residuo, si può calcolare la perdita della soluzione reagente e si constata che in termini di volume è sufficientemente piccola rispetto al volume del gas. Si deve, d'altro canto,

considerare la produzione di acqua allo stato di vapore, dovuta alla reazione di decomposizione, che in parte può condensare.

Se la resa della reazione fosse del 100%, si dimostra che la variazione tra il volume finale e iniziale di reazione sarebbe circa del 1%.

4.1.1 Acqua ossigenata

Considerando la reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata, si ha:



Iniettando circa 2,5 g di soluzione al 35% in peso, si possono sintetizzare i calcoli nella seguente tabella:

Tabella 4.1 Valori del volume a inizio e fine reazione con resa del 100%

Peso campione [g]	Peso H ₂ O ₂ [g]	Densità H ₂ O ₂ [g/cm ³]	Peso H ₂ O sviluppata [g]	Densità H ₂ O [g/cm ³]	V _{in} libero [ml]	V _{fin} libero [ml]	Variazione %
2,254	0,789	1,33	0,418	0,998	8,011	8,113	1,28

Si ricorda che il peso del campione è sperimentale, mentre le densità delle sostanze componenti la reazione derivano dalla letteratura. Il peso dell'acqua è stato calcolato stechiometricamente rispetto a quello del perossido.

Dal momento che la differenza tra il volume libero iniziale e finale è molto bassa, si decide di trascurare la variazione di volume e di effettuare i successivi calcoli con il volume (medio) assunto costante.

Si ricorda che i dati disponibili sono le temperature e le pressioni fornite dall'analisi di screening acquisite attraverso il TSu. La misura della pressione rilevata dal trasduttore è chiamata $P_{sperimentale}$ dato che quest'ultima è la somma di più contributi; dalla (4.3) si nota che l'acqua ossigenata si decompone e dà acqua sottoforma di vapore e ossigeno. Si considera quindi lo sviluppo della tensione di vapore dell'acqua che è calcolata dalla letteratura tramite la seguente equazione:

$$VP = \exp\left[C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \cdot \ln T + C_4 \cdot T^{C_5}\right] \quad (4.4)$$

In cui:

VP = è la tensione di vapore dell'acqua (*vapour pressure*) [Pa];

C_1, C_2, C_3, C_4 e C_5 = sono le costanti dell'equazione;

T = è la temperatura misurata sperimentalmente dallo strumento [K].

Pertanto la pressione sperimentale registrata dallo strumento è composta da una somma di termini descritta nel seguente modo:

$$P_{sperimentale} = P_{H_2O}^{\circ} + P_{O_2} + P_{aria} \quad (4.5)$$

Nella (4.5) si considera inoltre il contributo dovuto all'aria.

I valori delle pressioni fino a qui noti sono la $P_{sperimentale}$ e la $P_{H_2O}^{\circ}$; il calcolo della P_{O_2} e della P_{aria} è fondamentale per l'ottenimento della resa della reazione.

In primo luogo si effettuano i calcoli con l'equazione dei gas ideali; si determinano le moli di aria presenti nella cella campione all'inizio della reazione tramite la seguente equazione:

$$n_{aria_0} = \frac{P_{sperim} \cdot V_{libero}}{R \cdot T_{camp_0}} \quad (4.6)$$

tramite le moli di aria appena calcolate è possibile calcolare la P_{aria} , ancora con la legge dei gas ideali, in corrispondenza alle temperature sperimentali per mezzo di un foglio Excel mantenendo costante n_{aria_0} , V_{libero} e R .

In questo modo dalla (4.5) si determina per sottrazione dalla P_{sperim} , il termine dovuto dall'ossigeno sviluppato dopo la decomposizione, ovvero:

$$P_{O_2} = P_{sperimentale} - P_{H_2O}^{\circ} - P_{aria} \quad (4.7)$$

Di seguito, nella Figura 4.1 sono riportati gli andamenti delle pressioni calcolate come sopra descritto relativi ad una prova in rampa e si può affermare che la pressione dell'aria ha un contributo minimo in quanto rimane all'incirca costante dall'inizio della reazione.

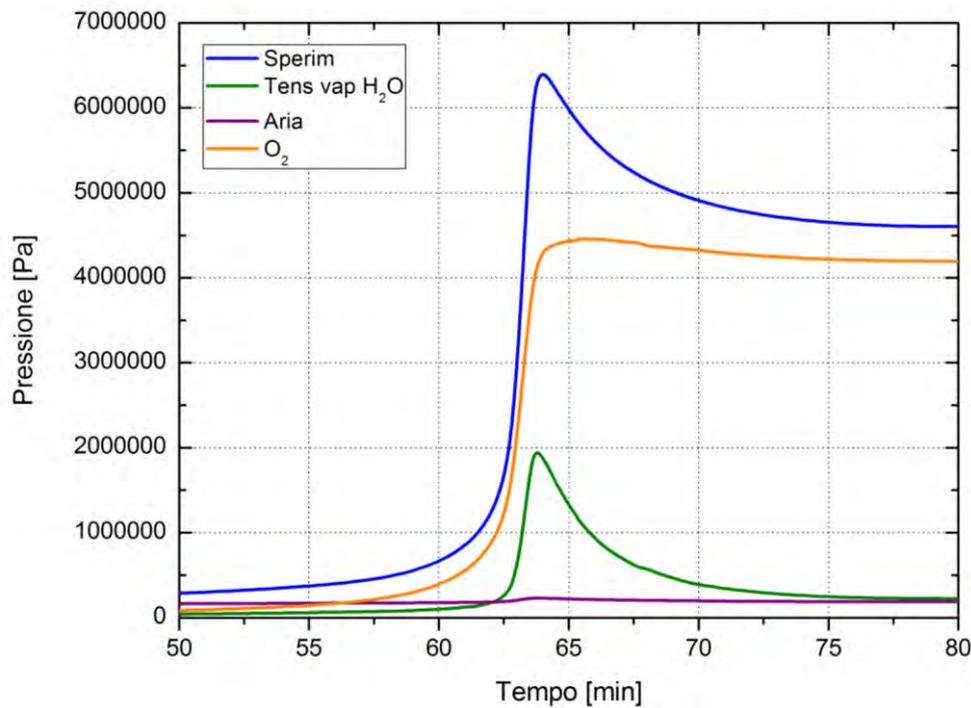


Figura 4.1 Andamento delle curve delle pressioni presenti nella cella campione

L'apporto maggiore infatti è dovuto all'ossigeno sviluppato dalla decomposizione del perossido e la parte rimanente dalla tensione di vapore dell'acqua, mentre il contributo dell'aria è trascurabile.

La determinazione della pressione dell'ossigeno è fondamentale nel calcolo della resa durante l'intera reazione di decomposizione e di formazione dei peracidi, in quanto grazie alla p_{O_2} è possibile ricavare le moli di ossigeno sviluppate nel seguente modo:

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V_{libero}}{R \cdot T_{sperimentale}} \quad (4.8)$$

Dal momento che le moli di ossigeno sono stechiometricamente la metà rispetto quelle di acqua ossigenata, si può calcolare la resa come segue:

$$R_{H_2O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O_{2IN}}/2} \quad (4.9)$$

dove:

$R_{H_2O_2}$ = è la resa del perossido di idrogeno durante tutta la reazione;

n_{O_2} = sono le moli di ossigeno determinate dalla (4.8);

$n_{H_2O_{2IN}}$ = sono le moli del perossido di idrogeno iniziali iniettate dall'operatore.

Nel foglio di calcolo di Excel impiegato per determinare la resa della reazione, si sono tenute costanti le moli di acqua ossigenata presenti all'inizio. Quest'ultime sono individuate nel seguente modo:

$$n_{H_2O_{2IN}} = \frac{m_{H_2O_{2IN}} \cdot 0,35}{2 \cdot 34} \quad (4.10)$$

in cui:

$m_{H_2O_{2IN}}$ = è il peso della soluzione di H_2O_2 ;

34 = è il peso molecolare dell'acqua ossigenata.

Si specifica che il peso della soluzione del campione va moltiplicato per la sua frazione ponderale in modo da ottenere il peso effettivo del perossido.

Si considera inizialmente il test in rampa di temperatura del perossido di idrogeno. L'andamento della resa contro il tempo è riportato di seguito nella Figura 4.2.

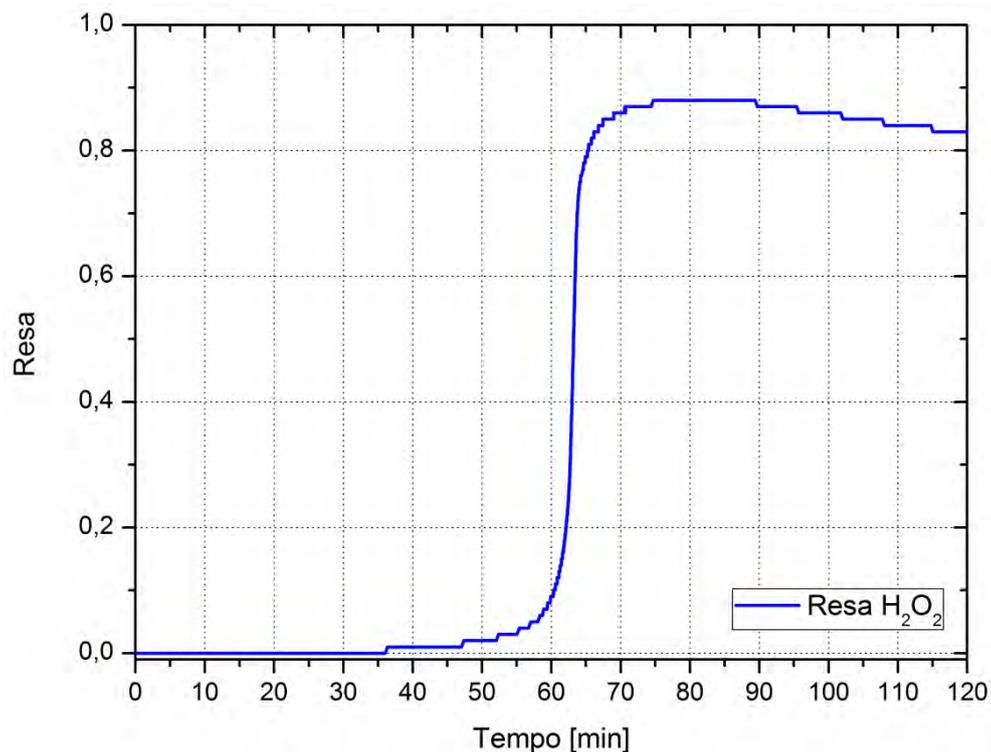


Figura 4.2 Curva della resa della reazione di decomposizione del perossido di idrogeno in una prova in rampa.

La resa raggiunta dalla decomposizione è piuttosto elevata fino a sfiorare il 90%. Si evidenzia inoltre che l'impennata della curva rappresentata nella Figura 4.2 corrisponde proprio al momento della decomposizione rappresentato dal picco di temperatura come si può vedere nella Figura 4.3.

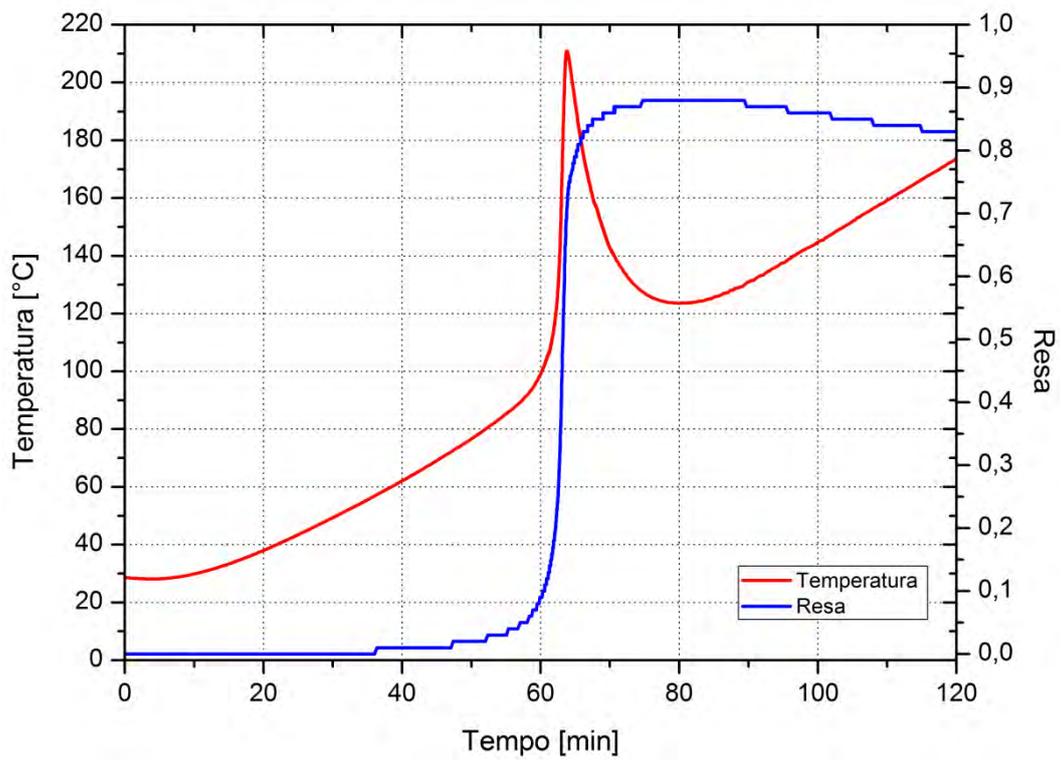


Figura 4.3 Confronto tra le curve della resa del H_2O_2 calcolata e della temperatura sperimentale in un test in rampa.

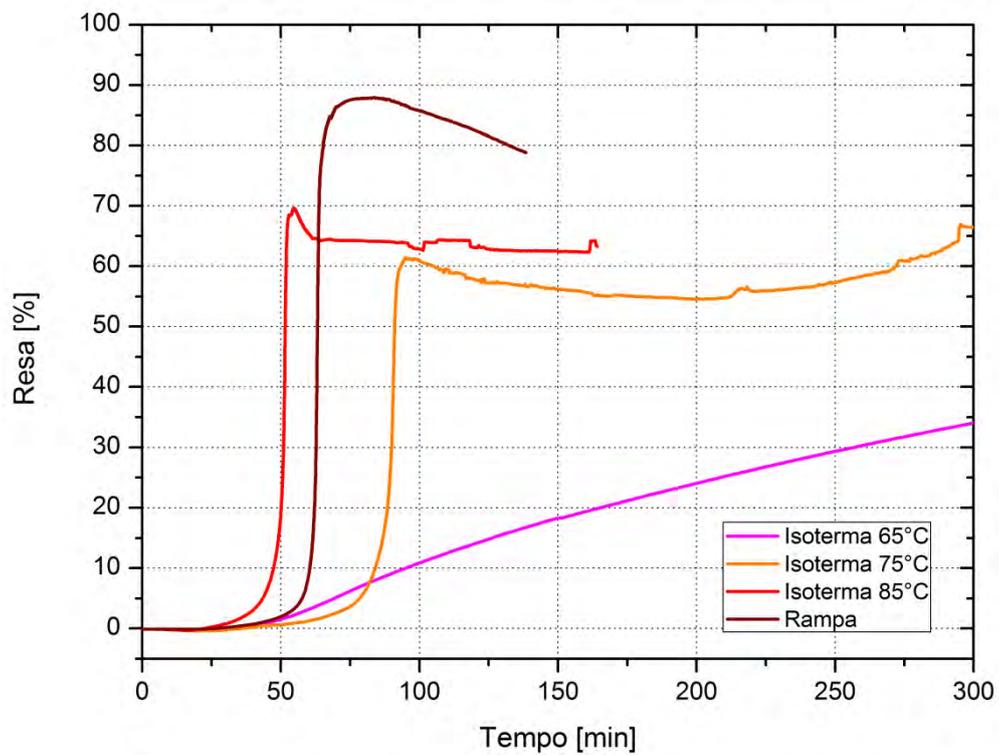


Figura 4.4 Confronto tra le curve di resa dell' H_2O_2 nelle tre prove isoterme e della rampa

Il calcolo della resa per la soluzione dell'acqua ossigenata è stata eseguita anche per le prove isoterme a 65, 75 e 85 °C. Tali andamenti si possono studiare nella Figura 4.4 che raggruppa le curve dei tre test isotermi e della rampa.

La curva della resa dell'isoterma a 65 °C evidenzia un andamento simile a quello dell'incremento della pressione, alla corrispondente isoterma della Figura 3.3, in cui la conversione aumenta il suo valore con una pendenza non troppo elevata, indice del fatto che la decomposizione avviene in modo controllato.

La curva resa tempo per la prova a 65 °C sembra sopravanzare quella della prova a 75 °C, ma ciò è dovuto solo al diverso profilo di temperatura della parte iniziale della prova. Essa non raggiunge un massimo, sebbene tenda ad assestarsi a circa 40%; questo significa che la decomposizione continuerebbe se il tempo impostato per la prova fosse stato molto più lungo, in quanto la temperatura analizzata è più bassa rispetto quella della decomposizione del reagente.

Gli andamenti della resa a temperatura maggiore invece, aumentano bruscamente in un piccolissimo intervallo di tempo, indicando che lo sviluppo della reazione avviene per mezzo di una reazione fuggitiva confermando quanto detto nel capitolo precedente riguardo la decomposizione dell' H_2O_2 . I valori di resa ottenuti con le isoterme di 75 e 85 °C sono di circa 60% e 70% rispettivamente.

Le isoterme a temperature maggiori presentano un profilo molto simile a quello dell'andamento della resa in rampa, che evidenzia la reazione *run-away*. La differenza è solamente il valore più alto raggiunto dalla curva della resa, pari a circa 90%.

4.1.2 Sistema acqua ossigenata - acido acetico

L'analisi della resa della miscela acqua ossigenata – acido acetico è stata studiata considerando anche l'apporto della tensione di vapore dell'acido dal momento che, nello sviluppo dei gas incondensabili durante questa reazione di decomposizione si presenteranno vapori del CH_3COOH .

La tensione di vapore dell'acido è stata calcolata tramite correlazioni termodinamiche, Perry (2008). Si può constatare che quest'ultima presenta il tipico picco al tempo in cui avviene la reazione esotermica, a causa del repentino aumento della temperatura, sebbene sia molto meno pronunciato rispetto quello della tensione di vapore dell'acqua o quello dell'ossigeno (circa 13 bar); anch'esso comunque contribuisce al raggiungimento del picco di pressione.

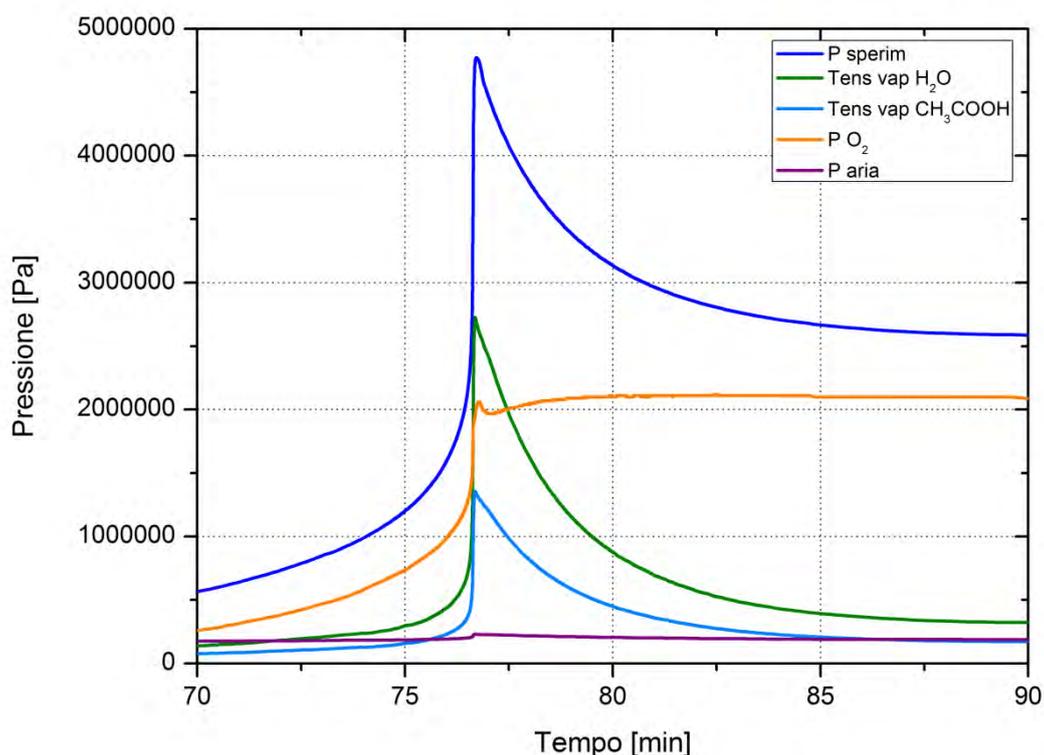


Figura 4.5. Profili di pressione dei gas sviluppati nella cella di reazione durante la prova in rampa della miscela $H_2O_2-CH_3COOH$

Il calcolo di quest’ultima è stata effettuata considerando le regole di miscela ideale di gas ideali. La determinazione della pressione dell’ossigeno è stata ottenuta nel seguente modo:

$$P_{O_2} = P_{sperim} - P_{aria} - x_{CH_3COOH} \cdot P_{CH_3COOH} - x_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \tag{4.11}$$

dove x_{CH_3COOH} e x_{H_2O} rappresentano rispettivamente la frazione molare dell’acido e del vapor d’acqua in miscela.

Tramite la (4.9) è possibile calcolare la resa della reazione con lo stesso procedimento spiegato per il perossido di idrogeno, ovvero grazie alla pressione parziale dell’ossigeno calcolata nella (4.11), si determinano le moli di ossigeno tramite la legge dei gas ideali e infine la resa con la (4.9); il profilo risultante è riportato nella Figura 4.6.

Anche in questo caso la parte della curva con maggiore pendenza della resa, corrisponde al momento in cui la miscela si decompone in modo fuggitivo, come si può vedere dalla Figura 4.7.

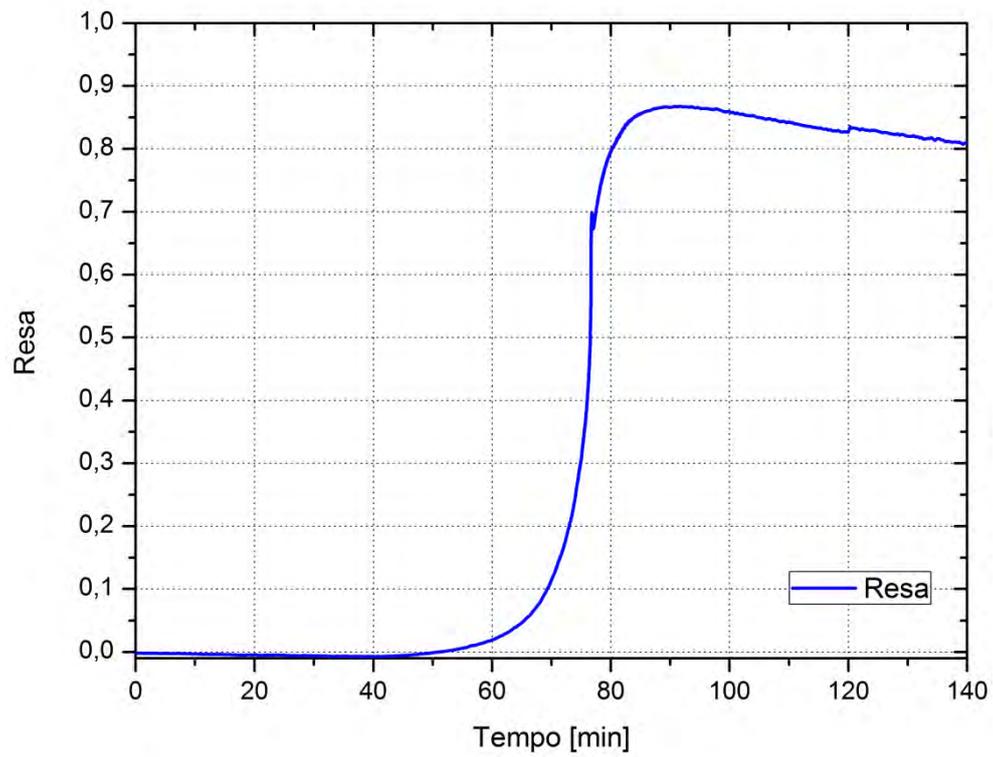


Figura 4.6. Andamento della resa della miscela $H_2O_2-CH_3COOH$ rispetto al tempo.

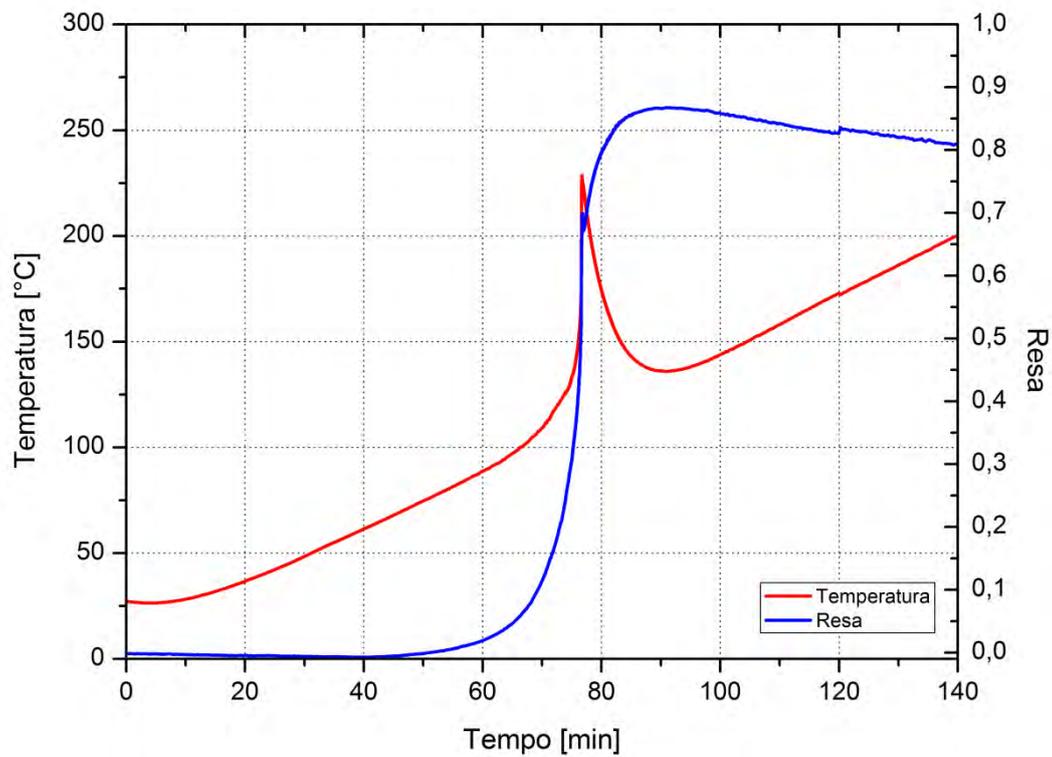


Figura 4.7. Confronto dei profili di temperatura e della resa della miscela $H_2O_2-CH_3COOH$ rispetto al tempo.

Questo andamento è giustificato in quanto la resa è stata calcolata tramite la determinazione dello sviluppo di ossigeno liberato durante la reazione *run-away*.

Come riportato nel Capitolo 3, sono state eseguite quattro prove a temperatura costante per analizzare il comportamento della reazione fuggitiva e per determinarne la relativa resa. Si è analizzato dai profili di temperatura e pressione delle analisi condotte a temperatura costante, che la reazione risulta controllata fino alla temperatura di 90 °C, mentre l'isoterma a 110 °C presenta il classico picco della reazione *run-away*.

Anche in questo caso le conversioni sono state determinate con le equazioni (4.11), (4.8) e (4.9), considerando perciò i gas incondensabili di ossigeno, di vapore acqueo, di aria e di acido che si liberano durante la reazione.

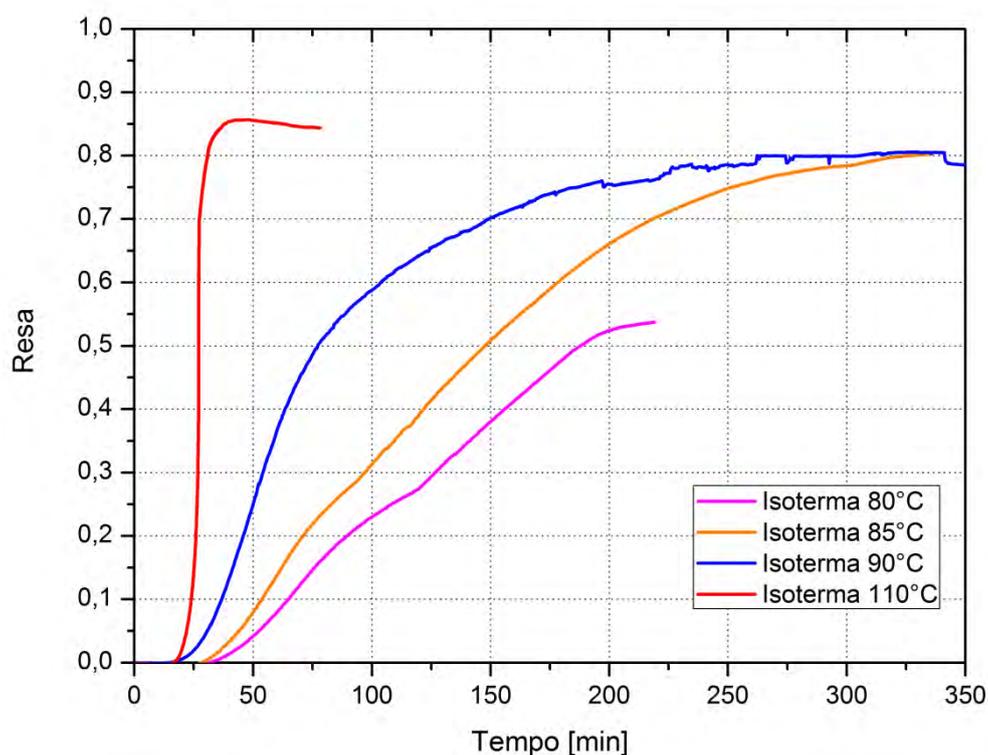


Figura 4.8. Andamento dei profili di conversione della miscela acido acetico – acqua ossigenata per le isoterme a 80°C, 85°C, 90°C e 110°C.

Dalla Figura 4.8 si può notare che la pendenza dei profili di resa delle differenti isoterme sono via via maggiori con l'aumentare della temperatura. La curva della resa a 80 °C presenta una pendenza minore rispetto a tutte le altre ed è giustificata, dal momento che la temperatura di reazione è più bassa di quella di “onset” rilevata dalle prove in rampa. Infatti se l'operatore avesse impostato un tempo molto più lungo delle cinque ore fissate, i reagenti avrebbero

continuato a reagire e convertirsi fino a fine reazione, ottenendo così la continuazione del profilo della resa nella figura soprastante.

Le isoterme a 85 °C e 90 °C raggiungono, invece, valori di resa più elevati (circa 80%), ma con pendenze differenti, ovvero con velocità diverse. La pendenza differente è dovuta dalla diversa temperatura che è stata impostata.

Infine si nota che l'isoterma a 110 °C raggiunga il valore massimo di resa, relativo alla temperatura cui è stata analizzata la miscela, dopo un tempo molto limitato, segno dell'avvenuta reazione fuggitiva.

Considerando le prove calorimetriche effettuate e le rese calcolate si può affermare che è consigliabile effettuare la reazione di formazione del peracido acetico a temperatura costante tra i 85 °C e i 90 °C in quanto si limitano i rischi legati alla reazione *run-away*.

4.2 Determinazione cinetica e conversione dai dati di temperatura

Si descrive ora la determinazione della cinetica apparente di reazione stimata tramite i dati di temperatura e flusso di calore ottenuti dal minicalorimetro di reazione TSu.

Con i dati a disposizione è possibile calcolare solamente un pseudo ordine di reazione che servirà per una stima preliminare e dovrà essere confermato attraverso studi più specifici con calorimetri di reazione veri e propri.

Si considerano i test in rampa effettuati sul campione che viene riscaldato tramite un rateo di riscaldamento del forno costante. La temperatura del campione segue quella del forno ma con un *offset* dovuto alla conduzione del calore tra le pareti della cella in acciaio inossidabile o Hastelloy e la soluzione.

Una deviazione del profilo di temperatura del campione rispetto alla rampa della velocità di crescita della temperatura del forno, indica un'attività termica. Se il picco è rivolto verso l'alto individua una reazione esotermica in quanto giustifica l'aumento di temperatura dovuto alla reazione. I valori di temperatura raggiunti dalla soluzione possono anche superare quelli del forno come riportato in Figura 3.1. Al contrario se la deviazione è verso il basso caratterizza una reazione endotermica.

In primo luogo con questo metodo, proposto da McIntosh R. D. *et al.* (2003), si deve determinare la temperatura di inizio reazione (T_{onset}) come spiegato nel Capitolo 3. Quest'ultima si trova riportando in un grafico la derivata della temperatura rispetto al tempo, contro la temperatura del campione. Naturalmente una rampa di riscaldamento del forno più

bassa potrebbe dare delle indicazioni più precise, pertanto è necessario un buon compromesso tra il tempo di reazione e l'intero sviluppo della reazione. I test eseguiti sono stati condotti a 2°C/min come consigliato da McIntosh R. D. *et al.* (2003).

In seguito si deve calcolare la linea base, che corrisponde alla rampa di temperatura del campione se non avesse reagito e quindi senza presentare nessuna attività esotermica. È possibile ottenere questa linea di riferimento eseguendo una prova in rampa con una sostanza inerte oppure direttamente dalla pendenza della rampa di temperatura del campione in un intervallo in cui non reagisce. In Figura 4.9 si riporta la linea di riferimento che verrà utilizzata per i calcoli cinetici.

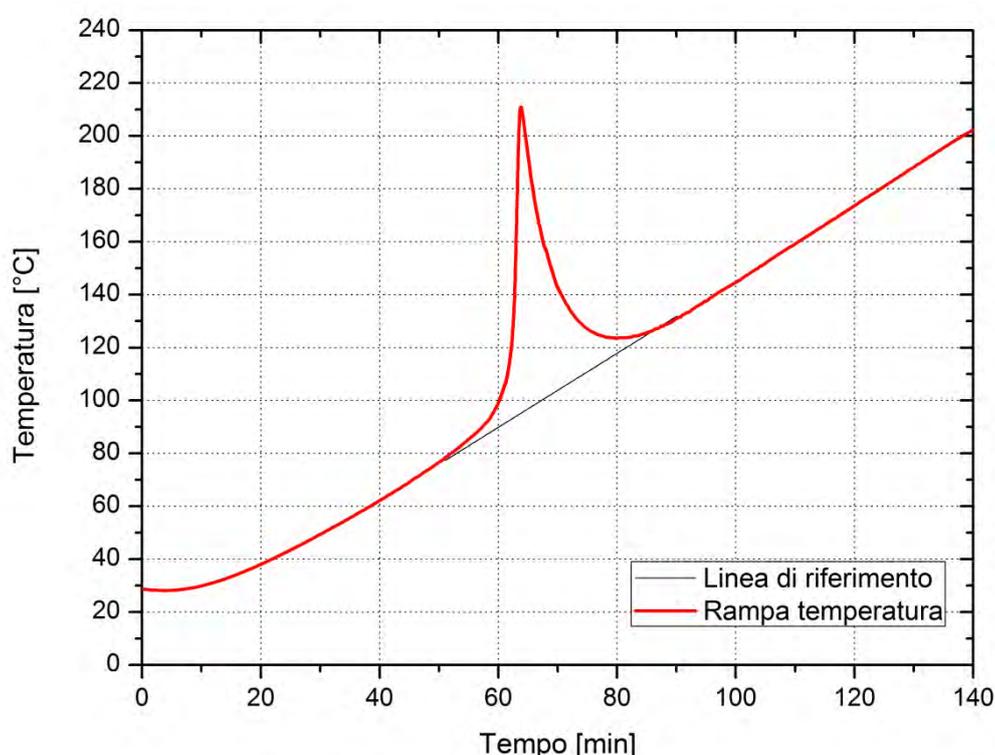


Figura 4.9. Profilo della temperatura dell'acqua ossigenata in una prova in rampa con la linea dell'inerte.

Un parametro importante per la determinazione della costante apparente della velocità k di decomposizione, è l'aumento di temperatura adiabatico della reazione, ovvero del ΔT_{ad} . Dal momento che lo strumento calorimetrico effettua le analisi in modo pseudo adiabatico, si deve apportare un fattore correttivo Φ per tenere in considerazione la non perfetta adiabaticità del sistema. Quest'ultimo viene calcolato nel seguente modo:

$$\Phi = 1 + \frac{m_{cella} \cdot C_{P_{cella}}}{m_{camp} \cdot C_{P_{camp}}} \quad (4.12)$$

L'incremento della temperatura adiabatica, invece, viene espresso secondo l'equazione 4.13:

$$\Delta T_{ad} = \Phi \cdot \int_{t_{onset}}^t \frac{dT}{dt} dt \quad (4.13)$$

Si desidera determinare questi parametri sia per il perossido di idrogeno che per il sistema acqua ossigenata – acido acetico.

4.2.1 Dati ottenuti per l'acqua ossigenata

Il calcolo dell'integrale dell'equazione (4.13) per il perossido di idrogeno viene elaborato con il metodo dei trapezi implementato con un foglio di calcolo di Excel. Si è valutato l'integrale tra il tempo corrispondente alla temperatura di 75 °C (T_{onset}) e il tempo alla temperatura di fine reazione. Quest'ultima è la massima temperatura raggiunta dalla reazione durante la decomposizione, che si può identificare dalla Tabella 3.2.

Con il metodo impiegato si ottiene un dT/dt pari a 113,6 °C/min. Il fattore correttivo, dalla (4.12) è invece pari a 2,6. Vengono riportati in tabella 4.2 i dati con i quali si sono calcolati tali parametri.

Tabella 4.2 Dati relativi al calcolo dell'aumento della temperatura adiabatica di reazione.

Peso camp [g]	Peso cella [g]	C_p camp. [J/K·g]	C_p cella [J/K·g]	$PM_{H_2O_2}$ [g/mol]	$\int \frac{dT}{dt}$ [°C/min]	Φ	ΔT_{ad} [°C]
2,253	25,14	3,556	0,510	21,55	113,6	2,600	295,4

I pesi del campione e della cella sono ottenuti sperimentalmente, mentre i calori specifici a pressione costante derivano dalla letteratura. Le frazioni molari corrispondenti all'acqua ossigenata e all'acqua sono rispettivamente pari a 0,22 e 0,78.

Per la determinazione della cinetica è necessario definire la linea base di riferimento della rampa di temperatura, che è fondamentale per il calcolo della velocità di sviluppo del calore dovuta alla reazione.

Questa linea viene estrapolata tra i punti di inizio e fine reazione, ovvero alla base del picco di temperatura. La $(dT/dt)_{\text{riferimento}}$ e la $(dT/dt)_{\text{reazione}}$ per ogni temperatura è calcolata secondo McIntosh R. D. *et al.* (2003):

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{riferimento}} = \left[\frac{(T_{\text{forno}} - T)}{(T_{\text{forno}} - T)_{\text{inerte}}} \right] \times \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{inerte}} \right] \quad (4.14)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{reazione}} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{misurato}} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{riferimento}} \quad (4.15)$$

Dove T_{forno} è la temperatura del forno, T è la temperatura misurata, con il pedice “inerte” si indicano i valori misurati in assenza di reazione e dt è l’intervallo delle acquisizioni dei dati dallo strumento. I pedici “misurato” e “reazione” indicano rispettivamente i valori ottenuti dallo strumento e quelli propriamente della reazione.

È ora possibile determinare il pseudo coefficiente di velocità di reazione, k , secondo Townsend and Tou (1980):

$$k = \frac{dT/dt}{[T_f - T_0] \cdot ([T_f - T]/[T_f - T_0])^n} \quad (4.16)$$

dove dT/dt è la velocità di sviluppo di calore della reazione, T_f la temperatura adiabatica finale, T_0 la temperatura di inizio della reazione esotermica e n l’ordine di reazione.

La (4.16) si può scrivere anche nel seguente modo:

$$k = \frac{(dT/dt)_{\text{reazione}}}{(\Delta T_{ad}) \cdot [(\Delta T_{ad} - T_{ad})/\Delta T_{ad}]^n} \quad (4.17)$$

in cui ΔT_{ad} è definito dalla (4.13), e T_{ad} è dato dalla differenza tra la temperatura misurata e la temperatura di inizio reazione o temperatura di onset:

$$T_{ad} = T - T_0 \quad (4.18)$$

Per determinare il pseudo ordine di reazione ottimale, n , si riporta l’andamento del $\ln k$ contro l’inverso della temperatura ($-1000/T$) per ottenere una retta di regressione lineare con pendenza $-E_a/R$.

Il valore n che minimizza l’errore della retta è 2,6 e rappresenta il pseudo ordine di reazione.

Tale valore è confrontato con l’ordine 2,5 come riportato da Santacesaria E. *et al.*, (2010).

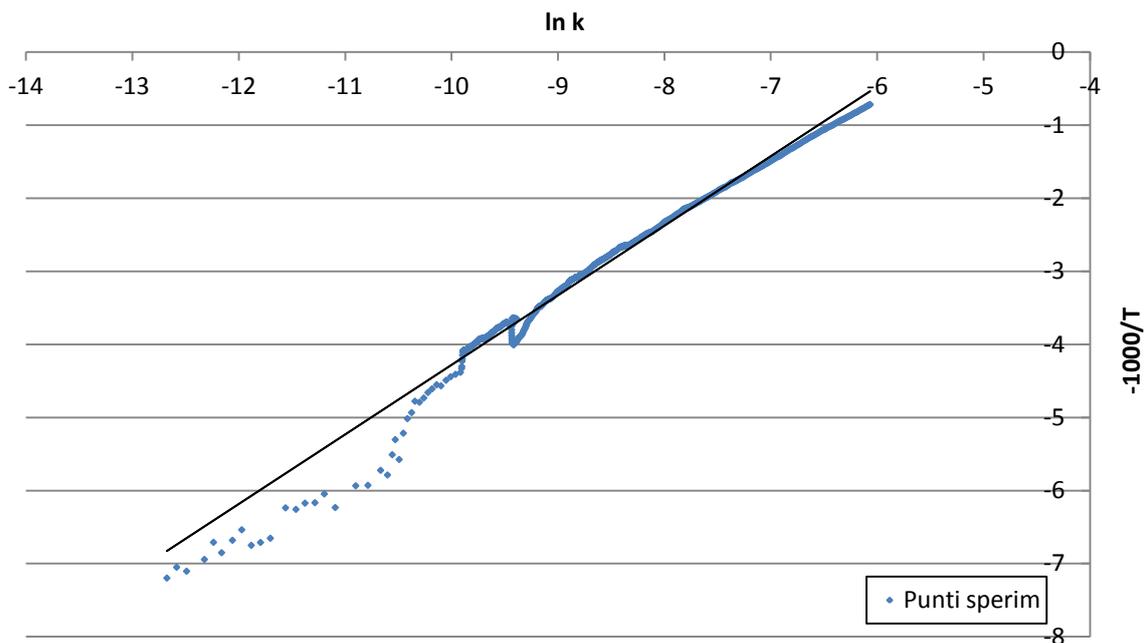


Figura 4.10. Retta di regressione lineare con ordine 2,6 del $\ln k$ contro l'inverso della temperatura.

I parametri cinetici che ne derivano sono riportati in tabella:

Tabella 4.3. Dati cinetici per la soluzione di H_2O_2

E_a [KJ/mol]	$\ln A$	n
7,91	5,237	2.6

Tramite la temperatura adiabatica e l'incremento di temperatura adiabatico della reazione è inoltre possibile determinare la conversione della reazione ad ogni punto:

$$X = \frac{T_{ad}}{\Delta T_{ad}} \quad (4.19)$$

La conversione ottenuta, è paragonabile a quella calcolata con le pressioni spiegate nel §4.1.2. Nella Figura 4.11 si riportano gli andamenti dei profili delle conversioni calcolate nei due metodi. I due profili presentano sostanzialmente un andamento simile, ciò valorizza la convergenza tra i risultati ottenuti con entrambe le vie.

Per ottenere la conversione dalla (4.9) è necessario dimezzare la resa in quanto quest'ultima è stata calcolata stechiometricamente sull'ossigeno che presenta coefficiente stechiometrico metà rispetto quello dell'acqua ossigenata.

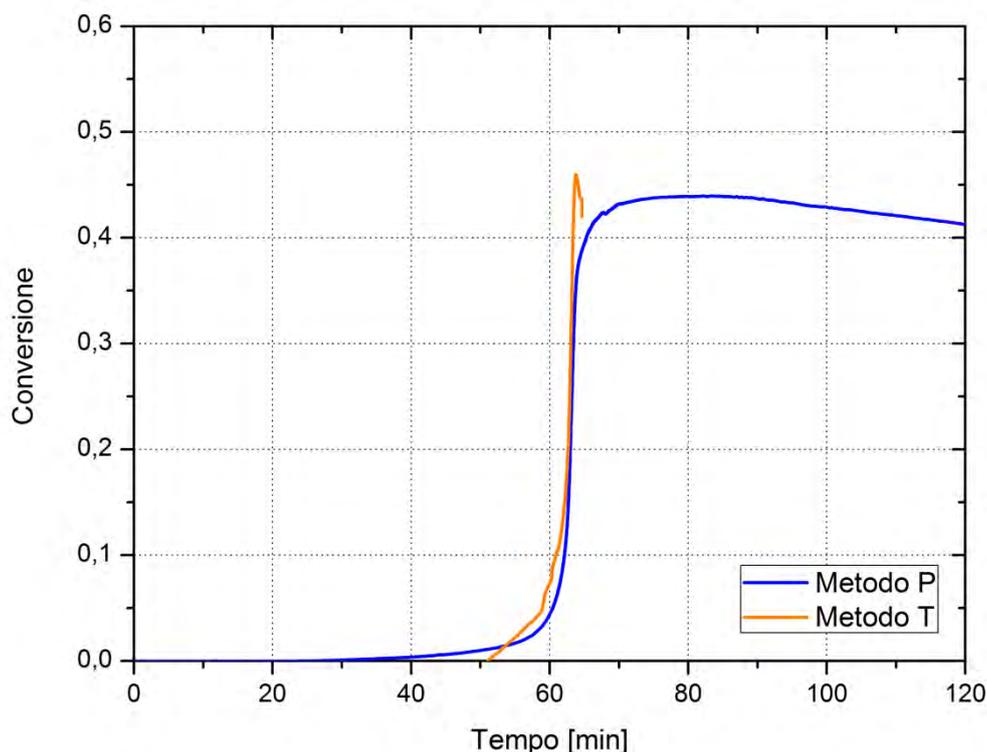


Figura 4.11. Confronto dei profili delle conversioni della soluzione di acqua ossigenata, calcolate con il metodo delle pressioni e il metodo delle temperature.

4.2.1 Dati ottenuti per la miscela acqua ossigenata – acido acetico

L’elaborazione dei dati di temperatura rilevati dal TSu, consente di ottenere parametri pseudo cinetici anche per la miscela analizzata. La temperatura di inizio reazione T_{onset} e gli altri parametri utili per il calcolo della pseudo cinetica di reazione sono riportati nella Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Dati relativi al calcolo dell’aumento della temperatura adiabatica di reazione.

Peso camp [g]	Peso cella [g]	C_p camp [J/K·g]	C_p cella [J/K·g]	$PM_{miscela}$ [g/mol]	$\int \frac{dT}{dt}$ [°C/min]	Φ	ΔT_{ad} [°C]
2,634	27,80	3,14	0,400	26	66.1	3,170	209,5

Per calcolare il peso molecolare medio della soluzione si sono considerate le seguenti frazioni molari: 0,194 di acqua ossigenata, 0,672 di acqua e 0,122 di acido acetico.

La risoluzione delle equazioni (4.14), (4.15) e (4.17) consentono la determinazione della costante cinetica globale di reazione, k .

Si riporta in Figura 4.12 il valore del $\ln k$ contro l'inverso della temperatura e la linea di regressione lineare da cui si identifica il pseudo ordine di reazione, n .

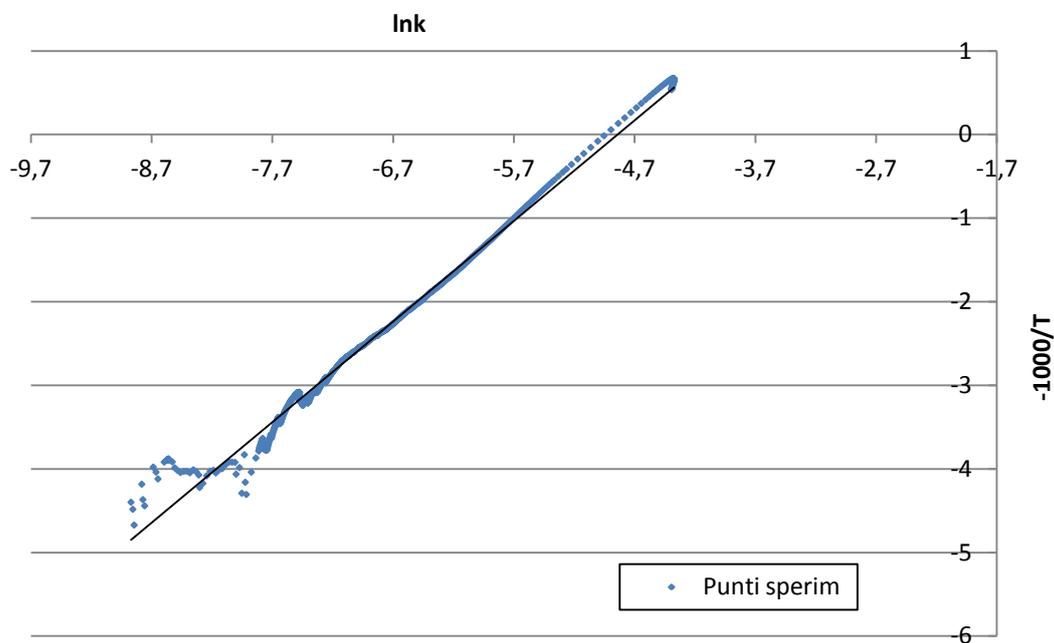


Figura 4.12. Retta di regressione lineare con ordine 1,1 del $\ln k$ contro l'inverso della temperatura per la miscela.

Il valore n che minimizza in modo ottimale la curva è 1,1 ed i parametri cinetici che ne derivano sono riportati in tabella:

Tabella 4.5. Dati cinetici per la miscela $H_2O_2-CH_3COOH$

E_a [KJ/mol]	$\ln A$	n
10,0	5,825	1,1

La conversione della miscela calcolata ad ogni punto, è determinata tramite la (4.19) e viene confrontata a quella ottenuta con le pressioni parziali in Figura 4.13. Anche in questo caso per ottenere la conversione con il metodo delle pressioni è stata dimezzata la resa calcolata nel §4.1.1.

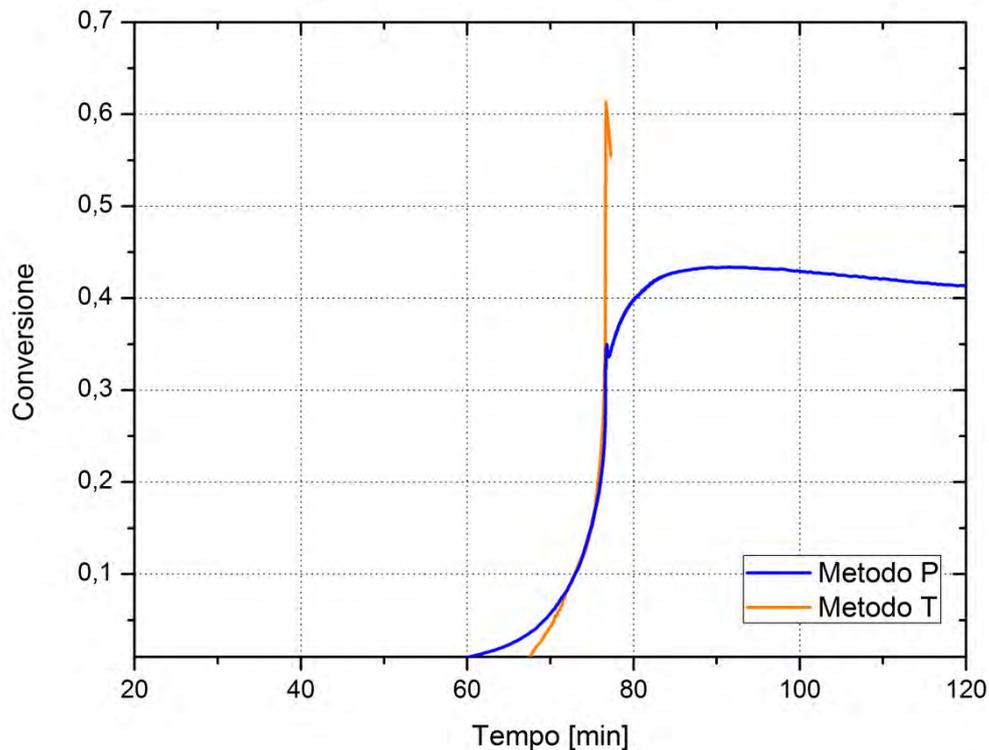


Figura 4.13. Confronto dei profili delle conversioni della miscela calcolate, con il metodo delle pressioni e il metodo delle temperature.

Nella Figura 4.13 si nota che la conversione ricavata con il metodo delle temperature adiabatiche è calcolata nel solo intervallo di tempo, e quindi di temperature, in cui avviene la reazione ovvero da $t(T_{\text{onset}})$ a $t(T_{\text{max}})$.

Come si può notare dalla Figura 4.13, l'andamento delle due curve è molto simile nell'intervallo di tempo in cui avviene la reazione, ma con il metodo del ΔT_{ad} si ottengono valori più elevati di conversione. Va osservato che in questo caso il metodo considera l'intero meccanismo di reazione, mentre con il procedimento delle pressioni si è considerata solamente la reazione di decomposizione del peracido acetico.

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha avuto come obiettivo principale l'analisi della decomposizione di sistemi molto reattivi e instabili, quali la soluzione di perossido di idrogeno, il peracido acetico e il peracido formico.

La prima parte della tesi si è concentrata sulle analisi calorimetriche delle decomposizioni delle soluzioni tramite il minicalorimetro di reazione TSu, in due modalità: in rampa di temperatura e in condizioni isoterme, in quanto forniscono informazioni utili sulla sicurezza e sull'analisi del rischio.

Le analisi condotte sulla miscela con l'acido formico sono state interrotte dal momento che, le prove in rampa di temperatura hanno provocato il degradamento di una cella porta campione, a causa dell'elevata corrosività della soluzione analizzata e delle temperature piuttosto elevate.

Il minicalorimetro di reazione TSu fornisce profili di pressione, di temperatura e rateo di crescita di quest'ultima. L'elaborazione dei dati ottenuti permette la valutazione della temperatura di onset, i valori massimi di temperatura e pressione raggiunti durante l'analisi e il calcolo della resa dei sistemi considerati, nonché la conversione tramite dati di temperatura adiabatica.

Nella seconda parte della tesi, si è effettuato il calcolo della resa stechiometrica, che si ottiene attraverso la determinazione dell'ossigeno sviluppato nel porta campione, dovuto alla decomposizione delle soluzioni di perossido esaminate. I dati a disposizione, ovvero temperatura e pressione ad ogni misurazione, hanno permesso la determinazione delle moli di ossigeno, liberate dalla reazione, tramite la legge dei gas ideali.

Le conversioni delle soluzioni di perossido di idrogeno e peracido acetico sono state calcolate con un secondo metodo, basato sul calcolo del calore sviluppato dalla reazione, che ha permesso il calcolo dei parametri pseudo cinetici della decomposizione.

I dati ottenuti risultano fondamentali per il miglioramento della conoscenza e della sicurezza di processi chimici altamente reattivi e rappresentano perciò un primo gradino necessario per gli studi di sicurezza ed analisi del rischio, proprio perché la maggior parte degli incidenti dovuti a reazioni *runaway* sono stati causati dalla scarsa conoscenza termodinamica e cinetica dei processi stessi.

Si vuole evidenziare che i dati così ottenuti devono essere convalidati attraverso ulteriori test, che verranno condotti in calorimetri di reazione ed adiabatici, per simulare le condizioni reali dei reattori industriali. Tuttavia lo screening calorimetrico consente una notevole riduzione dei test successivi con notevoli risparmi in termini di tempo e soprattutto di costi dello studio. In conclusione si può affermare che l'utilizzo dell'acido acetico per la formazione di peracidi impiegati nell'eossidazione di oli vegetali, è efficace in quanto si ottengono rese di circa l'80%, ma permette di ridurre i rischi dovuti alla decomposizione incontrollata della miscela, rispetto quella contenente l'acido formico. Inoltre si è determinata la temperatura di reazione ottimale che consente di ottenere alti valori di resa e una decomposizione controllata in tempi relativamente brevi.

Nomenclatura

T	=	temperatura di processo ($^{\circ}\text{C}$, K)
ΔH_R	=	calore di reazione (kcal/kmol, J/kg)
C_p	=	calore specifico a pressione costante (kcal/kmol $^{\circ}\text{C}$, J/kg K)
C_{ps}	=	calore specifico a pressione costante del campione (kcal/kmol $^{\circ}\text{C}$, J/kg K)
C_{pc}	=	calore specifico a pressione costante del porta campione (kcal/kmol $^{\circ}\text{C}$, J/kg K)
T_R	=	temperatura interna al reattore ($^{\circ}\text{C}$, K)
ΔT_{ad}	=	differenza di temperatura adiabatica ($^{\circ}\text{C}$, K)
T_{onset}	=	temperatura di inizio esotermia ($^{\circ}\text{C}$, K)
Q	=	potenza sviluppata (W)
U	=	coefficiente globale di scambio termico ($\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$)
S	=	superficie di scambio termico (m^2)
m_j	=	massa del fluido in camicia (kg)
C_{pj}	=	calore specifico a pressione costante del fluido in camicia (kcal/Kmol $^{\circ}\text{C}$, J/kg K)
T_{jIN}	=	temperatura di ingresso del fluido refrigerante ($^{\circ}\text{C}$, K)
T_{jOUT}	=	temperatura di uscita del fluido refrigerante ($^{\circ}\text{C}$, K)
r	=	velocità di reazione ($\text{mol}/\text{s m}^3$)
V	=	volume della massa reagente (m^3)
T_{amb}	=	temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$, K)
T_J	=	temperatura camicia ($^{\circ}\text{C}$, K)
n	=	quantità di reagente (mol)
m_s	=	massa del campione (g)
m_c	=	massa del portacampione (g)
$n_{\text{O}_2 \text{ finali}}$	=	moli di ossigeno finali (mol)
$n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ iniziali}}$	=	moli di acqua ossigenata iniziali (mol)
R	=	costante dei gas ideali ($\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{K} \cdot \text{mol}$)
P_{in}	=	pressione iniziale dell'aria nel portacampione (Pa)

T_{in}	=	temperatura iniziale dell'aria nel portacampione (°C, K)
V_{in}	=	volume libero iniziale occupato dall'aria (m ³)
P_{fin}	=	pressione finale misurata dallo strumento (Pa)
V_{fin}	=	volume libero finale occupato dal gas (m ³)
T_{fin}	=	temperatura finale del gas nel portacampione (°C, K)
ρ_{mix}	=	densità della miscela (kg/m ³)
$w_{H_2O_2}$	=	frazione ponderale dell'acqua ossigenata (-)
w_{Acido}	=	frazione ponderale acido (-)
$m_{H_2O_2}$	=	peso iniziale perossido (kg)
$\rho_{H_2O_2}$	=	densità dell'acqua ossigenata (kg/m ³)
ρ_{acido}	=	densità dell'acido (kg/m ³)
VP	=	tensione di vapore dell'acqua (Pa)
T_{ad}	=	temperatura adiabatica dovuta dalla reazione ad ogni misurazione (°C, K)
$T_{camp_{in}}$	=	temperatura del campione ad inizio reazione (°C, K)
$P_{sperimentale}$	=	pressione sperimentale (Pa)
$R_{H_2O_2}$	=	resa dell'acqua ossigenata (-)
n_{O_2}	=	moli di ossigeno (mol)
$n_{H_2O_{2IN}}$	=	moli di acqua ossigenata iniziali (mol)
$m_{H_2O_{2IN}}$	=	peso della soluzione di acqua ossigenata iniziale (Kg)
X_{CH_3COOH}	=	frazione molare dell'acido acetico (-)
X_{H_2O}	=	frazione molare dell'acqua (-)
Φ	=	inerzia termica dovuta dalla massa del porta campione (-)
m_{cella}	=	massa della cella (Kg)
$C_{P_{cella}}$	=	calore specifico a pressione costante della cella (kcal/kmol °C, J/kg K)
m_{camp}	=	massa del campione (Kg)
$C_{P_{camp}}$	=	calore specifico a pressione costante del campione (kcal/kmol °C, J/kg K)

Riferimenti bibliografici

Ampelli, C. (2002-2005), Monitoraggio e controllo di reattori per sistemi altamente reattivi, *Tesi di Dottorato di Sicurezza Nucleare e Industriale*, Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, Università di Pisa;

Battaglia, E. (2009-2010), Analisi di sicurezza sulla decomposizione del perossido di idrogeno attraverso screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova;

Bueno-Ferrer C., M.C. Garrigós, A. Jiménez (2010). Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability* **95** 2207-2212;

Casson, V. (2006-2007), Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova;

Derawi D., J. Salimon (2010). Optimization on Epoxidation of Palm Olein by Using Performic Acid. *E-Journal of Chemistry*, **7(4)**, 1440-1448;

DI Townsend and JC Tou, (1980). Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochimica Acta*, **37**,1-30;

Ferrara, I. (1998-1999), Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo studio di processi di polimerizzazione, *Tesi di Dottorato di Tecnologie ed Economia dei Processi e dei Prodotti per la Salvaguardia dell'Ambiente*, Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, Università di Messina;

H.U. Moritz (1989), *Proceedings of the third Berlin International Workshop on polymer reaction engineering*, VCH Publisher Weinheim, , 248-266;

Hazard Assessment of Highly Reactive Systems Thematic Network, *Safety Engineering in Practice (vol. 6): HarsBook, A technical guide for the assessment of highly reactive chemical systems*;

HEL, Manuale operativo TSu;

- Karmalm P., T. Hjertberg, A. Jansson, R. Dahl (2009). Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polymer Degradation and Stability*, **94** 2275–2281;
- Lardjane N., N. Belhaneche - Bensemra , V. Massardier (2013). Migration of new bio-based additives from rigid and plasticized PVC stabilized with epoxidized sunflower oil in soil. *J Polym Res* 20:209;
- Lowell Center for sustainable production (2011). Phthalates and Their Alternatives: Health and Environmental Concerns. *Technical briefing*, University of Massachusetts Lowell (U.S.A);
- McIntosh R.D., S.P. Waldram, HEL Ltd, 50 Moxon Street, Barnet, Herts. EN5 5TS, United Kingdom (2003). Obtaining more and better information from simple ramped temperature screening tests. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **73**, 35-52;
- Milchert E., A. Smagowicz, G. Lewandowski (2010). Optimization of the Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic Acid. *Organic Process Research & Development*, **14**, 1094–1101;
- P. F. Nolan, J. A. Barton, Some lessons from thermal-runaway incidents, *Journal of Hazardous Materials*, **14**, 233-239, 1987;
- Perry, R.H., Green, D.W., *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-hill, 2008;
- Russo, A. (2005-2008), Analisi di sicurezza industriale e protezione ambientale di processi di polimerizzazione, *Tesi di Dottorato di Sicurezza Nucleare ed Industriale*, Scuola di dottorato “L. da Vinci”, Università di Pisa;
- Santacesaria E., R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, D. Verde (2011). A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch Reactor. *Chemical Engineering Journal*, **173**, 198-209;
- Santacesaria E., R. Tesser, M. Di Serio, V. Russo, and R. Turco (2010). A New Simple Microchannel Device To Test Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50** (5), 2569–2575;
- Seek Rhee G., So Hee Kim, Soon Sun Kim, Kyung Hee Sohn, Seung Jun Kwack, Byung Ho Kim, Kui Lea Park (2002). Comparison of embryotoxicity of ESBO and phthalate esters using an in vitro battery system. *Toxicology in Vitro*, **16** 443–448;

Sun Xiaoying, Zhao Xuebing, Du Wei, LIU Dehua (2011). Kinetics of Formic Acid-autocatalyzed Preparation of Performic Acid in Aqueous Phase. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19** (6), 964-971;

Zanelli S. (1984). Rischio Industriale. Appunti su: runaway reactions. Sistemi di protezione delle apparecchiature, Dipartimento Ing. Chimica, Università di Pisa, Ispra;

Siti web

[http://www.mercipericolose.it/approfondimenti-mp/pillole-di-reach/471-restrizioni-reach-sugli-ftalati-e-rapex.](http://www.mercipericolose.it/approfondimenti-mp/pillole-di-reach/471-restrizioni-reach-sugli-ftalati-e-rapex)

[http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_opuscoliPoster_151_allegato.pdf.](http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_opuscoliPoster_151_allegato.pdf)

[http://wikipedia.org/wiki/Phthalate.](http://wikipedia.org/wiki/Phthalate)

[http://phthalates.americanchemistry.com/Science-Health.](http://phthalates.americanchemistry.com/Science-Health)

Ringraziamenti

Desidero ringraziare

il Prof. Giuseppe Maschio per la sua grande disponibilità dimostrata nei miei confronti e per gli insegnamenti trasmessi in questi mesi di tesi.

L'Ing. Chiara Vianello correlatrice della mia tesi per l'impegno dimostrato e il supporto tecnico, fornito in questi due ultimi impegnativi mesi di tesi.

L'Ing. Paolo Mocellin per i suoi accorti consigli e la sua disponibilità.

Mamma Lorella e papà Maurizio che hanno permesso il raggiungimento di questo mio importante traguardo, sostenendomi giorno dopo giorno, credendo sempre in me anche nei momenti difficili e assicurandomi continuamente condizioni favorevoli di studio.

Nonna Ines per gli innumerevoli insegnamenti trasmessi durante la mia infanzia e per avermi sostenuto anche in questi anni di permanenza a Padova.

Tutti i parenti che mi sono sempre stati vicini, in particolar modo zia Antonella, zio Livio e zia Ivana.

Il collegio salesiano Don Bosco di Padova che mi ha ospitato per l'intero percorso di studi universitari, in particolar modo Don Antonio per le sue importanti e apprezzate lezioni di vita, Don Egidio per la sua disponibilità e Don Riccardo per il suo ottimismo.

I miei compagni di collegio e facoltà che si sono svelati compagni di vita e amici che hanno reso questi anni di studio piacevoli; in

particolare modo il mio compagno di stanza Alberto per avermi sopportato tutti questi anni e per tutti i consigli forniti durante gli studi, Antonio per le lunghe discussioni affrontate sui temi di chimica e Tito per i suoi saggi pareri nell'ambito universitario.

Il mio amico Lorenzo per essermi stato accanto nel momento del bisogno, ma anche di divertimento, gli amici di infanzia Francesco Lora e Francesco Tomba e tutti gli amici di Valdagno che mi sono stati vicini.

Thomas, conosciuto purtroppo solamente l'ultimo anno degli studi, ma spero sarà l'inizio di un'amicizia che si prolungherà nel tempo.

I compagni di laboratorio sempre disponibili e cordiali nei miei confronti.

Da ultima, ma per questo non meno importante, Francesca la mia fidanzata, la quale mi ha sempre affiancato anche nei momenti più bui, trasmettendomi la forza per continuare fino in fondo e aiutato a raggiungere un importante obiettivo della mia vita.