

**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**

**SIMULAZIONE DI UN REATTORE CALORIMETRICO  
OPERANTE IN DISCONTINUO E SEMI-CONTINUO ED  
APPLICAZIONE DI CRITERI PER LA PREDIZIONE DEL  
RUNAWAY**

*Relatore: Prof. Giuseppe Maschio*

*Correlatore: Ing. Chiara Vianello*

*Laureando: JACOPO BERGAMASCO*

ANNO ACCADEMICO 2016-2017



# Riassunto

Il runaway termico è tema di fondamentale importanza nella trattazione del rischio industriale, specialmente per il settore chimico; particolarmente rilevanti sono stati gli incidenti verificatisi negli anni in reattori discontinui e semi-continui: risulta quindi necessaria un'attenta analisi del fenomeno al fine di poterne garantire l'operazione in condizioni di sicurezza.

Al fine dello studio è stata presa come riferimento la reazione di esterificazione di anidride acetica via metanolo catalizzata da acido solforico in fase liquida: si tratta di una reazione esotermica avente un calore di reazione moderato ( $\Delta H_R^0 = -65000 \text{ J/mol}$ ).

Si è deciso di utilizzare un simulatore di processo, il software Aspen Plus V9, in modo tale da poter basare lo studio su una banca dati di proprietà fisiche delle sostanze ampiamente validata e, contemporaneamente, sfruttare la grande versatilità di cui il software è dotato.

Lo studio ha quindi permesso di individuare le principali criticità di reattori batch e semi-batch e proposto delle tecniche, già presenti in letteratura, per garantire un'operazione quanto più possibile in sicurezza, nei limiti delle approssimazioni considerate, ovvero: legge cinetica del primo ordine, sistema di controllo perfetto e coefficiente di scambio termico indipendente dalla temperatura.

In conclusione, si è potuto osservare come il reattore semi-batch sia da preferire ad un reattore discontinuo pur presentando, comunque, al suo interno delle criticità, che possono essere contenute attraverso un criterio innovativo come quello dei diagrammi delimitativi.





# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 - Il contesto</b> .....	3
1.1 LA REAZIONE.....	3
1.2 I REATTORI.....	5
1.2.1 Reattore batch .....	5
1.2.2 Reattore semi-batch .....	6
1.3 I CRITERI PER LA PREDIZIONE DEL RUNAWAY .....	7
1.3.1 Il criterio di Hub e Jones .....	7
1.3.2 Il criterio di Morbidelli e Varma .....	9
1.3.3 Il criterio dei diagrammi delimitativi.....	10
<b>CAPITOLO 2 - Parametri e scenari</b> .....	13
2.1 PARAMETRI CHIAVE.....	13
2.2 SCENARI.....	16
2.2.1 Jacksonville: guasto al sistema di controllo in reattore discontinuo .....	16
2.2.2 Hartlepool: temperatura eccessivamente bassa del fluido alimentato in reattore semi-continuo.....	16
2.2.3 Morganton: eccessiva concentrazione reagente.....	17
2.2.4 Taiwan: temperatura di lavoro eccessivamente alta e sistema di controllo inadeguato .....	17
<b>CAPITOLO 3 - Ambiente di simulazione</b> .....	19
3.1 MODELLO TERMODINAMICO .....	19
3.2 IMPLEMENTAZIONE DEI REATTORI.....	23
3.2.1 Reattore batch (R-BATCH).....	23
3.2.2 Reattore semi-batch (R-BATCH) .....	24
<b>CAPITOLO 4 - Analisi del reattore discontinuo</b> .....	27
4.1 REATTORE BATCH ADIABATICO .....	27
4.1.1. Caso base.....	28

4.1.2	Variazione della concentrazione di catalizzatore in soluzione .....	29
4.1.3	Variazione della concentrazione di anidride acetica in soluzione.....	30
4.1.4.	Variazione della temperatura iniziale di miscela .....	31
4.1.5	Validazione del criterio di Hub e Jones .....	32
4.2	REATTORE BATCH CON SISTEMA DI CONTROLLO .....	34
4.2.1.	Caso base.....	34
4.2.2	Variazione della concentrazione di catalizzatore in soluzione .....	36
4.2.3	Variazione della concentrazione di anidride acetica in soluzione.....	37
4.2.4	Variazione della temperatura iniziale di miscela .....	38
4.2.5	Variazione del coefficiente globale di scambio termico .....	38
4.2.6	Variazione della temperatura del fluido refrigerante.....	40
4.2.7	Applicazione del criterio di Hub e Jones .....	41
4.3	GUASTO AL SISTEMA DI CONTROLLO.....	44
4.3.1	Applicazione del criterio di Hub e Jones .....	46
4.4	CONCLUSIONI.....	48
<b>CAPITOLO 5 - Analisi del reattore semi-continuo</b>	.....	<b>49</b>
5.1	REATTORE ISOPERIBOLICO .....	49
5.1.1	Caso base.....	50
5.1.2	Variazione delle moli di catalizzatore nel carico .....	52
5.1.3	Variazione della portata molare di anidride acetica .....	53
5.1.4	Variazione della temperatura nel carico e nella portata di anidride acetica.....	54
5.1.5	Variazione del coefficiente globale di scambio termico .....	55
5.1.6	Variazione della temperatura del fluido in camicia.....	56
5.1.7	Variazione del tempo di dosaggio.....	58
5.2	APPLICAZIONE DEI CRITERI DI PREDIZIONE DEL RUNAWAY.....	60
5.2.1	Applicazione del criterio di Morbidelli e Varma .....	60
5.2.1.1	Concentrazione di catalizzatore .....	60
5.2.1.2	Portata di anidride acetica .....	61
5.2.1.3	Coefficiente globale di scambio termico .....	61
5.2.1.4	Temperatura del fluido refrigerante .....	62

5.2.2. Applicazione del criterio dei diagrammi delimitativi .....	63
5.2.2.1 Concentrazione di catalizzatore .....	63
5.2.2.2 Portata di anidride acetica .....	64
5.2.2.3 Coefficiente globale di scambio termico .....	65
5.2.2.4 Temperatura di fluido refrigerante .....	66
5.2.3 Confronto risultati criterio MV e criterio BDSC .....	67
5.3 CONCLUSIONI.....	68
<b>CONCLUSIONI</b> .....	71
<b>APPENDICE</b> .....	73
<b>NOMENCLATURA</b> .....	75
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	81





# Introduzione

I reattori discontinui e semi-continui trovano ampio utilizzo in settori come il farmaceutico e nella sintesi di polimeri in quanto, a differenza dei reattori continui, garantiscono flessibilità sia nel cambio di formulazione quanto nella produzione. Tuttavia, prevedendo un carico iniziale dei reagenti, tali reattori sono maggiormente complessi da operare e maggiormente suscettibili a eventi incidentali. È quindi necessaria un'attenta analisi del fenomeno al fine di poterne garantire l'operazione in condizioni di sicurezza ed evitando l'insorgenza di fenomeni di runaway termico.

Il seguente lavoro si propone, quindi, di esaminare i diversi comportamenti termici dei reattori discontinui e semi-continui al variare di parametri come:

- temperatura iniziale della miscela
- temperatura del fluido refrigerante
- coefficiente globale di scambio termico
- concentrazioni del catalizzatore e concentrazione /portata del reagente limitante

al fine di quantificare la criticità dei parametri considerati e permettere di individuarne i valori di riferimento che consentano l'utilizzo in sicurezza delle unità analizzate.

Il lavoro è stato suddiviso in cinque capitoli.

Il primo capitolo presenta l'ambiente di reazione, ovvero la reazione di esterificazione dell'anidride acetica ed i reattori in cui verrà condotta.

Il secondo capitolo descrive i parametri caratteristici degli ambienti considerati e gli scenari incidentali che si sono verificati nel corso della storia facendo un richiamo alla letteratura.

Il terzo capitolo introduce l'ambiente di simulazione, presentando il modello termodinamico scelto e illustrando l'implementazione dei reattori nel software.

Il quarto capitolo discute il reattore discontinuo, analizzando le variazioni dei parametri chiave presentati precedentemente e identificando le condizioni ottimali di processo sia dal punto di vista della sicurezza che del prodotto finale.

Il quinto capitolo affronta il reattore semi-continuo, e in particolare il caso di sistema di controllo perfetto.

Infine sono state delineate le conclusioni su quanto condotto nello studio.

# Capitolo 1

## Il contesto

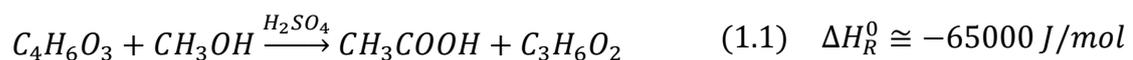
Il runaway termico è un fenomeno causato da reazioni che durante il loro avanzamento producono calore, si presta quindi particolarmente bene a questo studio la reazione di esterificazione dell'anidride acetica, in quanto moderatamente esotermica.

In questo capitolo ne verrà descritta la cinetica e presentati i reattori oggetto dell'analisi.

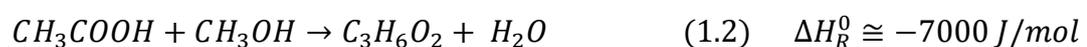
### 1.1 La reazione

Al fine di poter analizzare il fenomeno di runaway termico, è quindi stata presa in considerazione una reazione che generasse calore: infatti il fenomeno è definito come l'evento per il quale un incremento di temperatura, in genere causato da reazioni esotermiche, comporta un ulteriore aumento di temperatura fino a giungere ad una situazione in cui l'incremento di temperatura è progressivo e sempre più intenso fino all'estinzione della reazione stessa e portando di fatto il sistema fuori controllo.

La scelta è ricaduta sulla reazione di esterificazione dell'anidride acetica via metanolo, catalizzata da acido solforico, avente una moderata entalpia standard di reazione (pressione atmosferica e temperatura di 25°C), pari a -65000 J/mol e caratterizzata da una limitata energia di attivazione (50000 J/mol l'energia di attivazione senza catalizzatore) che ne consente l'avanzamento anche a basse temperature. Essa viene fatta avvenire in fase liquida, con acido solforico disciolto nella soluzione reagente, in un reattore miscelato dapprima operante in modalità discontinua e successivamente semi-continua; le condizioni in cui viene svolto il processo sono le seguenti: pressione di 1 bar e temperatura pari a 278.15 K. La reazione, irreversibile, può essere schematizzata come segue:



Alla reazione di sintesi dell'acido acetico segue una reazione parassita, ovvero l'esterificazione dell'acido acetico sempre via metanolo, in cui l'acido acetico facendo da auto catalizzatore, porta alla formazione di metilacetato ed acqua, secondo la seguente stechiometria:



Tuttavia questa reazione, presentando un'entalpia di reazione molto piccola rispetto alla reazione principale, ed avendo un'energia di attivazione maggiore rispetto ad essa può venire trascurata nello studio del fenomeno di runaway.

L'elemento fondamentale nello studio del sistema è la cinetica di reazione, in quanto da essa dipende l'insorgenza o meno del runaway. Al fine di poterla considerare del primo ordine, e quindi, semplificare il corrispettivo modello, si è deciso di lavorare con un largo la eccesso di metanolo rispetto all'anidride acetica presente, permettendo così di avere una relazione lineare tra velocità di reazione e costante cinetica:

$$R = kc_{C_4H_6O_3} \quad (1.3)$$

dove  $R$  (mol/m<sup>3</sup>/s) è appunto la velocità di reazione,  $c_{C_4H_6O_3}$  (mol/m<sup>3</sup>) è la concentrazione di anidride acetica in soluzione e  $k$  (1/s) è la costante cinetica di reazione, la cui espressione matematica, trovata sperimentalmente, segue la legge di Arrhenius modificata (<sup>1</sup>):

$$k = AT^n c_{H_2SO_4} e^{-E_a/R_g T} \quad (1.4)$$

dove il termine  $T^n$  (K<sup>n</sup>) tiene conto della deviazione dall'equazione di Arrhenius standard mentre  $c_{H_2SO_4}$  (mol/m<sup>3</sup>), ovvero la concentrazione di acido solforico in soluzione, viene utilizzata per tenere conto, in via indiretta, dell'azione del catalizzatore sul sistema: l'acido entra nel meccanismo di reazione abbassando la relativa energia di attivazione e aumentando così la facilità di avanzamento e permettendone l'innesco anche a basse temperature.

Nella tabella sottostante sono riportati i valori dei parametri di (1.4):

**Tabella 1.1. Parametri cinetici**

$A$ (m <sup>3</sup> /mol/K <sup>1.0554</sup> /s)	164.68
$n$ (-)	1.0554
$E_a$ (J/mol)	49325.30
$R_g$ (J/mol/K)	8.314

dove  $A$  è il fattore pre-esponenziale,  $n$  è l'esponente del termine correttivo,  $E_a$  è l'energia di attivazione e  $R_g$  è la costante dei gas perfetti, da cui:

$$k = 164.68T^{1.0554} c_{H_2SO_4} e^{-5932.8/T} \quad (1.5)$$

e quindi:

$$R = 164.68T^{1.0554} e^{-5932.8/T} c_{H_2SO_4} c_{C_4H_6O_3} \quad (1.6)$$

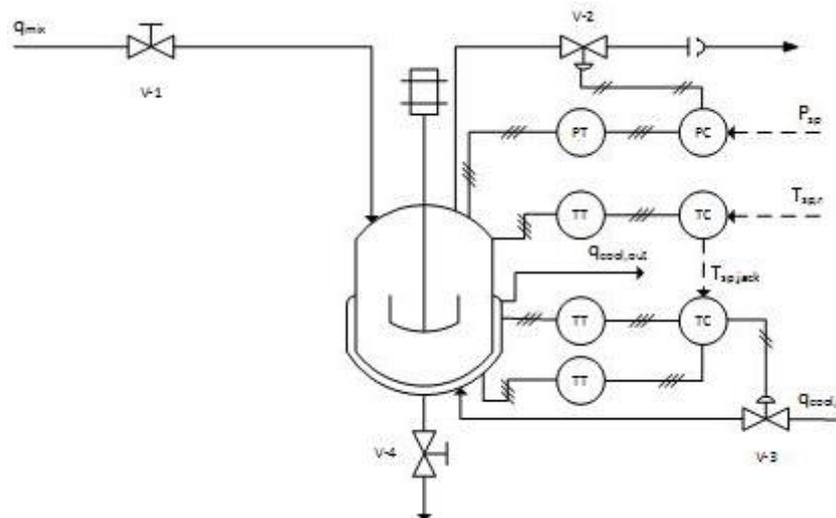
dove (1.6) rappresenta la legge cinetica con tutti i relativi parametri esplicitati.

## 1.2 I reattori

Come affermato precedentemente verranno considerati due reattori distinti, il primo operante in discontinuo (batch) ed il secondo in semi-continuo (semi-batch), entrambi agitati ed aventi il medesimo volume, pari a 520 ml.

### 1.2.1 Reattore batch

La prima apparecchiatura in cui viene osservato lo svolgimento della reazione è il reattore discontinuo, che mantiene la propria temperatura al valore desiderato attraverso un sistema di controllo che agisce sulla temperatura in camicia e che quindi lo forza indirettamente a lavorare in modo pseudo-isotermo, da cui il nome di operazione isoperibolica. Lo schema del sistema di controllo del reattore di laboratorio, a cui è ispirato il sistema simulato, può essere rappresentato come segue:



**Figura 1.1.** Schema del sistema di controllo del reattore presente in laboratorio

Si ha una linea per l'alimentazione della miscela costituita dai reagenti ( $C_4H_6O_3$ ,  $CH_3OH$ ) e dal catalizzatore ( $H_2SO_4$ ), il cui flusso è regolato da una valvola manuale (V-1), ed una linea per lo scarico dei prodotti, regolata sempre da una valvola manuale (V-4). Al fine di controllare la temperatura nel reattore viene utilizzato un sistema a cascata a due livelli, in cui il master loop riguarda il controllo della temperatura nel reattore e lo *slave loop* il controllo della temperatura nella camicia. Il valore di set point della temperatura in camicia ( $T_{sp,jack}$ ) è quindi dato dalla differenza tra il valore rilevato della temperatura nel reattore ( $T$ ) e il valore desiderato della stessa ( $T_{sp,r}$ ), valore che viene elaborato dal controllore relativo, e comparato con la media tra le temperature della camicia all'ingresso e all'uscita del fluido refrigerante (olio di silicone).

Infine, in modo da evitare che le possibili sovrappressioni, originate dall'evaporazione dei reagenti durante la reazione di sintesi, danneggino il reattore, il sistema è dotato anche di un anello di controllo, in retroazione, della pressione, costituito da un trasduttore, una valvola di sfogo (V-2), un manometro ed un disco di rottura.

I bilanci di specie ed energia che regolano il reattore discontinuo sono i seguenti <sup>(2)</sup>:

$$\left\{ \begin{array}{l} BM_{CH_3OH}: \frac{dN_{CH_3OH}}{dt} = V v_{CH_3OH} R \\ BM_{C_4H_6O_3}: \frac{dN_{C_4H_6O_3}}{dt} = V v_{C_4H_6O_3} R \\ BE: \frac{dN\tilde{H}}{dt} = V(-\Delta H_R)R + \dot{Q} \end{array} \right. \quad (1.7)$$

$$(1.8)$$

$$(1.9)$$

dove  $N_{CH_3OH}$  (mol) sono le moli di metanolo nel carico,  $V$  (m<sup>3</sup>) è il volume della massa reagente,  $v_{CH_3OH}$  è il coefficiente stechiometrico del metanolo,  $R$  (mol/m<sup>3</sup>s) è la velocità di reazione,  $N_{C_4H_6O_3}$  (mol) sono le moli di anidride acetica in soluzione,  $v_{C_4H_6O_3}$  è il coefficiente stechiometrico dell'anidride acetica,  $N$  (mol) sono le moli della soluzione reagente,  $\tilde{H}$  (J/mol) è l'entalpia molare specifica,  $\Delta H_R$  (J/mol) è l'entalpia di reazione,  $\dot{Q}$  (J/s) rappresenta tutti flussi termici del sistema, sia entranti che uscenti.

Per quantificare il decorso della reazione si è fatto riferimento nell'analisi alla conversione di anidride acetica, utilizzando nel caso batch la seguente definizione:

$$X_{C_4H_6O_3}(t) = \frac{N_{C_4H_6O_3}(t=0) - N_{C_4H_6O_3}(t)}{N_{C_4H_6O_3}(t=0)} \quad (1.10)$$

dove  $X_{C_4H_6O_3}(t)$  è la conversione di anidride acetica raggiunta all'istante di tempo  $t$ ,  $N_{C_4H_6O_3}(t=0)$  (mol) sono le moli di anidride acetica all'istante di tempo iniziale e  $N_{C_4H_6O_3}(t)$  (mol) sono le moli di anidride acetica all'istante di tempo  $t$ .

### 1.2.1 Reattore semi-batch

Il reattore semi-batch, detto anche semi-continuo, è caratterizzato da un carico solo parziale dei reagenti e da un dosaggio nel tempo dei restanti quantitativi che devono essere processati, il che lo pone a metà strada tra un'operazione completamente discontinua ed un'operazione completamente continua.

I bilanci di specie ed energia che descrivono il reattore in questione, assumendo che l'anidride acetica venga dosata mentre il catalizzatore ed il metanolo vengono caricati inizialmente, sono quindi i seguenti <sup>(2)</sup>:

$$\left\{ \begin{array}{l} BM_{CH_3OH}: \frac{dN_{CH_3OH}}{dt} = Vv_{CH_3OH}R \\ BM_{C_4H_6O_3}: \frac{dN_{C_4H_6O_3}}{dt} = \dot{n}_{C_4H_6O_3} + Vv_{C_4H_6O_3}R \\ BE: \frac{dN\tilde{H}}{dt} = \dot{n}_{C_4H_6O_3}\tilde{h}_{C_4H_6O_3} + V(-\Delta H_R)R + \dot{Q} \end{array} \right. \quad (1.11)$$

$$(1.12)$$

$$(1.13)$$

dove  $\dot{n}_{C_4H_6O_3}$  (mol/s) è la portata molare dell'anidride acetica, cioè del reagente dosato e  $\tilde{h}_{C_4H_6O_3}$  (J/mol) è l'entalpia specifica dell'anidride acetica.

Per quanto riguarda il reattore semi-batch, pur considerando come riferimento sempre l'anidride acetica, si è reso necessario l'utilizzo di un'altra definizione per il computo della conversione del reagente dosato, come segue:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{C_4H_6O_3}(t) = \frac{\dot{n}_{C_4H_6O_3}(t) * t - N_{C_4H_6O_3}(t)}{\dot{n}_{C_4H_6O_3}(t) * t} \quad se \ t < \ t_{dose} \\ X_{C_4H_6O_3}(t) = \frac{\dot{n}_{C_4H_6O_3}(t_{dose}) * t_{dose} - N_{C_4H_6O_3}(t)}{\dot{n}_{C_4H_6O_3}(t_{dose}) * t_{dose}} \quad se \ t \geq \ t_{dose} \end{array} \right. \quad (1.14)$$

$$(1.15)$$

dove  $t$  (s) è l'attuale istante di tempo e  $t_{dose}$  (s) è il periodo di tempo durante il quale viene dosata l'anidride acetica nel reattore.

### 1.3 I criteri per la predizione del runaway

Negli anni sono stati proposti in letteratura numerosi criteri per la predizione del runaway, in particolare, si possono distinguere i criteri che operano on-line da quelli off-line, dove la differenza è data dal fatto che i primi possono essere utilizzati direttamente sul campo, e quindi permettono un controllo continuo del processo, mentre quelli off-line si limitano a identificare i safety parameters. Nel presente studio ci si è focalizzati su entrambe le categorie citate, approfondendo, quindi, un criterio *off-line* come il criterio di Morbidelli e Varma e due criteri *on-line*, il criterio di Hub e Jones e il criterio dei diagrammi delimitativi, validi relativamente per il reattore batch e semibatch.

#### 1.3.1 Il criterio di Hub e Jones (1986)

Uno dei criteri più pratici sviluppati è il criterio di Hub and Jones (HJ), il quale <sup>(3)</sup>, sfruttando il concetto di sensitività del sistema, permette di individuare le condizioni di fuori controllo del sistema. Il grosso vantaggio di questo criterio è che, per poterlo utilizzare, a differenza di altri metodi *model-based* quali i criteri di Semenov, Thomas e Bowes, Adler e Enig, ecc., non è

necessario avere a disposizione un modello cinetico della reazione, ma è sufficiente poter misurare la temperatura nel reattore e nella camicia. Tale peculiarità gli permette di essere usato direttamente sul campo (*on-line*), consentendo un guadagno notevole in termini di tempo e sicurezza, in quanto non è più necessario costruire un modello cinetico della reazione, che può rivelarsi un'operazione estremamente complessa, e di conseguenza non si pone più il problema degli errori che caratterizzano ogni modello. Le condizioni critiche per cui può presentarsi il runaway termico sono dedotte da considerazioni sul bilancio di energia; assumendo di rimuovere il calore prodotto dalla reazione esotermica attraverso una camicia di raffreddamento, caso comune in ambito industriale, e trascurando la dipendenza di densità e calore specifico a pressione costante dalla temperatura ed assumendo il prodotto  $US$  costante, approssimazione valida per i reattori di tipo discontinuo, perché nel corso della reazione non avvengono significative variazioni delle proprietà chimico fisiche del sistema, si può riarrangiare l'equazione (1.9) come segue:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = V(-\Delta H_R)R - US(T - T_{fluido}) = \frac{dQ_R}{dt} - US(T - T_{fluido}) \quad (1.16)$$

dove  $\rho$  ( $\text{kg/m}^3$ ) è la densità ponderale della miscela,  $c_p$  ( $\text{J/kg/K}$ ) è il calore specifico ponderale a pressione costante della miscela,  $U$  ( $\text{W/m}^2$ ) è il coefficiente globale di scambio termico,  $Q_R$  ( $\text{J}$ ) è il calore generato dalla reazione,  $T_{fluido}$  ( $\text{K}$ ) è la temperatura del fluido refrigerante in camicia; portando a destra il termine relativo alla potenza termica generata dalla reazione e derivando entrambi i membri dell'equazione rispetto al tempo, si ottiene:

$$\frac{d^2 Q_r}{dt^2} = \rho V c_p \frac{d^2 T}{dt^2} + US \frac{d(T - T_{fluido})}{dt} \quad (1.17)$$

da cui si capisce chiaramente come, perché si verifichi un fenomeno di runaway termico, ovvero un incremento del calore accumulato nel reattore in maniera sostenuta nel tempo ( $\frac{d^2 Q_r}{dt^2} > 0$ ), debbano necessariamente essere positivi i termini a destra dell'uguaglianza.

Sulla base delle precedenti considerazioni, le condizioni che descrivono il criterio e che devono verificarsi simultaneamente affinché si possa parlare di runaway termico, sono, quindi, le seguenti:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 T}{dt^2} > 0 \\ \frac{d(T - T_{fluido})}{dt} > 0 \end{array} \right. \quad (1.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 T}{dt^2} > 0 \\ \frac{d(T - T_{fluido})}{dt} > 0 \end{array} \right. \quad (1.19)$$

dove nel caso specifico considerato  $T_{fluido}$  è costante.

### 1.3.2 Il criterio di Morbidelli e Varma (1986)

Il criterio di Morbidelli e Varma (MV), appartiene come il criterio di Hub e Jones, alla categoria dei criteri basati sulla sensitività (<sup>1,4</sup>), che si distinguono da quelli basati sulla geometria del sistema. Tuttavia, come accennato precedentemente, può essere applicato solo *off-line* e questo ne limita l'interesse. In particolare, questo criterio si basa sull'osservazione che all'interfaccia tra la zona di stabilità ed instabilità (runaway) del sistema, la temperatura massima raggiungibile nel reattore ( $T_{MAX}$ ) è estremamente sensibile alle variazioni dei parametri operativi considerati. Tale criterio quindi, identifica come condizione di instabilità termica del sistema, la situazione in cui la sensitività normalizzata di  $T_{MAX}$  rispetto al valore della stessa  $T_{MAX}$  corrispondente al valore del parametro  $i$ -esimo considerato e rispetto al valore del parametro  $i$ -esimo considerato stesso è massima in valore assoluto, quindi quando:

$$s_{norm}^{obj} = \frac{\phi_i}{T_{MAX}} \frac{\partial T_{MAX}}{\partial \phi_i} = |s_{norm}^{obj}|_{MAX} \quad (1.20)$$

dove  $s_{norm}^{obj}$  (K/[ $\phi_i$ ]) è la sensitività normalizzata della funzione obiettivo ( $T_{MAX}$ ),  $T_{MAX}$  (K) è la temperatura massima del reattore,  $\phi_i$  ([ $\phi_i$ ]) è il parametro operativo  $i$ -esimo considerato,  $|s_{norm}^{obj}|_{MAX}$  (K/[ $\phi_i$ ]) è la sensitività massima della funzione obiettivo normalizzata. È dimostrabile, inoltre, come, nel caso in cui un incremento nel parametro  $\phi_i$  considerato comporti un aumento nella temperatura massima del reattore, la regione di runaway si trovi alla destra di  $|s_{norm}^{obj}|_{MAX}$ , mentre nel caso in cui un incremento nel parametro  $\phi_i$  considerato corrisponda ad un abbassamento di  $T_{MAX}$ , la regione di runaway sarà identificata come quella sinistra di  $|s_{norm}^{obj}|_{MAX}$ . In ogni caso, affinché il sistema possa realmente attraversare l'interfaccia di stabilità, e quindi entrare nella regione di runaway termico, bisogna aggiungere a considerazioni di tipo strettamente teorico alcune considerazioni pratiche, ovvero, non basta che  $s_{norm}^{obj}$  sia massima in valore assoluto, ma deve anche avere una magnitudo rilevante, cioè la dipendenza tra la temperatura massima nel reattore ed il parametro  $i$ -esimo considerato deve essere appunto rilevante, in caso contrario usare l'equazione (1.20) per predire il runaway termico non ha valore, poiché di fatto la funzione obiettivo non presenta sensibilità rispetto al parametro  $i$ -esimo considerato.

Al fine di poter dare a questo criterio un carattere generale, la sensitività normalizzata deve presentare un massimo simile qualsiasi sia il parametro operativo considerato, in caso contrario non è possibile definire una regione univoca per cui il sistema risulta instabile, in quanto si identificherebbero condizioni critiche diverse per parametri diversi considerati.

### 1.3.3 Il criterio dei diagrammi delimitativi (2006)

Negli ultimi anni è stato sviluppato un ulteriore criterio di predizione del runaway, il criterio dei diagrammi delimitativi (BDSC), il quale <sup>(5,6,7,8)</sup>, potendo essere utilizzato *on-line*, sopperisce all'impossibilità di utilizzare il criterio di Hub e Jones per reattori semi-continui, in quanto le disequazioni su cui si basa HJ sono ottenute considerando il prodotto US costante, approssimazione inadeguata per un reattore semi-continuo in quanto significherebbe considerare l'area di scambio termico invariante nel tempo, la quale invece è funzione del volume occupato dalla miscela all'interno del reattore, volume che durante l'intervallo di dosaggio del reagente limitante non può necessariamente essere considerato costante.

Il vantaggio principale di operare una reazione esotermica in semi-batch rispetto alla modalità batch è rappresentato dalla facilità di controllo del sistema conseguita grazie al dosaggio nel tempo del reagente alimentato, reagente che, invece, viene inserito all'inizio del ciclo in un reattore discontinuo. Tuttavia, un profilo di temperatura non ottimale, e quindi una velocità di reazione non sufficientemente elevata, può causare un accumulo di reagente dosato via via crescente nel tempo, situazione che, raggiunti determinati quantitativi, può risultare pericolosa, in quanto, in seguito ad eventi incidentali come un guasto al sistema di raffreddamento o all'agitatore, potrebbe causare l'insorgenza del fenomeno di runaway: è quindi estremamente importante limitare se non evitare questi accumuli ed è a questo proposito che è stato elaborato il BDSC.

Westerterp e Molga nel 2006 sono riusciti a individuare un criterio che permette di tenere conto della pericolosità degli accumuli introducendo il concetto di temperatura target ( $T_{ta}$ ), ovvero quella temperatura ideale che se venisse seguita durante la sintesi della reazione permetterebbe non solo di avere una produttività massima ma anche, e soprattutto, di evitare l'accumulo del reagente dosato; basandosi quindi sulle considerazioni precedenti la temperatura target viene definita come segue:

$$T_{ta} = T_{fluido} + \frac{1.05\Delta T_{adb}}{\varepsilon[W_t(1 + \varepsilon\theta + R_H)]} \quad (1.21)$$

dove  $\Delta T_{adb}$ (K) è il salto termico adiabatico,  $\varepsilon$  è la variazione relativa di volume,  $W_t$  è il numero di Westerterp,  $\theta$  è il tempo adimensionale,  $R_H$  è il rapporto tra le capacità termiche dei reagenti alle condizioni iniziali del processo; da sottolineare inoltre come l'equazione (1.21), una volta superato il tempo di dosaggio ( $t > t_{dose}$ ) viene risolta con  $\theta = 1$ .

Una peculiarità di questo criterio è che, a differenza di HJ e MV, non è basato sulla sensitività del sistema tale per cui esso non distingue solamente tra regione di runaway e non runaway ma identifica tre regioni diverse:

- la zona di ignizione marginale (MI) in cui la temperatura del reattore è molto al di sotto della temperatura target per cui il sistema si trova sì istantaneamente in una condizione sicura però si sta verificando un accumulo di reagente dosato crescente che potrebbe causare l'insorgenza di runaway termico in caso di guasto al sistema di raffreddamento/agitazione
- la zona QFS (*quick onset, fair conversion, and smooth temperature profile*), che è preferibile alla MI in quanto è il caso in cui la temperatura nel reattore approssima la temperatura target, limitando così enormemente l'accumulo, e quindi, permettendo una sicurezza maggiore in caso di guasti
- la zona di runaway (TR) in cui la temperatura nel reattore è superiore alla temperatura target.

Sulla base delle considerazioni precedenti si può quindi costruire il diagramma delimitativo il quale si basa sulla definizione della funzione matematica seguente:

$$F = \max[T(t) - T_{ta}(t)] = 0 \quad (1.22)$$

graficata al variare del parametro i-esimo considerato, la quale, rappresentando una misura della distanza tra lo stato del reattore e le condizioni operative sicure, permette facilmente di capire se il sistema si trova nella zona MI, QFS o TR.



# Capitolo 2

## Parametri e scenari

Diversi sono i parametri che permettono di prevenire i fenomeni di runaway, è quindi utile linearizzare i bilanci di energia al fine di esplicitarne le relazioni con la temperatura, così da avere un'idea più chiara delle cause che hanno provocato incidenti rilevanti nel corso degli anni, di cui è fornita una panoramica.

### 2.1 Parametri chiave

La temperatura nel reattore è il fattore discriminante tra le condizioni di stabilità del sistema e l'insorgenza di runaway: risulta quindi necessario focalizzarsi sui parametri che la influenzano, azione che può venire esplicitata attraverso la linearizzazione <sup>(9)</sup> dei bilanci di energia dei reattori considerati: (1.9) e (1.13).

Per il reattore discontinuo:

$$\frac{dT'}{dt} = \alpha T' + \beta c'_{H_2SO_4} + \gamma c'_{C_4H_6O_3} + \delta U' + \zeta T'_{fluido} \quad (2.1)$$

dove  $T'$  (K),  $c'_{H_2SO_4}$  (mol/m<sup>3</sup>),  $c'_{C_4H_6O_3}$  (mol/m<sup>3</sup>),  $U'$  (W) e  $T'_{fluido}$  (K) sono le variabili deviazione dallo stato nominale del sistema e  $\alpha$  (1/s),  $\beta$  (K m<sup>3</sup>/mol/s),  $\gamma$  (K m<sup>3</sup>/mol/s),  $\delta$  (K/J) e  $\zeta$  (1/s) sono i relativi coefficienti definiti in (2.3) ÷ (2.7).

Per il reattore semi-continuo invece:

$$\frac{dT'}{dt} = \eta T' + \beta c'_{H_2SO_4} + \gamma c'_{C_4H_6O_3} + \delta U' + \zeta T'_{fluido} + \lambda F'_{C_4H_6O_3} + \mu T'_{dose} \quad (2.2)$$

dove  $F'_{C_4H_6O_3}$  (m<sup>3</sup>/s) e  $T'_{dose}$  (K) sono le variabili deviazione per la portata volumetrica di anidride acetica entrante nel reattore semi-continuo e la relativa temperatura rispettivamente, mentre  $\eta$  (1/s),  $\beta$  (K mol/m<sup>3</sup>),  $\gamma$  (K m<sup>3</sup>/mol/s),  $\delta$  (K/J),  $\zeta$  (1/s),  $\lambda$  (K/m<sup>3</sup>),  $\mu$  (1/s) sono i coefficienti che pesano le variabili deviazione.

Per semplicità di trattazione (2.1) e (2.2) sono stati ottenuti considerando costanti le proprietà fisiche e geometriche del sistema ed evidenziando i soli parametri operativi del sistema e il coefficiente di scambio termico, legato al fenomeno di sporramento.

$$\alpha = \frac{V\Delta H_R A n \bar{T}^{-n-1} \frac{E_a}{RT^2} e^{-E_a/RT} \bar{c}_{H_2SO_4} \bar{c}_{C_4H_6O_3} - S\bar{U}}{M c_p} \quad (2.3)$$

$$\beta = \frac{V\Delta H_R A \bar{T}^{-n} e^{-\frac{E_a}{RT}} \bar{c}_{C_4H_6O_3}}{M c_p} \quad (2.4)$$

$$\gamma = \frac{V\Delta H_R A \bar{T}^{-n} e^{-\frac{E_a}{RT}} \bar{c}_{H_2SO_4}}{M c_p} \quad (2.5)$$

$$\delta = \frac{S(\bar{T}_{fluido} - \bar{T})}{M c_p} \quad (2.6)$$

$$\zeta = \frac{SU}{M c_p} \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{V\Delta H_R A n \bar{T}^{-n-1} \frac{E_a}{RT^2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \bar{c}_{H_2SO_4} \bar{c}_{C_4H_6O_3} - S\bar{U} - \rho_{C_4H_6O_3} \bar{F}_{C_4H_6O_3} c_{P_{C_4H_6O_3}}}{M c_p} \quad (2.8)$$

$$\lambda = \frac{\rho_{C_4H_6O_3} c_{P_{C_4H_6O_3}} (\bar{T} - \bar{T}_{dose}) - \Delta H_{mix} \tilde{\rho}_{C_4H_6O_3}}{M c_p} \quad (2.9)$$

$$\mu = \frac{\rho_{C_4H_6O_3} \bar{F}_{C_4H_6O_3} c_{P_{C_4H_6O_3}}}{M c_p} \quad (2.10)$$

dove  $\bar{T}$  (K),  $\bar{c}_{H_2SO_4}$  (mol/m<sup>3</sup>),  $\bar{c}_{C_4H_6O_3}$  (mol/m<sup>3</sup>),  $\bar{U}$  (W),  $\bar{T}_{fluido}$  (K),  $\bar{F}_{C_4H_6O_3}$  (m<sup>3</sup>/s) e  $\bar{T}_{dose}$  (K) sono le variabili nello stato nominale del sistema, ovvero corrispondenti ai valori di riferimento del caso base ed  $M$  (kg) è la massa reagente nel reattore,  $\rho_{C_4H_6O_3}$  (kg/m<sup>3</sup>) è la densità ponderale dell'anidride acetica,  $\Delta H_{mix}$  (J/mol) è il delta di mescolamento,  $\tilde{\rho}_{C_4H_6O_3}$  (mol/m<sup>3</sup>) è la densità molare dell'anidride acetica e  $c_{P_{C_4H_6O_3}}$  (J/kg/K) è il relativo calore specifico massico.

Si nota chiaramente come ogni coefficiente abbia un peso diverso dall'altro e come questo dipenda dai valori impostati nella configurazione standard. La temperatura iniziale della miscela reagente ( $\bar{T}$ ) è estremamente importante per il caso batch in quanto da essa dipende il fatto di poter raggiungere o meno le condizioni di runaway termico. Una temperatura troppo bassa, infatti, impedisce alla reazione l'innesco, in quanto, per poter partire ogni reazione deve avere un'energia sufficientemente elevata, almeno superiore all'energia di attivazione propria della reazione stessa. Una temperatura iniziale troppo alta, invece, permette alla reazione di innescarsi e avanzare velocemente con una conseguente, per reazioni esotermiche, produzione di calore via via più rapida, istante dopo istante, e il raggiungimento delle condizioni di instabilità in un tempo breve e senza che il sistema di controllo riesca ad evitarne l'insorgenza: è quindi necessario individuare un limite oltre il quale non andare. La temperatura iniziale della miscela invece ha un impatto molto limitato sul sistema discontinuo in quanto all'istante  $t=0s$ , ovvero nello stato nominale, è presente solo il carico costituito da acido solforico e metanolo

per cui  $\bar{T}$  ha un livello di incisione sull'ignizione della reazione molto basso tanto che il reagente dosato non è ancora presente.

Discorso più generale vale invece per la temperatura nella camicia ( $T_{fluido}$ ), la quale deve essere impostata in modo tale che la reazione sia sempre sotto controllo, evitando repentini aumenti di temperatura, essa ha quindi un'influenza sul lungo periodo mentre la temperatura iniziale di miscela incide limitatamente nei primi secondi della reazione. Possono essere definiti quindi dei valori limite sia per la temperatura iniziale di processo che per la temperatura in camicia, detti anche temperature critiche ( $T_{crit}$ ), oltre i quali, per una data configurazione del sistema, si può avere il verificarsi non solo del fenomeno di runaway termico bensì anche di un evento incidentale, quale può essere l'esplosione, la foratura o l'incendio del reattore.

La concentrazione di catalizzatore, invece, agisce in modo differente sul sistema rispetto ai precedenti parametri, pur portando allo stesso risultato: essa infatti abbassa l'energia di attivazione della reazione, favorendone così l'innescò e incrementandone la velocità di avanzamento e, di conseguenza, la potenza termica prodotta. È evidente, quindi, come un errato dosaggio del catalizzatore possa comportare il raggiungimento di condizioni favorevoli al runaway con conseguente possibilità di verifica di un evento incidentale.

Un ulteriore parametro chiave è la concentrazione di reagente limitante, maggiormente critico rispetto alla concentrazione di catalizzatore in quanto non agisce solo in termini incrementali sulla velocità di reazione ma anche sulla durata della reazione causando una maggiore produzione di calore con conseguenti effetti drammatici sul reattore come può essere la sovrappressione con conseguente esplosione. Essa dipende dal quantitativo inserito nel carico iniziale per quanto riguarda il reattore batch mentre dipende dal tempo di dosaggio e dalla portata alimentata per quanto riguarda il reattore discontinuo: analizzare l'evoluzione del sistema al variare di questi parametri è dunque fondamentale, al fine di riuscire a trovare le condizioni ottimali di lavoro.

Un fattore su cui è difficile agire è invece il coefficiente globale di scambio termico, oggetto dello sporco intrinseco di ogni apparecchiatura, fenomeno che causa una diminuzione del coefficiente globale di scambio termico con conseguente riduzione della capacità di raffreddamento della camicia.

Infine un ruolo minore, ma comunque da considerare, è quello rappresentato dalla temperatura del reagente dosato,  $T_{dose}$ , parametro limitato al solo reattore semi-continuo, il quale può aiutare a controllare la temperatura nel reattore garantendo così una maggiore sicurezza nell'operazione dell'apparecchiatura.

## 2.2 Scenari

In letteratura si citano diversi esempi di incidenti causati da runaway termico, di portata spesso non trascurabile. In particolare si possono distinguere due diverse sequenze di incidenti, tra loro consecutive, la prima riguarda eventi come l'esplosione, l'incendio o la foratura del reattore, a cui può seguire una seconda sequenza di accadimenti in grado di dare vita ad un effetto domino, con conseguenti danni non solo alle persone e strutture direttamente coinvolte nel processo ma anche a quelle poste al di fuori del perimetro dell'impianto o laboratorio interessato dall'incidente: un esempio è la propagazione di frammenti di apparecchiature coinvolte nell'incidente anche centinaia di metri di distanza dal luogo dell'avvenimento. Le cause di questo fenomeno possono essere diverse: un errato dimensionamento del sistema di raffreddamento, un guasto al sistema di raffreddamento stesso, un malfunzionamento della valvola di sfogo, un eccessivo sporcamento della superficie di scambio termico, un'eccessiva alimentazione dei reagenti, un guasto al miscelatore, un'errata stima della cinetica di reazione, la presenza di impurità, un inadeguato miscelamento dei reagenti, ecc.

I gravi incidenti di Seveso (1976) e Bhopal (1984), hanno fatto storia nell'analisi e prevenzione del rischio industriale; tuttavia. Purtroppo, gli scenari di cui viene data di seguito una panoramica, fanno capire come, a distanza di più di 30 anni da quegli accadimenti, non si sia ancora riusciti a fermare il manifestarsi di disastrosi fenomeni di runaway.

### *2.2.1 Jacksonville: guasto al sistema di controllo in reattore discontinuo (2007)*

A Jacksonville (<sup>10</sup>), in Florida, nel 2007, si verificò un incidente in un impianto di produzione del metilciclopentadienil-tricarbonil-manganese (MMT), composto che veniva prodotto in un reattore discontinuo di volume pari a 9.5 m<sup>3</sup>, a seguito di un guasto al sistema di raffreddamento. Le ipotesi più probabili avanzarono un blocco della linea od un guasto di una valvola, con conseguente deviazione della temperatura dal valore di set-point che portò a runaway termico, il quale provocò, a sua volta, una sovrappressione tale da portare all'esplosione del reattore e successivo incendio dei vapori infiammabili emessi, causando il decesso di 4 persone ed il ferimento di altre 32.

### *2.2.2 Hartlepool: temperatura eccessivamente bassa del fluido alimentato in reattore semi-continuo (1999)*

Nel 1999, nei pressi di Hartlepool (<sup>11</sup>), Inghilterra, si verificò un runaway in un reattore semi-discontinuo: la temperatura del propilene ossido alimentato continuamente al reattore era troppo bassa, tale per cui la reazione di alcossilazione procedeva lentamente, di conseguenza il

propilene ossido cominciò ad accumularsi. Concentrazioni via via maggiori di propilene ossido causarono un aumento del calore di reazione con conseguente elevato aumento della temperatura nel reattore, e consecutiva alta velocità di reazione. Tutto ciò provocò una forte sovrappressione che fortunatamente comportò il solo rilascio in atmosfera di circa 5 tonnellate di miscela liquido-vapore in seguito alla rottura del disco di rottura.

### *2.2.3 Morganton: eccessiva concentrazione reagente (2006)*

Ruolo fondamentale nell'incidente presso la Synthron di Morganton (<sup>12</sup>), in Nord Carolina, fu la concentrazione di monomero nel reattore batch di polimerizzazione. L'azienda aveva ricevuto ordine di produrre una quantità maggiore di additivo per cui venne caricata una quantità maggiore di monomero nel reattore, quantità che portò ad una velocità di reazione più che raddoppiata con la conseguente incapacità del sistema di controllo di rimuovere la potenza termica generata e l'insorgenza di runaway che portò alla fuoriuscita dei vapori attraverso i passi d'uomo, vapori che incontrarono una fonte di innesco ed esplosero, causando la morte di un operatore, il ferimento di altri 14 e il collasso dell'edificio in cui veniva svolto il processo, oltre a danni agli edifici circostanti.

### *2.2.4 Taiwan: temperatura di lavoro eccessivamente alta e sistema di controllo inadeguato (2001)*

Nel maggio del 2001, a Taiwan (<sup>13</sup>), si ebbe l'esplosione di un reattore batch dedicato alla produzione di resine acriliche a partire da monomeri acrilici. Le cause furono attribuite principalmente all'errata progettazione del processo. La polimerizzazione veniva fatta avvenire a temperature troppo elevate, per le quali la velocità di reazione era estremamente veloce; bastò una disattenzione dell'operatore nell'azionamento del sistema di controllo manuale a far sì che il fenomeno di runaway non venisse arrestato ma sfociasse in un rilascio del contenuto del reattore e seguente flash, con i vapori che, incontrando una fonte di innesco, causarono un'esplosione nonché incendi diffusi che costarono la vita ad un uomo e il ferimento di altri 112.

È chiaro quindi dagli scenari incidentali presentati come le concentrazioni, le temperature, nonché il sistema di controllo, giochino un ruolo fondamentale nella prevenzione di disastri di portata così significativa.



# Capitolo 3

## Ambiente di simulazione

Gli esperimenti in laboratorio richiedono tempo, risorse economiche e soprattutto devono essere svolti in sicurezza, è utile quindi, dopo aver eseguito uno studio sperimentale preliminare, spostare l'attenzione dall'azione sul campo al lavoro al simulatore, in particolare per questo progetto è stato scelto come software operativo Aspen Plus V9. Al fine di garantire l'affidabilità dei risultati, è fondamentale, per prima cosa, definire il modello termodinamico adatto al sistema preso in considerazione, e successivamente implementare correttamente il sistema di riferimento nel simulatore.

### 3.1 Modello termodinamico

Si è proceduto a determinare rigorosamente il modello termodinamico (<sup>3,14</sup>) su cui basare il calcolo dell'equilibrio liquido-vapore. Esso è, infatti, il punto fondamentale di ogni simulatore di processo: sul modello termodinamico si basano tutti i bilanci di materia, energia e specie, da cui la sua importanza. Sono stati confrontati quattro diversi modelli termodinamici:

- Soave-Redlich-Kwong (SRK)
- Peng-Robinson (PENG-ROB)
- Non-random two-liquid (NRTL)
- UNIversal QUAsiChemical (UNIQUAC)

Tali metodi sono ampiamente validati per le condizioni di lavoro considerate, ovvero una reazione in fase liquida ed effettuata a pressione atmosferica e temperature modeste.

Il confronto tra i vari modelli è stato operato valutando la riproducibilità dei dati sperimentali da parte degli stessi per miscele binarie costituite dai composti presenti nell'ambiente di reazione, con i rispettivi parametri binari regrediti dai dati stessi. Quindi, allo scopo di garantire una sensibilità maggiore della regressione, sono stati considerati i dataset presenti nel simulatore contenenti i dati nelle condizioni termodinamiche che rispecchiano il più possibile le condizioni di lavoro del sistema, da cui la scelta di utilizzare dati di equilibri liquido-vapore isobarici (pressione atmosferica). Non si è potuto tuttavia operare un confronto tra i modelli per tutti i binari tra i componenti del sistema, in quanto per l'equilibrio anidride acetica-metanolo e per tutti i binari coinvolgenti l'acido solforico non è stato possibile reperire alcun dato né nella

banca dati a disposizione del simulatore (NIST) né in banche dati private od in letteratura. È stato comunque possibile studiare cinque diverse miscele binarie:

- anidride acetica-acido acetico,
- anidride acetica-metilacetato,
- acido acetico-metanolo,
- acido acetico-metilacetato,
- metilacetato-metanolo.

Si può notare come i modelli precedentemente elencati siano molto diversi tra loro: sono stati considerati essenzialmente due differenti approcci al calcolo degli equilibri termodinamici: equazioni di stato, ovvero SRK e PENG-ROB, e modelli per i coefficienti di attività, ovvero NRTL e UNIQUAC.

In un primo approccio al problema, per quanto concerne le equazioni di stato, sono state considerate le regole di miscela classiche, riassunte dal seguente sistema di equazioni:

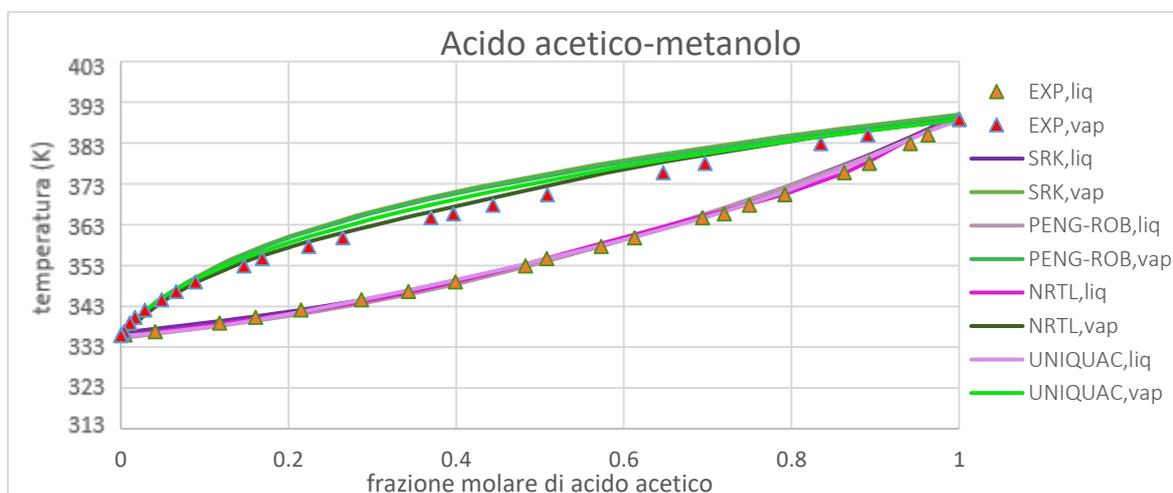
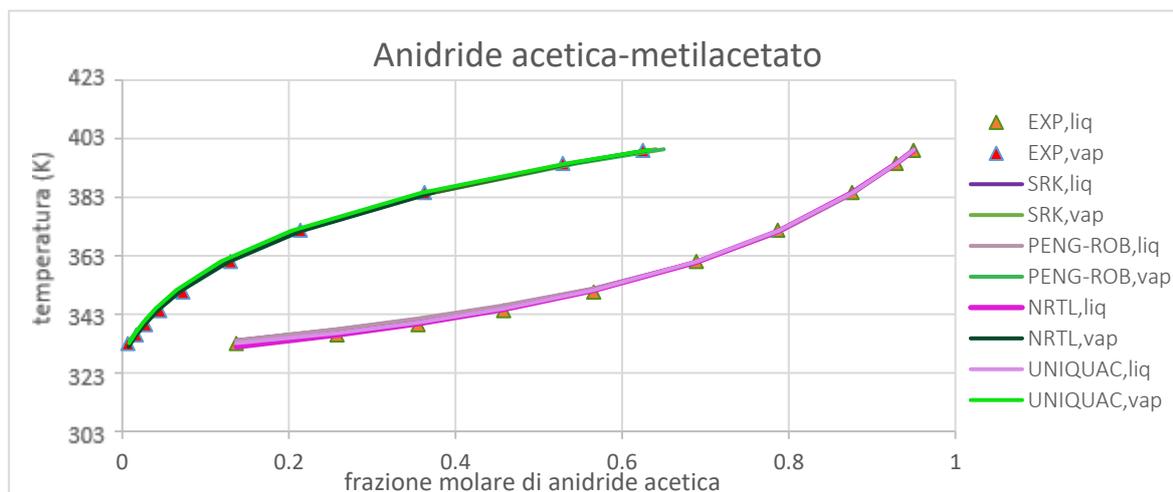
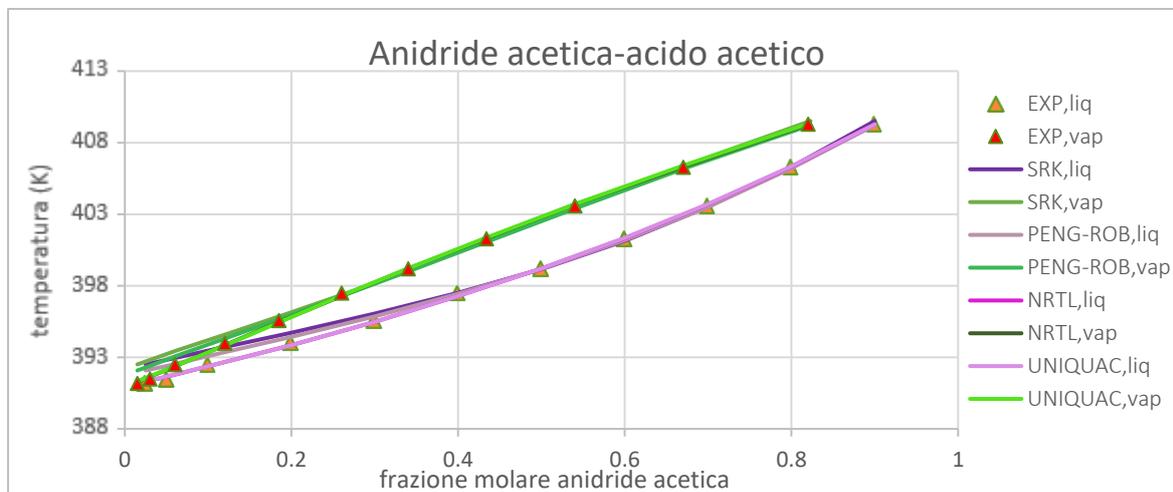
$$\left\{ \begin{array}{l} a_m = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} z_i z_j \sqrt{a_i^* a_j^*} \cdot (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_i^{NC} z_i b_i^* \end{array} \right. \quad (3.1)$$

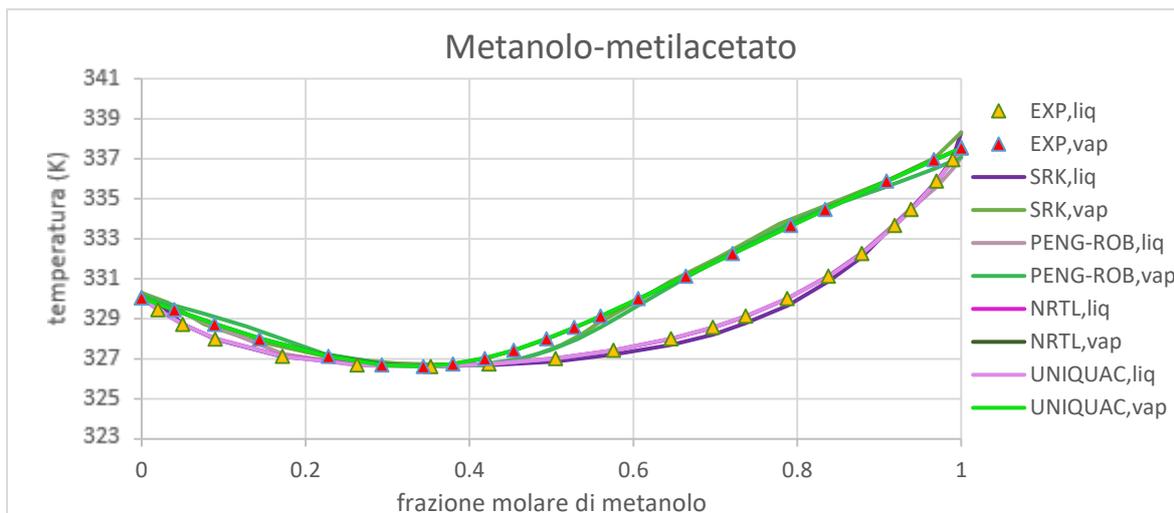
$$\left. \begin{array}{l} \\ b_m = \sum_i^{NC} z_i b_i^* \end{array} \right\} \quad (3.2)$$

dove  $a_m$  e  $b_m$  sono i parametri di miscela delle equazioni di stato legati alle forze di attrazione e repulsione rispettivamente,  $NC$  è il numero di componenti costituenti la miscela,  $z_i$  e  $z_j$  sono le frazioni molari dei componenti  $i$ -esimo e  $j$ -esimo rispettivamente considerati,  $a_i^*$  e  $a_j^*$  sono i parametri delle equazioni di stato legati alle forze di attrazione per le sostanze  $i$  e  $j$  considerate pure,  $k_{ij}$  è un fattore correttivo,  $b_i^*$  è il parametro di repulsione delle equazioni di stato per la sostanza  $i$ -esima considerata pura. Si può osservare come nel sistema la costante  $k_{ij}$  sia un parametro binario, la cui introduzione permette un sensibile miglioramento nella descrizione delle proprietà della miscela da parte delle equazioni di stato, da cui la necessità di regredirlo tramite dati sperimentali, al fine di aumentare così l'efficacia del modello stesso.

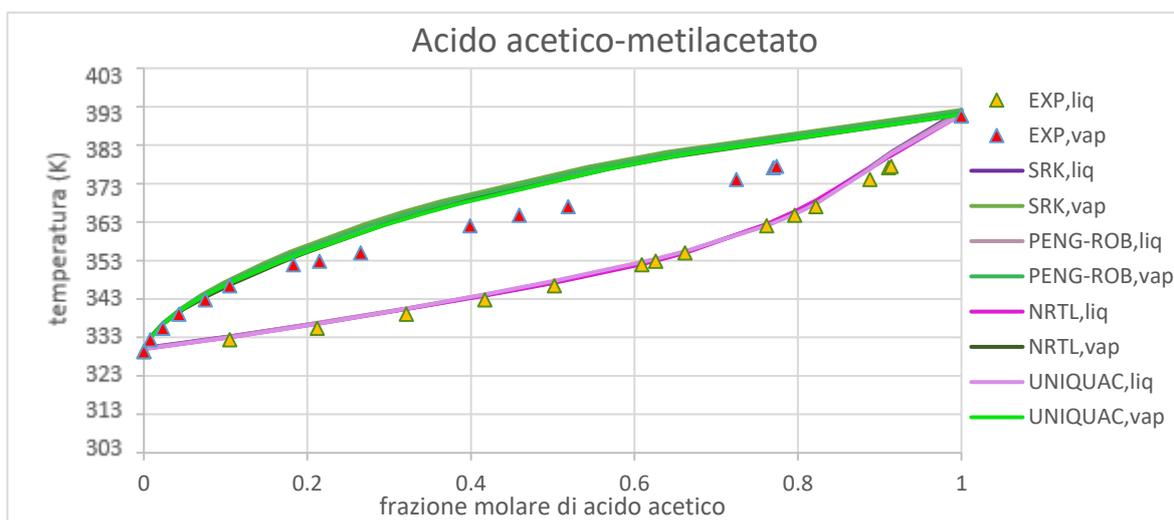
Per quanto riguarda i modelli dei coefficienti di attività, i parametri binari in gioco sono diversi rispetto alle equazioni di stato: per il modello NRTL sono stati regrediti  $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  dove i primi due parametri sono caratteristici dell'interazione  $i$ - $j$  mentre il terzo è legato alla non-randomicità della miscela, per il modello UNIQUAC, invece, sono stati regrediti  $\Delta a_{ij}$  e  $\Delta a_{ji}$ , entrambi legati alle caratteristiche energetiche del binario  $i$ - $j$  considerato.

Definiti i componenti in gioco, selezionati i modelli termodinamici da confrontare e i dati sperimentali su cui sviluppare lo studio, mediante il simulatore di processo si sono potuti ottenere i seguenti profili temperatura-composizione (Txy) parametrici nella pressione (1 bar):





**Figura 3.4.** Equilibrio liquido-vapore per la miscela binaria metanolo-metilacetato



**Figura 3.5.** Equilibrio liquido-vapore per la miscela binaria acido acetico-metilacetato

Si può notare come per i primi due equilibri considerati, in particolare per il secondo, la riproducibilità dei dati sperimentali si possa considerare buona, indifferentemente dal modello considerato (PENG-ROB, SRK, NRTL, UNIQUAC), invece, per le miscele acido acetico-metanolo, acido acetico-metilacetato e acido acetico-metanolo non si può definire un andamento soddisfacente comune per tutti i modelli e addirittura per la miscela acido acetico-metilacetato si può rilevare come la predizione della fase vapore sia molto scarsa per tutti i modelli. Ad ogni modo, le miscele composte da acido acetico-metanolo e metanolo-metilacetato sono quelle più interessanti a livello di studio e permettono una discriminazione maggiore tra i modelli, in particolare nella prima delle due miscele. Si può notare inoltre che, pur presentando tutti i modelli una buona predizione della fase liquida, la predizione della fase vapore risulta migliore da parte dei modelli di coefficienti di attività, specie da parte del NRTL. Soffermandosi sulla miscela metanolo-metilacetato si ha un'ulteriore spaccatura tra il comportamento delle equazioni di stato e dei modelli di coefficienti di attività: si vede

chiaramente infatti come la riproduzione dei dati sperimentali sia fortemente migliore per NRTL e UNIQUAC, sia per fase liquida che per la fase vapore rispetto a SRK e PENG-ROB.

Alla luce delle considerazioni precedenti si può concludere come la fase liquida sia riprodotta in maniera sufficiente buona da tutti e quattro i modelli, ad eccezione della miscela azeotropica metanolo-metilacetato. Si riscontra tuttavia una differenza notevole tra i vari approcci per quanto concerne la fase vapore, soprattutto per quanto riguarda le miscele acido acetico-metanolo e acido acetico-metilacetato, tale per cui si rendono preferibili i modelli di coefficienti di attività. Pur notando come non ci sia una differenza netta tra NRTL e UNIQUAC, è preferibile scegliere, come modello termodinamico su cui basare la simulazione, il Non-random two-liquid, soprattutto alla luce della migliore predizione della fase vapore nella miscela acido acetico-metanolo.

Infine, relativamente alle miscele che non è stato possibile considerare nella regressione, si è reso necessario utilizzare il metodo UNIFAC per quanto riguarda la coppia anidride acetica-metanolo, mentre per le miscele binarie comprendenti acido solforico, il sistema non è stato in grado di predire i parametri binari attraverso il modello UNIFAC, da cui la necessità di dover usare i parametri di default del simulatore per questi binari.

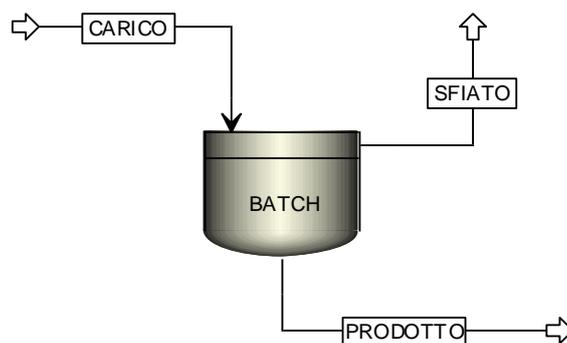
## 3.2 Implementazione dei reattori

Ad ogni modo prima di passare alla simulazione di processo sono stati adottati due accorgimenti relativamente al modello termodinamico utilizzato. Al fine di evitare problemi con la convergenza delle simulazioni, visto l'elevato numero di parametri binari temperatura dipendenti considerato, si è deciso successivamente di limitare la regressione ai parametri principali  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  e  $c_{ij}$ , in modo tale così da ridurre al minimo le ripercussioni delle oscillazioni di temperatura sul modello, senza invalidare con ciò le considerazioni fatte sulla bontà del modello NRTL rispetto agli altri metodi esaminati. Un ulteriore accorgimento è stato adottato relativamente all'entalpia di reazione di (1.1): il software predice un valore di entalpia di reazione differente dalla letteratura, indipendentemente dal modello termodinamico considerato, notando come il problema fosse relativo alle entalpie standard di formazione dell'acido acetico e dell'acido solforico: si sono, quindi, modificati, opportunamente, i relativi parametri DHFORM, in modo tale che il valore dell'entalpia standard di reazione (pressione di 1 atmosfera e temperatura di 25°C) predetto da parte del modello termodinamico fosse circa uguale al valore di letteratura di -65000 J/mol.

### 3.2.1 Reattore batch (R-BATCH)

La prima analisi ha riguardato l'apparecchiatura di laboratorio. Si è, quindi, implementato in Aspen Plus un reattore batch sfruttando il modello R-BATCH<sup>(15)</sup> caratterizzato da un carico

iniziale, ovvero la miscela dei reagenti e del catalizzatore, e uno scarico finale, necessariamente da definire nel modello, ovvero il prodotto della reazione, cioè metilacetato, acido acetico, acido solforico e i reagenti non reagiti; inoltre, è stato tenuto conto del disco di rottura presente nell'apparecchiatura di laboratorio inserendo uno sfiato nel sistema simulato, tale per cui se la pressione all'interno del reattore supera i 5 bar si ha rilascio dei vapori dal reattore. L'unità di processo analizzata in Aspen Plus V9 è la seguente:



**Figura 3.6.** Diagramma di flusso implementato in Aspen Plus V9

Inoltre, seppur non rappresentato in Figura 3.6., il reattore è dotato anche di un sistema di raffreddamento a camicia, attivato selezionando nel Setup del reattore l'opzione “*Constant thermal fluid temperature*”, i cui valori di riferimento sono:

**Tabella 3.1.** Proprietà del sistema di refrigerazione

$U$ (W/m <sup>2</sup> /K)	186.124
$S$ (m <sup>2</sup> )	0.02031

Il sistema di controllo considerato è perfetto, in particolare la temperatura nella camicia è costante. Selezionando inoltre nel Setup l'opzione “*Constant heat duty*” nullo, si è potuto simulare un reattore adiabatico e invece selezionando l'opzione “*Heat duty profile*”, si è potuto simulare la situazione di guasto al sistema di controllo stesso.

### 3.2.2 Reattore semi-batch (R-BATCH)

Il secondo reattore analizzato è il semi-batch. Si è, quindi, modificato il reattore batch precedentemente implementato, alimentando non più l'anidride acetica in modo discontinuo attraverso un carico iniziale bensì in modo continuo, tramite un flusso caratterizzato da un determinato tempo di dosaggio e una data temperatura, di conseguenza la rappresentazione per il reattore semi-continuo risultante in Aspen Plus è Figura 3.7.

Come accennato precedentemente in §3.2.1, in Aspen Plus il coefficiente globale di scambio termico e l'area di scambio termico sono definite costanti. l'assunzione di  $U$  costante può essere ritenuta valida per entrambi i reattori considerati, tuttavia non è corretto ritenere che l'area di scambio termico sia fissa anche per il caso di reattore semi-continuo, motivo per cui si è reso

necessario introdurre la dipendenza dell'area dal volume occupato dalla miscela attraverso lo sviluppo di una subroutine esterna al software, descritta in appendice, utilizzabile attraverso la selezione della specifica "Heat transfer user subroutine" nel Setup.

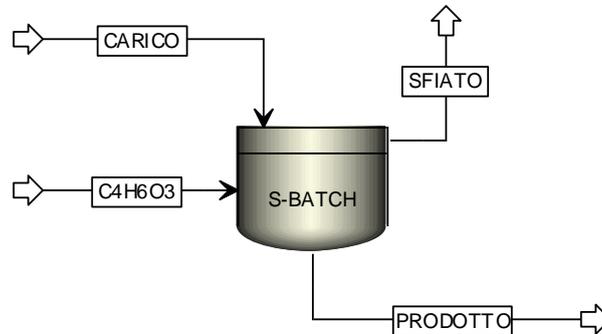


Figura 3.7. Schema del reattore semi-batch implementato in Aspen Plus

La dipendenza considerata è descritta dal seguente sistema di equazioni, assumendo che l'area di scambio termico sia invariante una volta terminato il dosaggio dell'anidride acetica:

$$\begin{cases} S = S_0 \left( 1 + \frac{F_{C_4H_6O_3} t}{V_0} \right) & \text{se } t < t_{dose} \end{cases} \quad (3.3)$$

$$\begin{cases} S = S_0 \left( 1 + \frac{F_{C_4H_6O_3} t_{dose}}{V_0} \right) & \text{se } t \geq t_{dose} \end{cases} \quad (3.4)$$

dove  $S$  ( $m^2$ ) è l'area di scambio attuale,  $S_0$  ( $m^2$ ) è l'area di scambio iniziale prima dell'ingresso del reagente limitante nel reattore,  $V_0$  ( $m^3$ ) è il volume occupato dal carico iniziale.



# Capitolo 4

## Analisi del reattore discontinuo

Prevedendo un carico iniziale di tutte le sostanze reagenti, il reattore discontinuo rappresenta un ambiente molto favorevole all'insorgenza di runaway termico. Analizzarne le risposte al variare dei relativi parametri chiave è quindi importante; tenendo presente come queste dipendano fortemente da come opera il reattore, verranno quindi considerati tre scenari di operazione distinti, ovvero: reattore adiabatico (i.e. assenza di sistema di controllo), reattore isoperibolico (i.e. presenza di sistema di controllo) e reattore isoperibolico che passa a reattore adiabatico (i.e. guasto del sistema di controllo).

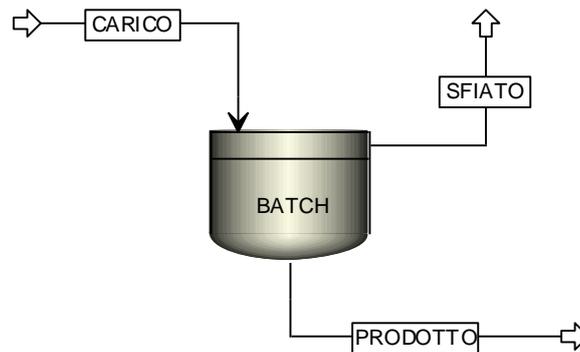


Figura 4.1. Rappresentazione in Aspen Plus del reattore batch

### 4.1 Reattore batch adiabatico

Lo studio rivolge dapprima la propria attenzione sull'operazione adiabatica del reattore discontinuo.

L'utilizzo di reattori adiabatici per processi in cui sono coinvolte reazioni esotermiche è un'eventualità assolutamente da evitare, in quanto l'assenza di potenza termica scambiata con l'esterno infatti comporta il rilascio del calore di reazione prodotto dal sistema alla stessa massa reagente, causando, vista l'assenza di un sistema di raffreddamento, un progressivo incremento della temperatura di miscela con conseguente insorgenza di runaway <sup>(16)</sup>.

Il bilancio di energia per il reattore adiabatico, da (1.9), risulta quindi essere:

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = V(-\Delta H_R)R = \frac{dQ_R}{dt} \quad (4.1)$$

dove appunto si nota l'assenza del termine  $\dot{Q}$ , ovvero della potenza termica scambiata con l'ambiente.

#### 4.1.1. Caso base

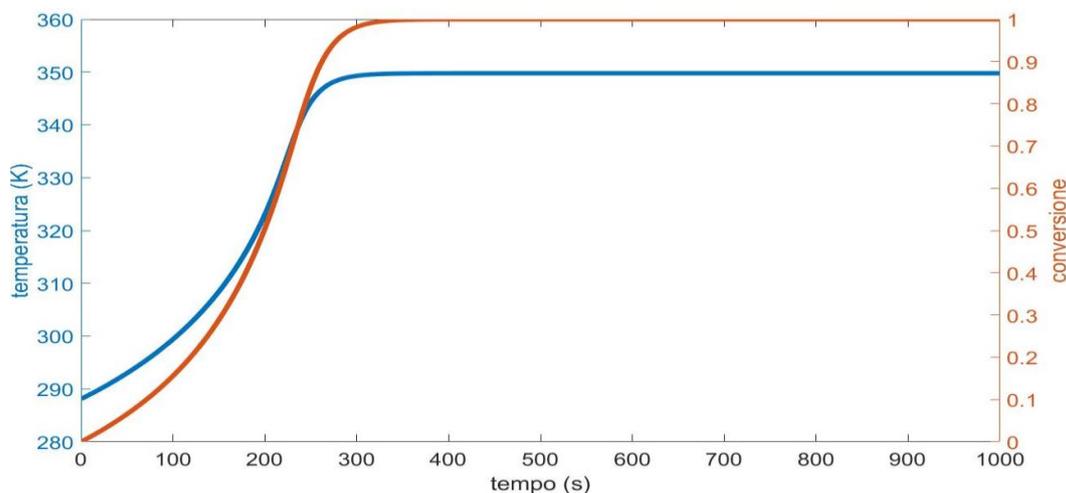
Si assume che la reazione di esterificazione avvenga su scala di laboratorio, sono quindi considerate quantità molari molto limitate, in particolare per il caso base, usato come riferimento, sono caricate nel reattore 0.8 moli di anidride acetica, 7 moli di metanolo e 0.0055 moli di acido solforico; non essendo richieste particolari condizioni di lavoro per il processo è stato considerato che il carico si trovi a 15°C ed a pressione di 1 bar.

Le specifiche del caso base sono riassunte in Tabella 4.1:

**Tabella 4.1.** Condizioni di riferimento del sistema

	$T$ (K)	$P$ (bar)	$N_{C_4H_6O_3}$ (mol)	$N_{CH_3OH}$ (mol)	$N_{H_2SO_4}$ (mol)
<b>CARICO</b>	288.15	1	0.8	7	0.0055

Una prima simulazione del sistema in operazione adiabatica, secondo le specifiche di cui in Tabella 4.1, ha permesso di ottenere i seguenti profili di temperatura e conversione di anidride acetica:



**Figura 4.2.** Profili di temperatura (curva blu) e conversione di anidride acetica (curva arancione) per il caso base adiabatico

La Figura 4.2 mostra come l'avanzamento della reazione sia accompagnato da un incremento della temperatura del reattore, come preventivato trattandosi di una reazione esotermica, in particolare si può quantificare il salto di temperatura adiabatico ( $\Delta T_{adb}$ ) in circa 60 K, in accordo con quanto predetto da (4.2):

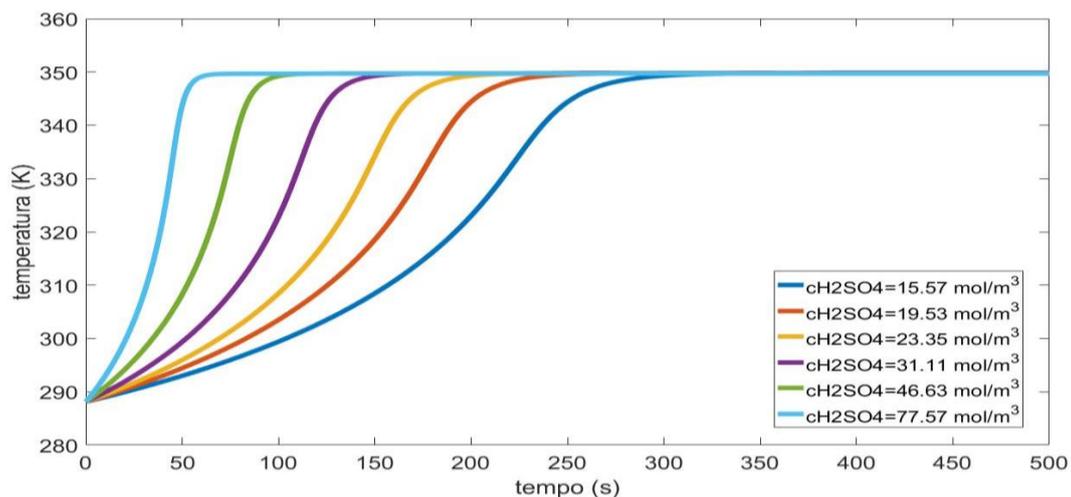
$$\Delta T_{adb} = \frac{-\Delta H_R C_{C_4H_6O_3}}{\rho C_P} \quad (4.2)$$

Notando come la reazione si estingua in un breve lasso di tempo, circa 400 secondi, è opportuno fissare un tempo di interesse di 500s per le simulazioni successive.

#### 4.1.2 Variazione della concentrazione di catalizzatore in soluzione

Il catalizzatore (<sup>17</sup>), nel caso specifico trattato è l'acido solforico, ha la capacità di abbassare l'energia di attivazione della reazione, permettendo, quindi, un avanzamento della stessa anche alle basse temperature definite per il processo. L'azione dell'acido sul sistema viene tenuta in considerazione tramite la presenza di  $c_{H_2SO_4}$  nel modello cinetico, all'interno della costante cinetica di reazione (1.5).

È facile, quindi, immaginare come, vista la proporzionalità tra  $c_{H_2SO_4}$  ed  $R$  e l'esotermicità della reazione coinvolta, un aumento della concentrazione di catalizzatore nella soluzione comporti un incremento del calore sviluppato nel reattore, come effettivamente testimoniato da Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della concentrazione di acido solforico nel carico

Si può osservare come l'incremento di temperatura registrato dal sistema al variare della concentrazione di acido solforico nel carico sia equivalente al valore riscontrato per il caso base, ca. 60 K, risulta quindi come la temperatura massima raggiunta dal sistema, in caso di operazione adiabatica, sia indipendente dalla quantità di acido caricata nel reattore, aspetto dovuto al fatto che il catalizzatore agisce esclusivamente sulla cinetica di reazione ma non ha alcuna influenza sul calore di reazione, come sottolineato da (4.2).

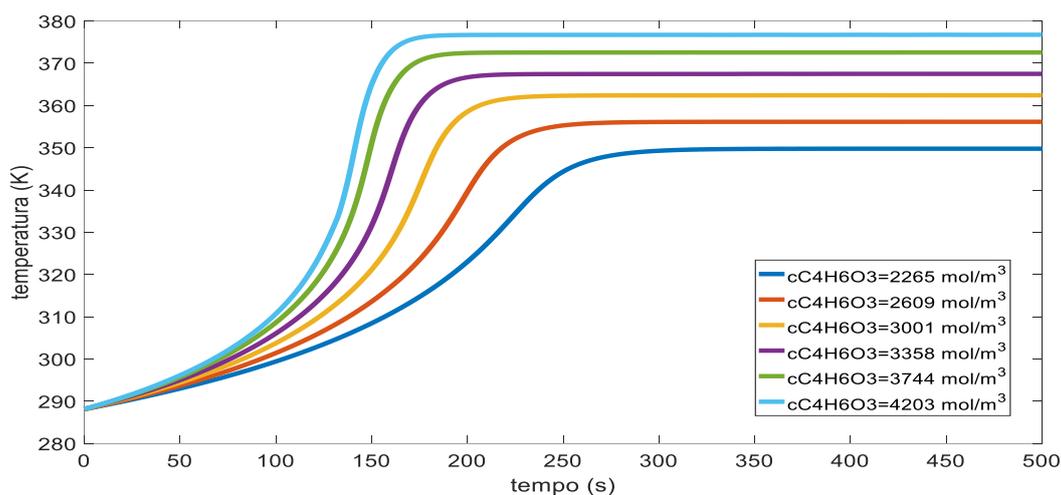
Da quanto evidenziato emerge il meccanismo con cui agisce il catalizzatore sul sistema: l'acido solforico, abbassando l'energia di attivazione della reazione, ne aumenta la velocità di avanzamento comportando il raggiungimento della conversione unitaria in tempi sempre minori all'aumentare della propria concentrazione; da notare, inoltre, come la temperatura massima del sistema non sia solo uguale per ogni configurazione considerata ma rappresenti anche lo

stato di equilibrio al quale il sistema naturalmente tende. Una volta esaurita la reazione, il sistema non se ne discosta in quanto l'assenza di flussi termici scambiati con l'esterno causa il mantenimento della miscela di reazione sempre alla medesima temperatura.

#### 4.1.3 Variazione della concentrazione di anidride acetica in soluzione

La reazione di esterificazione è considerata avvenire in largo eccesso di metanolo, risulta, quindi, come l'anidride acetica sia il reagente limitante del sistema. Ne consegue, allora, come  $c_{C_4H_6O_3}$  sia un parametro molto importante nell'evoluzione termica del sistema, in quanto, un suo consumo totale comporta l'estinzione della reazione.

Sulla base delle considerazioni precedenti, la quantità di anidride acetica nel reattore risulta un parametro molto importante, essa infatti, oltre ad avere un'influenza sulla cinetica di reazione equivalente a quanto stabilito per l'acido solforico (1.6), seppure il meccanismo sia differente, determina anche il valore della temperatura massima raggiungibile dal sistema (4.2), aspetto su cui il catalizzatore, come affermato in §4.1.2, non incide.



**Figura 4.5.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della concentrazione di anidride acetica nel carico

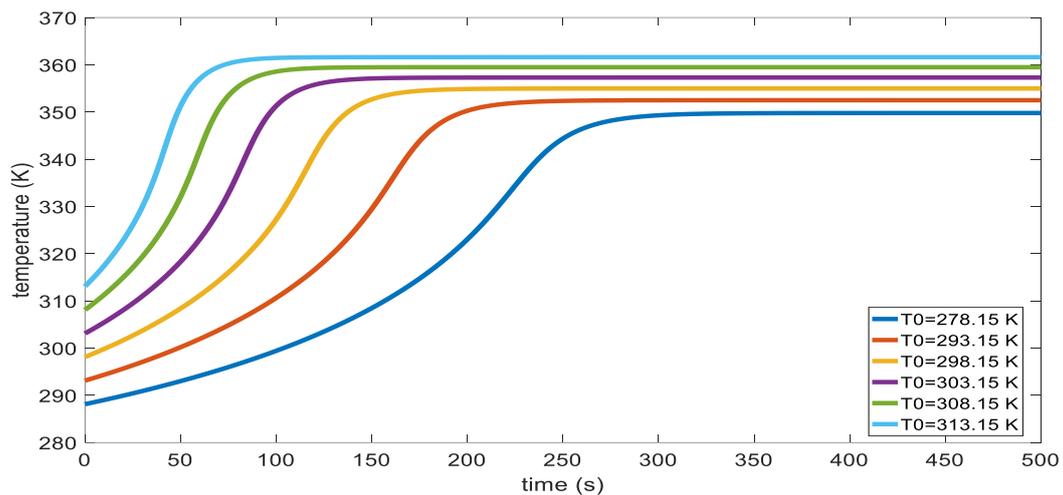
Incrementare la concentrazione di anidride acetica in soluzione, infatti, significa alimentare una quantità maggiore di reagente limitante, a parità di metanolo caricato, e quindi fornire al sistema una maggiore capacità di produrre calore, il che si ripercuote sul  $\Delta T_{adb}$  del sistema, come evidenziato da Figura 4.5.

Si vede come il profilo di temperatura segue l'andamento del caso precedente, §4.1.3, dovuto al fatto che la velocità di reazione dipende linearmente sia da  $c_{H_2SO_4}$  che da  $c_{C_4H_6O_3}$ ; tuttavia ora il salto termico adiabatico è dipendente dalla concentrazione di anidride acetica nella miscela, basti notare, infatti, come aumentando la concentrazione di anidride acetica in soluzione fino a 1.855 volte il valore iniziale, si passi da un salto termico adiabatico di circa 60 K ad uno di circa

90 K: è quindi chiara la notevole importanza che riveste la concentrazione di reagente limitante nella progettazione di un qualsivoglia processo, in particolar modo se esotermico.

#### 4.1.4. Variazione della temperatura iniziale di miscela

Un altro parametro interessante da analizzare è la temperatura iniziale di miscela <sup>(17)</sup>, che ha un'influenza notevole sulla dinamica del sistema, come si evince da Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della temperatura iniziale del carico

Si riscontra come valori differenti di temperatura iniziale del carico comportino il raggiungimento di stati di equilibrio diversi da parte del sistema, rappresentati da differenti temperature di fiamma, quantificabili secondo la seguente equazione:

$$T_{MAX} = T_0 + \Delta T_{adb} \quad (4.3)$$

dove  $T_0$  (K) è la temperatura del carico iniziale.

In base alle considerazioni precedenti è quindi chiaro come la temperatura iniziale influenzi lo stato finale del sistema, tuttavia essa agisce anche sulla dinamica del sistema stesso: è infatti, possibile notare in Figura 4.6 come la temperatura adiabatica sia raggiunta ad istanti di tempo minori per incrementi nella temperatura di carico della miscela, aspetto che è dovuto all'influenza che esercita la temperatura nei confronti della cinetica di reazione:  $T_0$  maggiori comportano una velocità di avanzamento superiore negli istanti iniziali e quindi un anticipo nell'innesco della reazione con il conseguente raggiungimento della conversione unitaria, e quindi della  $T_{MAX}$ , in un tempo minore.

Infatti, come si può notare da Tabella 4.2, una variazione della temperatura iniziale da 288.15 K a 313.15 K, riduce il tempo necessario al raggiungimento della conversione unitaria da 350s ca. a 120s ca.; incrementando quindi  $T_0$ , a parità dei valori degli altri parametri, si ha, per il sistema considerato, una diminuzione del tempo di reazione per più del 70%.

**Tabella 4.2.** Salto di temperatura adiabatico al variare della temperatura iniziale di miscela

$T_0$ (K)	$t_{ x=1}$ (s)	$\Delta T_{adb}$ (K)
278.15	350	61.70
293.15	270	59.40
298.15	210	56.90
303.15	170	54.20
308.15	140	51.20
313.15	120	48.10

dove  $t_{|x=1}$  (s) è il tempo in cui è raggiunta la conversione unitaria da parte del sistema.

Un ulteriore effetto della temperatura del carico iniziale viene osservato sul salto termico adiabatico, infatti, sempre da Tabella 4.2 si nota come il  $\Delta T_{adb}$  non sia costante all'incremento di  $T_0$  ma, anzi, diminuisca in magnitudo: il motivo di questa evidenza è legato alle caratteristiche termodinamiche del sistema, la reazione di esterificazione è infatti esotermica, e di conseguenza, risulta essere sfavorita dalle alte temperatura comportando una produzione di calore via via minore mano a mano che cresce la temperatura iniziale del carico.

In conclusione, la temperatura iniziale risulta estremamente importante per quanto riguarda il reattore batch poiché ha un duplice effetto: incide sulla cinetica della reazione, favorendone l'avanzamento, e sulla termodinamica abbassando il salto termico adiabatico e aumentando la temperatura massima raggiungibile dal sistema.

#### 4.1.5 Validazione del criterio di Hub e Jones

Il criterio di predizione del runaway di Hub e Jones è stato applicato in primo luogo allo scenario di operazione adiabatica del reattore in modo tale da poter procedere ad una sua validazione prima di utilizzarlo per i più interessanti casi di reattore isoperibolico, §4.2.7, e guasto al sistema di raffreddamento, §4.3.1.

È chiaro come per processi esotermici operati adiabaticamente, contraddistinti quindi da uno spontaneo e non controllato aumento di temperatura, una volta raggiunta dalla miscela una temperatura sufficientemente elevata si abbia in automatico l'insorgenza di runaway, la quale avverrà ad istanti di tempo diversi a seconda dei valori di  $c_{H_2SO_4}$ ,  $c_{C_4H_6O_3}$  e  $T_0$  considerati; risulta quindi interessante verificare una prima attendibilità del criterio applicandolo al caso adiabatico in questione.

L'assenza di sistema di controllo implica, quindi, che la sola condizione necessaria all'insorgenza di runaway sia la (1.18), che è stata impostata in una *function* costruita in MATLAB<sup>®</sup>, ed integrata con un'ulteriore condizione, ovvero che la derivata seconda sia crescente in magnitudo e positiva per, almeno, cinque secondi. L'accorgimento adottato è utile per limitare l'incertezza dei risultati stessi, dovuta alle numerose oscillazioni che contraddistinguono il sistema, trattandosi di derivate puntuali, motivo per cui si è optato anche per l'utilizzo del filtro di Savitzky-Golay.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati dell'applicazione del criterio di Hub e Jones al caso adiabatico relativamente per i parametri  $c_{H_2SO_4}$ ,  $c_{C_4H_6O_3}$  e  $T_0$ .

**Tabella 4.3.** *Predizione del runaway per variazione di concentrazione di acido solforico in reattore adiabatico*

$c_{H_2SO_4}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$t_{crit}$ (s)	$t_{picco}$ (s)
15.57	102	359
19.53	47	290
23.35	10	250
31.11	5	229
46.63	5	114
77.57	1	77

dove  $t_{crit}$  (s) è il tempo critico a cui si verifica l'insorgenza di runaway termico mentre  $t_{picco}$  (s) è l'istante di tempo in cui viene raggiunta la temperatura massima nel reattore. In Tabella 4.3 si può notare come i risultati del criterio siano in linea con le considerazioni precedenti: il criterio predice sempre l'insorgenza di runaway per il sistema e l'istante in cui questa si verifica viene anticipato all'incrementare della concentrazione di acido solforico nel carico.

**Tabella 4.4.** *Predizione del runaway per variazione di concentrazione di anidride acetica in reattore adiabatico*

$c_{C_4H_6O_3}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$t_{crit}$ (s)	$t_{picco}$ (s)
2265	102	359
2609	78	286
3001	39	257
3358	32	177
3744	12	145
4203	9	113

In Tabella 4.4 l'applicazione del criterio di HJ genera risultati ancora in accordo con quanto preventivato, il sistema raggiunge sempre la condizione di runaway e l'istante in cui la raggiunge decresce all'aumentare della concentrazione di anidride acetica nel carico

**Tabella 4.5.** *Predizione del runaway per variazione di temperatura iniziale di miscela in reattore adiabatico*

$T_0$ (K)	$t_{crit}$ (s)	$t_{picco}$ (s)
288.15	102	359
293.15	48	276
298.15	1	233
303.15	1	177
308.15	1	145
313.15	1	113

Infine, utilizzando il criterio delle derivate per variazioni nella temperatura iniziale del carico, si ottengono delle predizioni corrette. Osservando Tabella 4.5, infatti, si verifica il runaway nel sistema e l'istante in cui si verifica diminuisce all'aumentare di  $T_0$ .

I risultati ottenuti sono quindi consistenti con le considerazioni precedenti ed il criterio risulta soddisfacente per lo studio.

## 4.2 Reattore batch con sistema di controllo

Il modello discontinuo in Aspen Plus V9 è dotato di un sistema di controllo perfetto, che simula, nel caso studiato, un controllore della temperatura nella camicia con  $T_{fluido}$  costantemente uguale al valore di set-point, di conseguenza è facile capire, come in caso di sistema di controllo attivato, il reattore non lavori più in adiabatico ma in pseudo-isotermo, con un certo profilo di potenza termica rimossa variante nel tempo. È chiaro, quindi, che ora il bilancio di energia risolto dal simulatore sia quello rappresentato da (1.11).

### 4.2.1. Caso base

Il riferimento per il reattore discontinuo con sistema di controllo è il medesimo del caso adiabatico precedentemente trattato, ora tuttavia sono presenti ulteriori specifiche relative alla temperatura del fluido refrigerante, all'area di scambio e al coefficiente globale di scambio termico, i cui valori sono riportati nella tabella sottostante:

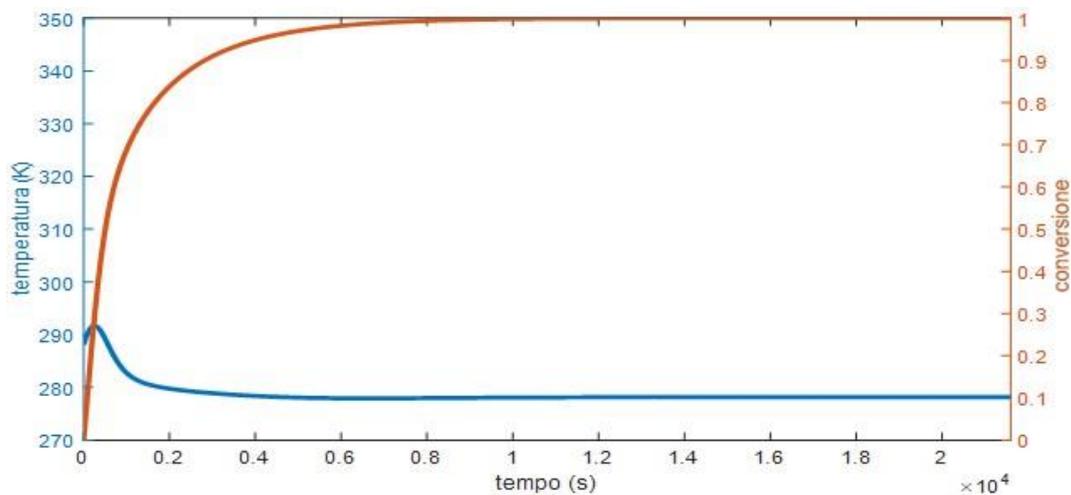
**Tabella 4.6.** *Specifiche del sistema di controllo*

$T_{fluido}$ (K)	$S$ (m <sup>2</sup> )	$U$ (W/m <sup>2</sup> /K)
278.15	0.0231	186.124

Utilizzando quindi i valori di Tabella 4.1 e Tabella 4.6 è stato simulato il reattore con sistema di controllo incorporato, nelle sue condizioni di riferimento.

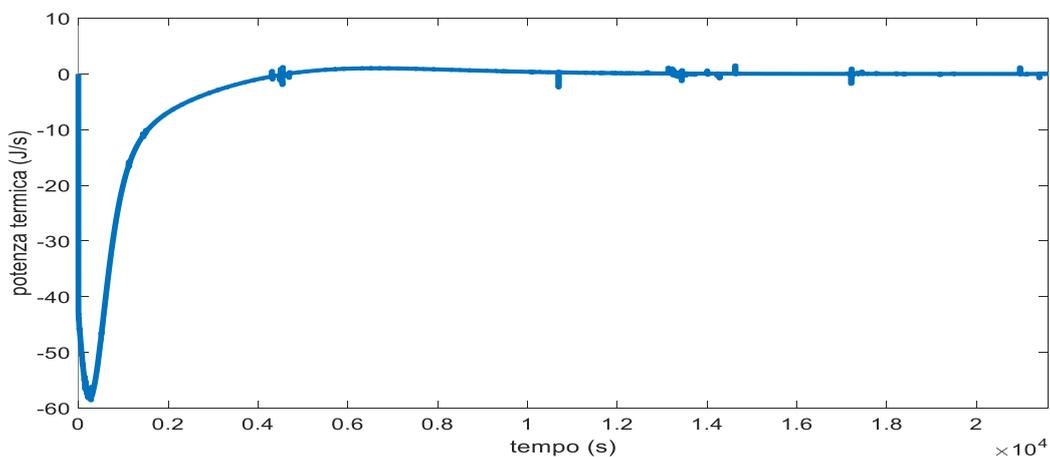
Si vede come il sistema di controllo funzioni estremamente bene per le condizioni di lavoro standard del reattore, infatti la massima deviazione della temperatura dal valore iniziale, causa l'esotermicità della reazione, è pari a soli 3.6 K, questo grazie all'azione del fluido refrigerante,

che in combinazione con la relativamente bassa velocità di reazione registrata a queste temperature, permette di limitarne efficientemente l'incremento.



**Figura 4.7.** Profili di temperatura (curva blu) e conversione (curva arancione) per il caso base

L'azione del sistema di controllo è rappresentata da Figura 4.8: la potenza termica rimossa è elevata sin dai primi inizi della reazione, presenta un picco intorno ai 300 s per poi decrescere quando la reazione comincia a rallentare, complici il progressivo consumo di anidride acetica e la diminuzione di temperatura nel reattore operata dal fluido refrigerante. Si può notare infatti come la conversione a 270 s sia pari a 0.31 mentre a 540 s sia di 0.52: la reazione rallenta a causa dell'azione del fluido refrigerante, per poi spegnersi solo attorno ai 12000 s.



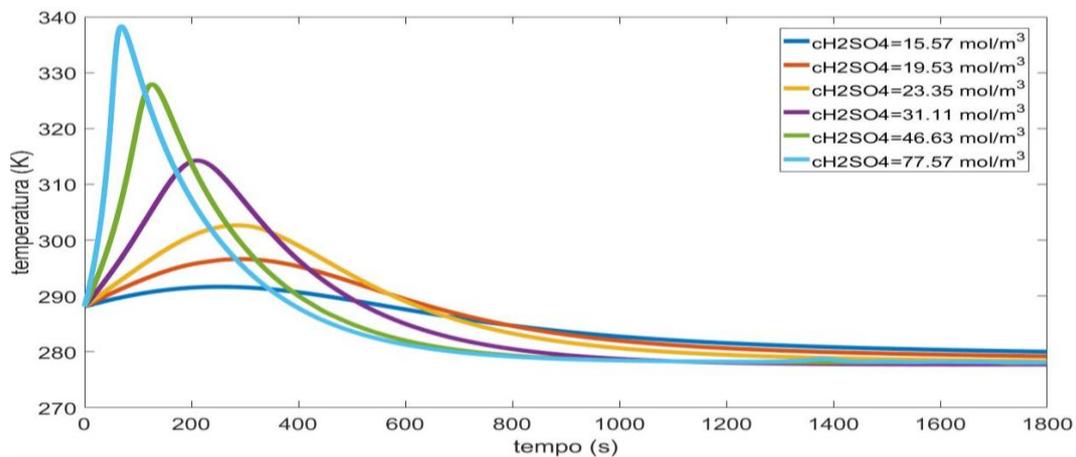
**Figura 4.8.** Profilo della potenza termica rimossa dal reattore

Si evince da Figura 4.7 e Figura 4.8 come l'effetto dell'esotermicità sulla reazione si esaurisca nel giro di 2000 s, quando la conversione di anidride acetica ha raggiunto l'80%. È opportuno quindi, per valutare le deviazioni del sistema dalle condizioni di stabilità nelle simulazioni successive, considerare un tempo di operazione del reattore relativamente breve, pari a 1800s.

### 4.2.2 Variazione della concentrazione di catalizzatore in soluzione

La concentrazione di catalizzatore, come affermato in §4.1.2, ha effetto sulla cinetica di reazione, effetto reso ancora più chiaro dal caso di sistema di controllo attivo.

Come si può osservare da Figura 4.9, infatti, concentrazioni di catalizzatori diverse comportano temperature massime raggiungibili dal sistema differenti, questo perché, per concentrazioni minori di acido solforico, la reazione progredisce più lentamente e quindi il sistema di controllo riesce a rimuovere efficacemente il calore prodotto: viceversa, per concentrazioni maggiori di acido, si hanno velocità di reazione tali per cui il sistema di controllo non è più in grado di limitare la deviazione della temperatura dal valore iniziale.



**Figura 4.9.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della concentrazione di acido solforico nella soluzione reagente

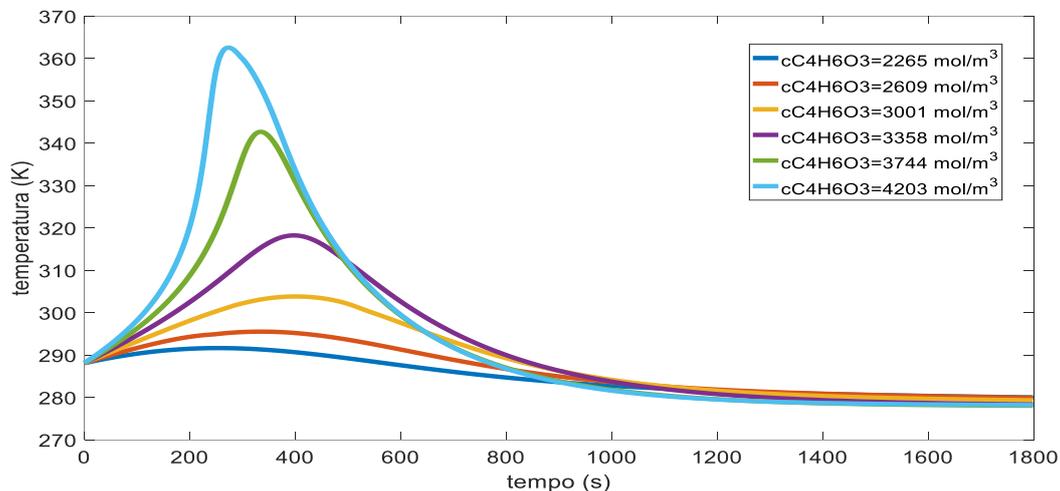
In Tabella 4.7 si può osservare come la temperatura massima raggiungibile dal sistema cresce all'aumentare della concentrazione di acido, fenomeno invece non registrato nel caso adiabatico e dovuto alla presenza di sistema di controllo, che, a seconda di  $c_{H_2SO_4}$ , limita più o meno efficacemente gli *overshoot*: più la reazione è veloce meno il sistema è controllabile.

**Tabella 4.7.** Temperature massime registrate al variare della concentrazione di catalizzatore in soluzione

$c_{H_2SO_4}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$T_{MAX}$ (K)
15.57	291.7
19.53	296.6
23.35	302.7
31.11	314.3
46.63	327.9
77.57	338.3

### 4.2.3 Variazione della concentrazione di anidride acetica in soluzione

L'anidride acetica ha un'influenza doppia sul sistema, (vedi §4.1.3), in quanto un suo aumento in soluzione incide sia sulla velocità di reazione sia sul calore di reazione prodotto, effetti che si possono notare in Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della concentrazione di anidride acetica nella soluzione reagente

Incrementi del quantitativo di anidride acetica in soluzione causano picchi di temperatura sempre maggiori.

**Tabella 4.8.** Effetto della concentrazione di anidride acetica sulla velocità di reazione e sul calore di reazione prodotto

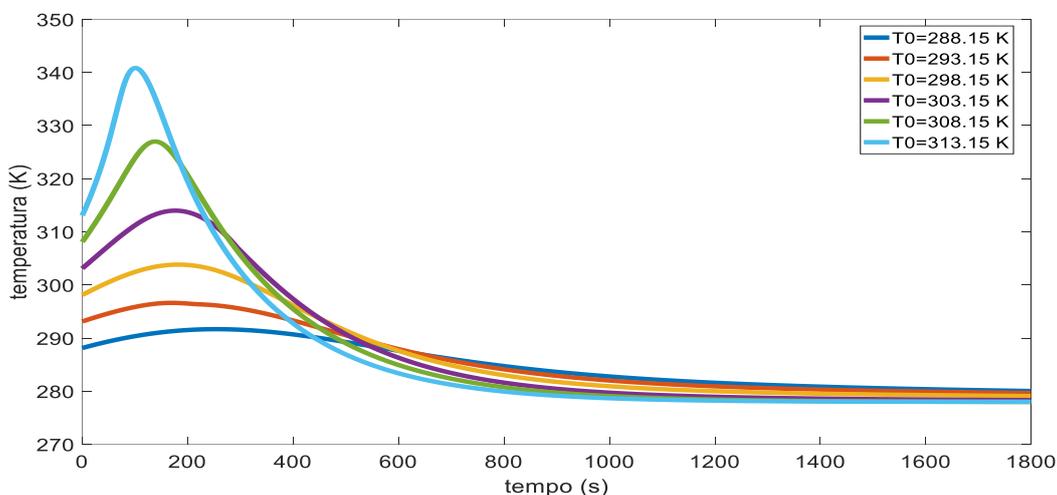
$c_{C_4H_6O_3}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$t_{picco}$ (s)	$Q_{R,1800s}$ (J)
2265	238	-52676,67
2609	301	-64739,00
3001	377	-82688,78
3358	387	-100118,88
3744	331	-110508,08
4203	272	-128821,88

dove  $Q_{R,1800s}$  (J) è il calore di reazione prodotto dall'esterificazione dell'anidride acetica considerando un tempo di operazione del reattore pari a 1800 s. Da Tabella 4.8 si capisce come la temperatura massima sia raggiunta in istanti diversi a seconda della concentrazione di reagente limitante, in particolare si nota come il picco sia raggiunto in tempi sempre maggiori per le concentrazioni tra 2265 e 3358 mol/m<sup>3</sup>, questo perché una maggiore quantità di anidride acetica richiede una conversione maggiore perché  $T_{MAX}$  venga raggiunta, conversione che però è rallentata dal sistema di controllo con conseguente comparsa del picco a istanti successivi. Per le concentrazioni di 3744 e 4203 mol/m<sup>3</sup>, invece, il picco viene raggiunto in tempi via via

minori in quanto la velocità di reazione è talmente elevata che il sistema di controllo non riesce a minimizzarla, consentendo al sistema di avanzare rapidamente verso una conversione unitaria.

#### 4.2.4 Variazione della temperatura iniziale di miscela

La temperatura iniziale della miscela rappresenta un altro parametro critico nell'operazione di un reattore discontinuo: una temperatura di alimentazione eccessivamente alta può comportare una velocità di reazione tale per cui il calore prodotto istantaneamente supera la capacità di raffreddamento del sistema di controllo, causando l'insorgenza di runaway termico. Si vede infatti da Figura 4.11 come maggiore è la temperatura iniziale maggiore è la difficoltà del sistema di controllo nel mantenere stabile il sistema, testimoniato dai picchi di temperatura via via crescenti con la temperatura di alimentazione, tabulati in Tabella 4.9.



**Figura 4.11.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della temperatura iniziale di miscela

**Tabella 4.9.** Temperature massime registrate al variare della temperatura iniziale di miscela

$T_0$ (K)	$T_{MAX}$ (K)
288.15	291.7
293.15	296.6
298.15	303.8
303.15	314
308.15	327
313.15	340.8

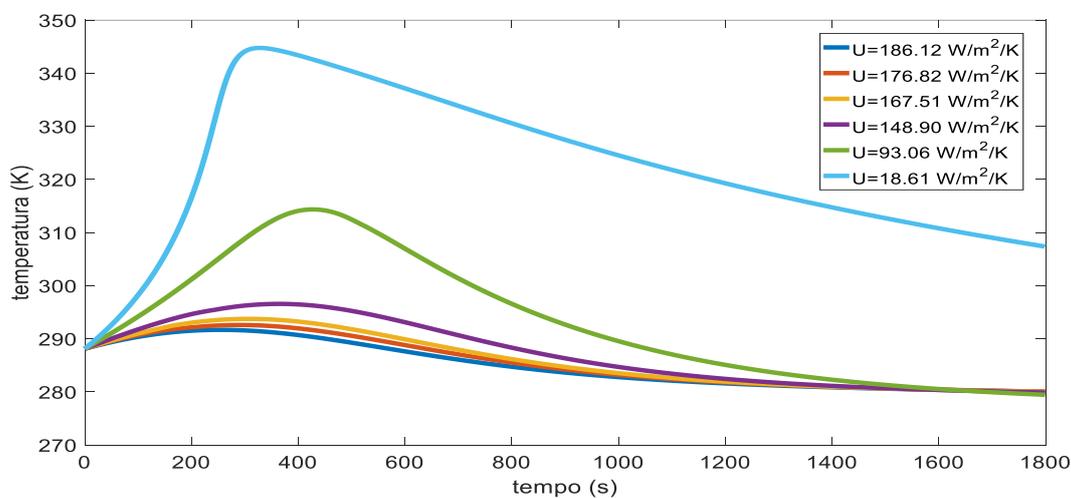
#### 4.2.5 Variazione del coefficiente globale di scambio termico

Lo scambio termico è forse il concetto più importante all'interno di uno studio sul runaway: dall'efficienza di esso dipendono le condizioni di stabilità di un sistema esotermico. Uno scambio termico ottimale permette di controllare opportunamente l'ambiente di reazione e mantenerlo al di fuori delle zone di instabilità. Uno scambio termico limitato, invece, favorisce l'insorgenza di runaway. È quindi opportuno focalizzarsi su questa proprietà del sistema, la cui

efficacia è indicata dal coefficiente globale di scambio termico: minore è il coefficiente globale di scambio termico, minore è la capacità del sistema di raffreddamento di rimuovere il calore di reazione prodotto (4.4).

$$Q = US\Delta T \quad (4.4)$$

Questo parametro, tuttavia, oltre a dipendere dalla temperatura, è fortemente influenzato dallo sporcamiento della superficie di scambio, fenomeno inevitabile che si riscontra dopo un elevato utilizzo dell'apparecchiatura e che ne diminuisce il valore, riducendo la capacità del circuito di raffreddamento di rimuovere il calore prodotto: è quindi interessante valutarne l'impatto sul profilo termico del reattore.

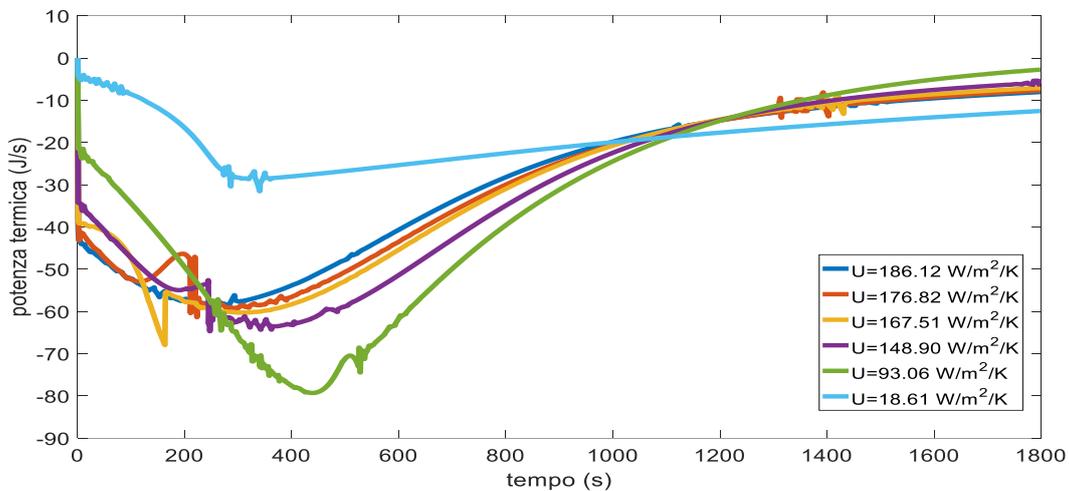


**Figura 4.12.** Profilo di temperatura nel reattore al variare del coefficiente globale di scambio termico

La Figura 4.12 mostra come il coefficiente globale di scambio termico abbia un impatto notevole sulla dinamica del sistema: in particolare, per piccole variazioni, non si ha un sensibile deviazione della temperatura da quella iniziale, mentre per sporcamientos più spinti il parametro diventa critico ed il sistema non riesce più a minimizzare l'*overshoot*, questo a causa della già accennata diminuzione della capacità di raffreddamento del circuito, visibile in Figura 4.13.

Si nota, infatti, come il calore sottratto istantaneamente al sistema, all'inizio della reazione sia via via minore maggiore è lo sporcamiento della superficie di scambio termico, comportando, a causa delle maggiori temperature raggiunte, visto che la reazione procede più rapidamente e quindi produce calore più velocemente, una rimozione di potenza termica superiore negli istanti successivi. Caso opposto è quello in cui lo sporcamiento porta ad una diminuzione del coefficiente globale di scambio termico pari al 90%, caso limite, dove si vede come il sistema

di raffreddamento sia capace di sottrarre solo una ridotta quantità di calore al sistema, impedendo un controllo efficace dell'ambiente di reazione.

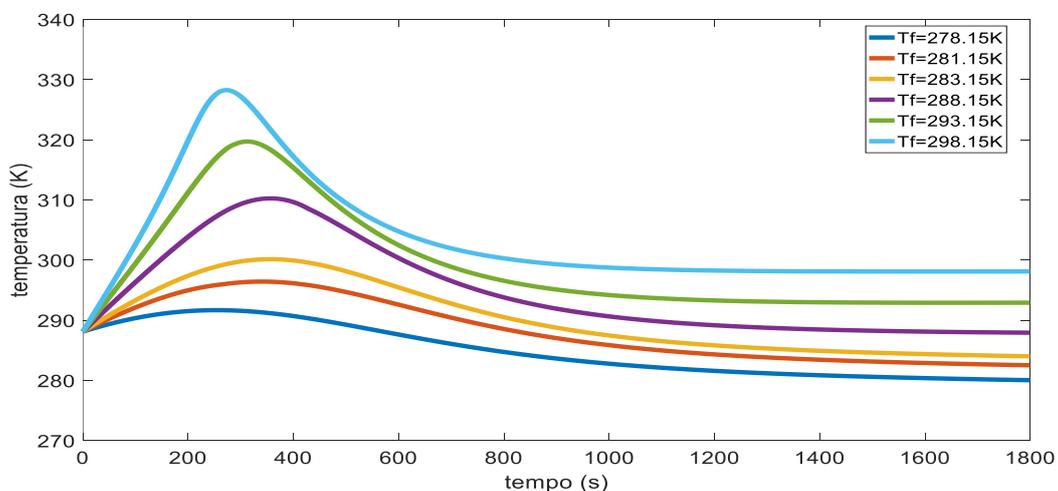


**Figura 4.13.** Profilo di potenza termica rimossa al variare del coefficiente globale di scambio termico

#### 4.2.6 Variazione della temperatura del fluido refrigerante

Nella progettazione di un processo chimico, specie se esotermico, la scelta della temperatura della camicia è critica: un errore in questa fase decisionale comporta una sicura incapacità di garantire la produttività richiesta e condizioni di lavoro sicure. Una temperatura troppo bassa, infatti, inibisce la reazione impedendo di raggiungere la quantità di prodotto desiderata, una temperatura troppo alta invece può comportare una velocità di reazione tale per cui non si è più in grado di controllare adeguatamente il profilo termico del processo, con la conseguente possibilità di insorgenza di runaway e successivi *overshoot*.

Sono state valutate sei temperature diverse in camicia e ne sono stati valutati gli effetti sulla temperatura nel reattore, riportati in Figura 4.14.



**Figura 4.14.** Profilo di temperatura nel reattore al variare della temperatura in camicia

Una temperatura superiore ai 278.15 K del carico di alimentazione causa un riscaldamento del reattore, motivo per cui per le temperature di 293.15 K e 298.15 K il sistema non riduce i picchi di temperatura ma li enfatizza, come si evince da Tabella 4.10.

**Tabella 4.10.** Temperature massime registrate al variare della temperatura in camera

$T_{\text{fluido}}$ (K)	$T_{\text{MAX}}$ (K)	$\Delta T$ (K)
278.15	291.7	3.55
281.15	296.4	8.25
283.15	300.1	11.95
288.15	310.2	22.05
293.15	319.7	31.55
298.15	328.3	40.15

dove  $\Delta T$  (K) è la differenza di temperatura tra la temperatura massima registrata nel reattore e quella iniziale di miscela.

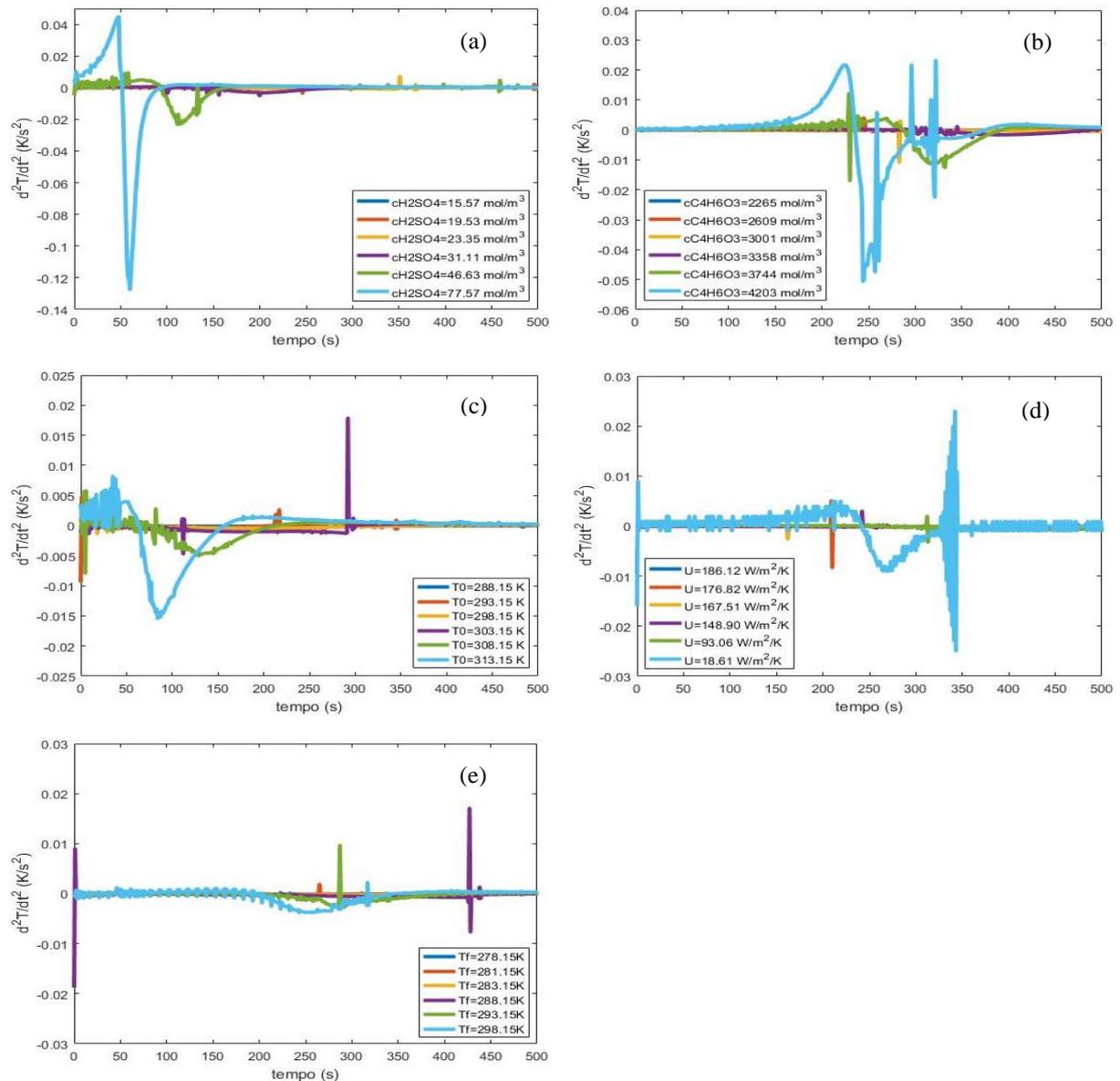
#### 4.2.7 Applicazione del criterio di Hub e Jones

I criteri di predizione del runaway, introdotti allo scopo di individuare le condizioni per cui il sistema può diventare instabile e prevenirle, sono quindi utilizzati per operazioni unitarie dotate di un sistema di controllo.

Per processi adiabatici che interessano reazioni esotermiche, come visto in §4.1.5, si avrà sempre runaway una volta innescata la reazione, quindi, a questo livello, i criteri di predizione vengono usati solo a scopo didattico: hanno una rilevanza notevole, invece, quando si ha un anello di controllo, in quanto a seconda della potenza termica rimossa si avrà, o meno, insorgenza di runaway.

Per l'analisi del fenomeno del runaway, in linea con §4.1.5, è stato utilizzato il criterio di Hub e Jones. Allo scopo di limitare i falsi allarmi che potrebbero venire predetti dal sistema a causa del moto fortemente oscillatorio caratteristico delle derivate seconde, come si può osservare da Figura 4.15, si è deciso di utilizzare il filtro di Savitzky-Golay, dimostratosi maggiormente competitivo rispetto ad altri filtri quali quello basato sulla mediana e quello basato su campionamenti ad intervalli maggiori di tempo. Inoltre, per garantire la validità dei risultati predetti dal criterio, alle relative condizioni (1.18) e (1.19) è stata aggiunta (4.5), che permette di individuare una situazione di runaway solo se crescente nella relativa intensità e protratta nel tempo.

$$\left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t+19} > \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t+9} > \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_t \quad (4.5)$$



**Figura 4.15.** Derivate seconde puntuali della temperatura nel reattore rispetto al tempo nei primi 500s di operazione. (a) Variazione della concentrazione di acido solforico. (b) Variazione della concentrazione di anidride acetica. (c) Variazione della temperatura iniziale di miscela. (d) Variazione del coefficiente globale di scambio termico. (e) Variazione della temperatura nella camicia

In Tabella 4.11-15 sono riportate le predizioni risultate dall'applicazione del criterio di Hub e Jones.

**Tabella 4.11.** Runaway predetto per variazione di concentrazione di acido solforico in reattore isoperibolico

$c_{H_2SO_4}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$t_{crit}$ (s)	$dT/dt$ (K/s)	$d^2T/dt^2$ (K/s <sup>2</sup> )
31.11	22	0.12082	0.00035753
46.63	5	0.20415	0.0015216
77.57	1	0.37334	0.0052378

**Tabella 4.12** Runaway predetto per variazione di concentrazione di anidride acetica in reattore isoperibolico

$c_{C_4H_6O_3}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$t_{crit}$ (s)	$dT/dt$ (K/s)	$d^2T/dt^2$ (K/s <sup>2</sup> )
3358	18	0.06299	6.317e-05
3744	4	0.072373	9.31e-05
4203	6	0.083571	0.00027575

**Tabella 4.13.** Runaway predetto per variazione di temperatura iniziale di miscela in reattore isoperibolico

$T_0$ (K)	$t_{crit}$ (s)	$dT/dt$ (K/s)	$d^2T/dt^2$ (K/s <sup>2</sup> )
308.15	1	0.13899	0.00053031
313.15	4	0.22267	0.0020301

**Tabella 4.14.** Runaway predetto per variazione di coefficiente globale di scambio termico in reattore isoperibolico

$U$ (W/m <sup>2</sup> /K)	$t_{crit}$ (s)	$dT/dt$ (K/s)	$d^2T/dt^2$ (K/s <sup>2</sup> )
93.06	21	0.058267	6.1527e-05
18.61	18	0.086394	0.00030536

**Tabella 4.15** Runaway predetto per variazione di temperatura in camicia in reattore isoperibolico

$T_{fluido}$ (K)	$t_{crit}$ (s)	$dT/dt$ (K/s)	$d^2T/dt^2$ (K/s <sup>2</sup> )
293.15	51	0.11232	6.7378e-06
298.15	47	0.14251	0.00011093

Da Tabella 4.11-4.15 si nota come ogni parametro, oltre una certa deviazione dal proprio valore nominale, è capace di innescare un runaway termico. Risulta quindi importante individuarne i relativi valori critici, in modo tale da poter stabilire una zona sicura (*safety zone*) in cui svolgere il processo di esterificazione considerato senza rischi.

L'analisi del reattore nell'intorno dei valori dei parametri che causano instabilità del sistema ha permesso di definire con precisione i *safety parameters*, consentendo l'individuazione con maggior dettaglio delle interfacce non-runaway- runaway caratteristiche del sistema per ogni parametro considerato; in Tabella 4.16 ne sono riportati i risultati.

**Tabella 4.16.** Safety parameters, oltre i quali si ha possibile runaway termico

$c_{H_2SO_4}^{crit}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$c_{C_4H_6O_3}^{crit}$ (mol/m <sup>3</sup> )	$T_0^{crit}$ (K)	$U^{crit}$ (W/m <sup>2</sup> /K)	$T_{fluido}^{crit}$ (K)
24.12 (+37%)	3075 (+36%)	303.15 (+100%)	120.98 (-35%)	290.15 (+240%)

dove  $c_{H_2SO_4}^{crit}$  (mol/m<sup>3</sup>),  $c_{C_4H_6O_3}^{crit}$  (mol/m<sup>3</sup>),  $T_0^{crit}$  (K),  $U^{crit}$  (W/m<sup>2</sup>/K) e  $T_{fluido}^{crit}$  (K) sono rispettivamente i valori critici di concentrazione critica di acido solforico, concentrazione di anidride, la temperatura iniziale, coefficiente globale di scambio termico e temperatura del fluido refrigerante oltre i quali si può avere runaway; le percentuali, invece, rappresentano le deviazioni del relativo parametro rispetto al valore di riferimento considerato.

Si nota quindi come per le condizioni di processo analizzate, riassunte nelle Tabelle 4.1 e 4.6, i parametri a cui rivolgere in particolare l'attenzione siano le concentrazioni di catalizzatore e reagente limitante, oltre al fenomeno di sporcamento, valutazioni che dipendono fortemente dalla configurazione del sistema considerata.

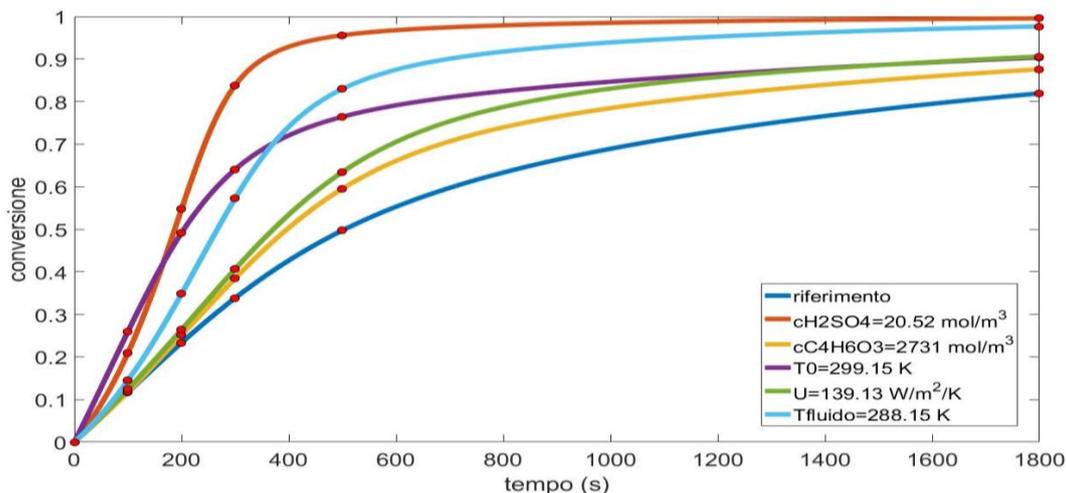
### 4.3 Guasto al sistema di controllo

La valutazione del reattore adiabatico ha permesso di comprendere il decorso della reazione in assenza di sistema di controllo: andamento monotono crescente con raggiungimento di conversioni unitarie in tempi brevi (50-300 s); si intende quindi come un guasto al sistema di controllo sia un evento non solo indesiderato ma anche catastrofico, specie per un processo esotermico come quello considerato: l'incidente avvenuto a Jacksonville in Florida ne è una cruda testimonianza. Tuttavia, non sempre un'interruzione del circuito di raffreddamento, come può essere l'otturazione di una valvola o di un condotto, porta all'insorgenza di runaway termico; è parametro chiave in queste circostanze l'istante a cui avviene il guasto, in quanto, a seconda di quando si verifica si è raggiunto o meno un valore di conversione di anidride acetica, oltre il quale la reazione non ha a disposizione sufficiente massa reagente per progredire in modo fuggitivo una volta disconnesso il sistema di controllo. Sono stati quindi considerati i valori base dei parametri, e relative moderate deviazioni, per i quali non è stato predetto runaway dal criterio in presenza di sistema di controllo, così da poter analizzare se in queste condizioni, a causa dell'arresto del circuito di raffreddamento, può ugualmente verificarsi l'insorgenza di runaway termico.

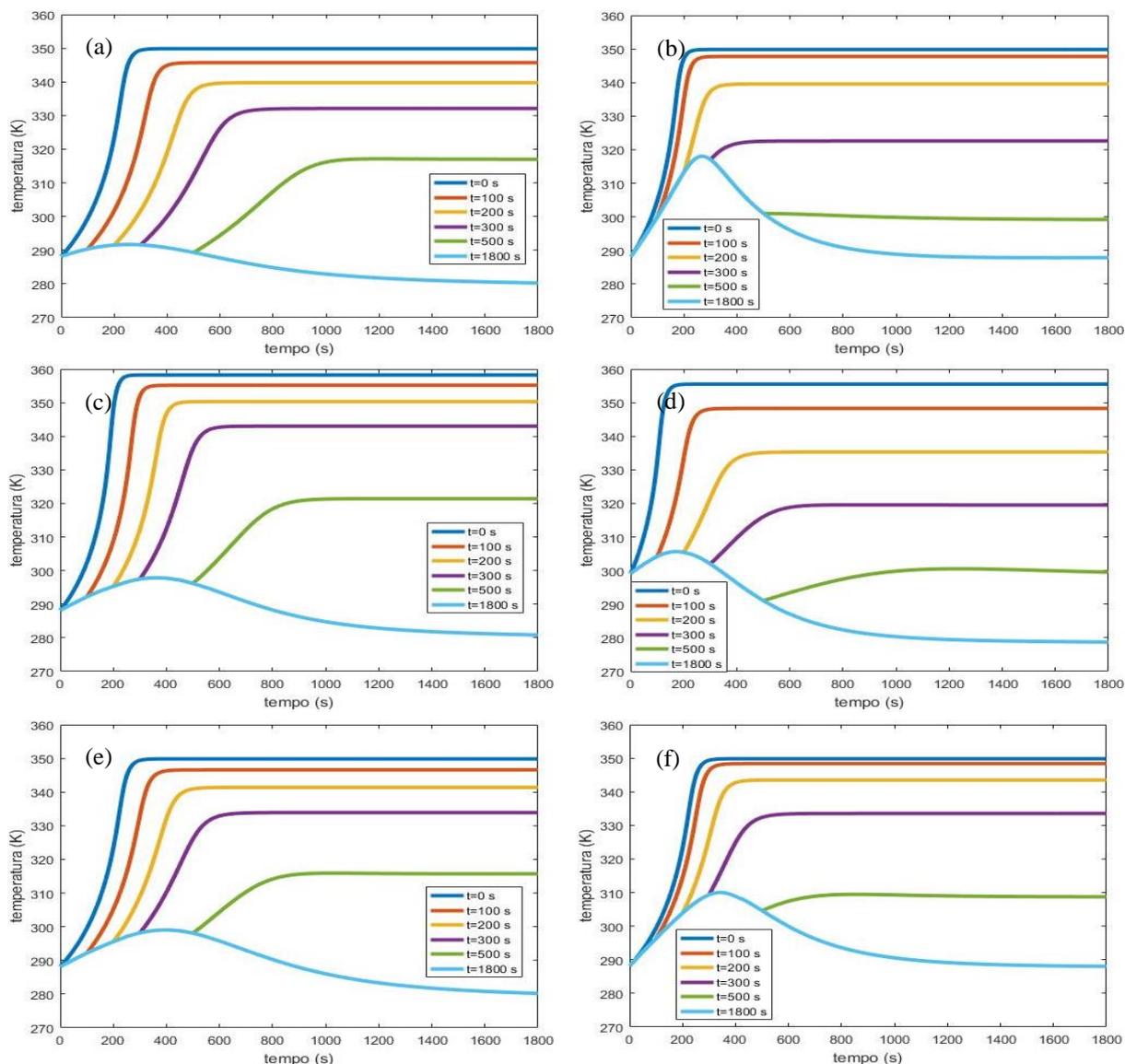
**Tabella 4.17.** Valori dei parametri considerati per lo scenario di guasto al sistema di controllo e relativi valori critici

	VALORE SCENARIO	VALORE CRITICO
$c_{H_2SO_4}$ (mol/m <sup>3</sup> )	20.52	24.12
$c_{C_4H_6O_3}$ (mol/m <sup>3</sup> )	2731	3075
$T_0$ (K)	299.15	303.15
$U$ (W/m <sup>2</sup> /K)	139.13	120.98
$T_{fluido}$ (K)	288.15	290.15

La rottura del sistema di controllo è stata, quindi, simulata a diversi istanti di tempo, determinati in base ai profili di conversione di ogni parametro per il suo valore di scenario e ripetuti per ogni configurazione del sistema; sono stati considerati quindi guasti a 100 s, 200 s, 300 s e 500 s dall'inizio della reazione, con estremi il caso adiabatico, rottura a 0 s, e il caso di sistema di controllo perfetto, operazione isoperibolica per tutti i 1800 s di operazione, istanti che sono rappresentativi dell'evoluzione delle conversioni, come si vede da Figura 4.16.



**Figura 4.16.** Conversioni del reattore pseudo-isotermo per i vari scenari considerati e istanti di guasto del sistema di controllo



**Figura 4.17.** Profili di temperatura nel reattore per istanti diversi di guasto al sistema di raffreddamento. (a) Caso di riferimento. (b) Concentrazione di acido solforico di  $20.52 \text{ mol/m}^3$ . (c) Concentrazione di anidride acetica considerata di  $2731 \text{ mol/m}^3$ . (d) Temperatura iniziale di miscela di  $299.15 \text{ K}$ . (e) Coefficiente globale di scambio termico considerato di  $139.13 \text{ W/m}^2/\text{K}$ . (f) Temperatura in camicia pari a  $288.15 \text{ K}$

Dai profili di Figura 4.17 si capisce come il profilo termico del reattore risenta fortemente dell'istante in cui si verifica il guasto al sistema di controllo: a seconda del momento varia l'intensità dei picchi di temperatura raggiunti. È quindi interessante applicare il criterio di Hub e Jones per verificare quali istanti di rottura possano dare runaway per le condizioni considerate.

### 4.3.1 Applicazione del criterio di Hub e Jones

Il problema delle oscillazioni delle derivate prime, e soprattutto seconde, è un problema ancora presente, come condizione di avvenimento di runaway, trattandosi di possibile insorgenza solo in campo adiabatico, deve essere soddisfatta la sola (1.18). Tuttavia, basandosi su considerazioni pratiche sui profili di derivata seconda sono stati adottati degli accorgimenti al riguardo. L'interruzione del sistema di raffreddamento, nell'istante in cui avviene, è sempre caratterizzata da un picco positivo nella derivata seconda della temperatura rispetto al tempo, in questo modo non è possibile discriminare tra vero e falso allarme; è quindi stato imposto in una *function* in MATLAB® che sia mantenuto un andamento monotono crescente nelle derivate seconde per i 2 s successivi all'istante in cui la derivata seconda assume valore positivo e che l'andamento crescente sia protratto nel tempo, per almeno 20 secondi dall'istante in cui viene segnalato l'inizio del runaway, così da ridurre i falsi allarmi; a (1.18) è stata quindi aggiunta la condizione (4.6).

$$\left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t+19} > \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t+9} > \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t+2} > \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t+1} > \left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_t \quad (4.6)$$

Si è quindi applicato il criterio di predizioni del runaway termico, i cui risultati sono riassunti in Tabella 4.18-23.

**Tabella 4.18.** Runaway predetto per il caso di riferimento

$t_{guasto}$ (s)	$d^2T/dt^2 _t$ (K/s <sup>2</sup> )	$t_{crit}$ (s)
0	0.0010001	98
100	0.001	205
200	0.0010053	352

dove  $t_{guasto}$  (s) è l'istante di tempo in cui avviene il guasto del sistema di raffreddamento.

**Tabella 4.19.** Runaway predetto per deviazione di concentrazione acido solforico:  $c_{H_2SO_4} = 20.52 \text{ mol/m}^3$

$t_{guasto}$ (s)	$d^2T/dt^2 _t$ (K/s <sup>2</sup> )	$t_{crit}$ (s)
0	0.0010098	35
100	0.0011527	120

**Tabella 4.20.** Runaway predetto per deviazione di concentrazione anidride acetica:  $c_{C_4H_6O_3} = 2731 \text{ mol/m}^3$

$t_{guasto}$ (s)	$d^2T/dt^2 _t$ (K/s <sup>2</sup> )	$t_{crit}$ (s)
0	0.0010094	55
100	0.0010117	136
200	0.0010083	236
300	0.0010009	364

**Tabella 4.21.** Runaway predetto per deviazione di temperatura iniziale del carico:  $T_0 = 299.15 \text{ K}$

$t_{guasto}$ (s)	$d^2T/dt^2 _t$ (K/s <sup>2</sup> )	$t_{crit}$ (s)
0	0.0014381	6
100	0.0018219	122

**Tabella 4.22.** Runaway predetto per deviazione di temperatura iniziale del carico:  $U = 139.13 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$t_{guasto}$ (s)	$d^2T/dt^2 _t$ (K/s <sup>2</sup> )	$t_{crit}$ (s)
0	0.0010001	98
100	0.0010003	179
200	0.0010008	287

**Tabella 4.23.** Runaway predetto per deviazione di temperatura iniziale del carico:  $T_{fluido} = 288.15 \text{ K}$

$t_{guasto}$ (s)	$d^2T/dt^2 _t$ (K/s <sup>2</sup> )	$t_{crit}$ (s)
0	0.0010001	98
100	0.0010028	129
200	0.0011944	222

L'applicazione del criterio di Hub e Jones identifica casi di runaway termico anche in condizioni che, in §4.2.7, erano state stabilite sicure. Si nota, in particolare, come per un blocco del circuito del raffreddamento a 0 s, rappresentante il caso adiabatico, si verifichi sempre runaway, in accordo con le considerazioni di cui in §4.1.5. Si verifica la fuga della reazione anche per istanti successivi, a seconda del grado di conversione raggiunto, in particolare per deviazioni dalla concentrazione di anidride acetica di riferimento si può verificare runaway anche per istanti avanzati nel tempo: questo è dovuto alla maggiore quantità di reagente che si consuma lentamente in presenza di sistema di controllo e quando questo viene a mancare accelera notevolmente la reazione. Considerando i valori in Tabelle 4.18-4.23 si capisce come ogni parametro abbia un impatto differente sul decorso del reattore, considerando infatti lo stesso margine di sicurezza rispetto al valore critico (valore di scenario= 0.85\*valore critico) per istanti di guasto uguali si hanno predizioni diverse a seconda si tratti di concentrazioni, temperature e coefficiente globale di scambio termico.

## 4.4 Conclusioni

L'utilizzo del simulatore di processo ha permesso quindi un'analisi approfondita del reattore operante in discontinuo, permettendo di capire la diversa influenza delle concentrazioni, temperatura e sporcamento sul sistema e valutarne l'importanza, grazie all'utilizzo di un criterio di predizione di runaway, in scenari opposti, quali: operazione adiabatica, operazione isoperibolica e passaggio accidentale tra operazione isoperibolica e adiabatica. Si è potuto, in particolare, capire come non si possa mai lavorare in assoluta sicurezza, un guasto al sistema di controllo, infatti, può rendere vano il rispetto dei parametri di sicurezza comportando l'insorgenza di runaway, tuttavia valori inferiori a quelli critici permettono quantomeno di limitare il fenomeno riducendo i possibili danni al reattore stesso e all'ambiente circostante. Il non poter agire sul sistema di controllo ha comunque costituito un limite per lo studio: non si è potuto infatti considerare variazioni dei parametri chiave in corso d'opera del reattore e quindi non è stato possibile analizzare la risposta del sistema di controllo a deviazioni indesiderate dallo stato di riferimento.

# Capitolo 5

## Analisi del reattore semi-continuo

Il passaggio da reattore discontinuo a semi-continuo è una scelta volta a garantire una maggiore facilità di controllo nella sintesi di reazioni esotermiche. Il dosaggio di un reagente è un grande vantaggio; tuttavia anche questa apparecchiatura presenta delle criticità: in particolare, la temperatura del fluido in camicia risulta estremamente importante nella dinamica del sistema. Quindi è interessante capire come questo sistema risponda alle variazioni dei propri parametri caratteristici e sottolinearne le differenze con il reattore discontinuo. A questo proposito sono stati utilizzati nello studio i criteri di predizione del runaway di Morbidelli e Varma e dei diagrammi delimitativi.

### 5.1 Reattore isoperibolico

Lo studio del reattore semi-continuo è stato limitato al solo caso di sistema di controllo perfetto; sono stati trascurati quindi gli scenari incidentali che si potrebbero verificare durante l'operazione dell'apparecchiatura, come un guasto al sistema di raffreddamento e un comportamento adiabatico, visto il loro relativo approfondimento precedentemente svolto in §4.1 e in §4.3 per il reattore discontinuo.

L'unità di processo, rappresentata in Figura 5.1, è stata simulata incamicciata, il fluido refrigerante che permette la rimozione della potenza termica prodotta dalla reazione di esterificazione è considerato a temperatura costante, caso che trova ampio utilizzo in ambito industriale.

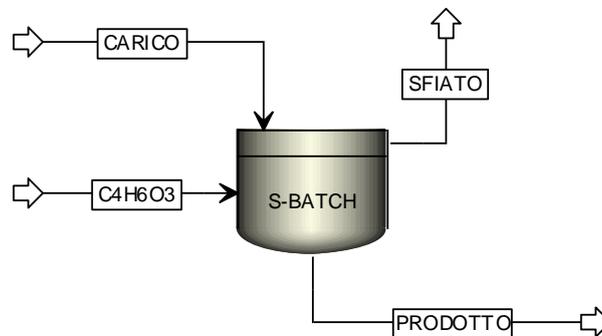


Figura 5.1. Schema del reattore semi-batch implementato in Aspen Plus

L'attenzione verrà rivolta alle variazioni nella concentrazione di catalizzatore nel carico, nella portata di anidride acetica, nella temperatura del carico, nella temperatura del reagente dosato, sul coefficiente globale di scambio termico, nella temperatura del fluido in camicia ed, infine, nel tempo di dose utilizzato per inserire l'anidride acetica nel reattore.

### 5.1.1 Caso base

Il caso di riferimento per il reattore semi-discontinuo è stato definito basandosi su considerazioni legate alla cinetica di reazione. Il dosaggio nel tempo dell'anidride acetica ha reso necessario modificare i valori dei parametri fissati per il reattore batch per permettere un'adeguata velocità di avanzamento, sempre nel rispetto delle condizioni di validità della legge cinetica del pseudo-primo ordine considerata, quindi operando in largo eccesso di metanolo.

Si è deciso di alimentare 1 mol di anidride acetica per un tempo limitato, pari a 10min, in modo tale che il reattore, una volta conclusa l'iniezione, possa raggiungere una conversione totale; successivamente, al fine di garantire una sufficiente velocità di reazione ed il mantenimento di un rapporto molare anidride acetica-metanolo simile al caso discontinuo, ovvero ca. 0.15, si è deciso di ridurre il metanolo caricato inizialmente a 5 moli; al fine dell'analisi è stata modificata anche la quantità di acido solforico caricata, diminuendola. Infine, basandosi sull'operazione maggiormente consolidata in ambito industriale di questa unità di processo si è proceduto all'omogeneizzazione a 5°C delle temperature dei reagenti caricati, del reagente dosato e del fluido refrigerante in camicia.

La Tabella 5.1 mostra il riepilogo circa le condizioni di riferimento dello studio relativamente all'alimentazione del reattore:

**Tabella 5.1.** Alimentazione del reattore per il caso base

	$T$ (K)	$P$ (bar)	$N_{CH_3OH}$ (mol)	$N_{H_2SO_4}$ (mol)	$\dot{n}_{C_4H_6O_3}$ (mol/s)	$t_{dose}$ (s)
<b>CARICO</b>	278.15	1	5	0.0040	-	-
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>	278.15	1	-	-	1.667e-03	600

mentre in Tabella 5.2 sono sintetizzate le caratteristiche del sistema di controllo.

**Tabella 5.2.** Specifiche del sistema di controllo per il caso base

$T_{fluido}$ (K)	$S_0$ (m <sup>2</sup> )	$U$ (W/m <sup>2</sup> /K)
278.15	0.01301	186.124

Una volta settata l'apparecchiatura all'interno del software, si è provveduto a simulare il caso base, i cui profili di temperatura e conversione ottenuti sono rappresentati in Figura 5.2; come si può vedere, per il caso base in cui il sistema di controllo è presente, si raggiunge un  $\Delta T$  massimo pari a 16°C, picco di temperatura che si verifica solo superato il tempo di dose, ovvero una volta alimentato tutto il reagente.

Dal punto di vista della sicurezza, il sistema è perfettamente sotto controllo visto la limitata escursione termica, tuttavia, si nota anche come la conversione raggiunga l'unità solo dopo svariate ore, e questo rappresenta un chiaro limite del frazionare il reagente in un certo tempo, rispetto ad un suo carico iniziale come previsto in un reattore discontinuo, se il sistema non è adeguatamente progettato.

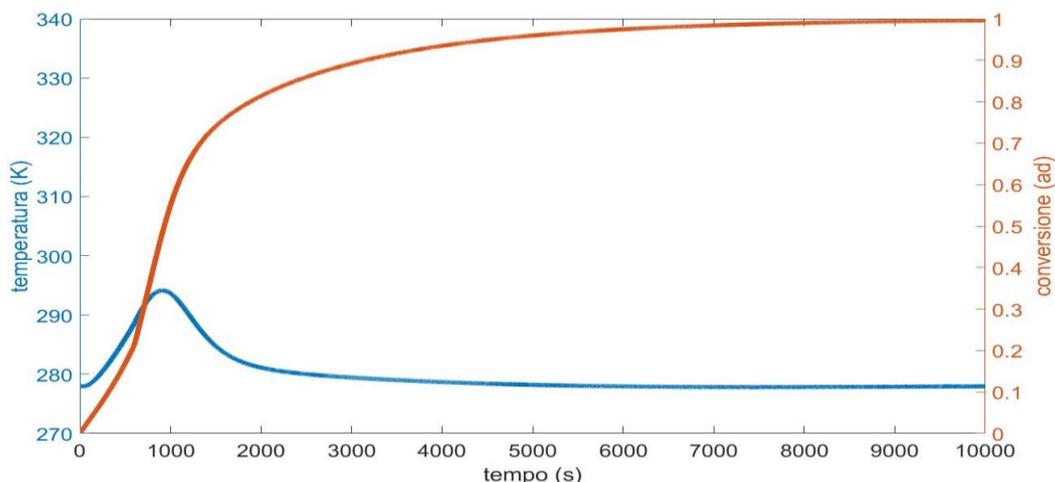


Figura 5.2. Profili di temperatura (curva blu) e conversione di  $C_4H_6O_3$  (curva arancione) per il caso base

Questa differenza di comportamento, rispetto al reattore batch, è rappresentata dal profilo del rapporto molare anidride acetica-metanolo riportato nella figura sottostante:

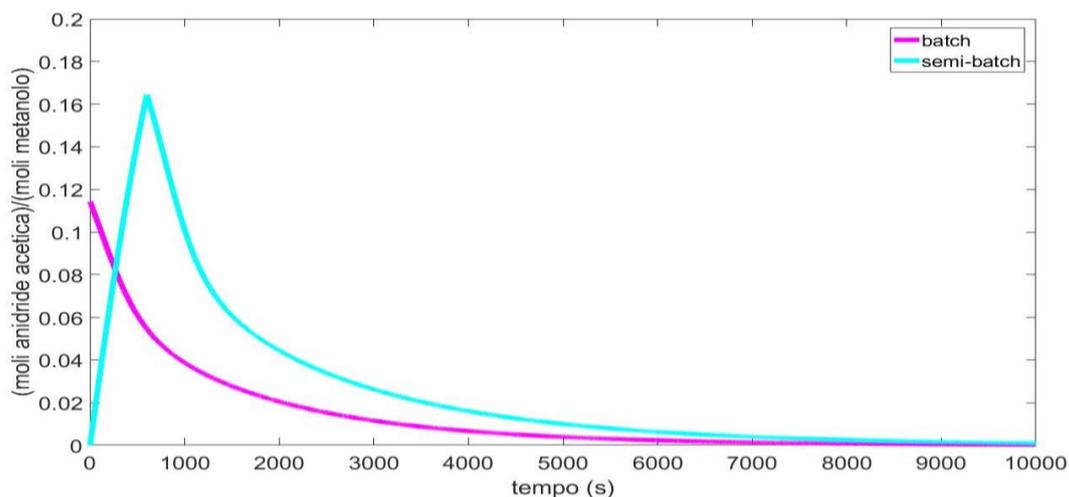


Figura 5.3. Profilo del rapporto molare tra metanolo e anidride acetica durante la sintesi di reazione

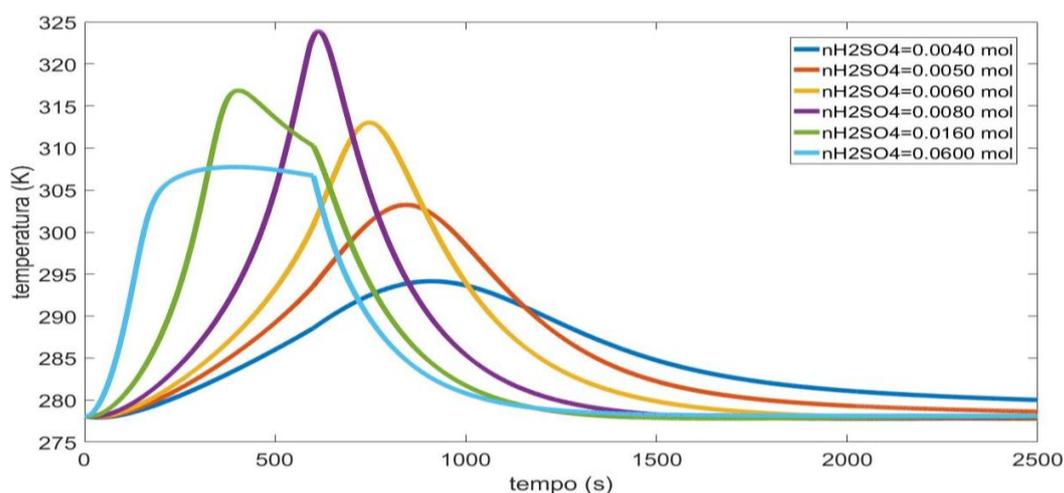
Si può notare, innanzitutto, come il largo eccesso di metanolo sia mantenuto per il caso base del reattore semi-continuo, e in particolare, si vede come questo, nel caso del reattore semi-batch, non decrementi istantaneamente ma aumenti finché l'anidride acetica viene dosata, questo poiché si verifica un accumulo di materia all'interno del reattore, si capisce quindi come siano ancora elevate le moli di anidride acetica nel reattore quando la temperatura si stabilizza

sulla temperatura del fluido refrigerante e quindi come la reazione vada a completezza in molto tempo.

Avendo un profilo di temperatura variante in modo significativo solo nei primi 2500 s, si è deciso di considerare questo tempo per le successive analisi.

### 5.1.2 Variazione delle moli di catalizzatore nel carico

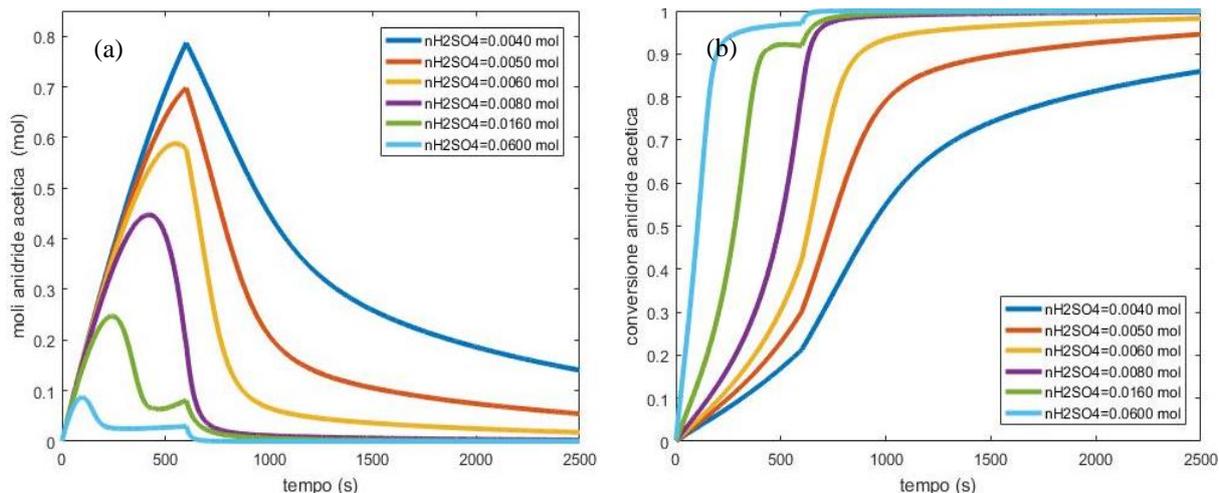
La reazione di sintesi dell'anidride acetica viene considerata catalizzata da acido solforico anche nel caso di reattore semi-continuo. Tuttavia, in questa unità operativa, l'acido ha un'azione solo per certi versi simile al caso di cui in §4.2.2, come si può vedere dai seguenti profili di temperatura e rapporto molare anidride acetica-metanolo, rappresentati rispettivamente in Figura 5.4 e Figure 5.5.



**Figura 5.4.** Profili di temperatura nel reattore al variare della concentrazione di catalizzatore

Si può notare in Figura 5.4 come un incremento iniziale dell'acido solforico comporti un deciso aumento nel picco di temperatura all'interno del reattore, tuttavia, per ulteriori moli di acido introdotte nel reattore, il picco comincia a scendere poiché, oltre una certa quantità di catalizzatore inserito nell'unità, si ha che la reazione procede talmente veloce che l'accumulo di reagente dosato è via via minore con conseguenti picchi di temperatura raggiunti inferiori. Infatti, come si può osservare in Figura 5.5a, per i primi quattro casi considerati si ha un accumulo via via crescente di anidride acetica nel reattore che comincia a diminuire solo una volta terminata l'alimentazione del reagente.

È chiaro, quindi come questa condizione approssimi la situazione di carico iniziale dei reagenti analizzata nel reattore batch, per cui al termine del dosaggio si avrà un accumulo tale che causerà picchi di temperatura sempre più elevati non essendo la velocità di reazione sufficientemente elevata, come d'altronde si evince dalle conversioni di reagente dosato raggiunte prima di superare i 600s e rappresentate in Figura 5.5b.

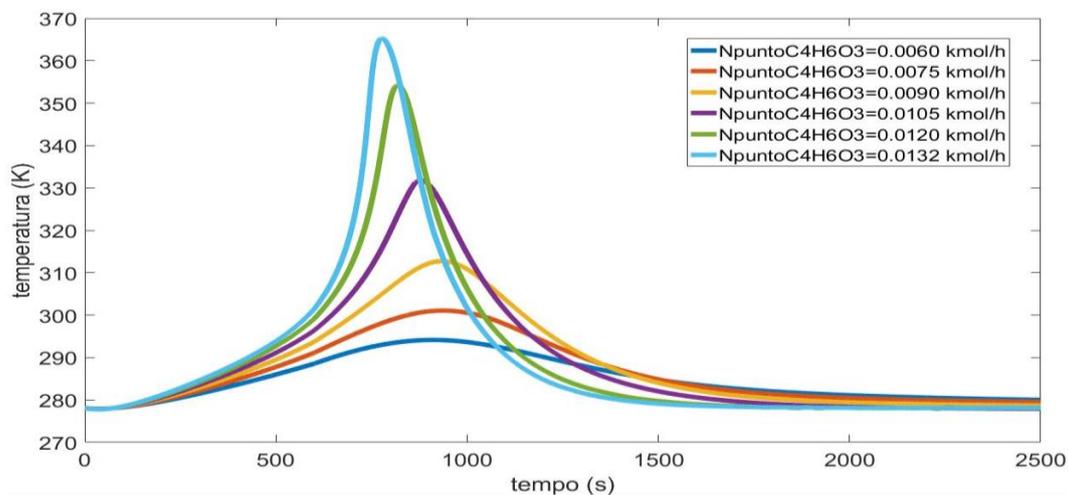


**Figura 5.5.** Comportamento del reattore al variare del carico di acido solforico. (a) Moli di anidride acetica nel reattore. (b) Conversione di anidride acetica durante la sintesi di reazione

Per gli ultimi due carichi considerati, invece, si vede in Figura 5.5b come l'accumulo di anidride acetica cominci a diminuire ben prima che sia conclusa l'alimentazione di anidride acetica nel reattore, dovuto al fatto che la velocità di reazione sia talmente elevata per cui il reagente dosato si consuma quasi istantaneamente, quindi prevenendo il sistema da pericolosi quantitativi non reagiti che potrebbero causare problemi in scenari incidentali come il guasto del sistema di raffreddamento o di miscelamento.

### 5.1.3 Variazione della portata molare di anidride acetica

Il reattore semi-continuo, per definizione, prevede l'alimentazione di uno o più reagenti in modo continuativo nel tempo e l'iniezione istantanea dei restanti attraverso un carico iniziale, è bene quindi considerare come un incremento della portata di anidride acetica, che permetterebbe una maggiore concentrazione della stessa nella soluzione, e quindi una velocità di reazione maggiore, incida sul comportamento termico del reattore.



**Figura 5.6.** Profili di temperatura nel reattore al variare della portata molare di anidride acetica

Simulando il reattore per 6 diverse portate di anidride acetica si sono ottenuti i profili di temperatura rappresentati in Figura 5.6.

Si può osservare come il comportamento del reattore sia analogo a quanto visto per il reattore batch: ad alimentazioni maggiori di anidride acetica corrispondono picchi di temperatura più intensi dovuti ad una maggiore quantità di reagente alimentato e, quindi, ad una maggiore produzione di calore da parte della reazione; inoltre, aumentando così la concentrazione di anidride acetica nel reattore si ha una velocità di reazione maggiore che porta ad una conversione più rapida del reagente dosato.

In Tabella 5.3 sono riassunti i valori dei relativi picchi raggiunti per incrementi nella portata molare di anidride acetica.

**Tabella 5.3.** Temperature massime raggiunte nel reattore per incrementi nella portata molare di anidride acetica

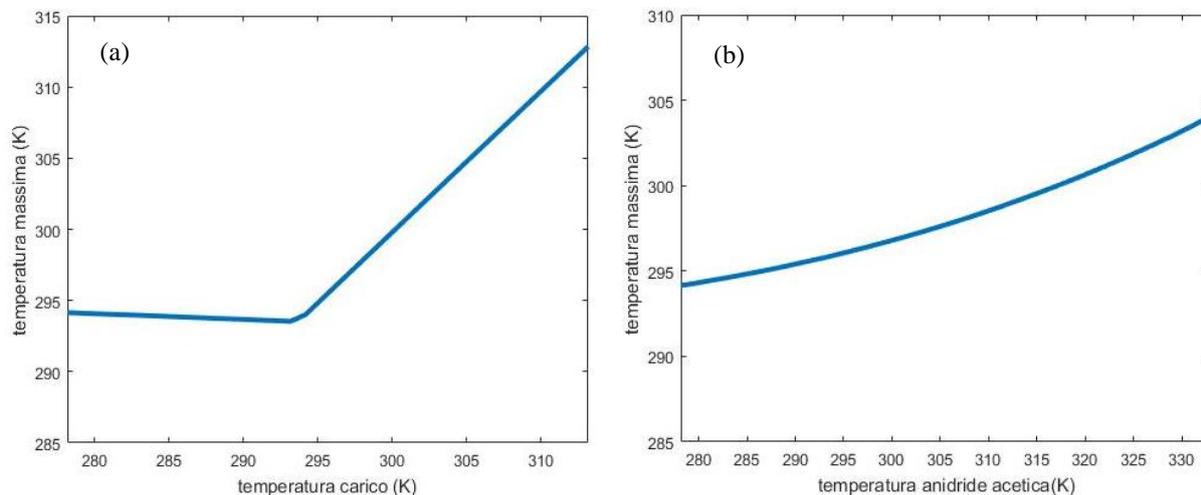
$\dot{n}_{C_4H_6O_3}$ (mol/s)	$T_{MAX}$ (K)
1.667e-03	294.15
2.083e-03	301.07
2.5e-03	312.74
2.917e-03	331.76
3.333e-03	354.24
3.667e-03	365.35

Si nota come, effettivamente, maggiore è la portata di reagente dosato, più elevata è la temperatura massima raggiungibile dal sistema.

#### 5.1.4 Variazione della temperatura nel carico e nella portata di anidride acetica

Le temperature iniziali del carico e del reagente dosato sono ulteriori parametri da considerare in un processo semi-continuo, al fine di comprenderne meglio l'impatto sul sistema è stata effettuata un'analisi di sensitività per entrambi, rappresentata da Figura 5.7a e Figura 5.7b.

In un reattore semi-continuo all'istante iniziale è presente solo il carico, costituito da una parte dei reagenti, dal catalizzatore, da eventuali additivi, ecc.; inoltre, la sua peculiarità principale è il dosaggio di uno o più reagenti in modo da poter controllare efficacemente la produzione di calore da parte della reazione esotermica che si va a innescare, basandosi su queste osservazioni si capisce come il contributo delle temperature, rispettivamente del carico e del reagente dosato, abbiano un contributo minimo sulla dinamica del sistema, come infatti si evince da Figura 5.7a e Figura 5.7b.



**Figura 5.7.** Analisi di sensitività. (a) Analisi di sensitività sulla temperatura iniziale del carico. (b) Analisi di sensitività sulla temperatura della portata di anidride acetica

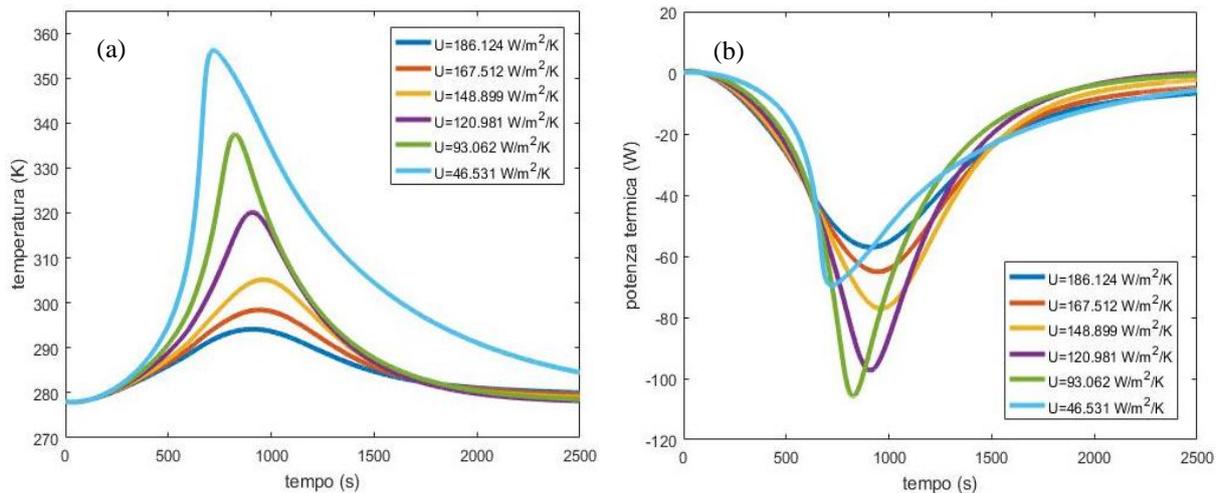
Si può notare dal profilo della sensitività della temperatura del carico come un incremento in questa non comporti alcun aumento nella temperatura massima raggiunta dal sistema; in particolare, la temperatura massima raggiungibile dal sistema è rappresentata dalla temperatura stessa del carico: questo è dovuto al fatto che, all'inizio, è assente uno dei due reagenti per cui la reazione non parte, da cui l'ininfluenza della temperatura iniziale del carico sul decorso della reazione, situazione che si verificherebbe anche se si inserisse un limitato quantitativo di anidride acetica nel reattore in quanto questo deve essere minimo per evitare un comportamento di tipo batch.

Per quanto riguarda la temperatura dell'anidride acetica, si nota come un incremento della stessa porti ad un aumento della temperatura massima nel reattore; tuttavia, è da sottolineare come questo sia del tutto trascurabile; la situazione osservata è enfatizzata dal dosaggio estremamente ridotto del reagente e potrebbe differire per quantitativi maggiori, permettendo, in questo caso, una potenziale azione di controllo da parte di  $T_{dose}$ , se scelto il valore corretto.

### 5.1.5 Variazione del coefficiente globale di scambio termico

Lo sporcamento è un fenomeno che deve essere analizzato anche per quanto riguarda i reattori semi-continui, anche se questi, prevedendo un dosaggio di uno o più reagenti, sono minormente critici rispetto ai reattori discontinui da questo punto di vista. I profili termici, ottenuti relativamente a variazioni di questo parametro, sono riportati in Figura 5.8a:

Si può osservare come una diminuzione del coefficiente globale di scambio termico porti a picchi di temperatura sempre più elevati a causa della minor capacità del sistema di raffreddamento di rimuovere istantaneamente il calore prodotto da parte della reazione, come infatti è sottolineato da Figura 5.8b in cui la potenza termica rimossa negli istanti iniziali è minore per sporcamenti maggiori dell'apparecchiatura.

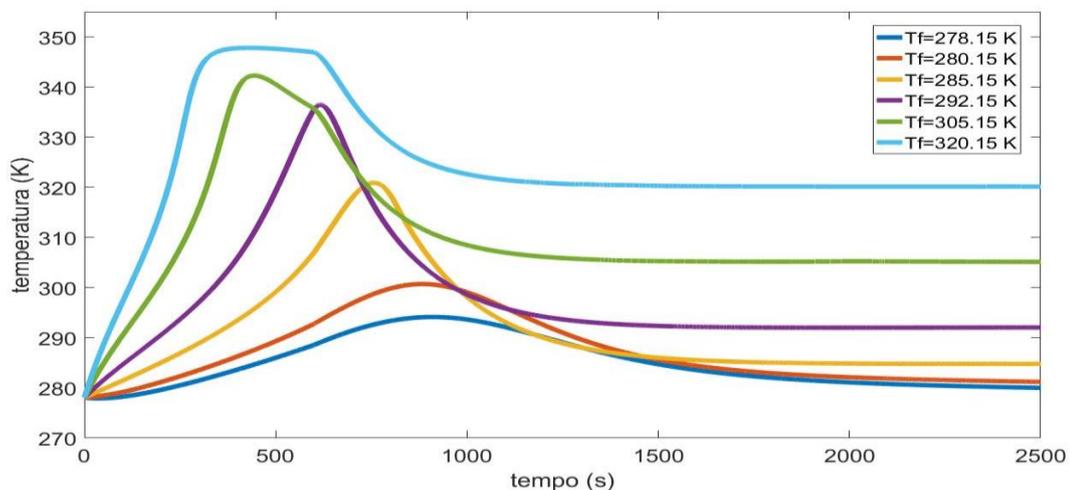


**Figura 5.8.** Comportamento del reattore al variare del coefficiente globale di scambio termico. (a) Profili di temperatura del reattore al variare del coefficiente globale di scambio termico. (b) Profili di potenza termica scambiata dal reattore

Un minor raffreddamento iniziale comporta, in accordo con (4.4), una potenza rimossa via via maggiore al termine del dosaggio in quanto il reattore ha incrementato notevolmente la propria temperatura; da notare, infine, come per sporcamenti molto elevati, (curva azzurra in Figura 5.8b) si verifichi un limite nella potenza termica removibile, che comporta temperature massime ancora più elevate.

### 5.1.6 Variazione della temperatura del fluido in camicia

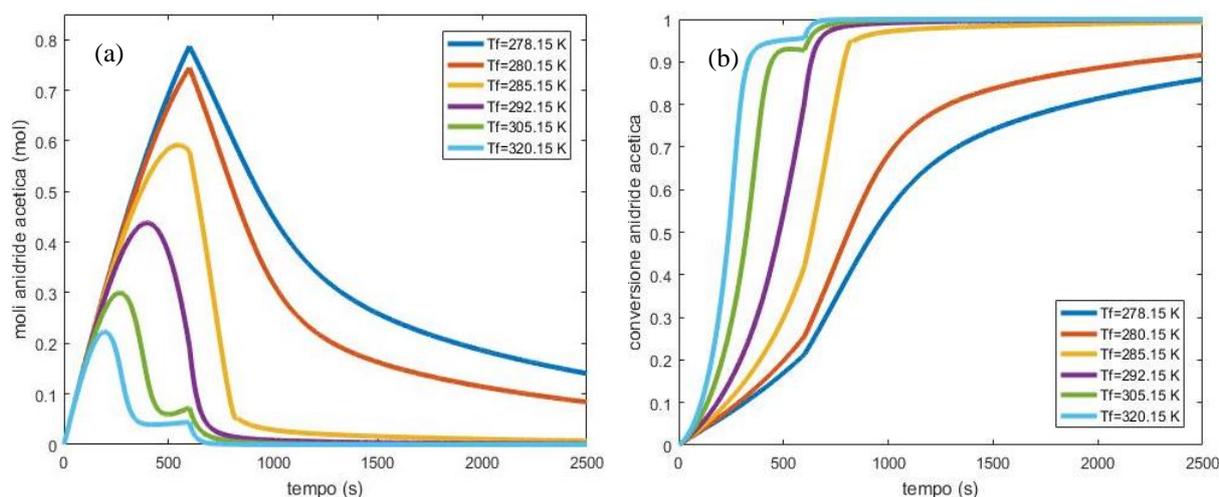
La temperatura del fluido in camicia è il parametro fondamentale nella corretta operazione di un reattore semi-continuo in quanto, alimentando attraverso un dosaggio uno dei reagenti, la criticità viene spostata dalle concentrazioni dei reagenti in sé al sistema di controllo, si capisce quindi come un'errata scelta della temperatura del fluido nel reattore possa portare ad effetti drammatici, sull'apparecchiatura in primis.



**Figura 5.9.** Profili di temperatura nel reattore al variare della temperatura del fluido refrigerante

Una temperatura del fluido troppo bassa causa una velocità di reazione insufficiente a consumare il reagente dosato introdotto nell'unità di processo comportandone non solo un accumulo, con conseguenti problemi dal punto di vista della sicurezza, ma limitando anche la produttività. Un'azione che viene spesso fatta in ambito industriale è, quindi, quella di aumentare la temperatura del fluido in camicia spingendo la reazione in avanti. Tuttavia, un errato valore di questa può comportare non solo la permanenza di certi accumuli ma anche favorire picchi di temperatura notevoli: è bene quindi considerare il comportamento del sistema a variazioni di un parametro così importante.

L'effetto della temperatura della camicia sul sistema è sintetizzato dalla Figura 5.9 in cui si vede come il profilo di temperatura nel reattore, pur tendendo asintoticamente sempre alla temperatura in camicia, presenti andamenti molto diversi a seconda della temperatura del fluido selezionata, il profilo infatti sembra appiattirsi per incrementi elevati di temperatura del fluido, fatto che può essere efficacemente spiegato osservando Figura 5.10a e Figura 5.10b.



**Figura 5.10.** Comportamento del reattore al variare della temperatura nella camicia (a). Moli di anidride acetica nel reattore. (b) Conversione di anidride acetica durante la sintesi di reazione

Si vede, infatti, come un incremento di temperatura elevato causi un consumo istantaneo del reagente dosato evitando quindi la formazione di un accumulo, fenomeno che invece si avrebbe sia per temperature basse che per temperature intermedie in quanto in questi ultimi casi la cinetica non è tale da evitare un aumento progressivo di concentrazione del reagente in soluzione, che a istanti successivi può favorire picchi di temperatura molto intensi.

Si può, quindi, evidenziare una somiglianza tra l'azione svolta dal catalizzatore sulla reazione e l'azione svolta dalla temperatura del fluido in camicia: entrambe, infatti, spingono la reazione ad avanzare maggiormente favorendo il consumo istantaneo di reagente dosato.

Tuttavia, si può notare anche come, se il catalizzatore oltre un certo valore riduce il picco di temperatura massimo raggiunto nel reattore, non è detta la stessa cosa per quanto riguarda la

temperatura del fluido. In Figura 5.9 si hanno per incrementi in temperatura in camicia sempre incrementi nella temperatura massima raggiunta nel reattore, fatto che tuttavia è legato all'ipotesi di reazione del primo ordine con conseguente necessità di lavorare con largo eccesso di metanolo, sarebbe quindi interessante studiare il sistema anche con concentrazioni notevolmente maggiori di anidride acetica in modo tale da poter vedere se la temperatura del fluido possa totalmente emulare o meno l'azione del catalizzatore.

### 5.1.7 Variazione del tempo di dosaggio

Un parametro che fino ad ora non è stato preso in considerazione, ma che rappresenta la differenza sostanziale che vi è tra un'operazione in discontinuo ed un'operazione in continuo, è il tempo in cui viene dosato il reagente  $i$ -esimo, nel caso considerato l'anidride acetica.

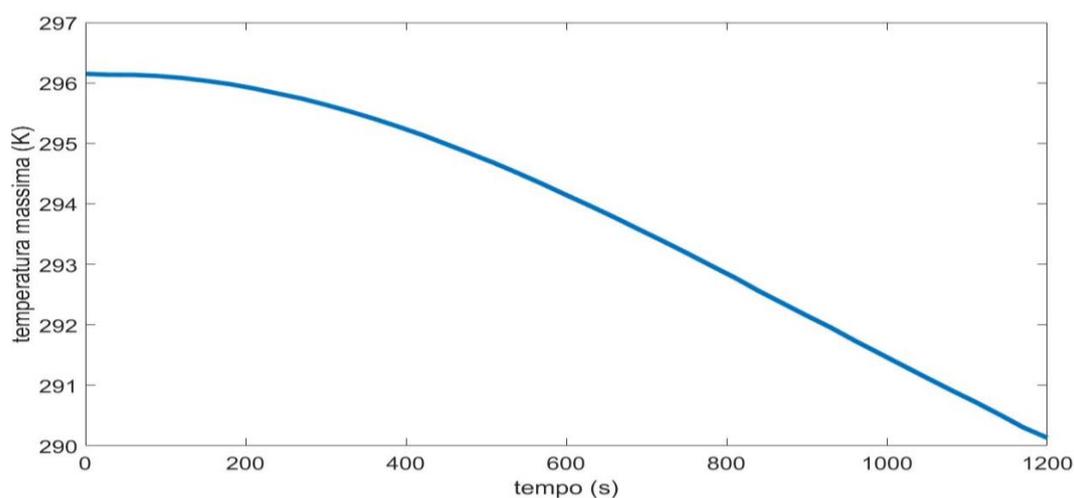
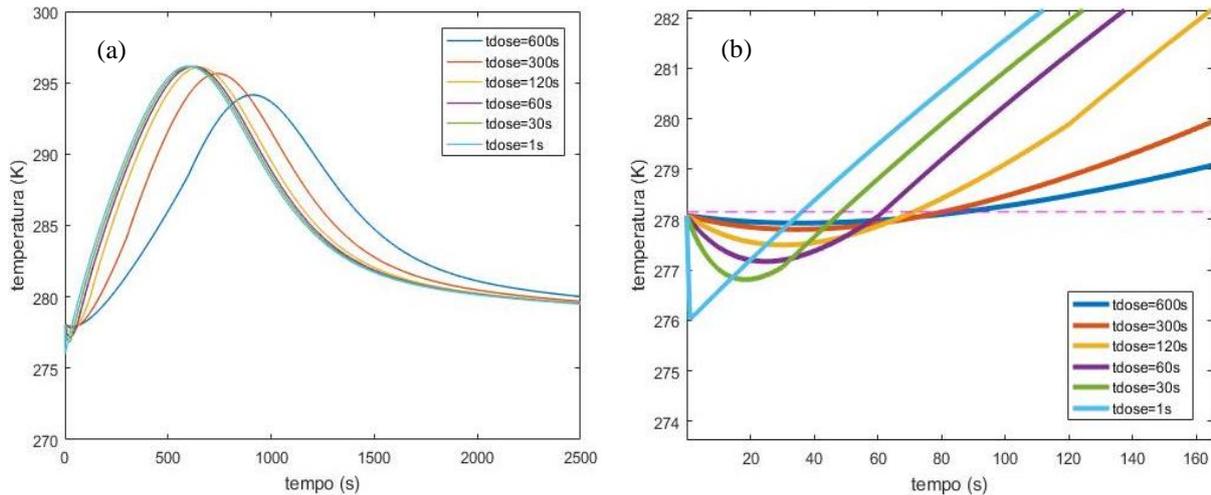


Figura 5.11. Analisi di sensitività sul tempo di dosaggio

L'attuazione di una relativa analisi di sensitività ha permesso la costruzione di Figura 5.11, la quale evidenzia come il tempo di dosaggio abbia un impatto trascurabile sul sistema di reazione, ovvero come l'aumento di portata di anidride acetica in maniera intensiva non porti a variazioni significative sulla temperatura massima raggiunta dal sistema.

Dalle precedenti considerazioni si potrebbe quindi concludere come una riduzione progressiva del tempo di iniezione del reagente  $i$ -esimo nel reattore non comporti un avvicinamento alla condizione del reattore batch; tuttavia, in questo modo, non si spiegherebbero le notevoli differenze tra le due unità fino ad ora riscontrate: il fenomeno è, quindi, da attribuire ad una diretta conseguenza del dosaggio del reagente  $i$ -esimo, ovvero il miscelamento.

Il miscelamento (*mixing*) è un fenomeno che gioca anch'esso nel favorire o meno l'insorgenza di runaway, in particolare nel caso specifico considerato la sfavorisce, come si può vedere da Figura 5.12a e Figura 5.12b.



**Figura 5.12.** Comportamento del reattore a variazioni del tempo di dosaggio. (a) Profili di temperatura nel reattore al variare del tempo di dosaggio. (b) Ingrandimento della sezione iniziale dei profili di temperatura

Si nota come, diminuendo il tempo di dosaggio, a parità di moli di anidride acetica, e quindi aumentando la portata in ingresso al reattore, si ha un raffreddamento iniziale sempre più intenso, aspetto dovuto al fatto che nel caso analizzato avviene il miscelamento tra un composto apolare,  $C_4H_6O_3$ , e due composti polari,  $H_2SO_4$  e  $CH_3OH$ , il quale causa una rottura dei legami dei composti polari portando ad un raffreddamento iniziale della miscela.

Il processo di miscelamento è quindi endotermico, con un delta di miscelamento pari a 7 kJ/mol, valore estremamente ridotto; tuttavia, diminuendo progressivamente il tempo di dosaggio e quindi aumentando notevolmente la portata iniettata, basandosi sull'equazione (5.1), si capisce come, per portate molto elevate, la potenza termica di miscelamento non sia trascurabile nella dinamica del sistema, come evidenziato da Tabella 5.4.

$$\dot{Q}_{mix} = \dot{n}_{C_4H_6O_3} \Delta H_{mix} \quad (5.1)$$

dove  $\dot{Q}_{mix}$  (W) è la potenza termica di miscelamento che raffredda il sistema.

**Tabella 5.4.** Raffreddamenti iniziali della miscela al variare del tempo di dosaggio di 1 mole di anidride acetica

$t_{dose}$ (s)	$\dot{n}_{C_4H_6O_3}$ (mol/s)	$\Delta T_{mix}$ (K)
1	1	-2.064
30	3.333e-02	-1.268
60	1.667e-02	-0.910
120	8.333e-03	-0.582
300	3.333e-03	-0.274
600	1.667e-03	-0.145

dove  $\Delta T_{mix}$  (K) è la diminuzione iniziale di temperatura dovuta al miscelamento.

Il miscelamento, comportando un raffreddamento iniziale della soluzione reagente, causa un rallentamento nel processo di accensione della reazione agendo quindi da naturale barriera all'insorgenza di runaway, di conseguenza, si registra una sostanziale sovrapposizione tra i profili di temperatura per valori diversi del tempo di dosaggio, da cui il fatto della non sensibilità del sistema a questo parametro; ben diverso sarebbe se il processo di miscelamento fosse esotermico in quanto, in questo caso, si avrebbe una forte propensione del sistema a dare runaway termico e quindi la determinazione del corretto tempo di dosaggio del reagente *i*-esimo diventerebbe un aspetto notevolmente critico nella progettazione del processo.

## 5.2 Applicazione dei criteri di predizione del runaway

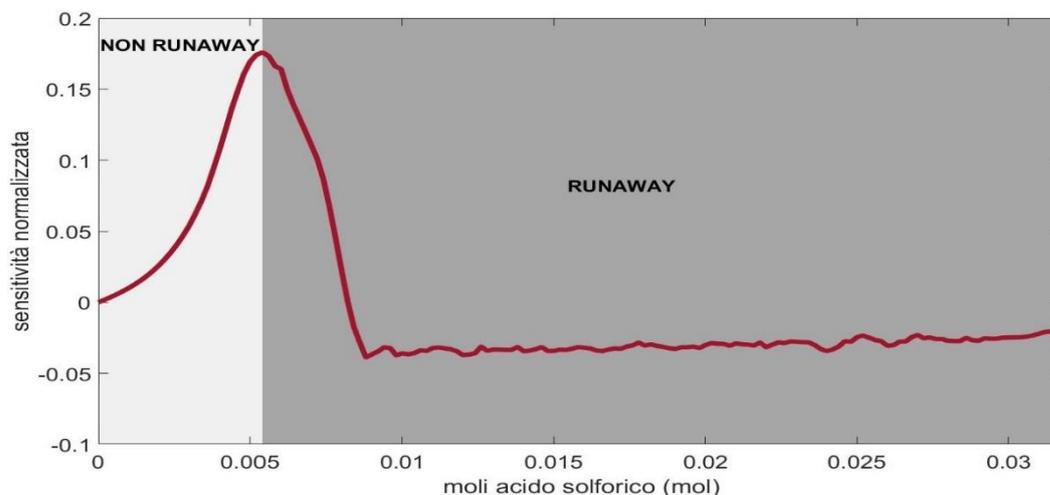
Analizzando il reattore semi-continuo, sono stati sottolineati diversi parametri a cui prestare particolare attenzione, dalla concentrazione di catalizzatore alla portata di reagente dosato, passando per il coefficiente globale di scambio termico, e quindi il fenomeno di sporcamento, per finire con la temperatura del fluido refrigerante, il più importante.

### 5.2.1 Applicazione del criterio di Morbidelli e Varma

Il criterio di Morbidelli e Varma discerne tra la condizione di non-runaway e runaway basandosi sul concetto di sensibilità normalizzata della temperatura massima raggiungibile nel reattore rispetto al parametro *i*-esimo considerato, permettendo in questo modo di identificare i valori di sicurezza dei parametri operativi.

#### 5.2.1.1 Concentrazione di catalizzatore

Applicando (1.20) al caso dell'acido solforico si è ottenuta Figura 5.13.

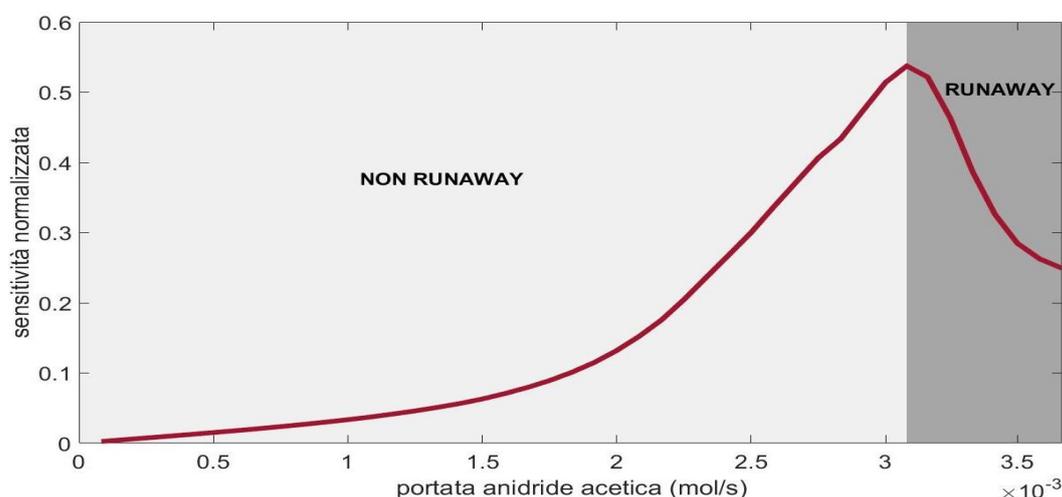


**Figura 5.13.** Applicazione del criterio di Morbidelli e Varma al reattore semi-continuo: variazione della quantità molare di acido solforico nel carico iniziale

Si vede chiaramente come il sistema sia sensibile a variazioni nella concentrazione di catalizzatore presentando una sensibilità massima positiva e netta, pari a 0.1759 e corrispondente a 0.0054 moli introdotte. Il valore trovato, equivalente ad una concentrazione iniziale di catalizzatore nel carico di  $27.47 \text{ mol/m}^3$ , permette quindi di dividere il sistema in due zone: condizione di stabilità per concentrazioni minori del valore critico trovato ed insorgenza di runaway per valori superiori.

### 5.2.1.2 Portata di anidride acetica

La sensibilità normalizzata rispetto alla portata di anidride acetica, da Figura 5.14, presenta un valore massimo ben definito, aspetto che permette di identificare l'interfaccia tra la condizione di non-runaway e la condizione di runaway nel valore 0.5387, corrispondente ad una portata in ingresso di anidride acetica pari a  $0.0031 \text{ mol/s}$ .



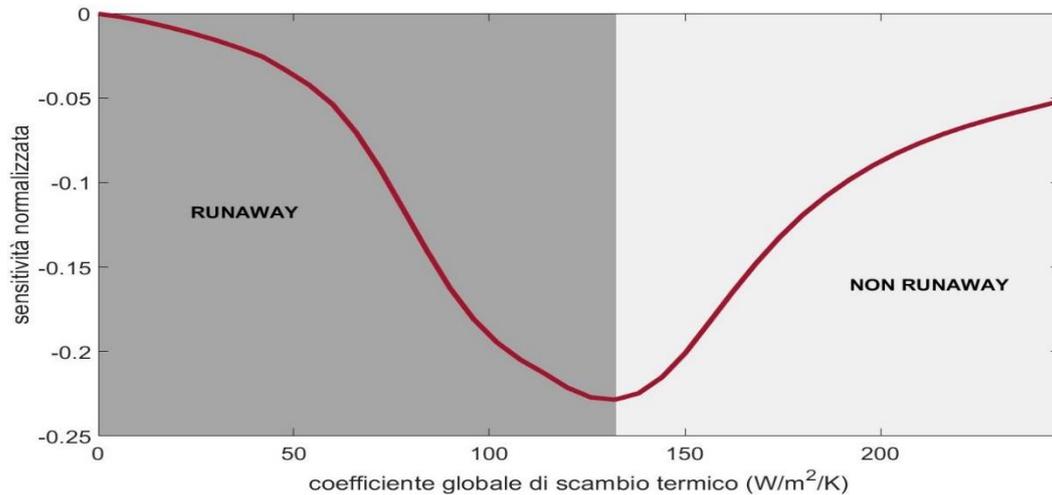
**Figura 5.14.** Applicazione del criterio di Morbidelli e Varma al reattore semi-continuo: variazione della portata di anidride acetica

Comparando la scala di Figura 5.13 con Figura 5.14 si nota come la temperatura massima raggiungibile nel reattore sia maggiormente sensibile a cambiamenti nella portata del reagente dosato piuttosto che a variazioni nella quantità di catalizzatore solforico, questo comporta quindi una minore variazione del parametro  $n_{H_2SO_4}$  rispetto a  $\dot{n}_{C_4H_6O_3}$  per raggiungere l'interfaccia critica stabilità-instabilità del sistema ed entrare nella regione di runaway, comportando una maggiore criticità nella scelta della quantità di catalizzatore inserita rispetto alla portata di reagente dosato.

### 5.2.1.3 Coefficiente globale di scambio termico

Il fenomeno di sporcamiento è un aspetto delicato da considerare per ogni apparecchiatura in cui sia necessario fornire o rimuovere calore. Osservando Figura 5.15 si nota come il reattore presenti una sensibilità negativa, data dal fatto che al diminuire del coefficiente globale di scambio termico aumenta la temperatura massima raggiungibile nel reattore.

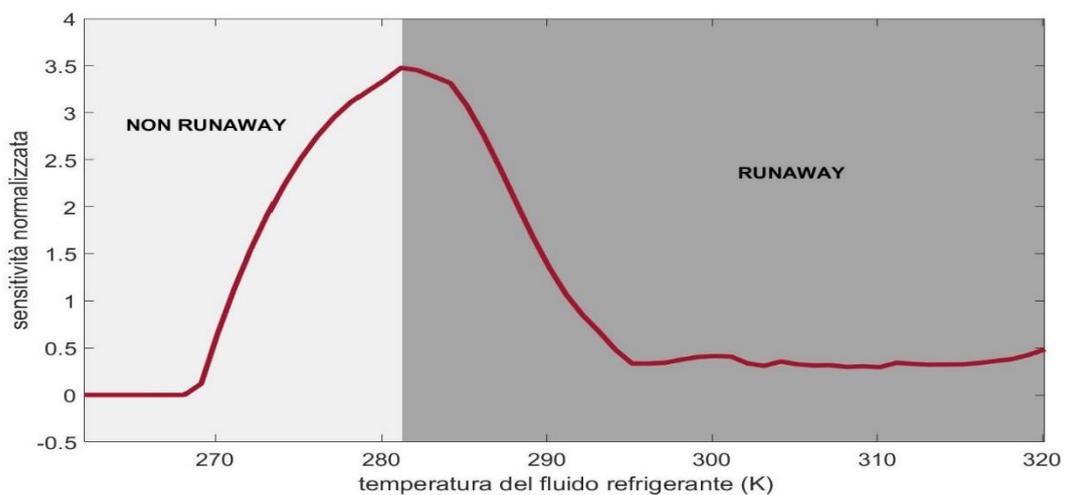
Risulta, quindi, come la regione di runaway non si trovi a destra del valore critico trovato, corrispondente a ca.  $132 \text{ W/m}^2/\text{K}$ , ma alla sua sinistra, quindi, diversamente dai casi di Figura 5.13 e Figura 5.14, il reattore si trova in condizioni di runaway quando il parametro considerato scende al di sotto del proprio valore critico.



**Figura 5.15.** Applicazione del criterio di Morbidelli e Varma al reattore semi-continuo: variazione del coefficiente globale di scambio termico

#### 5.2.1.4 Temperatura del fluido refrigerante

Per quanto riguarda la temperatura del fluido refrigerante, Figura 5.16, il sistema presenta una sensibilità normalizzata positiva il cui valore massimo è pari a 3.476, corrispondente ad una temperatura critica in camicia di 281.15 K, oltre la quale si entra nella regione di instabilità del sistema.



**Figura 5.16.** Applicazione del criterio di Morbidelli e Varma al reattore semi-continuo: variazione della temperatura del fluido refrigerante

La magnitudo di  $s_{norm}^{obj}$ , un ordine di grandezza maggiore rispetto ai valori riscontrati per i parametri precedentemente considerati, denota la notevole sensibilità del sistema a variazioni

in  $T_{fluido}$  e quindi ne sottolinea l'estrema importanza nella prevenzione, quanto nell'insorgenza, di runaway termico.

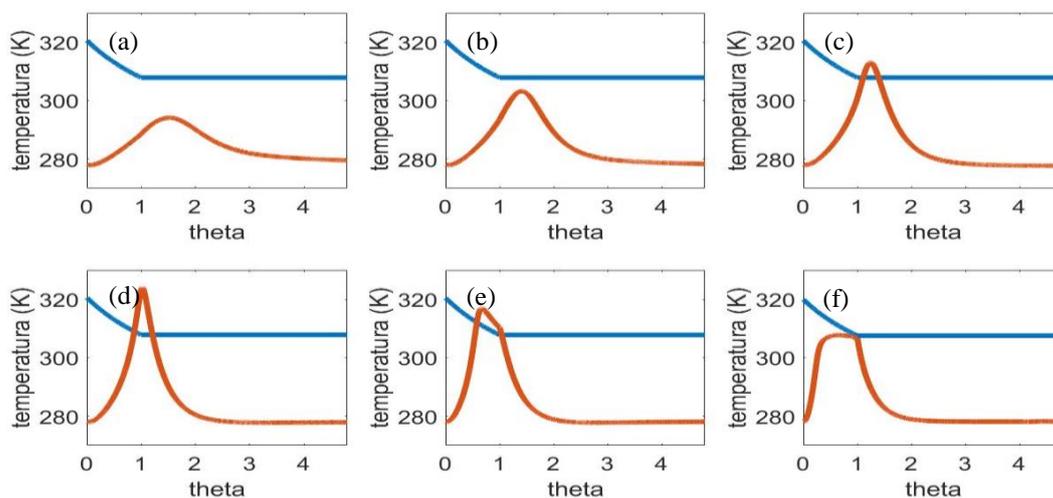
In particolare, si può notare come lavorare con una temperatura del fluido pari a 268.15K è equivalente a lavorare a valori ancora minori in quanto la reazione per queste temperature non parte, d'altro canto invece operare a 295.15K o per valori superiori non modifica la dinamica del sistema in quanto, per queste condizioni, il reagente è consumato quasi istantaneamente.

### 5.2.2. Applicazione del criterio dei diagrammi delimitativi

Il criterio dei diagrammi delimitativi è di recente applicazione ed è stato sviluppato al fine di conciliare l'operazione in sicurezza dell'apparecchiatura con un aspetto chiave quale la produttività, attraverso un approccio di tipo *on-line*.

#### 5.2.2.1 Concentrazione di catalizzatore

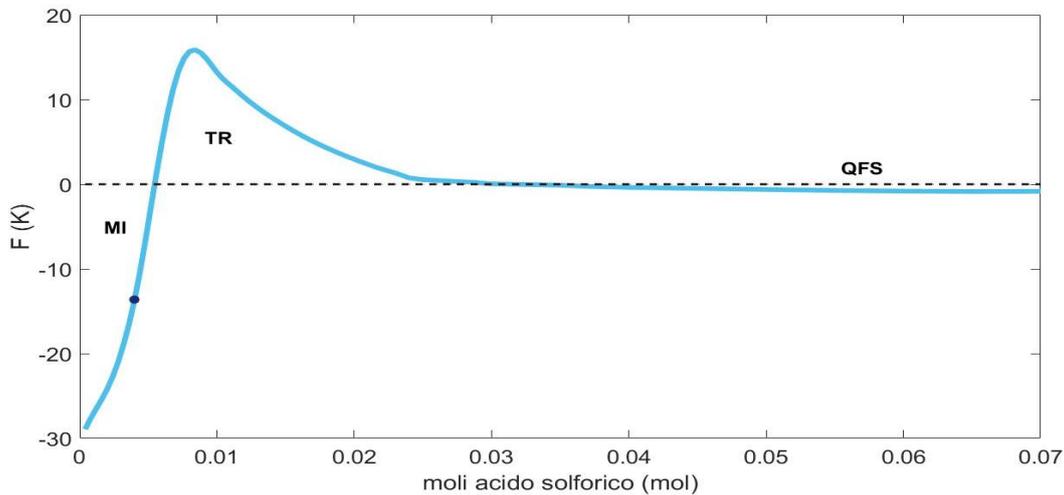
Il confronto tra i profili di temperatura nel reattore descritti in §5.1.2, e i corrispondenti valori di  $T_{ta}$ , definiti grazie all'applicazione di (1.21), permette di osservare, da Figura 5.17a, come il caso base implementato sia estremamente sicuro dal punto di vista dei valori di temperatura raggiunti, tuttavia per incrementi della quantità di catalizzatore si nota un'evoluzione del sistema contraddistinta da un progressivo avvicinamento alla zona limite, rappresentata dalla temperatura target, che culmina con un suo superamento, entrando nella zona di runaway.



**Figura 5.17.** Applicazione del concetto di temperatura target: profili di temperatura nel reattore (curva rossa) e temperatura target (curva blu) al variare della quantità di acido solforico caricata. (a) 0.0040 mol, (b) 0.0050 mol, (c) 0.0054 mol, (d) 0.0080 mol, (e) 0.016 mol, (f) 0.060 mol

Tuttavia si nota come, a differenza di quanto predetto dal criterio di Morbidelli e Varma, oltre una certa quantità di catalizzatore il sistema esca dalla zona critica e torni in condizioni sicure, da cui si capiscono le potenzialità della quantità di catalizzatore definita all'interno del carico.

Dalle considerazioni precedenti si capisce quindi come il criterio BDSC predica per il caso di acido solforico tre condizioni di lavoro differenti del sistema: ignizione marginale della reazione, runaway termico e QFS; è quindi interessante costruire un *boundary diagram* che permetta di identificare le suddette tre zone in modo tale da stabilire facilmente in che punto si trovi il sistema.



**Figura 5.18.** Boundary diagram per l'acido solforico in soluzione

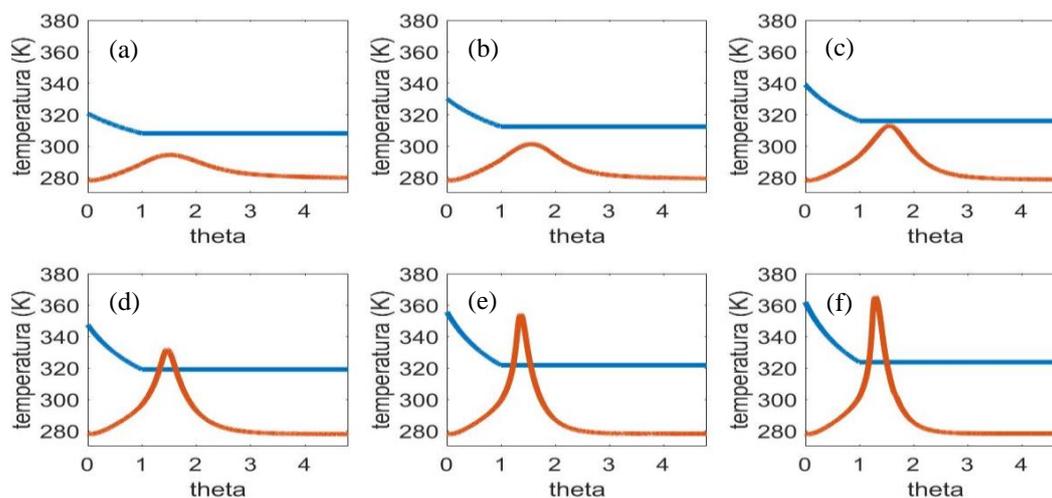
Utilizzando quindi (1.22) si è ottenuta Figura 5.18 dove sono chiare le tre regioni identificate dal criterio dei diagrammi delimitativi, in particolare si nota come il sistema nel caso di riferimento, rappresentato dal punto blu, si trovi effettivamente all'interno della regione di ignizione marginale e raggiunga la regione TR solo per quantità inserite di acido solforico al di sopra di 0.0054; è molto chiara anche la regione QFS la quale, pur comprendendo un ampio campo di valori di  $n_{H_2SO_4}$ , è estremamente sottile, F vale 0.5 K ca., questo implica che, a parità di sicurezza rispetto alla regione MI, pur migliorando la produttività del reattore bisogna porre maggior attenzione ai restanti parametri caratteristici del sistema in quanto la temperatura nel reattore è estremamente prossima alla temperatura target.

### 5.2.2.2 Portata di anidride acetica

Aumentare la portata di anidride acetica significa incrementarne sempre di più l'accumulo all'interno del reattore a parità dei valori dei restanti parametri. È quindi difficile immaginare che per un suo incremento oltre una certa soglia il criterio possa identificare una zona QFS anche relativamente a questo parametro, come infatti si evince da Figura 5.19: l'aumento di reagente dosato comporta un avvicinamento della temperatura del reattore alla temperatura target sempre maggiore nel tempo fino al superamento di  $T_{ta}$  ed ingresso del sistema nella regione di runaway, oltre  $2.603e-03$  mol/s iniettate, dalla quale non è predetta un'uscita.

In base alle considerazioni precedenti, è possibile, quindi, affermare come un incremento di portata di anidride acetica abbia un effetto solamente negativo relativamente alla sicurezza del

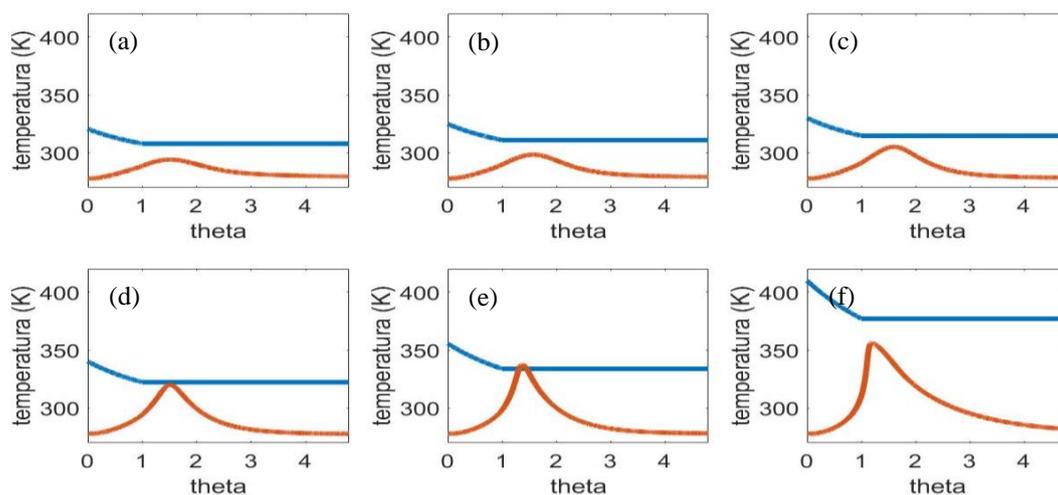
reattore, in quanto, a parità dei valori dei restanti parametri, il sistema perde progressivamente la capacità di consumare istantaneamente il reagente dosato comportandone un accumulo, che, come descritto in §5.1.3, favorisce l'instabilità del sistema, raggiunta oltre le  $2.603 \times 10^{-3}$  mol/s di reagente iniettate.



**Figura 5.19.** Applicazione del concetto di temperatura target: profili di temperatura nel reattore (curva rossa) e temperatura target (curva blu) al variare della portata di anidride acetica. (a) 0.0017 mol/s, (b) 0.0021 mol/s, (c) 0.0025 mol/s, (d) 0.0029 mol/s, (e) 0.0033 mol/s, (f) 0.0037 mol/s

### 5.2.2.3 Coefficiente globale di scambio termico

È interessante indagare l'applicabilità del criterio dei diagrammi delimitativi anche al caso di diminuzioni del coefficiente globale di scambio termico, e quindi relativamente al fenomeno di sporcammento del reattore.



**Figura 5.20.** Applicazione del concetto di temperatura target: profili di temperatura nel reattore (curva rossa) e temperatura target (curva blu) al variare del coefficiente globale di scambio termico. (a)  $U=186.124$  W/m<sup>2</sup>/K, (b)  $167.512$  W/m<sup>2</sup>/K, (c)  $148.899$  W/m<sup>2</sup>/K, (d)  $120.981$  W/m<sup>2</sup>/K, (e)  $93.062$  W/m<sup>2</sup>/K, (f)  $46.531$  W/m<sup>2</sup>/K

Si può notare, da Figura 5.20, come il criterio sembri individuare tre zone di lavoro diverse per il reattore, ad una regione di ignizione marginale segue per progressivi decrementi del coefficiente globale di scambio termico una regione di runaway, seppur estremamente limitata, per ulteriori decrementi la temperatura nel reattore si stabilisce al di sotto della temperatura target portando ad identificare il sistema in una condizione di sicurezza: tuttavia, questa predizione è errata in quanto più è elevato lo sporcamento, minore è la potenza termica rimossa e quindi il sistema dovrebbe essere registrato come instabile da parte del criterio.

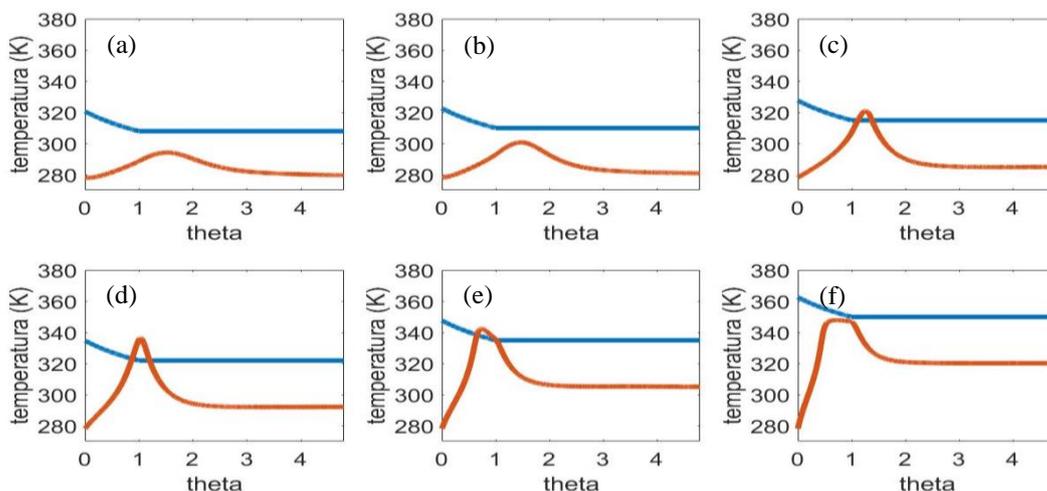
Questo è dovuto al fatto che operare sotto la temperatura target significa che il sistema è stabile solo se la potenza massima rimovibile dal sistema di raffreddamento (5.2) è maggiore della potenza termica generata dal sistema nello scenario ideale in cui il reagente introdotto sia consumato istantaneamente (5.3), rappresentato da  $T_{ta}$ .

$$\begin{cases} \dot{Q}_{max,cool} = UA(T - T_{fluido}) & (5.2) \\ \dot{Q}_{gen,ta} = (-\Delta H_R)\dot{n}_{C_4H_6O_3} & (5.3) \\ \dot{Q}_{max,cool} > \dot{Q}_{gen,ta} & (5.4) \end{cases}$$

Il criterio è quindi applicabile limitatamente ai casi in cui (5.4) sia verificata, di conseguenza riguardo lo sporcamento bisogna prestare attenzione perché in questi casi il BDSC non è in grado di predire il runaway e quindi di segnalare una situazione di pericolo.

#### 5.2.2.4 Temperatura di fluido refrigerante

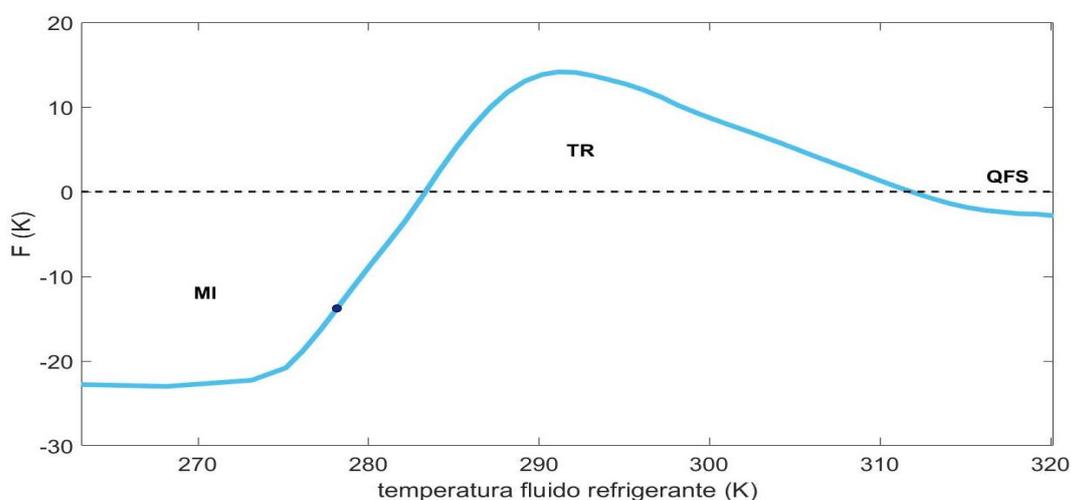
La temperatura in camicia è il parametro più importante per i reattori semi-batch, in particolare per quelli usati in ambito industriale, nei quali si hanno grosse quantità in gioco e dove quindi anche mezzo grado in più di temperatura fa la differenza. È quindi molto interessante valutare il profilo operativo del reattore al variare di  $T_{fluid}$  rispetto alla temperatura target.



**Figura 5.21.** Applicazione del concetto di temperatura target: profili di temperatura nel reattore (curva rossa) e temperatura target (curva blu) al variare della temperatura del fluido in camicia: (a) 278.15 K, (b) 280.15 K, (c) 285.15 K, (d) 292.15 K, (e) 305.15 K, (f) 320.15 K

La temperatura del fluido in camicia, come descritto in §5.1.6, permette di agire sul consumo di reagente dosato spingendo ad una sua reazione istantanea. Si nota, infatti, in Figura 5.21 come, oltre un certo valore di temperatura di fluido refrigerante, identificabile come 283.15K, il reattore entri nella regione di runaway, tuttavia per ulteriori incrementi della stessa ne risulta un'uscita dalla zona TR ed ingresso nella zona QFS, questo dovuto proprio al fatto del consumo pressoché istantaneo evidenziato per questi valori di  $T_{fluid}$  in §5.1.6.

Sulla base delle considerazioni precedenti, visto l'elevata influenza che può avere questo parametro, è opportuno sfruttare il BDSC per costruirne il relativo diagramma delimitativo, Figura 5.22.



**Figura 5.22.** Boundary diagram per la temperatura del fluido in camicia

Il diagramma evidenzia effettivamente tre zone distinte di operazione del reattore, in particolare si può notare come la loro estensione sia molto maggiore rispetto a quanto osservato in Figura 5.17, aspetto dovuto alla maggiore influenza che la temperatura in camicia esercita sulla temperatura del reattore rispetto al catalizzatore. È quindi da porre notevole attenzione su questo parametro in quanto è molto ampio il *range* di valori per i quali il sistema entra nella regione di runaway: da notare, tuttavia anche come la distanza di sicurezza tra il runaway e non-runaway nella zona QFS abbia una magnitudo rilevante e quindi come in questo caso la sicurezza nell'operare sia maggiore rispetto alla regione QFS per il caso dell'acido.

### 5.2.3 Confronto risultati criterio MV e criterio BDSC

Sono stati analizzati due criteri che si basano su concetti molto diversi tra loro.

Si è ritenuto quindi interessante compararne i risultati per capire quali ne siano i limiti e le somiglianze.

Da Tabella 5.5 risulta come i criteri MV e BDSC per quanto riguarda i valori critici predetti relativamente alle moli di acido solforico introdotte nel reattore e alla portata di reagente dosato

siano equivalenti. Emergono invece delle differenze per quanto riguarda il coefficiente globale di scambio termico, per il quale si è sottolineato in §5.2.2.3 come il BDSC sia da evitare. Infine, si osserva una differenza non del tutto trascurabile, vista la bassa temperatura scelta per il caso base in camicia, tra il valore critico di  $T_{fluid}$  predetto dal BDSC rispetto al MV, tuttavia questo aspetto può essere attribuito alla difficoltà di convergenza manifestate dal simulatore nell'intervallo di  $T_{fluid} \in [280.15 \div 285.15]$  K.

**Tabella 5.5.** Confronti tra le predizioni dei criteri MV e BDSC

	$n_{H_2SO_4}$ (mol)	$\dot{n}_{C_4H_6O_3}$ (mol/s)	$U$ (W/m <sup>2</sup> /K)	$T_{fluid}$ (K)
<b>MV</b>	0.0054	0.0031	132	281.15
<b>BDSC</b>	0.0054	0.0026	110	283.15

I criteri differiscono invece nel numero di condizioni del sistema identificate, mentre MV distingue semplicemente tra una situazione in cui il sistema è stabile e la condizione di runaway, il BDSC, tenendo conto anche dell'accumulo nel reattore, e quindi della produttività della reazione, individua anche un'ulteriore zona, la QFS, vedi Tabella 5.6.

**Tabella 5.6.** Predizione regione QFS da parte BDSC

$n_{H_2SO_4}$ (mol)	$T_{fluid}$ (K)
0.032	311.65

Il BDSC inoltre, mentre il criterio di Morbidelli e Varma si limita a definire i parametri iniziali sicuri per evitare l'insorgenza di runaway, tramite il suo approccio *on-line* permette anche di seguire l'evoluzione del sistema istante per istante, è quindi estremamente utile non solo nella definizione dei *safety parameters* ma anche e soprattutto nelle situazioni in cui si verifica un guasto al sistema di raffreddamento oppure si blocca il miscelatore, quindi in scenari eccezionali che possono verificarsi durante la normale operazione del reattore e che MV non è in grado di affrontare basandosi su un approccio *off-line*.

### 5.3 Conclusioni

Il reattore semi-batch, tramite il dosaggio dell'anidride acetica, rappresenta una sicurezza in più dal punto di vista della sintesi della reazione, tuttavia questo comporta tempi di reazione più lunghi; inoltre, una progettazione non ottimale del processo, può causare un accumulo del reagente dosato che porta all'approssimazione del reattore batch con i relativi effetti negativi sulla sicurezza. È quindi un reattore maggiormente sicuro rispetto al batch ma per il quale comunque è necessaria un'attenta scelta dei parametri chiave al fine di evitare, in particolare, la formazione di accumuli che si possono rilevare molto dannosi specie in presenza di guasti al sistema di raffreddamento. È quindi utile utilizzare un criterio che ne predica le condizioni indesiderate. A questo proposito, pur essendo i criteri MV e BDSC equivalenti per quanto

riguarda l'individuazione dell'interfaccia runaway-non runaway, è bene sfruttare il recente criterio dei diagrammi delimitativi che permette un controllo istantaneo del processo.



# Conclusioni

Il runaway termico è un fenomeno molto pericoloso che può avere conseguenze anche mortali: l'avanzata incontrollata di reazioni esotermiche genera picchi di temperatura molto alti che possono portare al collasso dell'unità di processo stessa: è quindi necessario dotare l'apparecchiatura di un adeguato sistema di raffreddamento e di controllo.

I reattori discontinui, a causa del carico iniziale di tutte le specie reagenti, risultano essere le unità di processo maggiormente soggette ad insorgenza di runaway. È evidente, quindi, come sia necessario identificarne i relativi parametri critici e sviluppare adeguati sistemi di predizione del runaway al fine di prevenire gravi scenari incidentali.

A questo proposito è stato utilizzato il simulatore di processo, Aspen Plus V9, che, simulando il processo di esterificazione dell'anidride acetica via metanolo, catalizzata da acido solforico in fase liquida, ha permesso di effettuare un'analisi approfondita del reattore operante in discontinuo, permettendo di capire la diversa influenza delle concentrazioni, della temperatura e dello sporcamento sul sistema in scenari diversi: operazione adiabatica, operazione pseudo-isoterma e passaggio indesiderato tra operazione in pseudo-isoterma e adiabatica.

Per il reattore batch è necessario porre elevata attenzione alle concentrazioni di reagenti e catalizzatori nel carico: valori troppo elevati causano una produzione di calore così intensa da non permettere al sistema di raffreddamento di assorbirla e quindi si verifica il fenomeno di runaway. Bisogna prestare attenzione anche alle temperature in gioco, sia del carico che del fluido refrigerante: errati valori non permettono un adeguato rilascio della potenza termica prodotta dalla reazione. Un altro fattore discriminante da considerare è lo sporcamento dell'area di scambio termico, che limita la capacità di raffreddamento del sistema.

Risulta quindi necessario utilizzare un criterio che permetta di segnalare quando il sistema entra nella fase di runaway, in modo tale da poter agire prima che venga raggiunto il picco massimo di temperatura. A questo proposito è molto utile il criterio di Hub e Jones, che, tramite un approccio di tipo *on-line*, permette di seguire l'intera evoluzione del sistema, segnalando le condizioni di pericolo. Infatti, non basta identificare i valori dei parametri del sistema da non oltrepassare per evitare l'insorgenza del runaway, in quanto un evento casuale, come un guasto al sistema di controllo, dovuto ad esempio a mancanza di corrente, o all'otturazione di una valvola, ecc. può comportare la fuga della reazione, anche se si lavora all'interno dei limiti di sicurezza individuati. Tuttavia questo criterio, basandosi sulle derivate della temperatura, risulta molto sensibile ai falsi allarmi, da cui la necessità di utilizzare filtri adeguati per evitare predizioni erranee.

Il reattore semi-continuo viene spesso utilizzato per far fronte alle problematiche emerse dai reattori di tipo batch.

Nel lavoro di tesi, lo studio del reattore semi-continuo è stato limitato al solo caso di sistema di controllo perfetto e sono state valutate le variazioni nella concentrazione di catalizzatore nel carico, nella portata di anidride acetica, nella temperatura del carico, nella temperatura del reagente dosato, sul coefficiente globale di scambio termico, nella temperatura del fluido in camicia ed infine nel tempo di dose utilizzato per inserire l'anidride acetica nel reattore.

I risultati ottenuti per un reattore semi-continuo mettono in evidenza che un dosaggio dei reagenti permette un avanzamento della reazione molto più moderato consentendo il facile controllo della temperatura nel reattore da parte del sistema di regolazione. Tuttavia, anche questa apparecchiatura mostra alcune criticità: un tempo di iniezione troppo basso dei reagenti approssima la situazione di reattore batch, una temperatura in camicia, non sufficientemente elevata, in modo analogo al catalizzatore, favorisce intensi sviluppi di calore, lo sporcamento dell'area di scambio non permette la rimozione adeguata della potenza termica prodotta dalla reazione.

Risulta, quindi, essenziale utilizzare anche per queste apparecchiature, dei criteri di predizione del runaway. Il criterio di Morbidelli e Varma, grazie alla sua duttilità permette di essere utilizzato non solo per i classici reattori discontinui ma anche per reattori semi-batch, ma non permette di seguire l'evoluzione del sistema; a questo proposito, e in modo tale quindi da garantire non solo un'operazione in sicurezza ma anche una produttività ottimale, è stato sviluppato il criterio dei diagrammi delimitativi, che risponde bene a variazioni nelle concentrazioni e temperature del sistema ma in maniera insufficiente a decrementi del valore del coefficiente di scambio termico.

Si capisce quindi come il passaggio da reattori discontinui a semi-continui sia molto favorevole dal punto di vista della sicurezza, meno dal punto di vista della produttività, e come, tuttavia, anche queste apparecchiature presentino comunque delle criticità che devono essere contenute attraverso l'utilizzo di criteri di predizione del runaway, in particolare attraverso il recente criterio dei diagrammi delimitativi.

# Appendice

In appendice sono elencati e descritti i *file* sviluppati nel corso della tesi, raccolti nel *CD-ROM* allegato, in cui si trovano anche i relativi fogli di Excel e le figure utilizzate.

## A.1 *Function* elaborate in MATLAB®

Allo scopo di studiare i profili termici, molari e di pressione dei reattori discontinuo e semi-continuo e potervi applicare i criteri di predizione del runaway sono state create le seguenti *function* in MATLAB®.

Per il reattore batch:

- `batch_adiabatico.m`: elaborazione grafica dei profili termici, molari e di pressione ottenuti tramite simulatore per il caso di reattore discontinuo adiabatico e validazione del criterio di Hub e Jones
- `batch_controllo.m`: elaborazione grafica dei profili termici, molari e di pressione ottenuti tramite simulatore per il caso di reattore discontinuo con sistema di raffreddamento ed applicazione del criterio di Hub e Jones
- `batch_guasto.m`: elaborazione grafica dei profili termici, molari e di pressione ottenuti tramite simulatore per il caso di reattore discontinuo soggetto a guasto del sistema di raffreddamento ed applicazione del criterio di Hub e Jones

per il semi-batch:

- `semibatch_controllo.m`: elaborazione grafica dei profili termici, molari e di pressione ottenuti tramite simulatore per il caso di reattore semi-continuo con sistema di raffreddamento ed applicazione dei criteri di Morbidelli e Varma e dei diagrammi delimitativi

## A.2 *File* simulati in Aspen Plus V9

I profili di operazione dei reattori sono stati ottenuti tramite il simulatore Aspen Plus V9, i cui *file* sviluppati sono i seguenti:

per il reattore batch:

- `batch.bkp`: simulazione del reattore discontinuo in tre scenari di operazione distinti: caso adiabatico, caso di presenza di sistema di raffreddamento, caso di guasto al sistema di raffreddamento

per il semi-batch:

- `semibatch.bkp`: simulazione del reattore discontinuo con sistema di raffreddamento integrato

### **A.3 Subroutine implementata in Visual Studio 2013**

Nello sviluppo delle simulazioni per il reattore semi-continuo si è provveduto alla creazione di una *subroutine* esterna al simulatore, §3.2.2, in linguaggio Fortran 77 al fine di agire sullo scambio termico del reattore.

- `qbth.f`: subroutine che tiene conto, per il reattore discontinuo, della dipendenza del volume della miscela reagente dall'alimentazione del reagente dosato

# Nomenclatura

$A$	=	fattore pre-esponenziale
$a_i^*$	=	parametro di equazione di stato legato alle forze di attrazione per la sostanza i-esima pura
$a_j^*$	=	parametro di equazione di stato legato alle forze di attrazione per la sostanza j-esima pura
$a_m$	=	parametro di equazione di stato legato alle forze di attrazione per la miscela
$b_i^*$	=	parametro di equazione di stato legato alle forze di repulsione per la sostanza i-esima pura
$b_m$	=	parametro di equazione di stato legato alle forze di repulsione per la miscela
$c_{H_2SO_4}$	=	concentrazione di acido solforico in soluzione (mol/m <sup>3</sup> )
$c'_{H_2SO_4}$	=	concentrazione di acido solforico in soluzione in forma di variabile deviazione (mol/m <sup>3</sup> )
$\bar{c}_{H_2SO_4}$	=	concentrazione di acido solforico in soluzione in stato nominale del sistema (mol/m <sup>3</sup> )
$c_{H_2SO_4}^{crit}$	=	concentrazione di acido solforico in soluzione oltre la quale si può avere runaway per il reattore discontinuo (mol/m <sup>3</sup> )
$c_{C_4H_6O_3}$	=	concentrazione di anidride acetica in soluzione (mol/m <sup>3</sup> )
$c'_{C_4H_6O_3}$	=	concentrazione di anidride acetica in soluzione in forma di variabile deviazione (mol/m <sup>3</sup> )
$\bar{c}_{C_4H_6O_3}$	=	concentrazione di anidride acetica in soluzione in stato nominale del sistema (mol/m <sup>3</sup> )
$c_{C_4H_6O_3}^{crit}$	=	concentrazione di anidride acetica in soluzione oltre la quale si può avere runaway per il reattore discontinuo (mol/m <sup>3</sup> )
$c_p$	=	calore specifico ponderale a pressione costante della miscela (J/kg/K)
$c_{p_{C_4H_6O_3}}$	=	calore specifico ponderale a pressione costante di anidride acetica (J/kg/K)
$E_a$	=	energia di attivazione (J/mol)
$F$	=	differenza massima tra temperatura nel reattore e temperatura target (K)
$F'_{C_4H_6O_3}$	=	portata volumetrica di anidride acetica in forma di variabile deviazione (m <sup>3</sup> /s)

$\bar{F}_{C_4H_6O_3}$	= portata volumetrica di anidride acetica in stato nominale del sistema (m <sup>3</sup> /s)
$k$	= costante cinetica di reazione (1/s)
$k_{ij}$	= fattore correttivo equazioni di stato
$\tilde{H}$	= entalpia molare specifica (J/mol)
$\tilde{h}_{C_4H_6O_3}$	= entalpia specifica dell'anidride acetica (J/mol)
$M$	= massa reagente nel reattore (kg)
$n$	= esponente del termine correttivo
$\dot{n}_{C_4H_6O_3}$	= portata molare di anidride acetica (mol/s)
$N$	= moli della soluzione reagente (mol)
$N_{CH_3OH}$	= moli di metanolo nel carico (mol)
$N_{C_4H_6O_3}$	= moli di anidride acetica in soluzione (mol)
$N_{H_2SO_4}$	= moli di acido solforico inserite nel carico iniziale (mol)
$P$	= pressione dei flussi di alimentazione (bar)
$Q$	= calore rimosso o fornito al sistema (J)
$\dot{Q}$	= flussi termici entranti ed uscenti dal sistema (J/s)
$\dot{Q}_{gen,ta}$	= potenza termica generata dal sistema nello scenario ideale in cui il reagente introdotto viene consumato istantaneamente (W)
$\dot{Q}_{max,cool}$	= potenza massima rimovibile dal sistema di raffreddamento (W)
$\dot{Q}_{mix}$	= potenza termica di miscelamento che raffredda il sistema (W)
$Q_R$	= calore generato dalla reazione (J)
$Q_{R,1800s}$	= calore di reazione prodotto considerando un tempo di operazione del reattore pari a 1800 s (J)
$R$	= velocità di reazione (mol/m <sup>3</sup> /s)
$R_g$	= costante dei gas perfetti (J/mol/K)
$R_H$	= rapporto tra le capacità termiche dei reagenti alle condizioni iniziali del processo
$S$	= area di scambio attuale (m <sup>2</sup> )
$S_0$	= area di scambio iniziale (m <sup>2</sup> )
$S_{norm}^{obj}$	= sensitività normalizzata della funzione obiettivo (K/[ $\phi_i$ ])
$ S_{norm}^{obj} _{MAX}$	= sensitività massima della funzione obiettivo normalizzata (K/[ $\phi_i$ ])
$T$	= temperatura nel reattore (K)
$T'$	= temperatura nel reattore in forma di variabile deviazione (K)
$\bar{T}$	= temperatura nel reattore in stato nominale del sistema (K)
$T_0$	= temperatura del carico iniziale (K)

$T_0^{crit}$	=	temperatura del carico iniziale oltre la quale si può avere runaway per il reattore discontinuo ( $\text{mol/m}^3$ )
$T'_{dose}$	=	temperatura della portata di anidride acetica in forma di variabile deviazione (K)
$\bar{T}_{dose}$	=	temperatura della portata di anidride acetica in stato nominale del sistema (K)
$T_{fluido}$	=	temperatura del fluido refrigerante in camicia (K)
$T'_{fluido}$	=	temperatura del fluido refrigerante in camicia in forma di variabile deviazione (K)
$\bar{T}_{fluido}$	=	temperatura del fluido refrigerante in camicia in stato nominale del sistema (K)
$T_{fluido}^{crit}$	=	temperatura del fluido refrigerante oltre la quale si può avere runaway per il reattore discontinuo ( $\text{mol/m}^3$ )
$T_{MAX}$	=	temperatura massima del reattore (K)
$T_{sp,jack}$	=	valore di set-point della temperatura in camicia per il reattore di laboratorio (K)
$T_{sp,r}$	=	valore di set-point della temperatura nel reattore per il reattore di laboratorio (K)
$T_{ta}$	=	temperatura target (K)
$t$	=	attuale istante di tempo (s)
$t_{crit}$	=	tempo critico a cui si verifica l'insorgenza di runaway (s)
$t_{dose}$	=	periodo di tempo durante il quale viene dosata l'anidride acetica nel reattore (s)
$t_{guasto}$	=	istante di tempo in cui avviene il guasto del sistema di raffreddamento (s)
$t_{picco}$	=	istante di tempo in cui viene raggiunta la temperatura massima nel reattore (s)
$t_{ X=1}$	=	tempo in cui il sistema raggiunge conversione unitaria (s)
$V_0$	=	volume occupato dal carico iniziale ( $\text{m}^3$ )
$\nu_{CH_3OH}$	=	coefficiente stechiometrico del metanolo
$\nu_{C_4H_6O_3}$	=	coefficiente stechiometrico dell'anidride acetica
$X_{C_4H_6O_3}$	=	conversione di anidride acetica
$W_t$	=	numero di Westerterp
$z_i$	=	frazione molare del componente i-esimo considerato
$z_j$	=	frazione molare del componente j-esimo considerato
$\Delta a_{ij}$	=	parametro del modello UNIQUAC legato alle caratteristiche energetiche del binario i-j considerato

$\Delta a_{ji}$	=	parametro del modello UNIQUAC legato alle caratteristiche energetiche del binario j-i considerato
$\Delta g_{ij}$	=	parametro del modello NRTL caratteristico dell'interazione i-j
$\Delta g_{ji}$	=	parametro del modello NRTL caratteristico dell'interazione j-i
$\Delta H_{mix}$	=	delta di mescolamento (J/mol)
$\Delta H_R$	=	entalpia di reazione (J/mol)
$\Delta H_R^0$	=	entalpia di reazione standard (J/mol)
$\Delta T$	=	differenza tra la temperatura nel reattore e la temperatura in camicia (K)
$\Delta T_{adb}$	=	salto termico adiabatico (K)
$\Delta T_{mix}$	=	diminuzione iniziale di temperatura dovuta al miscelamento (K)

### Lettere greche

$\alpha$	=	coefficiente che pesa l'effetto della temperatura in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura per il reattore discontinuo (1/s)
$\alpha_{ij}$	=	parametro del modello NRTL legato alla non-randomicit� della miscela
$\beta$	=	coefficiente che pesa l'effetto della concentrazione di acido solforico in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura (K m <sup>3</sup> /mol/s)
$\gamma$	=	coefficiente che pesa l'effetto della concentrazione di anidride acetica in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura (K m <sup>3</sup> /mol/s)
$\delta$	=	coefficiente che pesa l'effetto del coefficiente globale di scambio termico in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura (K/J)
$\varepsilon$	=	variazione relativa di volume della miscela
$\zeta$	=	coefficiente che pesa l'effetto della temperatura del fluido refrigerante in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura (1/s)
$\eta$	=	coefficiente che pesa l'effetto della temperatura in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura per il reattore semi-continuo (1/s)
$\theta$	=	tempo adimensionale

$\lambda$	=	coefficiente che pesa l'effetto della portata volumetrica di anidride acetica in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura ( $K/m^3$ )
$\mu$	=	coefficiente che pesa l'effetto della temperatura dell'anidride acetica in forma di variabile deviazione sulla variazione istantanea di temperatura per il reattore semi-continuo (1/s)
$\rho$	=	densità ponderale della miscela ( $kg/m^3$ )
$\rho_{C_4H_6O_3}$	=	densità ponderale di anidride acetica ( $kg/m^3$ )
$\tilde{\rho}_{C_4H_6O_3}$	=	densità molare di anidride acetica ( $kg/m^3$ )
$\phi_i$	=	parametro operativo i-esimo considerato ( $[\phi_i]$ )

### Acronimi

BE	=	bilancio di energia
BM	=	bilancio di massa
BDSC	=	<i>boundary safety diagram criterion</i>
HJ	=	Hub e Jones
MV	=	Morbidelli e Varma
NC	=	numero di componenti
NRTL	=	Non-random two-liquid
PENG-ROB	=	Peng-Robinson
UNIQUAC	=	UNIversal QUAsiChemical
SRK	=	Soave-Redlich-Kwong



# Riferimenti bibliografici

1. Broccanello A. (2016). Prediction criteria of thermal runaway in the acid catalyzed esterification of acetic anhydride. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali Magistrale*, DII, Università di Padova.
2. Schmidt, L. D. (2009). The engineering of chemical reactions (International 2<sup>nd</sup> ed.). Oxford University Press. Oxford (U.K.).
3. Ni, L., A. Mebarki, J. Jiang, M. Zhang, V. Pensee e Z. Dou (2016). Thermal risk in batch reactors: Theoretical framework for runaway and accident. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*.
4. Varma, A., M. Morbidelli e H. Wu (1999). Parametric Sensitivity in Chemical Systems. Cambridge University Press, Cambridge (U.K.).
5. Westerterp, K. R., M. Lewak e E.J. Molga (2014). Boundary Diagrams Safety Criterion for Liquid Phase Homogenous Semibatch Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*
6. Westerterp, K. R. e E.J. Molga (2004). No More Runaways in Fine Chemical Reactors. *American Chemical Society*.
7. Molga, E. J., M. Lewak e K. R. Westerterp (2007). Runaway prevention in liquid-phase homogenous semibatch reactors. *Chemical Engineering Science*.
8. Westerterp, K. R. e J. Molga (2006). Safety and runaway prevention in batch and semibatch reactors-a review. *Institution of Chemical Engineers*.
9. Barolo, M. Linearization. *Process dynamics and control*. Appunti di lezione a.a. 2016-2017, Università di Padova.
10. Crowl, D.A. e J.F. Louvar (2011). Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications (3<sup>rd</sup> ed.). Prentice Hall, Upper Saddle River (U.S.A.).
11. Gakhar, S. e D. Carr (2003). Alkoxylation runaway reaction incident at baker petrolite, Hartlepool. *ICHEME*.
12. Report del U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board (2007). Case study: Runaway Chemical Reaction and Vapor Cloud Explosion. Washington.
13. Tzou, T-L., D.W. Edwards e P.W.H. Chung (2003). An explosion accident- causes and safety information management lessons to be learned. *ICHEME*.
14. Turton, R., R. C. Bailie, W. B. Whiting, J. A. Shaeiwitz e D. Bhattacharyya (2012). Analysis, synthesis and design of chemical processes. Prentice Hall, Upper Saddle River (U.S.A.).
15. Luyben, W. M. (2007). Chemical reactor design and control. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

16. Zhang, Y., L. Ni, L., Jiang J., J. Jiang, W. Zhang, J. Jiang e M. Zhang (2016). Thermal hazard analyses for the synthesis of benzoyl peroxide. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*.
17. Ni, L., J. Jiang, A. Mebarki, M. Zhang, Z. Dou e V. Pensee (2015). Thermal risk in batch reactors: Case of peracetic acid synthesis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*.
18. Ni, L., A. Mebarki, J. Jiang, M. Zhang e Z. Dou (2016). Semi-batch reactors: Thermal runaway risk. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*.