



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**

**Epossidazione di olio vegetale.
Modellazione non-isoterma di un reattore agitato
su scala di laboratorio**

Relatore: Prof. Ing. Giuseppe Maschio

Laureando: ALEX MALVATANI

ANNO ACCADEMICO 2017-2018

Riassunto

Nel seguente lavoro di tesi è stato modellato un reattore agitato in regime non isoterma, al cui interno avviene una reazione bifase di epossidazione tra acido peracetico e olio di soia.

Tramite un'approfondita ricerca bibliografica sono state ottenute le informazioni riguardanti le reazioni che prendono parte al processo e, nello specifico, si è andato a descrivere il bilancio di energia esplicitando ogni termine in esso presente.

Successivamente, optando per un approccio di tipo pseudo-omogeneo, tramite un programma in Matlab sono stati ottenuti degli andamenti preliminari di temperatura e concentrazione delle specie all'interno del reattore nei regimi isoterma, intermedio e adiabatico.

Sono state poi analizzate le resistenze allo scambio termico e come queste influenzino la potenza termica scambiata.

Infine, sono state effettuate delle considerazioni dal punto di vista della sicurezza per un eventuale esercizio di un reattore su scala industriale.

I risultati ottenuti mostrano un buon comportamento del sistema in regime isoterma, con diverse risposte al variare della temperatura iniziale, velocità di miscelazione e velocità del fluido di raffreddamento nella camicia termica. I profili di temperatura mostrano un buon andamento, mentre i profili di concentrazione in regime non isoterma sono uguali a quelli costruiti in regime isoterma confermando la validità del modello utilizzato. Per ottenere i medesimi risultati in ambito sperimentale, e successivamente industriale, è comunque necessario attuare diverse misure di prevenzione dei rischi per evitare danni all'impianto a partire dal sistema di raffreddamento.

INDICE

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Epossidazione di olio di soia	3
1.1. LA REAZIONE DI EPOSSIDAZIONE.....	3
1.1.1. Meccanismo di reazione.....	4
1.1.2. Reazioni secondarie.....	4
1.1.3. Cinetica di reazione.....	6
1.2. APPROCCI MATEMATICI.....	6
1.2.1. Approccio pseudo-omogeneo.....	7
1.2.2. Approccio bifase.....	7
1.3. I RISCHI DELLA REAZIONE DI EPOSSIDAZIONE: STUDIO NON-ISOTERMO.....	7
1.3.1. Descrizione dei composti.....	7
1.3.2. Regime non-isoterma.....	8
1.3.3. Sistemi di sicurezza.....	10
CAPITOLO 2 – Raccolta dati sperimentali	11
2.1. APPARECCHIATURE UTILIZZATE.....	11
2.2. PROCEDURA DI REAZIONE.....	12
2.3. SEPARAZIONE E PURIFICAZIONE.....	12
CAPITOLO 3 – Modellazione del reattore non isoterma	13
3.1. REATTORE NON ISOTERMO.....	13
3.1.1. Modalità adiabatica.....	13
3.1.2. Modalità isoterma.....	14
3.1.3. Modalità non isoterma.....	15
3.1.4. Controllo della temperatura.....	15
3.1.5. Configurazioni di un reattore non isoterma.....	16
3.2. MODELLAZIONE DI UN REATTORE NON ISOTERMO.....	18
3.2.1. Bilanci di massa.....	18

3.2.2. Entalpie di reazione e cinetica di reazione.....	19
3.2.3. Scambio termico con l'ambiente circostante.....	20
3.2.4. Coefficiente di scambio termico globale.....	21
3.2.4.1. Convezione forzata interna.....	21
3.2.4.2. Conduzione attraverso la parete.....	22
3.2.4.3. Convezione forzata all'interno della camicia.....	22
3.2.4.4. Calore scambiato con la camicia.....	24
3.2.5. Accoppiamento bilanci di massa ed energia.....	24
3.2.5.1. Assunzioni.....	24
3.2.5.2. Bilancio di massa.....	25
3.2.5.3. Cinetica di reazione.....	25
CAPITOLO 4 – Risultati.....	27
4.1. CASO ISOTERMO.....	27
4.2. CASO ADIABATICO.....	31
4.3. CASO NON ISOTERMO.....	35
4.3.1. Modifica delle condizioni operative.....	39
4.4. CONFIGURAZIONE ALTERNATIVA.....	42
4.4.1. Scambio termico.....	42
CAPITOLO 5 – Contributi allo scambio termico nel sistema di reazione.....	45
5.1. RESISTENZE ALLO SCAMBIO TERMICO.....	45
5.1.1. Convezione forzata interna al reattore.....	45
5.1.2. Conduzione.....	48
5.1.3. Convezione forzata all'interno della camicia.....	49
5.2. CONFRONTO TRA I TRE CASI.....	52
5.3. RAFFREDDAMENTO DEL REATTORE.....	55
5.4. VALUTAZIONE SCALE-UP.....	57
CAPITOLO 6 – Analisi con parametri cinetici sperimentali.....	61
6.1. PARAMETRI ALTERNATIVI.....	61
6.2. ANALISI NON ISOTERMA.....	62
CONCLUSIONI.....	67
ALLEGATI.....	69
A.1. CODICE CALCOLO CONCENTRAZIONI E TEMPERATURA.....	69

A.2. CODICE CALCOLO POTENZE TERMICHE.....	74
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	83

INTRODUZIONE

Generalmente, quando si vuole effettuare un processo chimico su scala industriale, la sicurezza dell'ambiente di lavoro è un aspetto molto importante che richiede un'attenta analisi sia delle apparecchiature utilizzate che del sistema di reazione. Una delle variabili da tenere maggiormente in considerazione è la temperatura che, se non opportunamente controllata, rappresenta un rischio sia per il personale che per l'ambiente. La quasi totalità delle reazioni che avvengono a livello industriale sono esotermiche, ciò comporta un aumento della temperatura che può portare a conseguenze spesso disastrose.

Questo fenomeno di aumento incontrollato di temperatura è spesso dovuto a reazioni fuggitive (*runaway reactions*) che hanno luogo a causa di un errato funzionamento del processo di raffreddamento del sistema reagente, che come conseguenza favorisce reazioni secondarie che portano a loro volta ad un aumento di temperatura, che favorisce sempre di più le reazioni secondarie entrando in un ciclo che terminerà solo quando uno dei reagenti si sarà completamente esaurito.

Per evitare tale fenomeno è necessario uno studio preliminare del processo con lo scopo di prevedere il comportamento del sistema, per poi prevenire situazioni indesiderate.

A tale scopo è stato effettuato uno studio su un sistema bifase in regime non isoterma in cui viene epossidato, con acido peracetico, dell'olio di soia, per poter costruire un modello capace di replicare i dati sperimentali.

La prima parte di questa tesi va a fornire delle informazioni riguardanti il sistema reagente, il meccanismo di reazione e gli approcci presi in considerazione per descrivere il processo, segue poi una descrizione del protocollo utilizzato per la raccolta dei dati sperimentali.

Successivamente viene costruito il bilancio di energia andando ad esplicitare ogni termine presente, questa equazione viene poi integrata in un programma Matlab per ottenere dei risultati preliminari.

Vengono poi mostrati i risultati ottenuti dalle varie simulazioni, modificando alcune variabili di processo come temperatura iniziale, velocità di miscelazione e velocità dell'olio siliconico nella giacca termica per il raffreddamento del reattore, commentando i risultati per individuare le scelte migliori per esercire il reattore.

A seguire viene effettuata un'analisi sulle resistenze allo scambio termico, mostrando come queste vengano influenzate dalle variabili sopra citate e come ciò condizioni la quantità di calore scambiato.

Lo studio si conclude con delle considerazioni effettuate alla luce dei risultati ottenuti sull'esercizio di un reattore su scala industriale, dando particolare importanza a ciò che riguarda la sicurezza dell'impianto.

Capitolo 1

Epossidazione di olio di soia

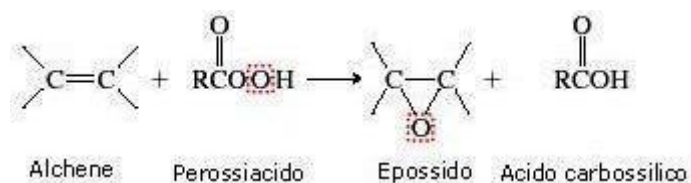
Negli ultimi anni il settore chimico industriale sta sempre più rivolgendo l'attenzione verso alternative più naturali, le quali hanno un minor impatto ambientale. La domanda di prodotti derivanti da materie prime vegetali è destinata a crescere e, per tale motivo, è necessario adattarsi a questo cambiamento per poter offrire prodotti *green* senza però ridurre la qualità del prodotto e senza aumentarne il prezzo. L'olio di soia si sta rivelando una valida alternativa agli ftalati utilizzati come plastificanti per il PVC (polivinilcloruro), i quali hanno degli effetti negativi sulla salute.

1.1 La reazione di epossidazione

L'eossidazione è una reazione che ha lo scopo di rompere un doppio legame e di legarci un atomo di ossigeno, andando così a formare un anello ossirano.

Per poter formare un epossido è necessario l'uso di un peracido, generalmente acido performico o acido peracetico, generato in situ facendo reagire del perossido di idrogeno con acido formico o acido acetico.

La Figura 1.1 mostra un esempio di formazione dell'anello ossirano.



reaz_epox.jpg

Figura 1.1. Esempio di formazione dell'anello ossirano tramite reazione di un alchene con un peracido. (<http://www.chimica-online.it/organica/eossidazione.htm>)

Come si può notare da dalla Figura 1.1, tra i prodotti della reazione di epossidazione vi è anche l'acido carbossilico da cui è stato ottenuto il peracido necessario per l'eossidazione, questo

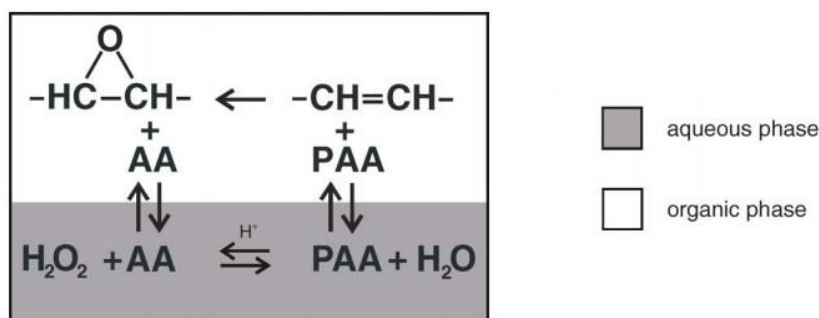
significa che, fintanto che ci sarà del perossido di idrogeno disponibile, la formazione del peracido necessario per mandare avanti la reazione sarà possibile.

1.1.1 Meccanismo di reazione

La reazione di epossidazione avviene tramite un sistema bifase, una fase è acquosa composta da perossido di idrogeno e l'acido carbossilico, in cui viene aggiunto un catalizzatore acido, ad esempio acido solforico, necessario per far avviare la reazione, mentre la seconda fase rappresenta il composto da epossidare, ad esempio l'olio di soia.

Queste due fasi sono immiscibili, per tale motivo è necessario un modo per portare l'ossigeno dal perossido di idrogeno presente nella fase acquosa, ai doppi legami della fase organica, questa è la ragione per cui viene impiegato un acido carbossilico, esso infatti ha lo scopo di trasportare l'atomo di ossigeno da una fase all'altra tramite una conversione in peracido, per poi ritornare nella fase acquosa una volta epossidato il doppio legame.

Uno schema del meccanismo di reazione è rappresentato nella Figura 1.2.



mecc_of_reac.jpg

Figure 1.2. Schema della reazione di epossidazione con acido peracetico (PAA) formato in situ da acido acetico (AA) e perossido di idrogeno (H_2O_2), tramite l'uso di un catalizzatore acido.

1.1.2 Reazioni secondarie

Come appena visto le reazioni principali del processo di epossidazione sono due:

- la formazione del peracido nella fase acquosa;
- l'eossidazione del doppio legame nella fase organica;

e sono riportate rispettivamente nelle equazioni (1.1) e (1.2).



All'interno del sistema però avvengono altre reazioni indesiderate che vanno a consumare i reagenti e il prodotto finale. Una di queste reazioni viene riportata nell'equazione (1.1), cioè la decomposizione del peracido nel rispettivo acido carbossilico. La seconda reazione di decomposizione è quella del perossido di idrogeno come mostrato nell'equazione (1.3).



La terza reazione è la più importante in quanto va a consumare l'eossido, ciò che avviene è l'apertura dell'anello ossirano formando quindi un prodotto del tutto diverso, questo meccanismo avviene soprattutto all'interfaccia tra le due fasi.

Vi sono diversi modi con cui può avvenire l'apertura dell'anello e sono riportate nelle seguenti equazioni:



Come già detto queste reazioni avvengono prevalentemente dell'interfaccia tra le due fasi, di conseguenza, le reazioni appena scritte, possono essere semplificate considerando solo l'apertura dell'anello ossirano dovuto all'attacco protonico, seguito dalla formazione di un carbocatione che andrà a reagire con acqua, acido acetico, acido peracetico e perossido di idrogeno.

Detto ciò si può riscrivere la reazione di apertura dell'anello ossirano come segue:



1.1.3 Cinetica di reazione

In questo paragrafo verranno riportate le leggi cinetiche per ognuna delle reazioni viste al §1.1.2.

Fase acquosa:

$$r_{\text{PAA}}^{\text{aq}} = k_{\text{PAA}}[\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}} [\text{AA}]_{\text{aq}} - \frac{1}{K_{\text{eq}}} [\text{PAA}]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} \right\} \quad (1.9)$$

$$r_{\text{d,H}_2\text{O}_2}^{\text{aq}} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}}^{2.5} \quad (1.10)$$

Fase organica:

$$r_{\text{EpoX}}^{\text{org}} = k_{\text{EpoX}} [\text{DB}]_{\text{org}} [\text{PAA}]_{\text{org}} \quad (1.11)$$

Interfaccia liquido-liquido:

$$r_{\text{d,EpoX}}^{\text{org}} = k_{\text{d,EpoX}} [\text{EpoX}]_{\text{org}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}} \quad (1.12)$$

Dove r_i è la velocità di reazione ($\text{mol mL}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_i sono le costanti cinetiche le cui unità di misura dipendono dalla reazione e K_{eq} è la costante di equilibrio.

Se la reazione mostrata nell'equazione (1.8) è lo *step* limitante nel processo di degradazione dell'epossido, allora la legge cinetica di questa reazione può essere scritta come indicato dall'equazione (1.12), assumendo la concentrazione dell'anello ossirano all'interfaccia proporzionale alla concentrazione nel bulk.

1.2 Approcci matematici

Lo scopo principale di questo studio è quello di costruire un modello matematico per il bilancio di energia sul sistema, ma prima di poter fare questo è necessario valutare il tipo di approccio da utilizzare. Quelli che si andranno ora ad esaminare sono i due tipi di modellazione presi in considerazione che sono:

- modellazione di un sistema pseudo-omogeneo, più semplice ma meno preciso;
- modellazione sistema bifasico, più complesso ma più accurato.

1.2.1 Approccio pseudo-omogeneo

Questo tipo di modellazione considera il sistema come omogeneo anche se vi è un'evidente eterogeneità tra le due fasi. Questa assunzione permette di semplificare i calcoli, andando a identificare dei parametri validi per l'intero sistema, e di costruire un singolo bilancio di energia invece di fare una distinzione tra le due fasi.

Sarà quindi necessario trovare le proprietà di questa miscela come densità, viscosità, capacità termica e peso molecolare, assumendo poi che la temperatura sia la stessa in tutto il sistema, si risolve il bilancio di energia.

Questo tipo di semplificazione comporta ovviamente un'imprecisione sui risultati, che dovranno essere valutati per assicurarsi che l'assunzione di omogeneità porti a valori accettabili, comparabili cioè coi dati sperimentali.

1.2.2 Approccio bifase

Questo tipo di modellazione è molto più complesso del precedente, esso infatti affronta il problema mantenendo separate le due fasi, che permette di avere dei risultati più simili ai dati sperimentali a discapito di una maggiore difficoltà nel calcolo dei bilanci.

Dato che vi è una distinzione tra le due fasi sarà necessario scrivere un bilancio di energia per ciascuna di esse, tenendo anche conto del flusso di calore tra le due fasi.

1.3 I rischi della reazione di epossidazione: studio non-isotermico

Lo studio di un sistema ha anche lo scopo di comprendere quali siano i rischi che si corrono quando si vuole operare un processo a livello industriale. Prima di discutere dell'importanza di uno studio non-isotermico, è opportuno descrivere i composti che prendono parte alle reazioni dal punto di vista della pericolosità.

1.3.1 Descrizione dei composti

Conoscere le caratteristiche delle sostanze utilizzate è fondamentale per comprendere al meglio la pericolosità di un dato processo, per tale motivo di seguito vengono elencati i principali rischi di ogni composto presente nel sistema in esame.

- Perossido di idrogeno

È una sostanza conosciuta per la sua infiammabilità e, ad alte concentrazioni, può portare a rischio di esplosione.

Il contatto, l'inalazione e l'ingerimento possono portare a diverse conseguenze quali mal di testa e nausea, bruciature, dolori addominali e vomito.

Vi è anche un notevole rischio ambientale in quanto il perossido di idrogeno è tossico per gli organismi acquatici.

- Acido acetico

Anche in questo caso vi è un forte rischio di infiammabilità e, sopra i 39°C, i vapori che si formano danno luogo ad una miscela esplosiva con l'aria.

Acido acetico è tossico per l'uomo, sia tramite contatto con pelle e occhi sia per inalazione o ingestione, andando da problemi quali mal di testa e bruciature, a shock o collasso.

Anche in questo caso questo composto è dannoso per l'ambiente, in particolare per gli organismi acquatici.

- Acido peracetico

L'acido peracetico ha gli stessi rischi dell'acido acetico, inoltre può essere assorbito tramite pelle, pertanto necessita di molta cautela ed è necessario abbandonare l'area in caso di possibile rilascio.

- Epossido

Il prodotto principale presenta rischi di infiammabilità ed esplosione, la sua elevata reattività può dar luogo a diverse reazioni esotermiche incontrollate, le quali aumenteranno la temperatura incrementando il rischio di esplosione.

L'eossido presentano elevata tossicità sia per l'ambiente che per la salute, in quanto è irritante e corrosivo per le vie respiratorie e per la pelle, inoltre può essere assorbito dalla cute.

Come si può notare le sostanze che prendono parte al processo presentano un elevato grado di rischio, perciò un attento studio del sistema in regime non-isotermo da un vantaggio sia per quanto riguarda la sicurezza dell'impianto, sia per le sue prestazioni.

1.3.2 Regime non-isotermo

Quando si vuole studiare il bilancio di energia di un dato sistema spesso si assume idealmente una temperatura costante all'interno del reattore, ma nella maggior parte dei casi ciò non avviene, questo perché vi sono diversi fenomeni che prendono parte al processo che influenzano la temperatura del sistema.

Il bilancio di energia utilizzato per questo studio è il seguente:

$$m_R C_{pR} \frac{dT_R}{dt} = -r_i \Delta H_{R,i} V_R + UA \Delta T \quad (1.13)$$

dove m_R è la massa reagente (g), C_{pR} è il calore specifico a pressione costante della massa reagente (kJ/mol/K), T_R è la temperatura all'interno del reattore (K), t è il tempo (min), $\Delta H_{R,i}$ è l'entalpia di reazione della reazione i -esima (kJ/mol), V_R è il volume della miscela (mL), U è il coefficiente di scambio termico globale (W/cm/K), A è la superficie di scambio termico (cm²) e ΔT è la differenza tra la temperatura all'interno del reattore e quella del fluido di raffreddamento all'interno della giacca termica (K).

Avere un sistema isoterma significa avere il primo membro dell'equazione (1.13) uguale a 0, e ciò è possibile solo se il calore prodotto dalle reazioni è uguale al calore scambiato con la giacca termica, e questo è possibile solo idealmente, infatti le reazioni che prendono parte al processo, come visto al §1.1.2, sono 5, 3 delle quali sono reazioni indesiderate, che generano calore andando a modificare il bilancio di energia.

Essendo il calore prodotto un termine che non può essere manipolato dall'esterno, l'unica cosa su cui si può avere controllo è il calore scambiato con la giacca, ad esempio modificando la temperatura o la portata del fluido di raffreddamento, che per essere impostato adeguatamente necessiterebbe di una conoscenza esatta di ciò che avviene all'interno del reattore, il che è quasi sempre impossibile.

Questo significa che mantenendo costante il calore rimosso tramite la giacca, una minima variazione nel calore generato dalle reazioni porterebbe ad una variazione della temperatura all'interno del reattore diventando di fatto non-isoterma. Quello che si noterà è infatti un aumento di temperatura nel momento in cui la reazione inizia, questo incremento diventerà meno marcato man mano che la reazione procede, fino ad un punto in cui la temperatura inizierà a diminuire e, nel momento in cui la temperatura nel reattore diventerà uguale a quella nella giacca termica, la reazione terminerà.

L'aumento iniziale di temperatura è il motivo principale per cui si effettua uno studio considerando il sistema non-isoterma, se questo incremento dovesse essere troppo elevato, si potrebbero favorire le reazioni secondarie che rischierebbero di diventare incontrollate dando origine a reazioni fuggitive, le quali innalzerebbero ulteriormente la temperatura.

Come visto al §1.3.1, le sostanze utilizzate sono molto sensibili al calore, un aumento di temperatura potrebbe, quindi, portare ad incendi od esplosioni con conseguente rilascio di materiale tossico ed estremamente infiammabile.

Per tale motivo uno studio sul sistema a regime non-isoterma è necessario, questo infatti permette di sviluppare un modello matematico capace di prevedere l'andamento della

temperatura nel momento in cui la reazione ha inizio, in modo da controllare in adeguatamente lo scambio termico con la giacca ed evitare conseguenze disastrose.

1.3.3 Sistemi di sicurezza

Prevedere l'andamento della temperatura permette di prevenire l'insorgere di situazioni rischiose, ma spesso gli incidenti sono provocati da malfunzionamenti dei macchinari, per tale motivo è necessario adottare diversi sistemi di sicurezza e controllo necessari nel caso in cui si verifichi un imprevisto.

Il parametro principale da tenere sotto controllo è la temperatura, per tale motivo dei controlli di temperatura all'interno del reattore e sul fluido di raffreddamento in uscita dalla giacca possono dare una buona indicazione sullo stato del sistema. La portata di fluido di raffreddamento è un altro parametro che permette di controllare lo scambio termico, pertanto necessita di un'apposita supervisione, così come la pressione all'interno del reattore, il cui aumento potrebbe essere la conseguenza di un'elevata presenza di vapore, segno che la temperatura è troppo alta e che il sistema necessita di un repentino raffreddamento. In questi casi la presenza di una valvola di sicurezza (o in certi casi di un disco di rottura), può aiutare a diminuire la pressione ed evitare la rottura della parete del reattore, in modo da evitare possibili rilasci di materiale tossico.

Capitolo 2

Raccolta dati sperimentali

Per confermare la validità dei modelli matematici utilizzati è necessario confrontare i risultati ottenuti da questi ultimi con dei dati sperimentali, ciò permette di comprendere se il modello costruito è in grado di prevedere il comportamento del sistema e se il margine di errore è accettabile ai fini dello studio effettuato.

2.1 Apparecchiature utilizzate

Il reattore utilizzato è un contenitore alto 150mm e con un diametro di 51.8mm, la cui temperatura viene controllata tramite l'utilizzo di una camicia termica nella quale scorre dell'olio silconico, il quale, a sua volta, viene mantenuto in temperatura tramite l'utilizzo di un sistema di termoregolazione esterno. Infine, tramite l'utilizzo di termocoppie, vengono rilevate le temperature di ingresso alla camicia, di uscita dalla camicia e la temperatura interna al reattore.

2.2 Procedura di reazione

I diversi reagenti sono presenti nelle seguenti quantità: 45g di olio di soia, 36.305g di perossido di idrogeno, 7.695g di acido acetico e 1.355g di acido solforico utilizzato come catalizzatore. Dopo l'avvio della strumentazione (sistema di termoregolazione e programma di acquisizione dati) si procede con la preparazione dei composti pesando in becher l'olio e in un secondo contenitore l'acqua ossigenata e l'acido acetico. L'olio viene versato all'interno del reattore il quale viene poi portato alla temperatura desiderata. In un terzo becher vengono trasferiti 10g della miscela composta dal perossido di idrogeno e dall'acido acetico, mentre il resto viene versato all'interno del reattore attendendo il raggiungimento del *set point* da parte della temperatura. Ai 10g di miscela viene aggiunto l'acido solforico e il tutto viene versato nel reattore dando inizio alla reazione. Una volta terminato il periodo di acquisizione dati deciso per la prova, il sistema di agitazione viene spento e il contenuto del reattore viene scaricato

tramite una valvola manuale posta sul fondo del reattore. In tutte le prove effettuate l'agitatore è stato impostato a 500rpm. Le prove sono state effettuate con 3 diverse temperature e per diversi periodi di tempo che vanno dai 20min alle 35h a 40°C, dai 20min alle 15h a 55°C e dai 20min alle 7h a 70°C, questa varietà nelle condizioni permette di valutare la correttezza dei modelli costruiti.

2.3 Separazione e purificazione

Una volta ottenuta la miscela finale è necessario separare il prodotto desiderato dal resto, cioè reagenti non reagiti, catalizzatori e sottoprodotti, per evitare un'ulteriore formazione di questi ultimi, è necessario raffreddare immediatamente la miscela. Per impedire alla reazione di apertura dell'anello di consumare il prodotto, vengono effettuati tre lavaggi con bicarbonato di sodio in modo da neutralizzare l'acido presente, il quale catalizza la reazione di decomposizione dell'eossido. Al termine di ogni lavaggio, viene lasciato riposare il tutto in modo da avere una separazione della fase oleosa da quella acquosa, tale processo viene accelerato tramite l'aggiunta di piccole quantità di dietil etere. Dopo la separazione delle due fasi, quella acquosa viene scaricata e viene effettuato il secondo lavaggio ed infine il terzo, al termine del quale viene controllato il pH tramite l'ausilio di una cartina tornasole per confermare l'effettiva neutralizzazione dell'acido, se così non dovesse essere viene effettuato un ulteriore lavaggio e verifica del pH. Terminati i lavaggi la fase oleosa viene trasferita in una provetta in modo da eliminare il dietil etere precedentemente aggiunto, questo viene ottenuto collegando la provetta ad una pompa a vuoto e agitando il contenuto, per facilitare l'evaporazione dell'etere la provetta viene scaldata a 55°C tramite un bagno termostato. Una volta eliminato l'etere il campione può essere analizzato, andando a verificare la presenza di eossidi tramite una titolazione con una soluzione di acido bromidrico.

Capitolo 3

Modellazione del reattore non isoterma

In questa sezione viene discusso l'approccio alla modellazione non isoterma del reattore per l'eossidazione. In tal senso, i bilanci di massa vengono accoppiati a quello di energia e, per quest'ultimo, sono esplicitati e discussi i principali contributi. La discussione inizia con una contestualizzazione delle diverse modalità per esercire un reattore in regime non isoterma.

3.1 Reattore non isoterma

Per reattore non isoterma si intende un reattore la cui temperatura interna è soggetta a variazioni al procedere delle reazioni che avvengono al suo interno. Queste variazioni di temperatura comportano delle modifiche al comportamento del sistema reagente, le quali vanno a influenzare le caratteristiche della miscela ottenuta al termine del processo. La previsione di tali cambiamenti dipendenti dalla temperatura permette di selezionare la modalità di funzionamento ottimale per ottenere il miglior prodotto possibile e al minor costo. È possibile identificare tre modalità di esercizio di un reattore in relazione alla temperatura: modalità adiabatica, isoterma e non isoterma. La prima può essere considerata un caso particolare della più generale modalità non isoterma.

3.1.1 Modalità adiabatica

Un sistema si definisce adiabatico quando non vi sono scambi di calore con l'esterno, ovvero quando il sistema può essere considerato termicamente isolato. Ciò significa che il calore prodotto e consumato all'interno del reattore è principalmente dovuto alle reazioni in corso (è possibile avere altre fonti di calore, come quella generata dall'agitazione del sistema). In questa modalità l'equazione (1.13) viene riscritta come segue:

$$m_R C_{pR} \frac{dT_R}{dt} = -r_i \Delta H_{R,i} V_R \quad (3.1)$$

In base a quanto detto, se nel complesso il sistema è esotermico (ciò non significa che non vi siano reazioni endotermiche, ma solo che la quantità netta di calore rilasciato è maggiore di quella assorbita) la temperatura del sistema tenderà a crescere. Ovviamente vale anche la condizione opposta, quindi se il sistema è nel complesso endotermico, la temperatura tenderà invece a diminuire. Vi è comunque anche la possibilità che l'andamento della temperatura abbia un cambio di pendenza; se, per esempio, in un sistema complessivamente esotermico, le reazioni che tendono maggiormente a rilasciare calore dovessero arrestarsi, quelle che assorbono calore andranno a predominare, ciò significa che complessivamente sarà maggiore l'energia termica assorbita dal sistema piuttosto che quella rilasciata, portando quindi la temperatura a diminuire. Questa modalità di esercizio può risultare svantaggiosa nel caso in cui la variazione di temperatura sia un parametro operativo essenziale. Un suo aumento, infatti, potrebbe determinare la comparsa di reazioni secondarie, la degradazione del prodotto desiderato, o determinare problemi di sicurezza come nel caso della formazione di una fase gassosa che porterebbe ad un aumento della pressione, e nei casi peggiori all'esplosione dell'apparecchiatura. D'altra parte, una diminuzione della temperatura troppo marcata porterebbe al rallentamento della reazione. L'esercizio adiabatico ha tuttavia il vantaggio di essere economicamente conveniente poiché non necessita di un sistema di raffreddamento per il controllo termico. Le turbine a gas sono un ottimo esempio di processo adiabatico, in quanto convertono energia termica di un fluido in movimento in energia meccanica, quindi ogni perdita di calore con l'esterno comporterebbe una perdita di efficienza. Un altro esempio è la nitratura adiabatica del benzene per formare nitrobenzene descritta da Quadros *et al.* (2004).

3.1.2 Modalità isoterma

In questo caso si impone che la temperatura all'interno del reattore rimanga costante, ciò è possibile teoricamente solo se il calore delle reazioni è uguale al calore scambiato con l'esterno, dall'equazione (1.13) si ha quindi:

$$-r_i \Delta H_{R,i} V_R = UA \Delta T \quad (3.2)$$

Ottenere questa condizione all'atto pratico è molto difficile, innanzitutto perché è necessaria un'approfondita conoscenza del sistema reagente e del calore rilasciato o assorbito da ogni singola reazione. Disporre di informazioni poco dettagliate significherebbe quantificare erroneamente il calore assorbito o rilasciato dal sistema, portando ad una non corretta

modellazione dello scambio termico con l'ambiente. In queste condizioni i due membri dell'equazione (3.2) non si eguaglierebbero all'atto pratico portando quindi ad una variazione della temperatura. Molto spesso non tutte le reazioni che hanno luogo nel reattore sono conosciute nel dettaglio, e ciò porta ad adottare assunzioni di fatto incompatibili con l'esercizio isoterma. Tali assunzioni sono spesso verificate a posteriori, una volta accertata una comunque minima variazione di temperatura all'interno del sistema. Un comune esempio di processo isoterma è il cambio di fase di una sostanza pura, finché il passaggio non sarà completamente avvenuto la temperatura rimarrà costante. Un altro esempio è la sintesi del polietilene tereftalato studiata da Ahmadnian e Reichert (2007).

3.1.3 Modalità non isoterma

Questa modalità di esercizio è la più utilizzata e necessita di un buon sistema di controllo della temperatura oltre che una buona conoscenza del sistema reagente. La gestione della temperatura all'interno del reattore comporta un controllo sulla conversione dei reagenti e può preservare il sistema da reazioni indesiderate a favore di un grado di purezza del prodotto superiore. A differenza della modalità isoterma, in questo caso la temperatura viene variata in base alle esigenze, è possibile variare a piacimento la quantità di calore scambiato in modo da avere più controllo sulle reazioni. Tuttavia, è necessario tenere conto del fatto che un buon controllo della temperatura è molto difficile da ottenere, aumentando di fatto il costo di gestione e manutenzione delle apparecchiature. La maggior parte delle operazioni condotte industrialmente sono non isoterme, basti pensare ai vari processi di raffinaria che necessitano di continui scambi di calore.

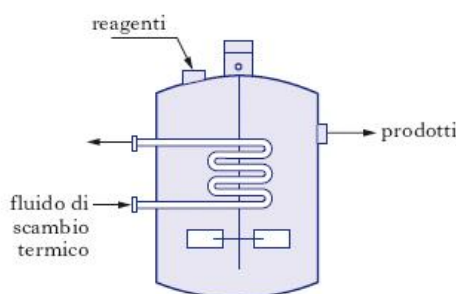
3.1.4 Controllo della temperatura

Un adeguato controllo di temperatura è condizione necessaria per operare correttamente la modalità selezionata. Come visto è in generale necessario poter cedere o assorbire calore dipendentemente dal regime termico desiderato sia per garantire un buon prodotto finale che per ragioni di sicurezza dell'impianto. Ad esempio, prendendo in considerazione un sistema reagente complessivamente esotermico, il rischio è quello di avere un aumento di temperatura tale da degradare il prodotto finale, innescare reazioni secondarie e, nei casi peggiori, generare un aumento tale di pressione da portare al collasso del reattore con conseguente esplosione e

rilascio di materiale. È quindi chiaro che, in questo caso, un sistema di rimozione del calore, indispensabile per evitare situazioni indesiderate. Al contrario, un sistema che richiede buon apporto di calore deve essere equipaggiato con adeguate apparecchiature di somministrazione del calore. L'abbassamento della temperatura porta, come già visto, ad un rallentamento della velocità di reazione fino al completo arresto del processo, arrivando ad ottenere un prodotto di scarsa purezza ed una grande quantità di reagente non reagito da riciclare.

3.1.5 Configurazioni di un reattore non isotermo

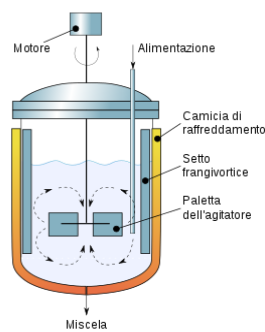
Per operare un adeguato scambio termico vi sono diverse configurazioni che possono essere attuate, e che vengono illustrate di seguito. La prima possibilità riguarda una sistema di scambio termico interno al reattore, costituito da una serpentina al cui interno scorre un fluido utilizzato per raffreddare la miscela all'interno del reattore. In Figura 3.1 viene mostrato un esempio di tale configurazione.



Reatt_01.jpg

Figura 3.1. Esempio di reattore con serpentina interna.

Un altro possibile modo per scambiare calore con il reattore è mediante l'uso di una camicia esterna al reattore. Il principio è analogo al precedente ovvero si fa scorrere un determinato fluido all'interno della camicia che ha il compito di fornire o asportare calore al/dal reattore. La Figura 3.2 mostra un esempio di questa configurazione.



Reatt_02.png

Figura 3.2. Esempio di reattore con camicia esterna.

Per rimuovere calore si può ricorrere anche ad un volano termico, un inerte inserito all'interno del sistema che cattura e trasporta il calore generato dalla reazione, tale calore potrà poi essere recuperato ed utilizzato per altri processi. Infine, è possibile usare uno scambiatore di calore esterno: la miscela reagente viene fatta passare all'interno di uno scambiatore di calore dove viene raffreddata o scaldata in base alle esigenze. Ciascuna configurazione differisce per costo, facilità di pulizia ed efficienza. È quindi importante effettuare un attento studio del processo in modo da selezionare la soluzione migliore per il caso in esame. I principali fluidi utilizzati per lo scambio termico sono: acqua, acqua deionizzata, soluzione di glicole etilenico e acqua, soluzione di glicole propilenico e acqua, oli siliconici e oli minerali. Anche la miscelazione ha un ruolo importante nello scambio termico, avere una buona omogeneizzazione del sistema permette di avere la stessa temperatura in ogni punto del volume di reazione, questo è un fattore importante, lo scambio termico avviene innanzitutto perché vi è una differenza di temperatura tra l'interno del reattore e l'esterno quindi il trasferimento di calore risente delle variazioni di temperatura all'interno del reattore, la miscelazione permette di avere una differenza di temperatura costante lungo tutta la parete di scambio, ottimizzando lo scambio termico. Un altro importante fattore da considerare è la presenza di impurezza nelle alimentazioni, queste possono fare da volano termico o, peggio, possono portare a reazioni indesiderate variando la temperatura, è importante quindi avere una chiara conoscenza dei reagenti che vengono introdotti nel sistema

3.2 Modellazione di un reattore non isoterma

In questo paragrafo si andrà a descrivere come è stato modellato il reattore non isoterma, a partire dai bilanci di massa delle singole specie chimiche, fino ad arrivare alla generazione di calore dovuta al procedere delle reazioni e la sua rimozione.

3.2.1 Bilanci di massa

Di seguito vengono riportati i bilanci di massa riguardanti le singole specie utilizzati da Rangarajan *et al.* (1995) e Santacesaria *et al.* (2012), questi vanno a descrivere come un determinato composto si forma o viene consumato al procedere delle reazioni. La variazione delle specie viene distinta in base alla fase in cui avviene, pertanto, essendo l'acido acetico e l'acido peracetico presenti in entrambe le fasi, il loro cambiamento in concentrazione verrà descritto effettuando tale distinzione.

Fase acquosa:

$$C_{H_2O} = [(C_{i,H_2O} + C_{i,H_2O_2})V_w - C_{H_2O_2}V_w]/V_w \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -(k_{H_2O_2}C_{AA,w}C_{H_2O_2}C_{H+V_w} - k_{PAA,w}C_{PAA,w}C_{H_2O}C_{H+V_w})/V_w \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_{PAA,w}}{dt} = -[-k_{H_2O_2}C_{AA,w}C_{H_2O_2}C_{H+V_w} + k_{PAA,w}C_{PAA,w}C_{H_2O}C_{H+V_w} + k_{AA,o}(k_{COC}C_{PAA,w} - C_{PAA,o})V_o]/V_w \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{AA,w}}{dt} = -[k_{H_2O_2}C_{AA,w}C_{H_2O_2}C_{H+V_w} - k_{PAA,w}C_{PAA,w}C_{H_2O}C_{H+V_w} - k_{C=C}(C_{AA,o} - k_{H_2O}C_{AA,w})V_o]/V_w \quad (3.6)$$

Fase organica:

$$\frac{dC_{PAA,o}}{dt} = -(k_{AA,w}C_{PAA,o}C_{C=C}V_o - k_{AA,o}(k_{COC}C_{PAA,w} - C_{PAA,o})V_o)/V_o \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_{AA,o}}{dt} = -[k_{C=C}(C_{AA,o} - k_{H_2O}C_{AA,w})V_o - k_{AA,w}C_{PAA,o}C_{C=C}V_o + k_{PAA,o}C_{COC}C_{AA,o}^2V_o/Y_{aa}]/V_o \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_{C=C}}{dt} = -(k_{AA,w}C_{PAA,o}C_{C=C}V_o)/V_o \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_{COC}}{dt} = -(-k_{AA,w}C_{PAA,o}C_{C=C}V_o + 100k_{PAA,o}C_{COC}C_{AA,o}^2V_o)/V_o \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = -(-k_{PAA,o}C_{COC}C_{AA,o}^2V_o)/V_o \quad (3.11)$$

C_i rappresenta le concentrazioni della specie i in mol/m^3 , il pedice "o" e "w" rappresentano rispettivamente la fase organica e acquosa, i termini k_i fanno riferimento alle costanti cinetiche

della specie i , Y_{aa} è una costante il cui valore è presente nel documento di Santacesaria *et al* (2012), infine $\frac{dC_i}{dt}$ identificano la variazione di concentrazione della specie i al variare del tempo.

3.2.2 Entalpie di reazione e cinetica di reazione

A partire dal bilancio di energia riportato nell'equazione (1.13), viene esplicitato innanzitutto il calore di reazione come mostrato dall'equazione (3.3).

$$Q_R = -r_i \Delta H_{R,i} V_R \quad (3.12)$$

Le reazioni considerate per lo studio sono quelle descritte dalle equazioni (1.1), (1.2) e (1.8). La tabella 3.1 elenca, per ciascuna di esse, entalpie di reazione utilizzate.

Tabella 3.1. Entalpie di reazione utilizzate nello studio.

(Leveneur *et al.* (2014), Maschio *et al.* (2016))

<i>Reazione</i>	$\Delta H_{R,liq}$ [kJ/mol]
<i>Formazione dell'Acido peracetico</i>	-155.145
<i>Epossidazione di olio di soia</i>	-230.15
<i>Reazione di apertura dell'anello epossidico</i>	-50.00

Come si può notare, tutte le reazioni in oggetto sono esotermiche (ciò non significa che non vi siano reazioni endotermiche). Nello specifico la reazione di epossidazione è quella che genera più calore per unità molare, quindi, man mano che si forma l'eossido, viene generato sempre più calore che andrà ad aumentare la temperatura interna al reattore.

Le cinetiche di reazione utilizzate sono quelle riportate dalle equazioni (1.9) e (1.11). Per quanto riguarda la reazione di apertura dell'anello epossidico, la legge usata differisce da quella descritta dall'equazione (1.12). Considerando infatti che la degradazione dell'eossido sia dovuta alla presenza dell'acido acetico nella fase organica, la legge può essere riscritta come segue:

$$r_{d,Epox}^{org} = k_{d,Epox} [Epox]_{org} [AA]_{org}^2 \quad (3.13)$$

Questa formula, derivata da Rangarajan *et al.* (1995), è stata ottenuta tramite uno studio avvenuto nella singola fase oleosa, pertanto è applicabile solo a quella specifica fase. Inoltre, la reazione di degradazione è catalizzata dall'acido solforico, ed ipotizzando che questo si trovi solo nella fase acquosa, si assume che la reazione di degradazione abbia luogo all'interfaccia tra le due fasi.

3.2.3 Scambio termico con l'ambiente circostante

Dato che il processo risulta complessivamente esotermico, uno scambio termico con lo scopo di rimuovere il calore generato all'interno del reattore è necessario per mantenere la temperatura nell'intervallo di valori desiderati. Sperimentalmente, la configurazione adottata ha previsto l'impiego di una camicia con olio silconico (oil M350) le cui caratteristiche sono riportate nella tabella 3.2. Questa ricopre solo una porzione del reattore, mentre il resto è senza camicia, quindi una parte di volume verrà modellata considerando la presenza della camicia, mentre l'altra porzione di volume verrà modellata considerando come contributi allo scambio termico solo la convezione interna e la conduzione attraverso la parete.

Tabella 3.2. Caratteristiche dell'olio silconico.

(scheda tecnica: https://www.greenstar.it/portals/0/schede/136080_scheda%20tecnica.pdf)

Aspetto	Liquido incolore
Densità (25°C) [kg/L]	1.10
Viscosità (25°C) [mm ² /s]	345
Temperatura di ebollizione [°C]	315
Temperatura d'ignizione [°C]	310

La potenza termica scambiata viene valutata come da equazione (3.14).

$$Q_{sc} = UA\Delta T \quad (3.14)$$

$$\Delta T = (T_r - T_j) \quad (3.15)$$

ΔT rappresenta la differenza di temperatura tra l'interno del reattore (T_r) e l'ambiente circostante (T_j) ovvero la forza motrice del fenomeno di trasferimento del calore, che può essere la temperatura all'interno della camicia termica oppure la temperatura ambiente nel caso in cui la camicia sia assente; A , come già detto nel §1.3.2, rappresenta la superficie interna effettiva

di scambio termico mentre U è il coefficiente di scambio termico globale ottenuto dalla combinazione di tre contributi: convezione forzata all'interno del reattore;

- conduzione attraverso la parete del reattore;
- convezione forzata all'interno della camicia;

ovviamente quest'ultimo contributo non sarà presente nella modellazione dello scambio termico della porzione di reattore senza camicia.

3.2.4 Coefficiente di scambio termico globale

Il coefficiente di scambio termico globale (U) necessita di uno studio approfondito essendo determinato da differenti resistenze allo scambio termico. Esse, sulla base di quanto esposto nella precedente sezione, contribuiranno al coefficiente globale nel modo proposto da Debab *et al.* (2011):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{\Delta L}{\lambda_R} + \frac{D}{D_j h_j} \quad (3.16)$$

3.2.4.1 Convezione forzata interna

Il primo dei tre contributi è la resistenza allo scambio termico all'interno del reattore. Tale contributo è stato modellato sulla base di una resistenza di tipo convettivo forzato. Il relativo coefficiente individuale di scambio termico è riportato in equazione (3.17) proposta da Debab *et al.* (2011):

$$h_i = \alpha_0 N^{\frac{2}{3}} = 0.74 \frac{\lambda_L}{D} Pr^{\frac{1}{3}} Vi^{0.14} \left[\frac{d^2 \rho}{\mu} \right]^{\frac{2}{3}} N^{\frac{2}{3}} \quad (3.17)$$

Dove λ_L è la conduttività termica della miscela reagente ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), D è il diametro interno del reattore (m), Vi è il numero di viscosità che può essere trascurato se la potenza generata all'interno del reattore è piccola come spiegato da Debab *et al.* (2011), d è il diametro dell'agitatore (m), ρ è la densità della miscela (kg m^{-3}), μ è la viscosità della miscela ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$), N è la velocità dell'agitatore (1/s) e Pr è il numero adimensionale di Prandtl definito come segue:

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda_L} \quad (3.18)$$

Dove C_p è il calore specifico a pressione costante della miscela ($\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$).

3.2.4.2 Conduzione attraverso la parete

Lo scambio termico attraverso la parete può essere facilmente descritto dall'equazione (3.19).

$$R_w = \frac{\Delta L}{\lambda_R} \quad (3.19)$$

Dove ΔL è lo spessore della parete (m) e λ_R è la conduttività termica della parete ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Tale contributo è infatti inteso come pura resistenza di natura conduttiva che si manifesta nello scambio termico attraverso il corpo solido.

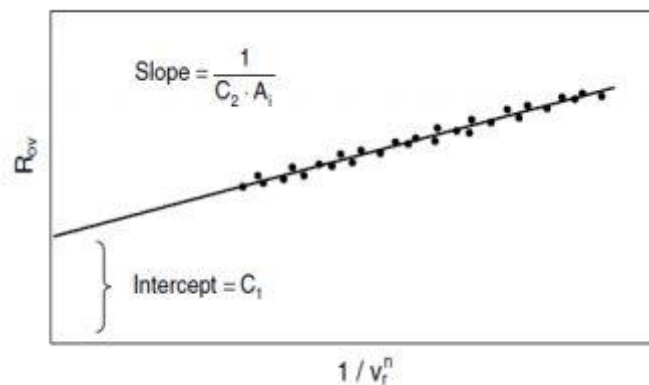
3.2.4.3 Convezione forzata all'interno della camicia

Per poter modellare questo termine possono essere utilizzate due alternative: il metodo di Wilson e la formula di Kern.

Il metodo di Wilson, di natura sostanzialmente grafica, prevede un confronto tra una misura della velocità del fluido di raffreddamento all'interno della camicia e la resistenza allo scambio termico nella camicia misurata sperimentalmente. Una regressione lineare fornisce una retta di equazione (3.20) che consente di stimare la resistenza allo scambio termico.

$$R_{ov} = \frac{1}{C_2 A} \frac{1}{v^n} + C_1 \quad (3.20)$$

Dove v è la velocità del fluido di raffreddamento (m/s) nella camicia, n è un esponente di potenza della velocità, C_1 è la somma delle resistenze allo scambio termico nel reattore e alla parete e C_2 è una costante ricavata attraverso il grafico di Wilson ed è ottenibile dalla pendenza della retta. La Figura 3.3 mostra un esempio del grafico di Wilson.



Wilson.jpg

Figura 3.3. Rappresentazione grafica dell'approccio secondo Wilson
(Havlik e Dlouhy (2017)).

In assenza di dati sperimentali, è possibile prevedere la resistenza allo scambio termico tramite la formula di Kern così come da equazione (3.21) utilizzata da Havlik e Dlouhy (2017).

$$Nu = 0.36Re^{0.55}Pr^{0.33} \quad (3.21)$$

Dove Nu è il numero di Nusselt descritto dall'equazione (3.23), Pr è il numero di Prandtl, già visto nell'equazione (3.18) e Re è il numero di Reynolds mostrato dall'equazione (3.22).

$$Re = \frac{vD}{\nu} \quad (3.22)$$

Dove v è la velocità del fluido (m/s), D è il diametro della sezione in cui passa il fluido (m) e ν è la viscosità del fluido (cP).

$$Nu = \frac{h_j D_H}{\lambda_f} \quad (3.23)$$

Nell'equazione (3.22), h_j è la resistenza allo scambio termico nella camicia, D_H è il diametro idraulico della camicia (m), e λ_f è la conduttività termica nella camicia ($Wm^{-1}K^{-1}$), ognuna di queste proprietà va valutata alle condizioni di esercizio del processo. Tramite la formula di Kern si può ricavare il numero di Nusselt e infine ottenere la resistenza allo scambio termico nella camicia. La formula di Kern, tuttavia, non considera la specifica geometria del sistema, quindi i risultati possono differire rispetto a quanto aspettato, in questi casi sono disponibili in

letteratura dei parametri di correzione per migliorare la qualità dei risultati, come il parametro J introdotto da Bell-Delaware utile per geometrie con *baffles*, o il parametro Re_{cr} utilizzato come coefficiente di correzione per analizzare lo scambio termico con composti gassosi assunti ideali.

3.2.4.4 Calore scambiato con la camicia

Una volta modellato il coefficiente di scambio termico globale, l'equazione (3.14) può essere riscritta come segue:

$$Q_{sc} = \frac{A\Delta T}{\frac{1}{h_i} + \frac{\Delta L}{\lambda_R} + \frac{D}{D_j h_j}} \quad (3.24)$$

Dove D_j è il diametro della camicia (m).

Per la porzione di reattore non ricoperta dalla camicia, la formula rimane la stessa, fatta eccezione per l'assenza del termine di resistenza allo scambio termico nella camicia descritta nel §3.2.4.3.

3.2.5 Accoppiamento bilanci di massa ed energia

Dopo aver modellato il calore generato all'interno del reattore e quello scambiato con l'ambiente esterno, è necessario accoppiare il bilancio di energia con quello di massa. Come detto al §1.1, sono presenti due fasi, una organica e una acquosa, nella prima avvengono le reazioni di epossidazione e apertura dell'anello epossidico, mentre nella seconda avviene la reazione di formazione dell'acido peracetico.

3.2.5.1 Assunzioni

Prima di parlare della risoluzione dei vari bilanci, è opportuno chiarire quali assunzioni sono state fatte in questo studio. Partendo dalla cinetica di reazione, sono state effettuate delle semplificazioni riguardanti le reazioni coinvolte, all'interno del reattore, infatti, hanno luogo diverse reazioni, molte delle quali vanno ad aprire l'anello epossidico, ma solo la degradazione dovuta alla presenza dell'acido acetico nella fase organica è stata considerata. Per quanto riguarda lo scambio termico sono state effettuate diverse assunzioni. Innanzitutto, è stata considerata la pseudo-omogeneità, in altre parole non è stata assunta una distinzione tra fase

acquosa ed organica come per il bilancio di massa, bensì si è considerata la presenza di una singola fase che presenta la stessa temperatura in ogni punto. La pseudo-omogeneità permette un'ulteriore semplificazione, la presenza di una singola fase infatti permette la costruzione di un singolo bilancio di energia, cosa non possibile nel caso di modellazione bifase dove sarebbe necessaria la presenza di un bilancio di energia per ogni fase introducendo anche la variazione di energia dovuta al trasferimento di calore tra le due fasi che, ovviamente, avrebbero una temperatura diversa. Un'altra importante approssimazione effettuata riguarda la presenza di sola aria nel volume del reattore non occupato dal liquido, assumendo infatti che non vi siano prodotti gassosi o cambiamenti di fase durante il corso della reazione, è stato assunto che il volume restante fosse occupato interamente da aria, le cui proprietà rimangono costanti, ciò è semplificato in quanto la temperatura del reattore è influenzata sia dai cambiamenti di fase dei composti presenti, sia dall'effettiva presenza di composti in fase gassosa. La composizione della fase gas infatti definisce il calore specifico di quest'ultima che a sua volta influenza il coefficiente di scambio termico globale incidendo infine sulla quantità di calore scambiato con l'esterno. Anche in questo caso è bene specificare che assumere che la temperatura sia la stessa sia per la fase gas che per la fase liquida è un'approssimazione.

3.2.5.2 Bilancio di massa

Lo script utilizzato per modellare il bilancio di materia è principalmente composto da una singola *function* denominata 'sistema', questa viene richiamata dalla funzione 'ode23s' che ha lo scopo di restituire le derivate rispetto al tempo delle varie concentrazioni integrate in modo da ottenere l'andamento delle varie specie al procedere della reazione. La *function*, dopo aver calcolato le frazioni ponderali dei vari composti, va a ricavare la densità e la viscosità dell'intera miscela e delle singole fasi, questi dati vengono poi utilizzati per il calcolo delle costanti cinetiche necessarie per ottenere le derivate delle concentrazioni.

3.2.5.3 Cinetica di reazione

Una volta ottenute le concentrazioni delle varie specie al variare del tempo, sono state ottenute le velocità di reazione per la formazione dell'acido peracetico, la produzione di epossido e l'apertura dell'anello epossidico. Seguendo un approccio multifase, è necessario modellare il trasferimento di materia tra le due fasi, ciò è stato ottenuto aggiungendo due colonne alla matrice delle velocità di reazione, in modo da tenere conto del trasporto di acido peracetico

dalla fase acquosa a quella organica, e del trasferimento dell'acido acetico dalla fase organica a quella acquosa.

Capitolo 4

Risultati

Prima di applicare i criteri di modellazione descritti al §3.2.4, è bene osservare il processo andando a studiare il caso isoterma e quello adiabatico.

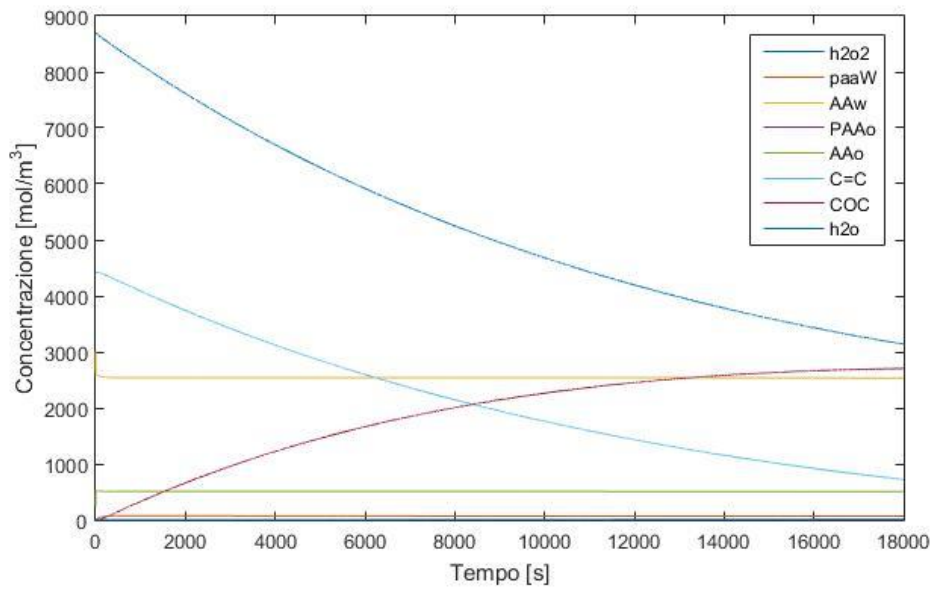
4.1 Caso Isoterma

Il primo caso da prendere in considerazione è quello isoterma, l'ipotesi alla base di questo studio viene dalla necessità di mantenere la temperatura costante per tutta la durata del processo. Pertanto, si assume che il calore rimosso dal sistema sia esattamente uguale a quello generato dalle reazioni in ogni istante come mostrato dall'equazione (4.1).

$$Q_r = Q_{sc} \quad (4.1)$$

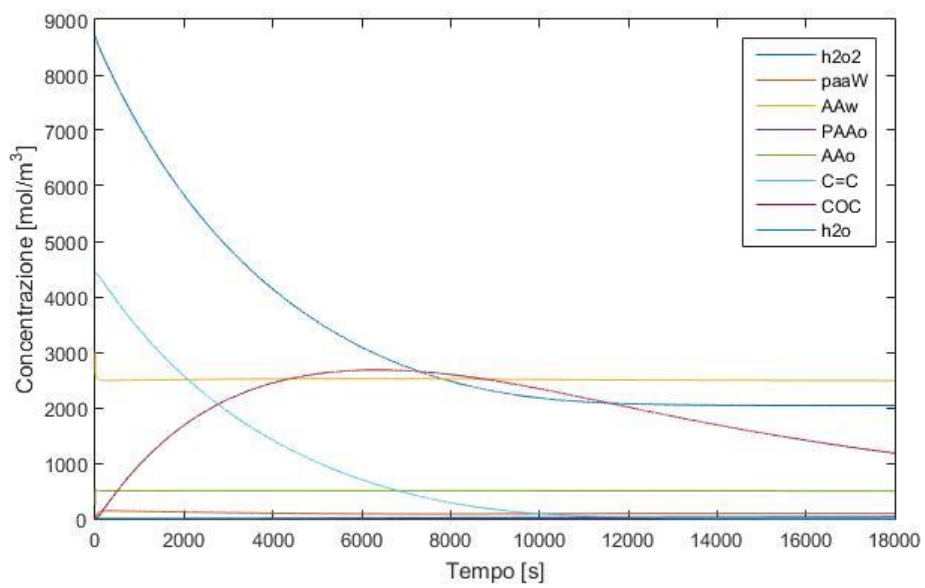
Le due variabili presenti nell'equazione (4.1) vengono definite come mostrato nell'equazione (3.2). Quello che si vuole osservare con questo studio è la variazione delle concentrazioni delle diverse specie che prendono parte al processo al variare della temperatura. Sono state effettuate tre simulazioni, a 40°C, 55°C e 70°C sulla base delle analisi svolte da Santacesaria *et al.* (2011), Leveneur *et al.* (2013) e Dinda *et al.* (2007), di seguito sono riportati tre grafici che mostrano come il processo viene influenzato da questo cambio nelle condizioni operative. La legenda presente nei grafici è così definita:

1. h₂O₂: perossido di idrogeno;
2. paaW: acido peracetico nella fase acquosa;
3. AA_w: acido acetico nella fase acquosa;
4. PAA_o: acido peracetico nella fase organica;
5. AA_o: acido acetico nella fase organica;
6. C=C: doppi legami carbonio-carbonio dell'olio di soia;
7. COC: anello epossidico (prodotto desiderato);
8. h₂O: acqua;



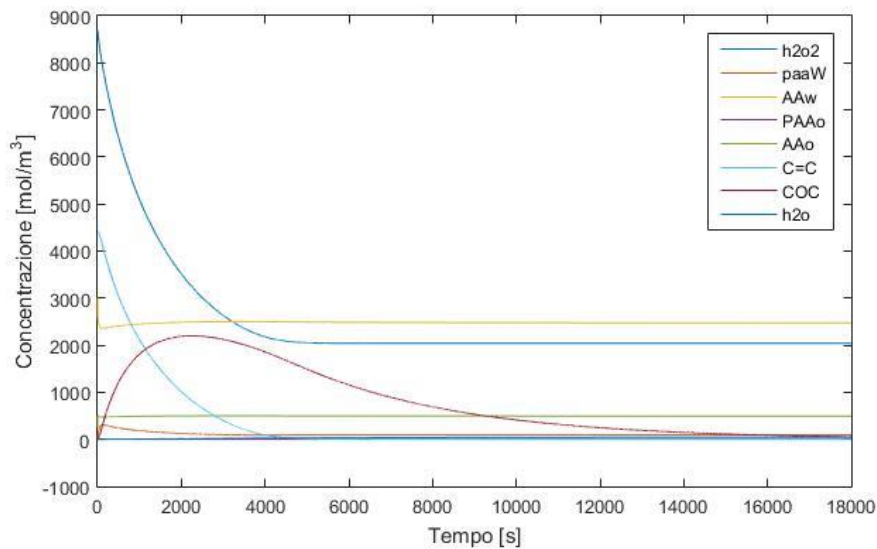
Conc_iso_40.jpg

Figura 4.1. Profilo delle concentrazioni con temperatura costante a 55°C



Conc_iso_55.jpg

Figura 4.2. Profilo delle concentrazioni con temperatura costante a 55°C



Conc_iso_70.jpg

Figura 4.3. Profilo delle concentrazioni con temperatura costante a 70°C

Ciò che si può notare immediatamente è che, aumentando la temperatura di esercizio, il tempo di reazione diminuisce. Questo è dovuto al fatto che una temperatura maggiore accelera la cinetica di reazione, pertanto lavorando ad una temperatura più elevata sarà possibile ottenere con anticipo il valore massimo del prodotto desiderato. Naturalmente questo vale anche per le reazioni indesiderate: confrontando i due grafici si può notare come l'eossido venga consumato molto più velocemente lavorando a 70°C, mentre mantenendo la temperatura a 40°C o 55°C, il tempo richiesto al prodotto principale per decomporsi completamente aumenta considerevolmente. La temperatura operativa più opportuna sarà un compromesso tra la velocità della reazione desiderata e quelle indesiderate, pur non prescindendo da un'analisi economica delle separazioni richieste a valle.

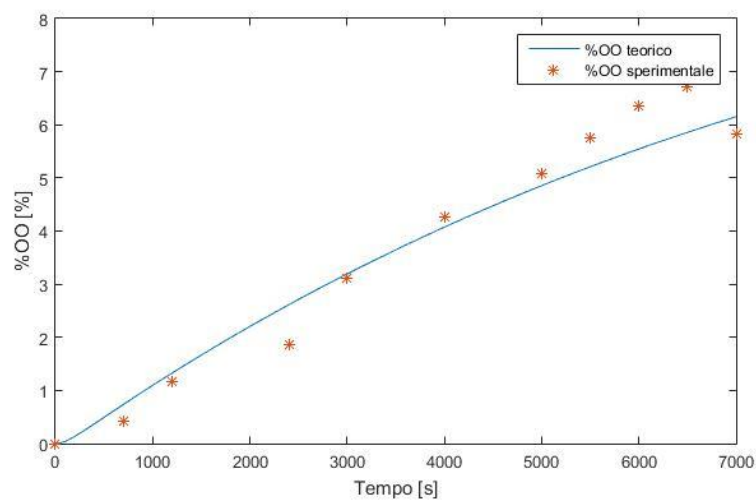
Il calore (per unità molare) da asportare per conservare l'isotermia del sistema viene riportato in tabella 3.1, mentre il calore totale da asportare viene visualizzato in tabella 4.1.

Tabella 4.1. Calore totale generato dalle reazioni al variare della temperatura iniziale.

Temperatura iniziale [°C]	$Q_{r,tot}$ [kJ]
40	17.7247
55	10.8071
70	5.4108

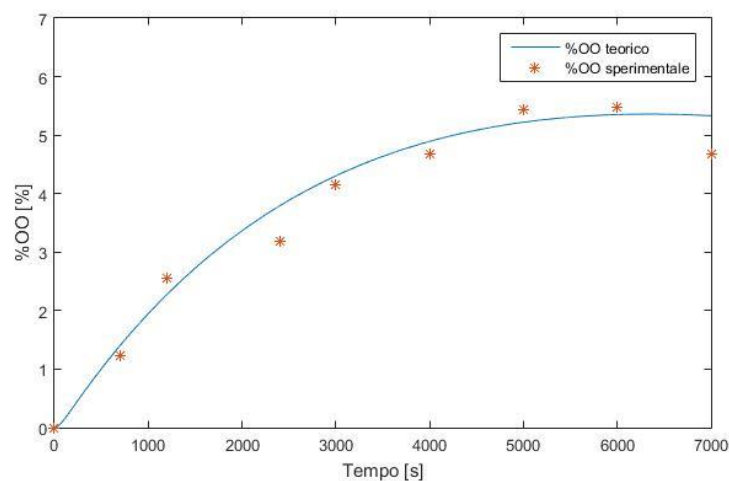
Come si può notare il calore totale generato diminuisce all'aumentare della temperatura iniziale, ciò è dovuto al fatto che, nonostante il calore generato massimo per unità di tempo è maggiore per il caso a temperatura iniziale di 70°C, la durata totale del processo aumenta considerevolmente tanto più è bassa la temperatura, di conseguenza al termine dei tre casi il calore generato nel caso con 70°C sarà inferiore rispetto a quello con 40°C.

Per verificare la correttezza del modello utilizzato sono stati confrontati i dati sperimentali con il profilo predetto dalla modellazione. Le serie sperimentali riguardano i soli dati in condizioni isoterme. I risultati vengono riportati in figura 4.4-6.



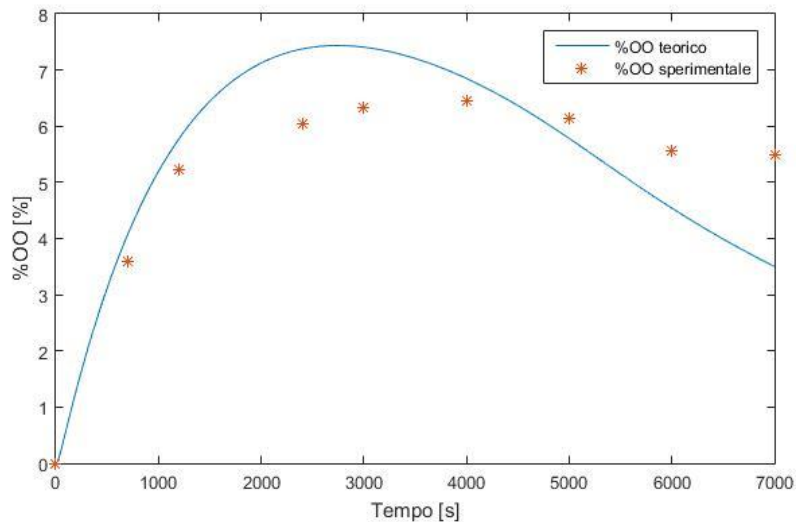
sper40_2.jpg

Figura 4.4. Confronto modello matematico con dati sperimentali a 40 gradi.



sper55_2.jpg

Figura 4.5. Confronto modello matematico con dati sperimentali a 55 gradi.



sper70_2.jpg

Figura 4.6. Confronto modello matematico con dati sperimentali a 70 gradi.

Osservando i due grafici si nota subito come la predizione del modello sia migliore a temperature basse, mentre aumentando la temperatura iniziale il *fitting* diventa meno preciso, ciò è dovuto al fatto che ad alte temperature possono verificarsi reazioni secondarie e cambi di fase che non sono stati interamente presi in considerazione dal modello matematico. A 40°C e 55°C, invece, il match modello-dato sperimentale è soddisfacente.

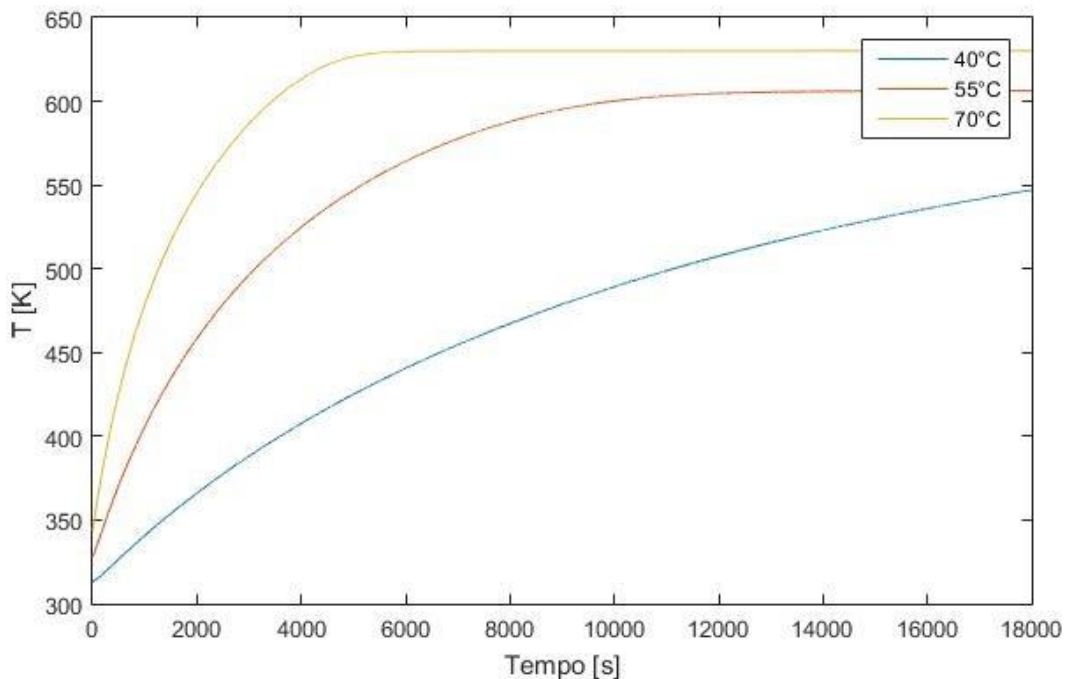
4.2 Caso adiabatico

Come già spiegato il caso isoterma è un caso ideale. Lo scopo di questo studio è quello di poter descrivere il comportamento reale del sistema e per fare questo è necessario conoscere il calore rilasciato dalle reazioni e il suo effetto sulla temperatura interna al reattore. Naturalmente, rimuovendo dal modello il contributo legato allo scambio termico, la temperatura media interna del sistema tende a crescere.

Il calore di reazione è stato calcolato aggiungendo una *function* allo script Matlab® che tramite l'equazione (3.12), ricava e somma il calore istantaneo generato da entrambe le fasi. Successivamente, riscrivendo l'equazione (3.1) come mostrato dall'equazione (3.26), si ottiene la variazione istantanea della temperatura media interna del reattore T_R :

$$\frac{dT_R}{dt} = \frac{-r_i \Delta H_{R,i} V_R}{m_R C_{pR}} \quad (4.2)$$

Di seguito viene riportato il grafico del profilo di temperatura in modalità adiabatica partendo da una temperatura iniziale di 40°C, 55°C e 70°C.



Tad.jpg

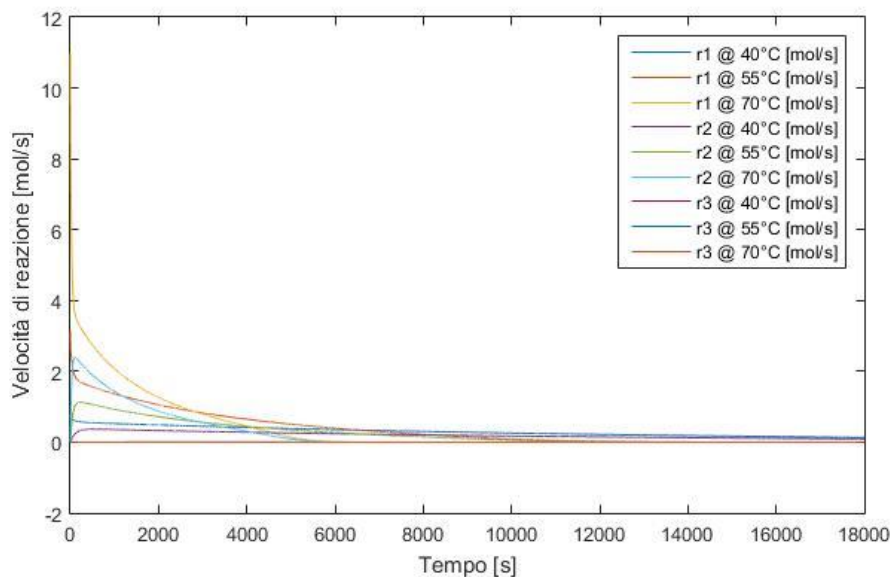
Figura 4.7. Profilo di temperatura in modalità adiabatica

Come si può notare la temperatura inizia a crescere nel momento in cui parte la reazione fino a stabilizzarsi a circa 630K, cioè circa 360°C per una temperatura iniziale di 70°C. L'aumento rilevato è pari a 290 °C, corrispondente di fatto al salto termico adiabatico atteso. Un aumento tanto importante di temperatura è dovuto ad una altrettanto cospicua generazione di calore che può portare a problematiche di sicurezza del reattore. L'aumento di temperatura può infatti portare all'ebollizione/evaporazione dei componenti del sistema che generano una fase vapore incrementando la pressione interna al reattore e aumentando il rischio di collasso del recipiente. Come visto al §4.1, una temperatura più elevata accelera le reazioni, compresa la decomposizione dell'anello epossidico, tale differenza era già ben visibile con una differenza

di 20°C. A 360°C le velocità di reazione aumenterebbero considerevolmente a causa dell'incremento delle costanti cinetiche, definite dall'equazione di Arrhenius (4.3), presenti nelle formule al §1.1.3, arrivando a consumare tutto il prodotto desiderato molto rapidamente:

$$k = Ae^{-\left(\frac{Ea}{RT_R}\right)} \quad (4.3)$$

Dove A è il coefficiente pre-esponenziale, Ea è l'energia di attivazione (kJ/mol), R è la costante universale dei gas ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T_R è la temperatura all'interno del reattore (K).



Vel_reac.jpg

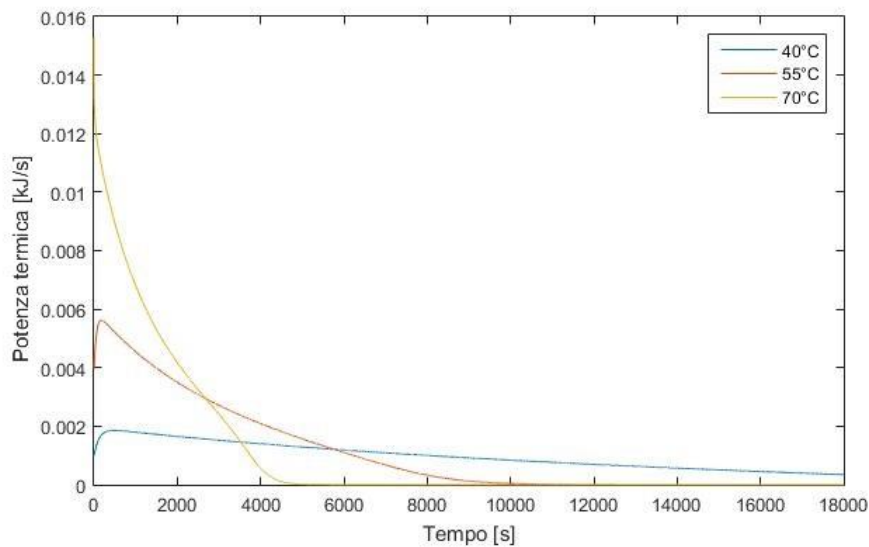
Figura 4.8. Velocità delle tre reazioni al variare della temperatura

La reazione 'r1' rappresenta la formazione dell'acido peracetico, 'r2' è l'epossidazione dell'olio di soia mentre 'r3' è la decomposizione dell'epossido. Come si nota all'aumentare della temperatura le velocità di reazione aumentano, ciò è chiaramente visibile soprattutto per la reazione 'r1', confermando che ad una temperatura di 360°C le reazioni si esaurirebbero in tempi estremamente brevi.

Inoltre, a tali temperature potrebbero occorrere altre reazioni secondarie, rendendo difficoltosa la previsione della composizione finale della miscela. Analizzando il grafico è doveroso sottolineare che quello mostrato è un profilo puramente teorico e, proprio per tale motivo, si evidenzia un profilo piatto nella fase finale. Di fatto, questo infatti non sarebbe riscontrabile nella pratica giacché, pur lavorando in regime adiabatico, il sistema manterrebbe comunque una

capacità, seppur lieve, di smaltire calore e, quindi, si riscontrerebbe un leggero calo della temperatura nel tempo. Un modello più approfondito potrebbe inoltre predire la variazione di pressione all'interno del reattore.

Alla luce di quanto detto la rimozione del calore generato all'interno del reattore risulta essere necessaria per poter operare il processo in sicurezza e secondo specifica. Il seguente grafico mostra la potenza termica complessiva generata dal sistema di reazione, al variare della temperatura iniziale.



qr_adb_2.jpg

Figura 4.9. Calore generato dalle reazioni al variare della temperatura iniziale

Si osserva che all'aumentare della temperatura iniziale la potenza generata dalle reazioni aumenta ma, dato che queste si esauriscono più velocemente, il tempo in cui il processo rilascia calore diminuisce generandone meno rispetto ai casi con temperatura più bassa.

Tabella 4.2. Calore totale generato dalle reazioni al variare della temperatura iniziale.

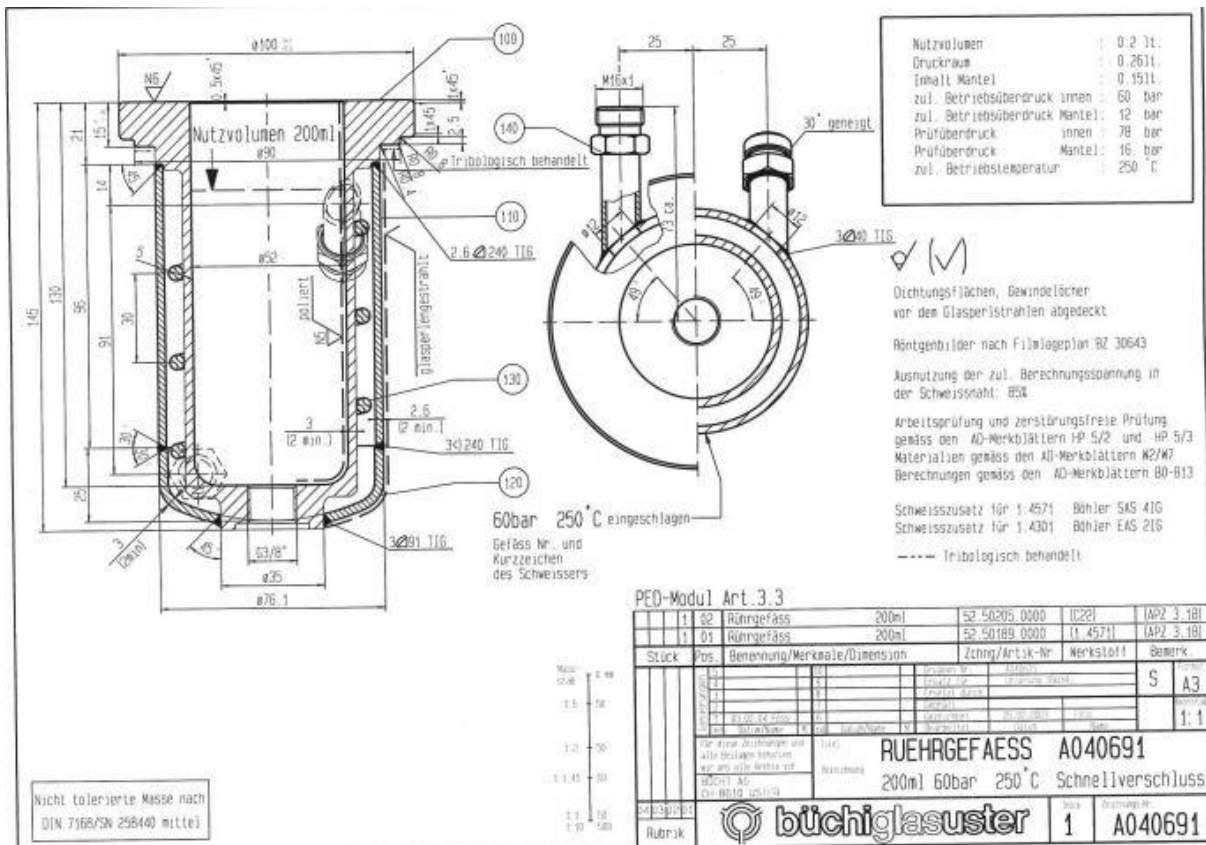
<i>Temperatura iniziale [°C]</i>	<i>$Q_{r,tot}$ [kJ]</i>
40	17.7247
55	10.8071
70	5.4108

al punto di vista della sicurezza, il fatto che il sistema liberi una potenza termica maggiore richiede ulteriore cautela e, in fase di *scale-up*, dovranno essere previsti adeguati e sufficienti sistemi di smaltimento del calore.

4.3 Caso non isoterma

In questa sezione si andrà ad applicare la modellazione descritta al §3.2.4. In questo caso, si assume che sia possibile scambiare il calore di reazione e che pertanto il sistema sia aperto agli scambi termici.

Lo schema del reattore utilizzato per acquisire i dati è riportato in figura 4.10.



tank.jpg

Figura 4.10. Schema del reattore utilizzato per le prove di laboratorio

La prima cosa da notare dalla figura è che la camicia termica non va a ricoprire completamente il reattore, ma lascia scoperta una porzione sul collo, questa zona contribuirà pertanto allo scambio termico in maniera differente. Un'altra cosa importante da dire riguarda il livello di liquido presente nel reattore, che è pari al diametro interno del reattore per motivi di efficienza di agitazione. Il volume restante, come spiegato al §3.2.5.1, è occupato da aria, non essendo presente un sistema di inertizzazione. Alla luce di quanto detto sarà necessario ricavare tre differenti coefficienti di scambio termico globale:

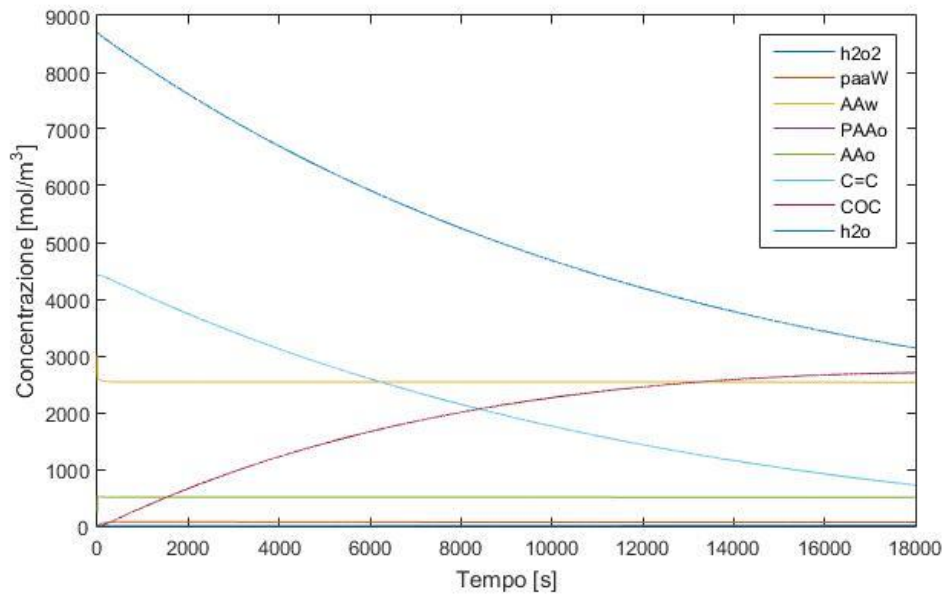
1. scambio termico tra la fase liquida e l'olio silconico considerando la convezione forzata nel reattore, la conduzione attraverso la parete del reattore e la convezione forzata all'interno della camicia termica;
2. scambio termico tra la fase gas e l'olio silconico considerando la convezione forzata nel reattore, la conduzione attraverso la parete del reattore e la convezione forzata all'interno della camicia termica;
3. scambio termico tra la fase gas e l'ambiente esterno considerando la convezione forzata all'interno del reattore e la conduzione attraverso la parete;

questi, tramite l'equazione (3.14), verranno utilizzati per calcolare il calore da scambiare.

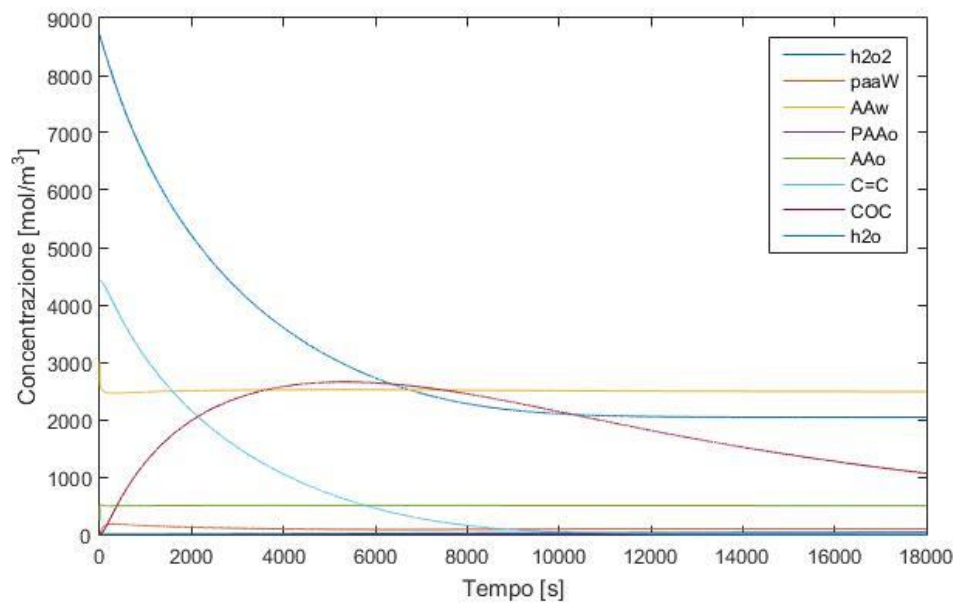
Alla base di questa simulazione vi è l'idea di poter rimuovere il calore generato dalle reazioni allo scopo di conservare l'esercizio sostanzialmente isoterma.

All'avvio del processo non sarà praticamente possibile rimuovere tutto il calore, necessitando di un determinato tempo caratteristico, durante il quale la temperatura crescerà finché il calore generato non verrà completamente asportato.

Inizialmente, pertanto, si osserva un picco di temperatura. I grafici che seguono mostrano i profili di concentrazione al variare della temperatura iniziale e con una velocità del miscelatore di 500 rpm e una velocità dell'olio silconico di 1 m/s. Successivamente viene mostrato un grafico che mostra i profili di temperatura alle medesime condizioni.

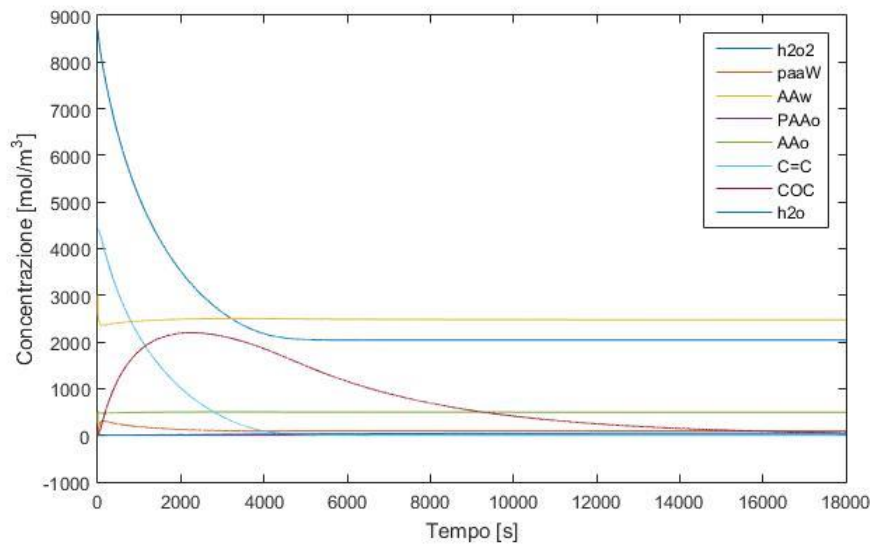


Conc_40_v1_500.jpg

Figura 4.11. Profilo delle concentrazioni in regime non isoterma con T iniziale di 40°C

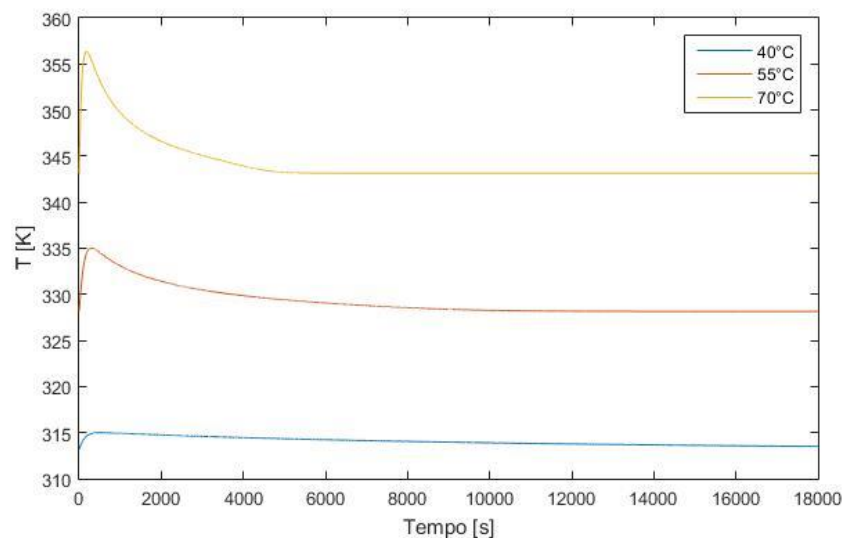
Conc_55_v1_500.jpg

Figura 4.12. Profilo delle concentrazioni in regime non isoterma con T iniziale di 55°C



Conc_70_v1_500.jpg

Figura 4.13. Profilo delle concentrazioni in regime non isoterma con T iniziale di 70°C



Tvar.jpg

Figura 4.14. Profilo di temperatura al variare della temperatura iniziale

Osservando il grafico della temperatura si nota che l'andamento è esattamente quello atteso. La temperatura cresce in poco tempo nello stadio iniziale, tale incremento è tanto più rapido quanto più è elevata la temperatura iniziale, successivamente tende a stabilizzarsi alla temperatura iniziale. Da un confronto con il caso isoterma, emergono delle analogie confermando pertanto lo scopo dell'indagine.

I risultati ottenuti mostrano come un comportamento simile a quello che si ha in modalità isoterma sia ottenibile, riuscendo a rimuovere il calore generato dalle reazioni e registrando una situazione similare a quella con temperatura costante.

4.3.1 Modifica delle condizioni operative

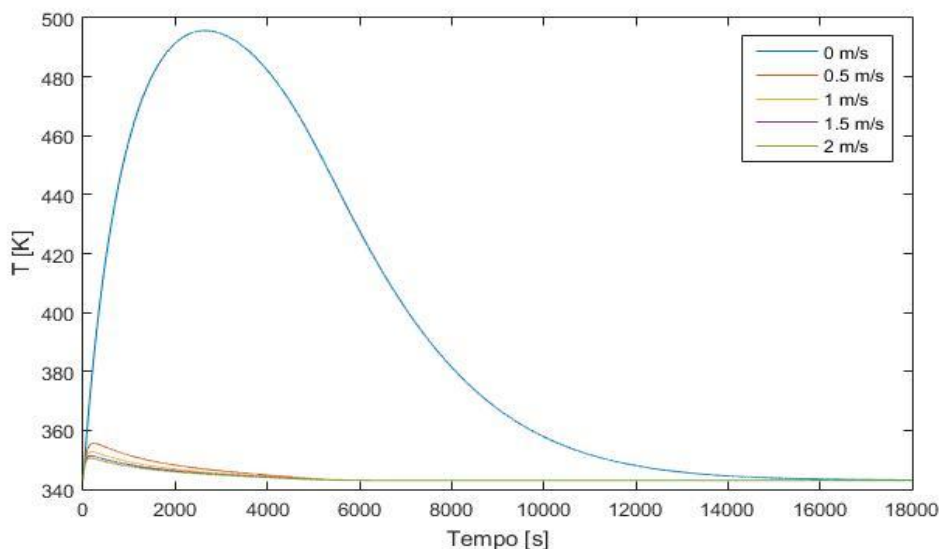
Dopo aver ottenuto i risultati attesi, viene condotta un'analisi di sensitività allo scopo di indagare ulteriormente il sistema. Questo tipo di analisi può essere utile per trovare le condizioni operative ottimali o per valutare la possibilità di valide soluzioni alternative per lo scambio termico.

Le variabili che possono essere manipolate e che hanno un effetto sullo scambio termico sono:

- velocità di scorrimento dell'olio siliconico all'interno della camicia termica;
- la velocità di agitazione;

queste due parametri hanno effetto rispettivamente sulla convezione forzata all'interno della camicia e sulla convezione forzata all'interno del reattore, le prove sono state eseguite modificando singolarmente questi parametri.

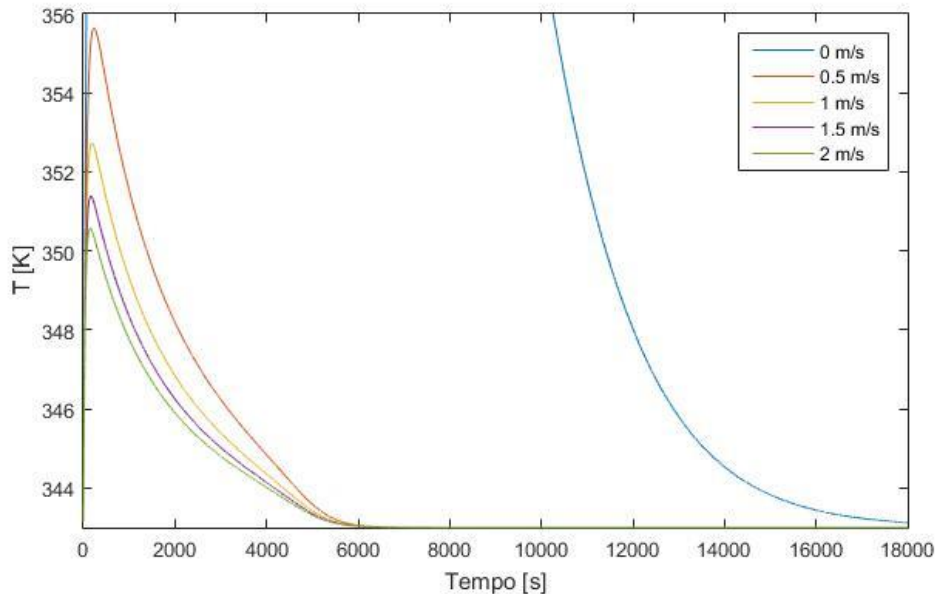
Per prima cosa quindi è stata modificata la velocità dell'olio siliconico all'interno della camicia termica valutando gli effetti sulla temperatura a 0, 0.5, 1, 1.5 e 2 m/s. Assumendo sempre una temperatura iniziale di 70°C, è stato generato il seguente grafico:



Tvar_vel.jpg

Figura 4.15. Profilo di temperatura in regime non isoterma con T iniziale di 70°C al variare della velocità dell'olio siliconico

Osservando il grafico, si può notare come un aumento della velocità dell'olio siliconico nella camicia termica migliori lo scambio termico. In particolare, se si considera la curva relativa alla velocità 0 m/s, la temperatura massima raggiunta è comparabile con quella ottenuta dal caso adiabatico. In effetti, il caso indagato non prevede di fatto un circuito di raffreddamento e di controllo della temperatura.



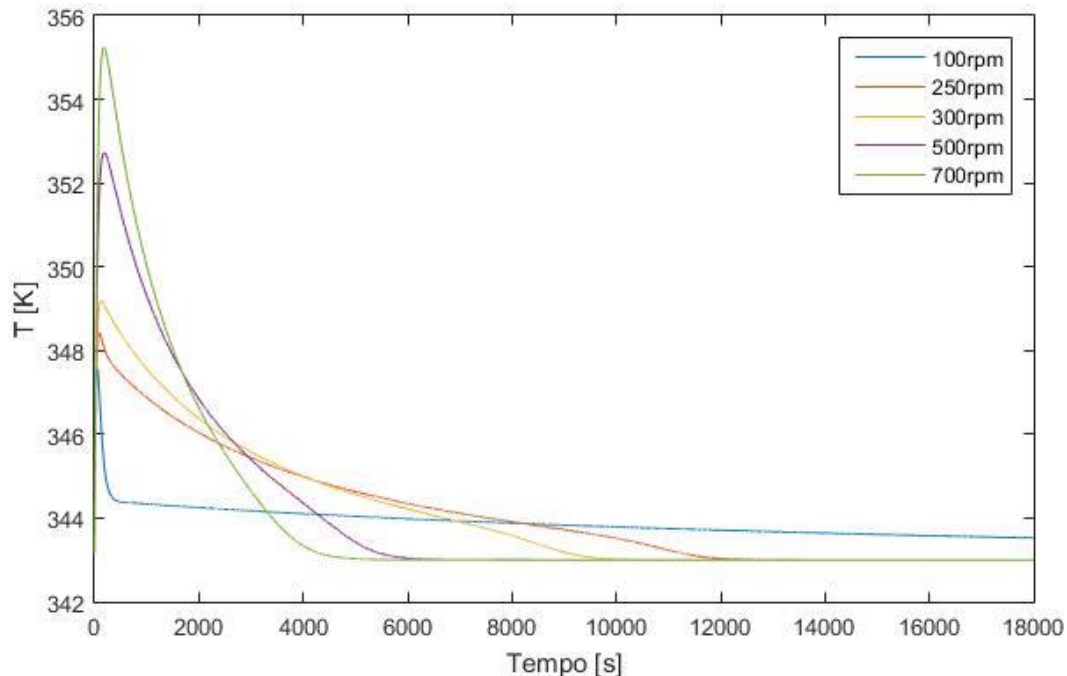
Tvar_vel_2.jpg

Figura 4.16. Profilo di temperatura in regime non isoterma con T iniziale di 70°C al variare della velocità dell'olio siliconico

La figura 4.16 mostra più chiaramente che al crescere della velocità, la temperatura massima raggiunta diminuisce a testimonianza dell'efficacia del contributo di camicia. Tuttavia, passando da 1 a 2 m/s questa diminuisce solo di 3K e ciò non comporta particolari miglioramenti al processo. Si può quindi concludere che una velocità di 1 m/s è un buon valore per un adeguato scambio termico, evitando eventuali costi e ragioni legate allo scorrimento dell'olio a velocità superiori.

Volendo ora valutare gli effetti della miscelazione sullo scambio termico, mantenendo una velocità dell'olio siliconico di 1 m/s, sono state effettuate simulazioni impostando la velocità del miscelatore a 100, 250, 300, 500 e 700 rpm, quest'ultimo valore è puramente teorico e viene utilizzato per valutare il comportamento del sistema ad altissime velocità di miscelazione, è importante specificare però che impostare una tale velocità sarebbe troppo costoso da attuare a

livello industriale. La seguente immagine mostra gli effetti sullo scambio termico di queste modifiche:



Tvar_rpm.jpg

Figura 4.17. Profilo di temperatura in regime non isoterma con T iniziale di 70°C al variare della velocità del miscelatore

Osservando le figure si nota che la situazione è diversa dal caso visto in precedenza, ci si aspetterebbe che un aumento della velocità del miscelatore porti ad un miglioramento dello scambio termico e di fatto è così, ma, a differenza del caso precedente, la velocità del miscelatore agisce anche sull'efficienza di reazione. In particolare, esso non ha effetto esclusivo sulla rimozione del calore, ma anche sul grado di omogeneità del sistema. Un aumento della velocità di agitazione si riflette infatti anche su un migliore contatto tra fasi che determina un incremento delle performance del sistema di reazione, che tenderà quindi a generare più calore nelle prime fasi del processo. Un altro importante effetto che si può notare è il tempo impiegato al calore per essere smaltito. In tal senso, l'aumento dell'agitazione, consente un più rapido esaurimento dei reagenti e dunque l'effetto termico termina anticipatamente. Alla luce di quanto detto si può concludere che all'aumentare della velocità di miscelazione il tempo impiegato al processo per esaurirsi completamente diminuisce. Di contro il calore generato per unità di

tempo aumenta, portando ad un incremento della temperatura massima. La seguente tabella 4.3 mostra il calore totale da scambiare relativamente ai casi indagati.

Tabella 4.3. *Calore totale da scambiare al variare della velocità di mescolamento*

<i>Velocità di mescolamento [rpm]</i>	<i>$Q_{r,tot}$ [kJ]</i>
<i>100</i>	<i>14.4167</i>
<i>250</i>	<i>12.9854</i>
<i>300</i>	<i>10.2803</i>
<i>500</i>	<i>6.4930</i>
<i>700</i>	<i>4.8698</i>

Come mostra la tabella 4.3, all'aumentare della velocità di mescolamento il calore totale da asportare diminuisce dato che, come già evidenziato, il processo ha una durata inferiore, quindi per tornare alla temperatura iniziale sarà necessario scambiare meno calore complessivamente. Al contrario con velocità molto basse il calore generato per unità di tempo è inferiore, ma, data la durata elevata del processo, per tornare alla temperatura iniziale sarà necessario scambiare maggior quantità di calore. Pertanto, si può affermare che una velocità di 500 rpm risulta essere un buon compromesso tra velocità di reazione e calore generato.

4.4 Configurazione alternativa

Il medesimo processo è stato effettuato tramite l'utilizzo di un becher la cui miscelazione avviene tramite agitatore magnetico. Pur non essendo in possesso di dati sperimentali si è ritenuto opportuno effettuare una modellazione di tale configurazione dal punto di vista energetico, per evidenziare le differenze che intercorrono tra i due casi. Il sistema è molto più semplice di quello visto in precedenza, di tratta di un becher in vetro Pyrex®, agitato tramite miscelatore magnetico a circa 300 rpm e senza alcun sistema di raffreddamento, il quale viene lasciato aperto.

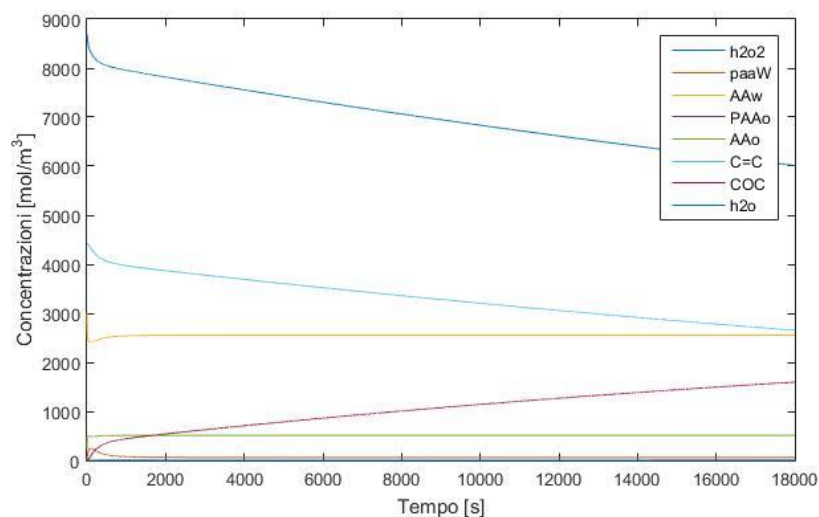
4.4.1 Scambio termico

Come già detto, in questa configurazione non vi è alcun sistema di raffreddamento, motivo per il quale il calore generato dalla reazione avverrà solo considerando la convezione forzata all'interno del

becher e la conduzione attraverso le pareti dello stesso, in aggiunta, essendo il becher aperto, parte del calore verrà smaltito dalla cima del contenitore tramite convezione forzata. Anche in questo caso si assume la presenza di sola aria nella porzione di volume non occupata dalla fase liquida. Nello specifico quindi i contributi allo scambio termico che si hanno sono:

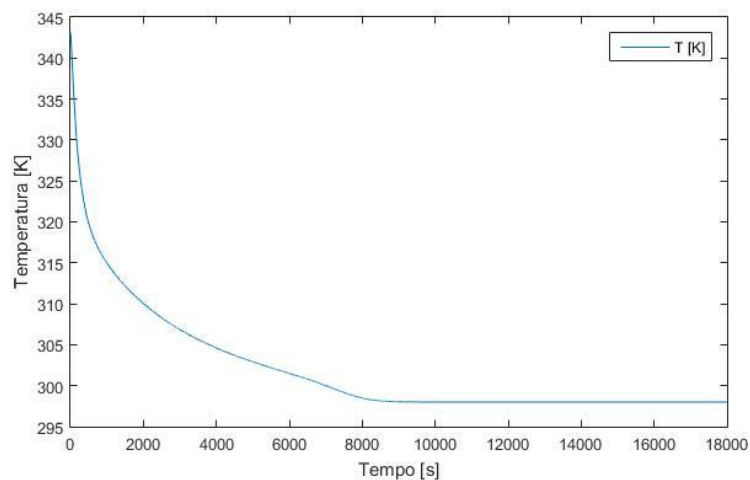
- scambio termico tra fase liquida e ambiente esterno;
- scambio termico tra aria e ambiente esterno attraverso la parete;
- scambio termico tra aria e ambiente esterno attraverso la superficie superiore del becher.

I seguenti grafici mostrano i profili delle concentrazioni delle specie e il profilo di temperatura ottenuti dalla simulazione utilizzando la configurazione descritta:



conc_becher_2.jpg

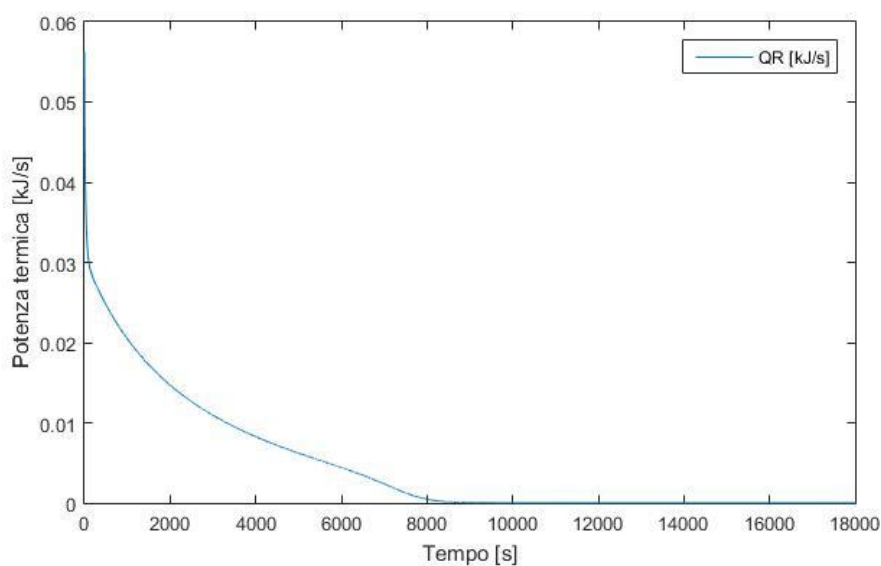
Figura 4.18. Profili di concentrazioni per la configurazione con becher a 70°C



Tbecher.jpg

Figura 4.19. Profili di temperatura per la configurazione con becher con temperatura iniziale di 70°C

Osservando i grafici, ciò che si nota immediatamente è l'andamento della temperatura, che, a differenza della configurazione precedente, decresce nonostante il sistema sia complessivamente esotermico. Questo comportamento è dovuto alle ridotte dimensioni del sistema ed al fatto che sia aperto, che quindi tenderà a smaltire molto più facilmente il calore rispetto al caso con reattore chiuso, portando la temperatura a stabilizzarsi a 298K. Questa diminuzione della temperatura, porta ad un rallentamento delle reazioni che necessiteranno di molto più tempo per esaurirsi completamente come mostrato dalla figura 4.18. Il grafico che segue da un'indicazione del calore generato dalla reazione che in totale è di circa 36.7kJ:



qr_becher.jpg

Figura 4.20. Calore generato dalle reazioni nella configurazione con becher

Il calore generato utilizzando questa configurazione decresce al procedere delle reazioni, come visto nei casi precedenti. Terminato il processo il calore generato per unità di tempo si azzera. Una discussione più approfondita del calore smaltito verrà effettuata nel prossimo capitolo.

Capitolo 5

Contributi allo scambio termico nel sistema di reazione

5.1 Resistenze allo scambio termico

Come già detto, lo scambio termico avviene tramite tre modalità:

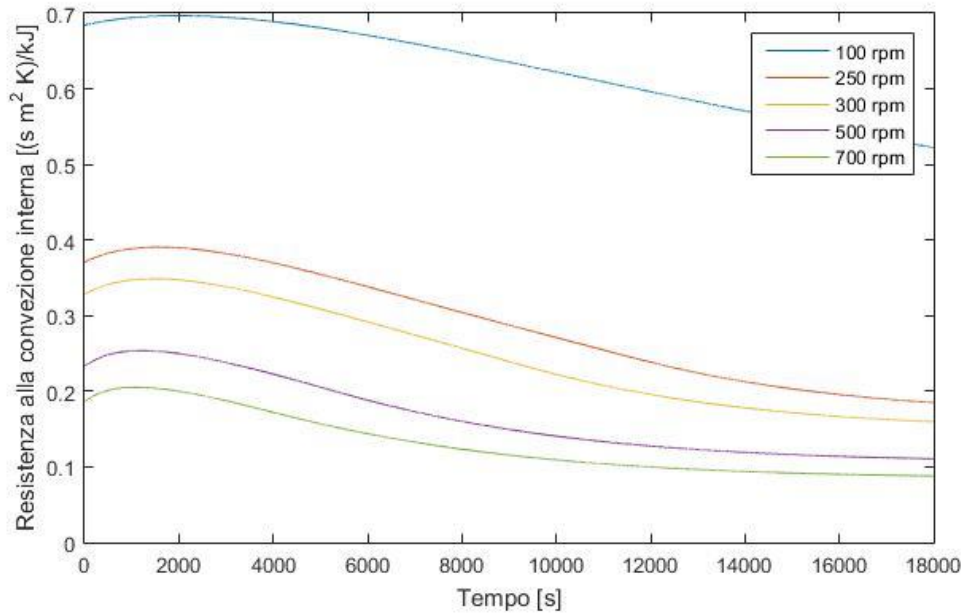
- convezione forzata interna al reattore;
- conduzione attraverso la parete;
- convezione forzata interna alla camicia termica;

ognuna di queste modalità è caratterizzata da una propria resistenza allo scambio termico che ostacola l'efficace trasmissione del calore.

Capire come questi fattori vengano influenzati dalle condizioni di processo è importante per operare un buono scambio termico e per delineare soluzioni adeguate all'esercizio.

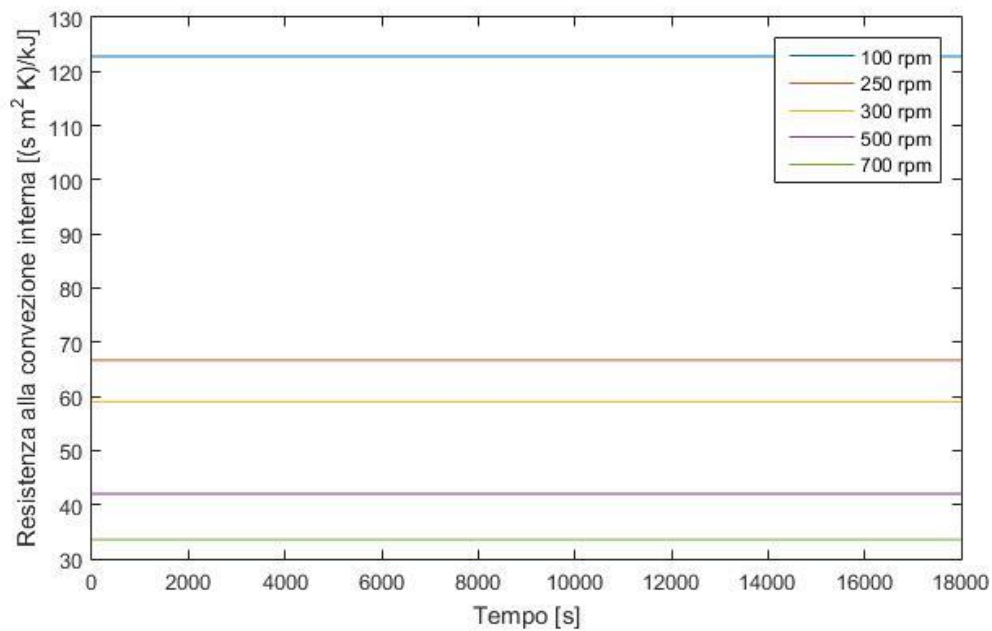
5.1.1 Convezione forzata interna al reattore

Lo scambio termico ad opera della convezione forzata interna al reattore viene influenzato dalle proprietà della fase liquida e dalla velocità di miscelazione. Come visto nel capitolo precedente, la velocità del miscelatore gioca un ruolo importante per la definizione del profilo di temperatura all'interno del reattore proprio perché ha un effetto diretto sulla convezione forzata nel reattore. Per avere una chiara idea di quanto la velocità di miscelazione influenzi lo smaltimento del calore di seguito vengono riportati dei grafici che mostrano la variazione della resistenza allo scambio termico interno, nei casi illustrati al §4.3 e totale, al variare della velocità di agitazione.



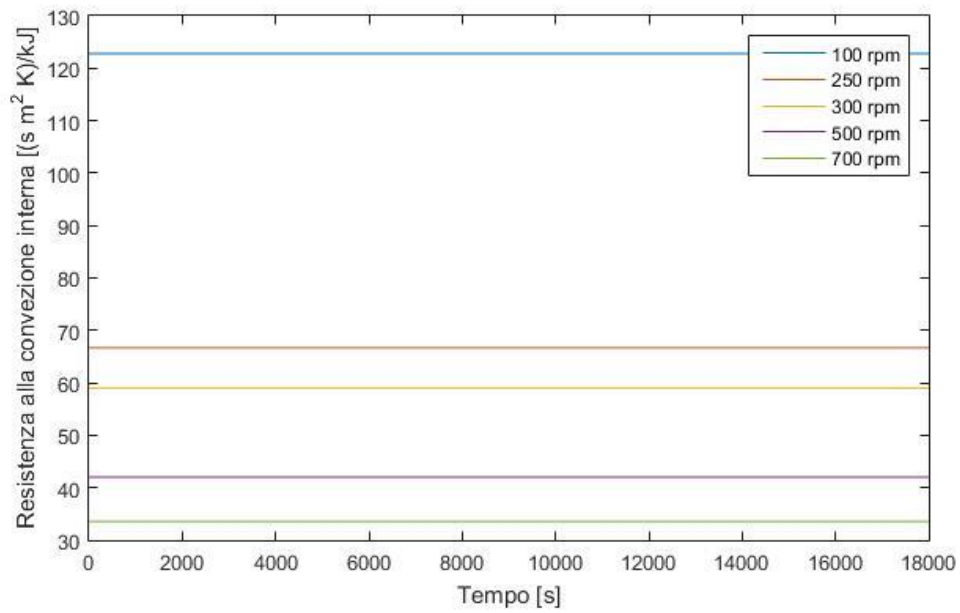
res_convint_liq.jpg

Figura 5.1. Resistenza allo scambio termico via convezione forzata interna, tra fase liquida e giacca termica, al variare della velocità del miscelatore.



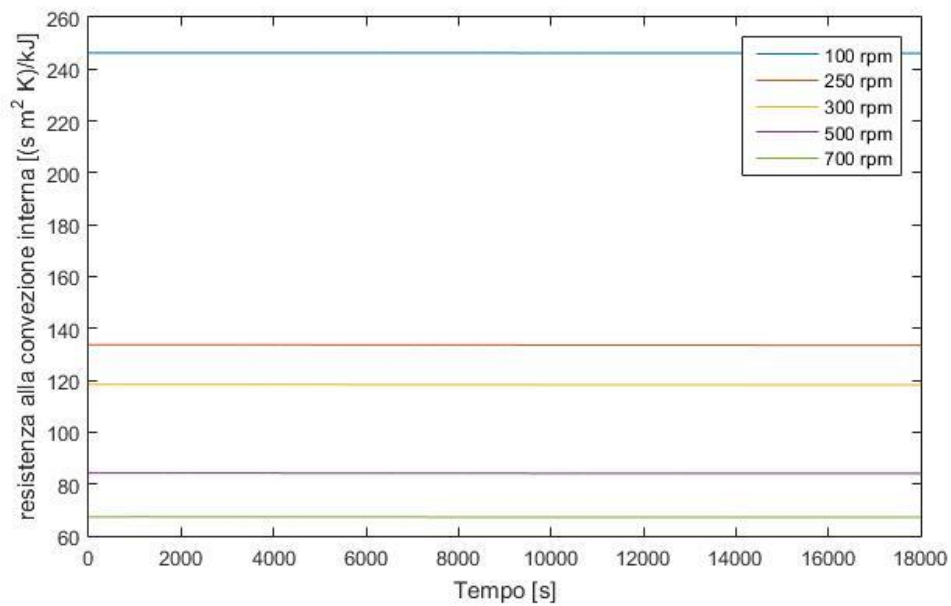
res_convint_air.jpg

Figura 5.2. Resistenza allo scambio termico via convezione forzata interna, tra fase gas e giacca termica, al variare della velocità del miscelatore.



res_convint_amb.jpg

Figura 5.3. Resistenza allo scambio termico via convezione forzata interna, tra fase gas e ambiente, al variare della velocità del miscelatore.



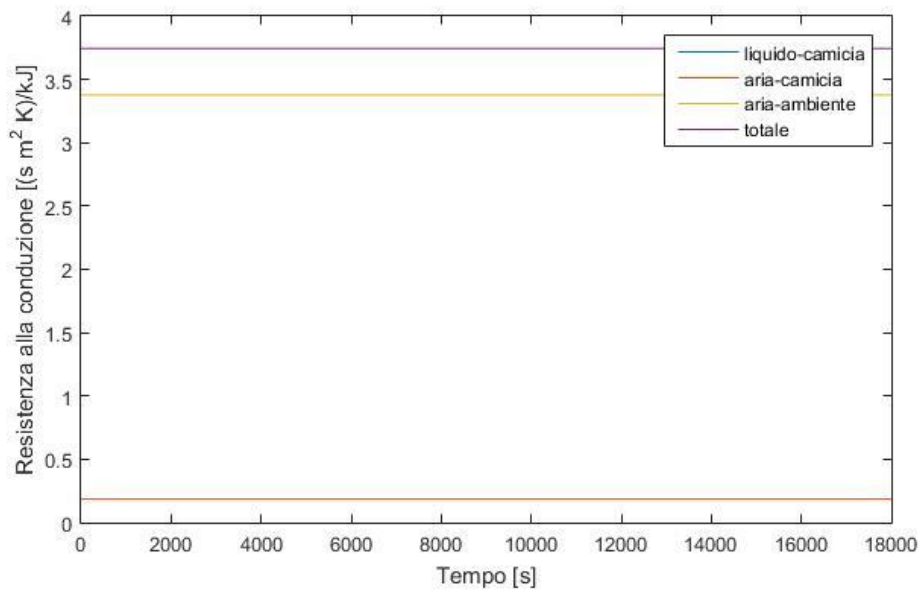
res_convint_tot.jpg

Figura 5.4. Resistenza totale allo scambio termico via convezione forzata interna al variare della velocità del miscelatore.

Come si può notare dai grafici, la resistenza allo scambio termico dovuto alla convezione forzata nella fase liquida diminuisce all'aumentare della velocità di agitazione, questo perché un più efficace mescolamento porta ad avere un migliore scambio termico. La turbolenza, inoltre, viene incrementata, supportando di fatto il meccanismo di trasferimento del calore. Si nota inoltre che lo smaltimento del calore ad opera della convezione forzata interna è molto più difficoltosa nella fase gas dove la resistenza è molto più elevata, a tal punto che una variazione in questo parametro non porta evidente beneficio al meccanismo di trasferimento. La figura 5.4 mostra un andamento molto simile a quello di figura 5.1, ciò significa che lo smaltimento del calore all'interno del reattore avviene prevalentemente dalla fase liquida dove la resistenza è minore, da ciò si può supporre che, essendo la convezione forzata fortemente influenzata dalla miscelazione, una buona agitazione della fase liquida permetterebbe un buon asporto di calore. Tenendo in considerazione ciò, è necessario considerare che la miscelazione di un reattore a livello industriale risulta molto costosa, per tal motivo sarebbe opportuno valutare un buon compromesso tra la velocità di agitazione ed il suo costo. La porzione gassosa, minoritaria rispetto a quella liquida, non presenta proprietà fisiche adeguate per un'efficace scambio termico.

5.1.2 Conduzione

Lo smaltimento del calore attraverso la parete del reattore è condizionato dal materiale di cui è composto il reattore e dallo spessore della parete come mostrato dall'equazione (3.19). Questi due parametri rimangono gli stessi per tutta la durata del processo, e non sono influenzati da variazioni quali la velocità dell'olio siliconico o di mescolamento. Il seguente grafico di Fig. 5.5 mostra in quale caso la conduzione presta una maggiore resistenza allo scambio termico:



res_cond.jpg

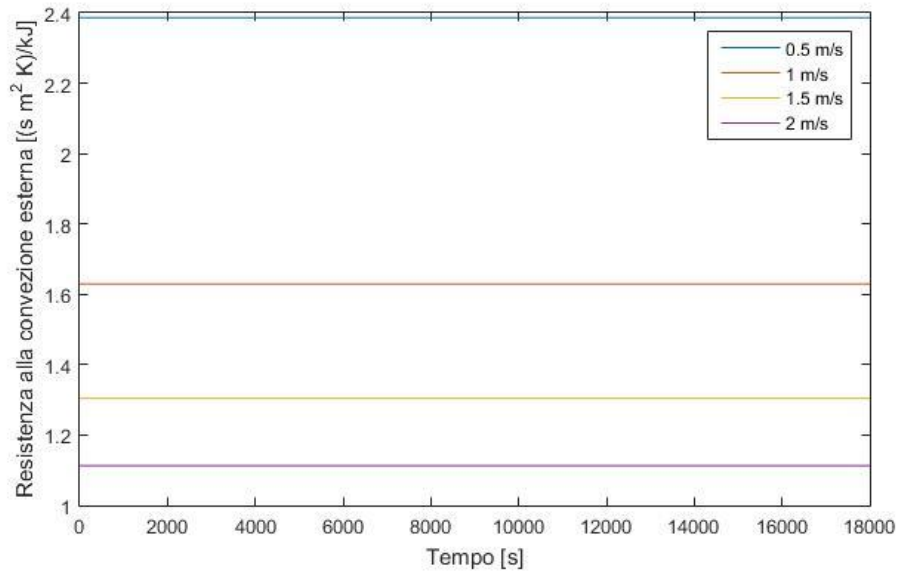
Figura 5.5. Resistenza allo scambio termico totale dovuto alla conduzione.

Come già detto, la resistenza alla conduzione rimane la stessa per tutta la durata del processo. Le curve riferite allo scambio tra liquido-camicia e aria-camicia sono esattamente le stesse, questo perché in entrambi i casi sia la conducibilità termica del reattore che lo spessore della parete sono gli stessi. Per lo scambio aria-ambiente la situazione è diversa, come mostrato dalla figura 2.13, nella parte superiore del reattore lo spessore della parete è maggiore, ciò influenza lo scambio termico aumentando la resistenza allo smaltimento di calore dovuto alla conduzione. Considerando anche quanto detto al §3.1.1, si conclude che la rimozione del calore nella zona superiore del reattore contribuisce in minima parte al raggiungimento della temperatura desiderata all'interno del reattore. Relativamente al trasferimento per conduzione, esso non risente dei parametri analizzati essendo un meccanismo che coinvolge solamente lo spessore di materiale solido tra il contenuto del reattore e quello della camicia. Ulteriori indagini andranno affrontate, allo scopo di valutare come tale resistenza scali su un reattore di dimensioni maggiori.

5.1.3 Convezione forzata all'interno della camicia

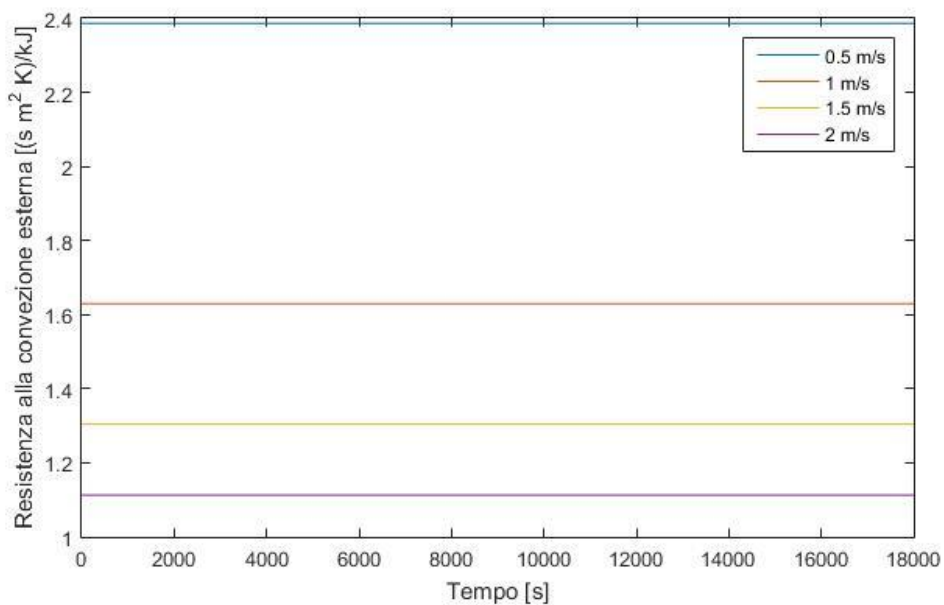
La velocità di scorrimento dell'olio siliconico all'interno della camicia termica costituisce il principale parametro a governo di questo fenomeno. Come visto al §2.2.6.4, uno scorrimento più lento da parte del fluido di raffreddamento porta ad una temperatura massima raggiunta più elevata, questo fatto è ancora più visibile se la velocità è 0 m/s ovvero in assenza di

circolazione di fluido termico. I seguenti grafici mostrano come varia la resistenza allo scambio termico al variare della velocità dell'olio silconico (Fig. 5.6-7), mostrando infine la resistenza totale alla rimozione del calore in questa fase dello scambio (Fig. 5.8).



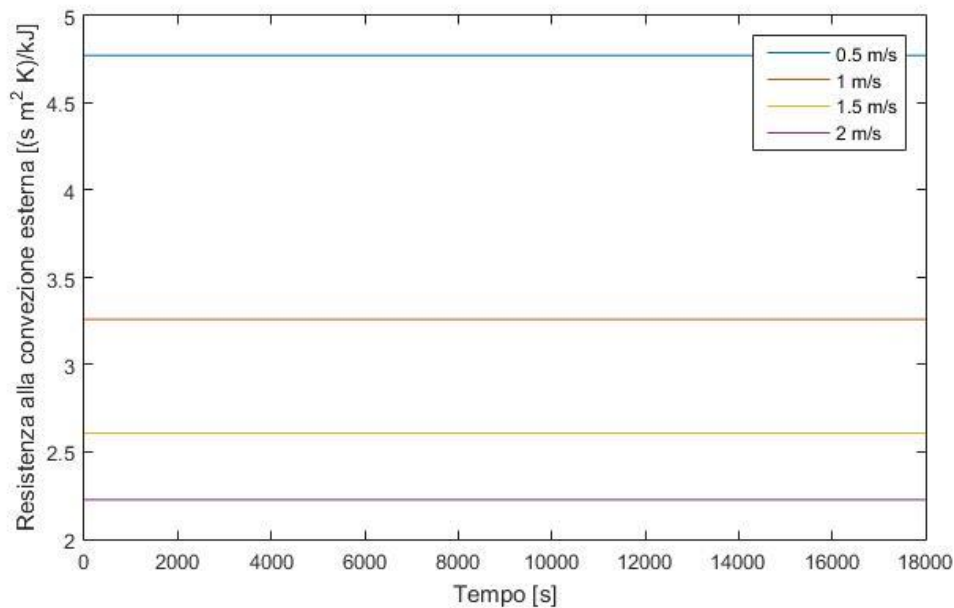
res_convect_liq.jpg

Figura 5.6. Resistenza allo scambio termico via convezione forzata esterna, tra fase liquida e giacca termica, al variare della velocità dell'olio silconico.



res_convect_air.jpg

Figura 5.7. Resistenza allo scambio termico via convezione forzata esterna, tra fase gas e giacca termica, al variare della velocità dell'olio silconico.



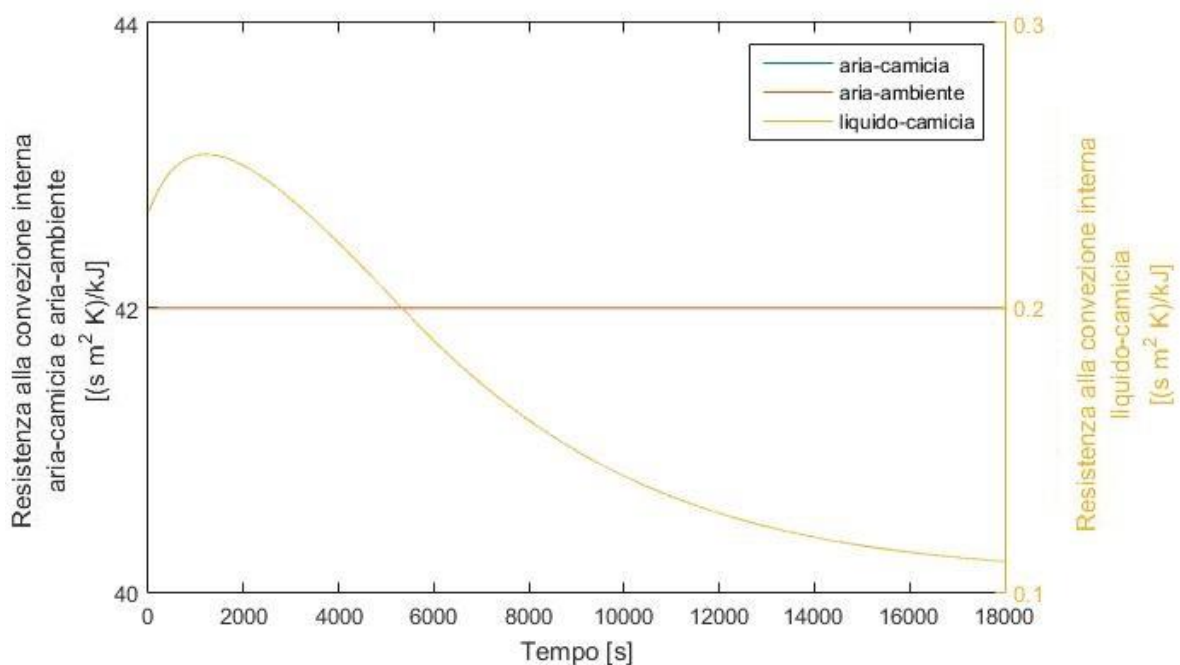
res_convest_tot.jpg

Figura 5.8. Resistenza totale allo scambio termico dovuto alla convezione forzata esterna.

Come già detto, all'aumentare della velocità dell'olio silconico la resistenza allo scambio termico dovuto alla convezione forzata nella camicia diminuisce. Dai grafici si può notare che non compare la curva inerente alla velocità di 0 m/s, questo perché il coefficiente di scambio termico praticamente si annulla a tale velocità come spiegato al §3.2.4.3. Ovviamente, non essendo in contatto con la camicia termica (figura 4.10), l'ultimo tratto di reattore non è soggetto a convezione forzata esterna. È importante osservare che l'olio silconico agisce allo stesso modo in tutto il reattore, ciò è visibile confrontando le figure 5.6 e 5.7. L'ultima osservazione da effettuare riguarda il profilo piatto delle curve, ciò è dovuto all'assunzione, riportata al §3.2.5.1, di densità e viscosità costanti dell'olio silconico, osservando l'equazione 3.23, si nota che la resistenza allo scambio termico dovuto alla convezione forzata nella camicia varia con le proprietà dell'olio silconico, ma essendo assunte costanti anche la suddetta resistenza resterà tale.

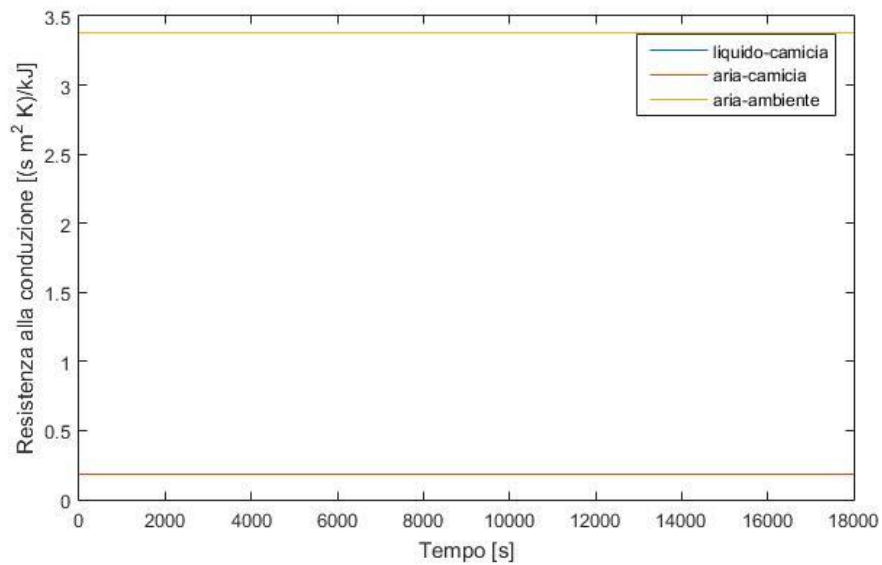
5.2 Confronto tra i tre casi

Dopo aver ottenuto informazioni riguardo le resistenze allo scambio termico nelle condizioni discusse, è importante confrontare le resistenze allo scambio termico tra ogni sezione del reattore, per poter prevedere la porzione ove lo smaltimento è più efficace. I seguenti grafici confrontano le varie resistenze ai tre meccanismi di smaltimento del calore alle condizioni di esercizio selezionate, cioè velocità di miscelazione 500 rpm e velocità del fluido di raffreddamento 1 m/s.



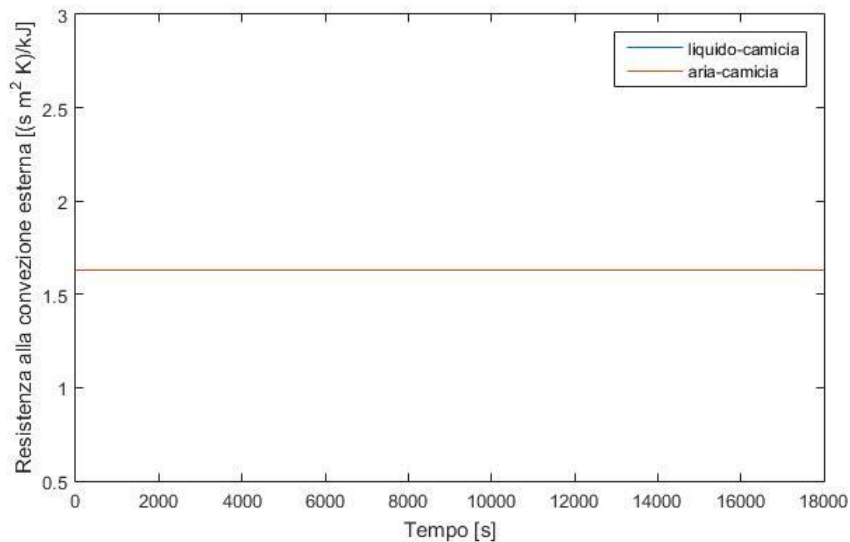
res_HL.jpg

Figura 5.9. Confronto tra le resistenze, delle tre sezioni, allo scambio termico dovuto alla convezione forzata interna.



res_CON.jpg

Figura 5.10. Confronto tra le resistenze, delle tre sezioni, allo scambio termico dovuto alla conduzione.



res_HJ.jpg

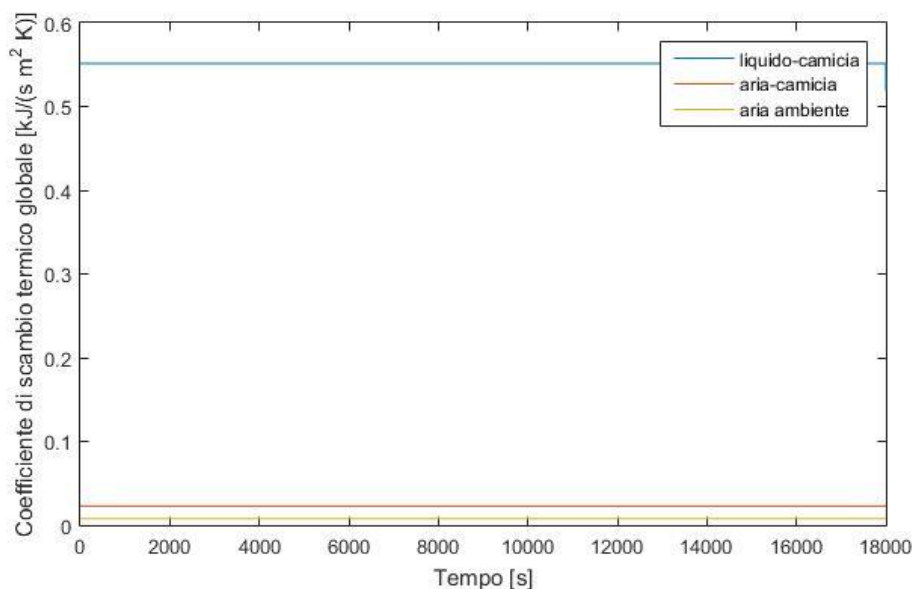
Figura 5.11. Confronto tra le resistenze, delle tre sezioni, allo scambio termico dovuto alla convezione forzata esterna.

Osservando la figura 5.9 si nota una netta superiorità della resistenza nelle sezioni in cui è presente la fase gas, ciò significa che la fase liquida permette un migliore smaltimento del calore tramite convezione forzata.

La conduzione invece è più difficoltosa nella parte alta del reattore dove lo spessore della parete aumenta andando ad incrementare la resistenza allo scambio termico.

Dalla figura 5.11 si nota l'assenza di una sezione, perché, come già detto, nella parte superiore del reattore è assente la camicia termica e di conseguenza non vi è nessuna convezione esterna, pertanto la sezione di reattore sprovvista di camicia termica non viene rappresentata dal grafico. Nelle altre due sezioni, la resistenza alla convezione forzata è la stessa, questo perché, come spiegato al §3.2.4.3, la convezione forzata nella camicia dipende dalle proprietà dell'olio siliconico che rimangono le stesse per entrambe le sezioni.

Tramite queste resistenze, è stato calcolato il coefficiente di scambio termico globale per ogni sezione, tramite l'equazione 3.16, ottenendo delle curve che vengono rappresentate nella seguente Fig. 5.12:

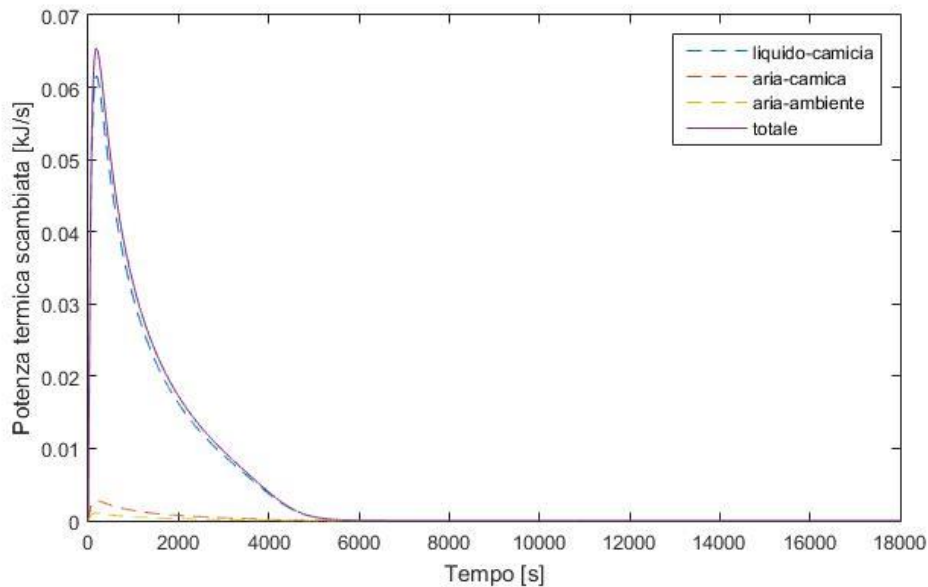


Uglob.jpg

Figura 5.12. Confronto tra i coefficienti di scambio termico globale ad una temperatura iniziale di 70°C, agitatore a 500 rpm e velocità dell'olio siliconico di 1 m/s in regime non isoterma.

Dal grafico si nota come il coefficiente di scambio termico globale sia nettamente superiore nella sezione contenente la fase liquida. Dai precedenti confronti, si può dedurre che ciò è dovuto specialmente alla convezione forzata interna al reattore che, nel caso dello scambio tra liquido e camicia, contribuisce molto allo smaltimento del calore all'interno del reattore. Prendendo spunto anche da quanto detto al §4.1.1, si può concludere che la velocità dell'agitatore gioca un ruolo fondamentale nello smaltimento del calore.

L'ultimo confronto da effettuare riguarda la potenza termica scambiata dalle varie sezioni del reattore così come indicato nella figura 5.13 generata ad una temperatura iniziale di 70°C, velocità dell'agitatore di 500 rpm e velocità dell'olio siliconico di 1 m/s in regime non isoterma.



Qall.jpg

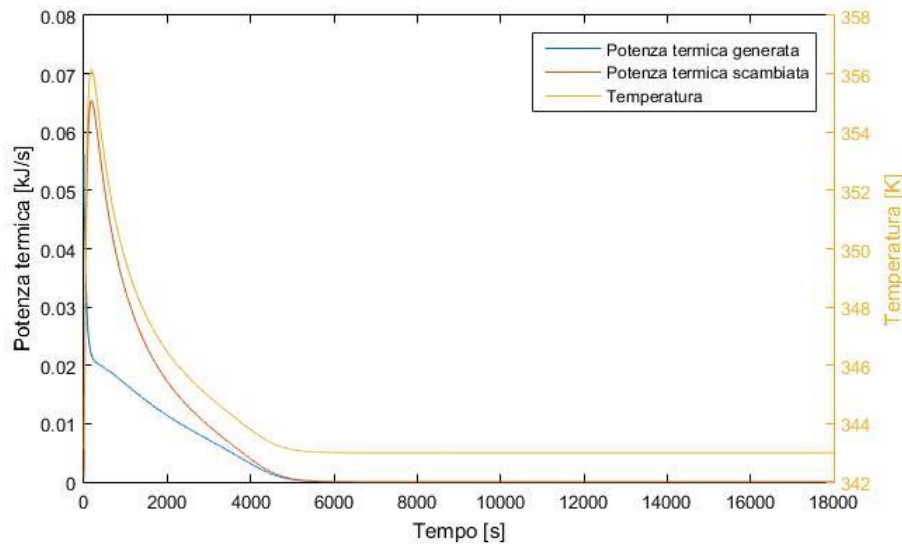
Figura 5.13. Confronto tra le potenze termiche scambiate ad una temperatura iniziale di 70°C, agitatore a 500 rpm e velocità dell'olio siliconico di 1 m/s in regime non isoterma.

Come anticipato, il calore scambiato nella sezione contenente la fase liquida è quella da cui viene rimossa la quasi totalità del calore, mentre la parte di reattore sprovvista di camicia termica contribuisce in maniera minore al raffreddamento del reattore. Si nota, come già anticipato, che il sistema scambia intensamente potenza termica nei primi stadi della reazione, per poi subire un progressivo calo al procedere della cinetica. Ciò, dal punto di vista industriale, costituirà un elemento fondamentale in fase di progettazione dovendo prevedere adeguati ed efficaci sistemi di smaltimento del calore di reazione.

5.3 Raffreddamento del reattore

Una volta ottenuti tutti i contributi allo scambio termico, è stata valutata la potenza termica da rimuovere dal reattore. È atteso un comportamento simile a quello seguito dalla temperatura interna al reattore, cioè elevata all'inizio del processo e con un andamento decrescente man

mano che le reazioni procedono. La figura 5.14 confronta la potenza termica generata all'interno del reattore con quella asportata.



QR-Qsc-T.jpg

Figura 5.14. Potenza termica generata, smaltita e temperatura all'interno del reattore in regime non isoterma. Con temperatura iniziale di 70°C, agitatore a 500rpm e velocità dell'olio silconico a 1m/s.

Come ci si aspettava la potenza termica smaltita ha un andamento simile a quello visto per la temperatura nel caso non isoterma, ciò è dovuto al fatto che nel momento in cui le reazioni partono viene immediatamente generato del calore che incrementa la temperatura, pertanto, per poter essere riportata al valore originale, sarà necessario avere una potenza termica maggiore nello scambio termico negli istanti successivi all'aumento di temperatura. I profili tendono a sovrapporsi con l'avanzare del tempo, nel momento in cui si incontrano viene soddisfatta la condizione descritta dall'equazione 4.1, che eguaglia il calore generato dalla reazione con quello rimosso annullando il gradiente di temperatura, la quale rimane costante al valore desiderato.

Se si decidesse di modificare le condizioni operative l'andamento varierebbe di conseguenza, ad esempio se si abbassasse la temperatura iniziale ciò che si noterebbe è un abbassamento del picco massimo raggiunto dalla temperatura e quindi della potenza termica scambiata.

Una diminuzione della velocità di agitazione genererebbe meno calore secondo le considerazioni fatte al §4.3.1, ciò diminuirebbe il picco massimo di temperatura raggiunta così come della potenza termica scambiata. Inoltre, il rallentamento della reazione, rallenterebbe tutto il processo come visto al §4.3.1.

L'ultima variazione possibile riguarda la velocità dell'olio silconico all'interno della camicia, una sua diminuzione infatti peggiorerebbe lo scambio termico per convezione forzata all'interno della camicia, portando ad un aumento della temperatura massima nel reattore dovuto alla diminuzione della potenza termica scambiata. D'altra parte, un aumento della velocità dell'olio silconico avrebbe un effetto inverso, lo scambio termico migliorerebbe e la temperatura massima raggiunta diminuirebbe.

La seguente tabella 5.1, infine, mostra il calore totale generato e scambiato dal sistema secondo le stesse condizioni della figura 5.14.

Tabella 5.1. *Calore totale e per unità di volume generato e scambiato dal sistema*

Calore totale generato [kJ]	25.56
Calore generato per unità di volume [kJ/m³]	290803.37
Calore totale asportato [kJ]	25.96
Calore asportato per unità di volume [kJ/m³]	295416.48

Come ci si aspettava il calore generato ed asportato sono gli stessi, questo a conferma del fatto che il calore generato viene completamente rimosso con lo scopo di mantenere la temperatura al suo valore obiettivo. Dai valori per unità di volume si può notare una differenza che non può essere ignorata in fase di scale up, senza dubbio lo scambio termico necessita di un ulteriore studio nel momento in cui si vuole operare su una scala di dimensioni maggiori.

5.4 Valutazione scale-up

Dai risultati ottenuti si possono dedurre le condizioni di sicurezza più adeguate per operare un reattore. Per prima cosa è necessario esaminare le variabili manipolabili, la prima è la temperatura iniziale del processo e da questa, come si è visto, dipendono due importanti parametri: la velocità di reazione e la temperatura massima raggiunta dal sistema in condizioni adiabatiche. All'aumentare della temperatura la velocità di reazione aumenta così come la temperatura massima raggiunta dentro al sistema e questi risvolti potrebbero essere alla base di problemi di sicurezza. Una temperatura troppo elevata potrebbe innescare reazioni secondarie indesiderate, indurre degradazione dei reagenti e del prodotto principale e potrebbe sostenere la formazione di una fase gas, la quale potrebbe rappresentare un problema anche dal punto di vista della sicurezza, provocando aumenti di pressione con conseguente collasso

del recipiente. Dal punto di vista della sicurezza l'ideale sarebbe adottare la temperatura più bassa possibile, ma ciò rallenterebbe la reazione che necessitando di tempi di residenza più elevati, richiederebbe un reattore più grande ovvero più costoso e più complesso da esercire. Una soluzione potrebbe prevedere l'utilizzo di più reattori di dimensioni più modeste e dotati di un sistema di raffreddamento atto a rimuovere il calore in eccesso per mantenere la temperatura al valore desiderato.

La seconda variabile manipolabile è la velocità del miscelatore, questa ha un'importanza cruciale sul comportamento del sistema. Andando ad analizzare la risposta ad un aumento di questa variabile si possono riscontrare due effetti differenti:

- un aumento della velocità di reazione;
- un aumento della quantità di calore scambiata per convezione forzata all'interno del reattore.

Lo scale up dell'agitatore è un punto cruciale nel momento in cui si vuole operare un reattore a livello industriale. La sua funzione principale è quella di migliorare il trasferimento di massa, che in fase di modellazione, viste le ridotte dimensioni del reattore, non è stato considerato un problema, ma all'aumentare delle dimensioni del recipiente la corretta miscelazione è più critica. Operare un reattore su scala industriale, tale processo risulterebbe molto costoso. Uno studio fluidodinamico potrebbe certamente aiutare l'ottimizzazione del trasferimento di materia all'interno del reattore. Come già detto, un aumento della velocità di miscelazione induce un aumento di temperatura che potrebbe portare ai problemi precedentemente descritti, per tale motivo anche in questo caso risulterebbe più conveniente, dal punto di vista della sicurezza, l'utilizzo di più reattori di dimensioni ridotte.

La terza ed ultima variabile da manipolare è la velocità dell'olio silconico all'interno della camicia termica. Ciò che viene influenzato da questa variabile è la quantità di calore scambiata tramite convezione forzata all'interno della camicia. Aumentando la velocità infatti viene smaltito più calore, ma su scala industriale ciò si traduce in un costo maggiore. Lo studio effettuato ha inoltre mostrato che il miglioramento ottenuto da un aumento troppo marcato della velocità dell'olio silconico non è particolarmente rilevante e non giustificerebbe l'aumento dei costi di pompaggio. Un'ottimizzazione dei costi connessi all'esercizio del servizio termico e ai benefici in termini di produttività e sicurezza del reattore va sicuramente eseguito.

Ciò che si può dedurre è che, nel momento in cui si va ad operare un reattore industriale, la scelta dei valori da assegnare alle variabili citate rappresenta un passaggio cruciale per la sicurezza dell'impianto, un controllo di temperatura e pressione sono necessari così come un

controllo per il flusso di olio siliconico all'interno della camicia. Vi è inoltre la necessità di dotare il sistema di dispositivi di sicurezza, come delle valvole di sicurezza per il controllo della pressione nel reattore o un disco di rottura che potrebbe essere una soluzione (non reversibile) ad un aumento troppo elevato di pressione. Il pericolo maggiore si presenta nel caso di rilascio dal momento che, come visto al §1.3.1, le sostanze processate sono caratterizzate da severi rischi intrinseci ed estrinseci, date le condizioni operative. La prevenzione di tali situazioni è il fattore più importante da prendere in considerazione nella progettazione di questo impianto, per tale motivo è sempre consigliabile utilizzare dimensioni ridotte dei macchinari, in modo da limitare i possibili danni.

Alla luce di quanto detto, un regime di esercizio isoterma rappresenta l'alternativa migliore per operare il processo, ma questa scelta necessita di un sistema di raffreddamento adeguato per far fronte alla potenza termica rilasciata in tempi brevi che potrebbe innalzare la temperatura all'interno del reattore.

Capitolo 6

Analisi con parametri cinetici sperimentali

6.1 Parametri alternativi

Il modello utilizzato è stato testato su un secondo set di parametri cinetici con lo scopo di verificarne la correttezza. I nuovi parametri sono stati ottenuti tramite prove sperimentali a tre diverse temperature di esercizio, tali dati vengono riportati nella seguente tabella 6.1:

Tabella 6.1. Parametri cinetici utilizzati per l'analisi

<i>Parametro</i>	<i>T=40°C</i>	<i>T=55°C</i>	<i>T=70°C</i>
$k_1 [m^3/(mol*s)]$	$1.08*10^{-7}$	$8.23*10^{-7}$	$4.77*10^{-6}$
$k_2 [m^3/(mol*s)]$	$8.75*10^{-22}$	$7.62*10^{-11}$	$2.85*10^{-9}$
$k_3 [m^3/(mol*s)]$	$1.40*10^{-6}$	$3.53*10^{-6}$	$1.28*10^{-5}$
$k_4 [m^3/(mol*s)]$	$4.98*10^{-27}$	$5.82*10^{-9}$	$9.18*10^{-11}$
$k_5 [m^3/(mol*s)]$	$9.72*10^{-8}$	$1.62*10^{-7}$	$8.18*10^{-7}$
$\beta^w [1/s]$	0.00147	0.0332	0.0392
$\beta^o [1/s]$	0.0555	0.321	0.993

Le costanti cinetiche si riferiscono rispettivamente a:

1. Reazione di produzione dell'acido peracetico;
2. Reazione inversa di produzione dell'acido peracetico;
3. Degradazione dell'acqua ossigenata;
4. Epossidazione dell'olio di soia;
5. Degradazione dell'eossido;
6. Prodotto tra coefficiente di trasferimento di massa in fase acquosa e aria interfacciale tra fase organica e fase acquosa;

7. Prodotto tra coefficiente di trasferimento di massa in fase organica e aria interfacciale tra fase organica e fase acquosa;

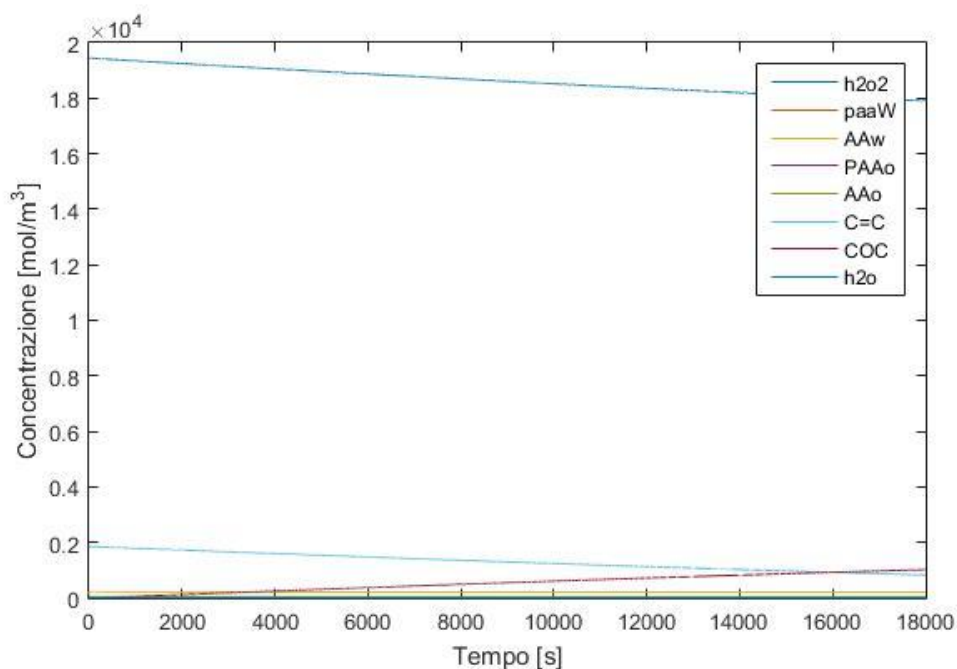
Le velocità di miscelazione e dell'olio silconico sono rispettivamente 500 rpm e 1 m/s, il reattore utilizzato è lo stesso visto per i capitoli precedenti e l'analisi è stata effettuata in regime non isoterma.

I dati elencati in Tabella 6.1 sono il risultato di una procedura di ottimizzazione non vincolata (*best fitting*) eseguita sulle serie di dati raccolte sperimentalmente.

6.2 Analisi non isoterma

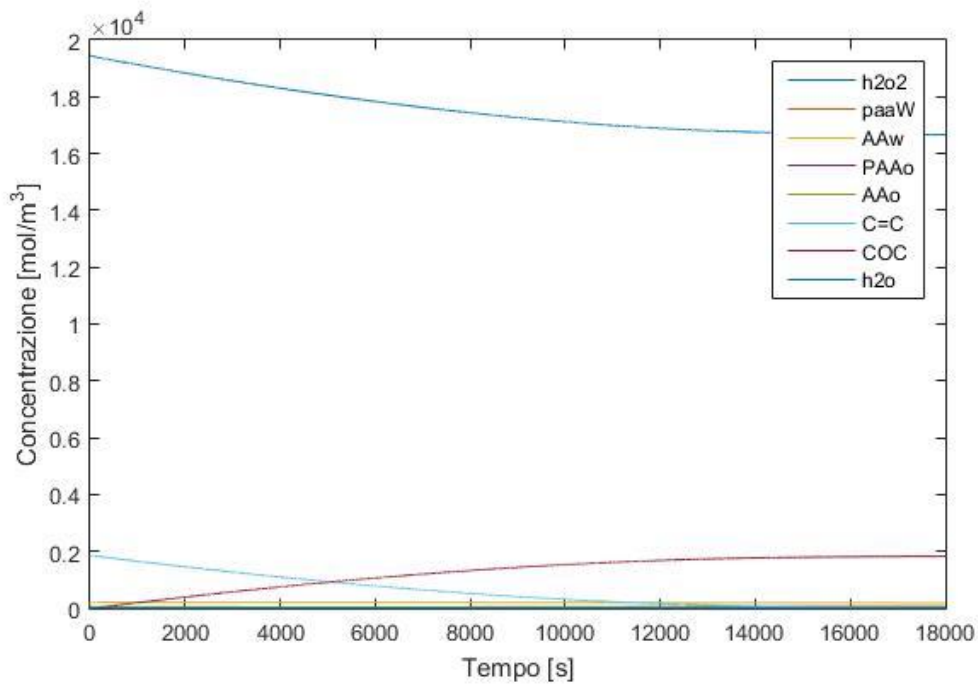
Dopo aver inserito i parametri discussi nel modello, sono state effettuate tre simulazioni, variandola temperatura iniziale del processo e utilizzando quelle illustrate nella tabella 6.1. Differentemente dalla procedura sperimentale che ha previsto l'esercizio isoterma del sistema, i risultati di seguito indicati si riferiscono ad una simulazione in regime non isoterma allo scopo di indagarne i profili termici.

I seguenti grafici mostrano l'andamento delle concentrazioni nei tre casi:



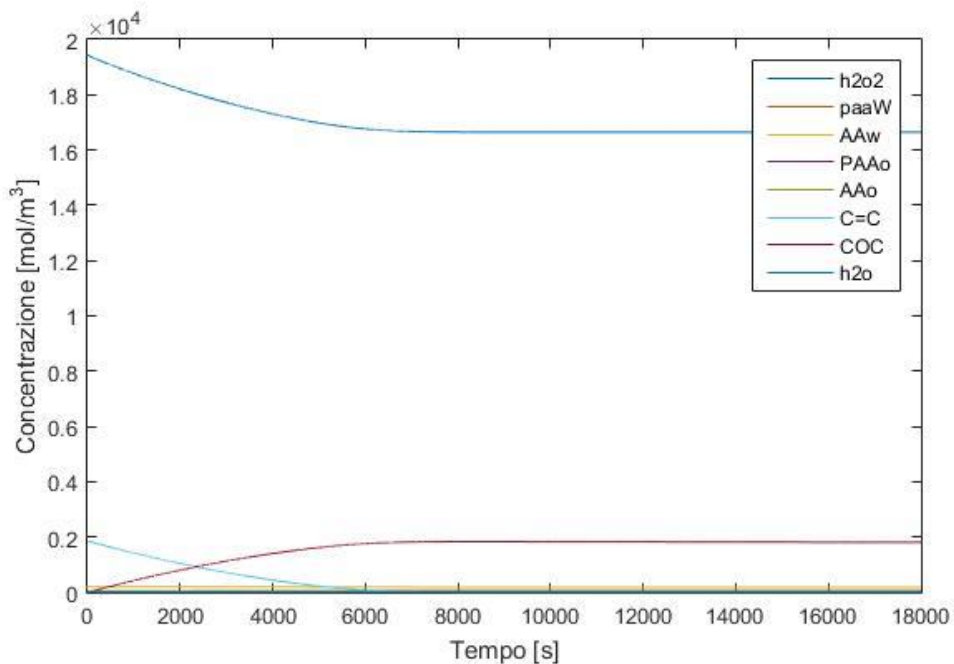
ConcA_40_v1_500.jpg

Figura 6.1. Profilo delle concentrazioni in regime non isoterma con T iniziale di 40°C



ConcA_55_v1_500.jpg

Figura 6.2. Profilo delle concentrazioni in regime non isoterma con T iniziale di 55°C



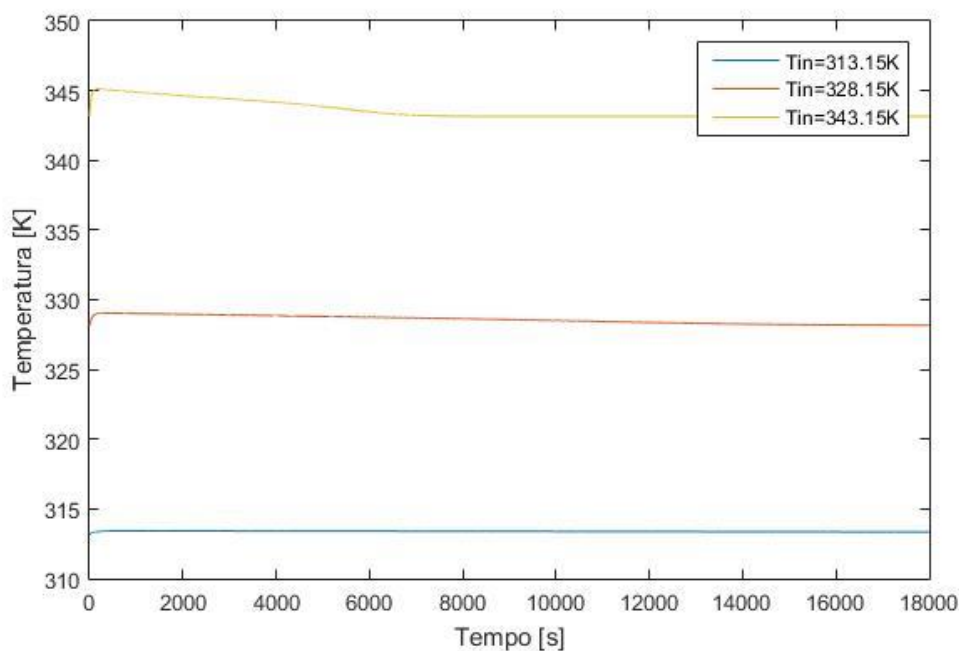
ConcA_70_v1_500.jpg

Figura 6.3. Profilo delle concentrazioni in regime non isoterma con T iniziale di 70°C

Osservando i grafici ottenuti si notano andamenti differenti rispetto alle analisi precedenti. L'aumento di velocità di reazione dovuto all'incremento della temperatura iniziale è ben visibile confrontando i 3 grafici, si nota l'abbassamento più rapido della concentrazione di

doppi legami e l'aumento della concentrazione di epossidi. È importante notare come la reazione di degradazione è molto lenta, tanto da non consumare quasi per niente l'eossido a differenza dei casi precedenti dove vi era un visibile calo della presenza dell'eossido, ciò è dovuto anche alle basse concentrazioni di acido acetico e acido peracetico che sono tra le principali cause dell'apertura dell'anello epossidico.

La temperatura all'interno del reattore è stata modellata come visto per i tre casi e ne viene fatto un confronto del seguente grafico di Figura 6.4.



TvarA.jpg

Figura 6.4. Profilo di temperatura al variare della temperatura iniziale.

Il grafico mostra similitudini con quanto visto in figura 4.14: la temperatura tende ad aumentare all'inizio del processo, tale incremento è tanto più marcato quanto più è elevata la temperatura iniziale, successivamente inizia a scendere grazie allo scambio termico fino a tornare alla situazione iniziale. A differenza di quanto visto al §4.3, essendo le quantità in gioco inferiori, l'aumento di temperatura è meno rilevante rendendo quindi il sistema più facile da controllare dal punto di vista termico. Il sistema viene riportato alla temperatura desiderata grazie al sistema di raffreddamento, ciò è facilmente visibile nella curva riferita ai 70°C, riuscendo ad operare con un regime prossimo a quello isoterma. Le temperature massime raggiunte nei tre casi sono indicate nella seguente tabella 6.2.

Tabella 6.2. *Temperatura massima raggiunta nei tre casi.*

Temperatura iniziale [K]	Temperatura massima raggiunta [K]
313.15	313.80
328.15	329.11
343.15	345.06

In tutti e tre i casi tale temperatura viene raggiunta nei primi istanti del processo, cioè quando il calore generato dalle reazioni non viene ancora smaltito dallo scambio termico. Quando la potenza termica scambiata inizia ad assumere valori tali da abbassare la temperatura del sistema, si raggiunge la temperatura massima. Successivamente al raggiungimento di tale valore la temperatura inizia a scendere fino a tornare al valore iniziale.

Conclusioni

In questo studio si è provveduto ad analizzare l'esercizio di un reattore in regime non isoterma andando a modellare tutti i contributi al bilancio di energia. La reazione condotta all'interno del reattore è l'epossidazione di olio di soia, la quale avviene facendo reagire i doppi legami presenti nell'olio di soia con dell'acido peracetico, il quale viene formato tramite la reazione tra acido acetico e perossido di idrogeno. È stata eseguita una ricerca per conoscere le reazioni coinvolte e la loro cinetica, da questa ricerca si è venuto a conoscenza di reazioni secondarie che vanno a consumare il prodotto principale andando ad aprire l'anello epossidico.

Una volta ottenute informazioni sul sistema reagente, è divenuto necessario decidere un approccio da utilizzare per la modellazione del bilancio di energia. Si è scelto di utilizzare un approccio pseudo-omogeneo, le due fasi che compongono il sistema, cioè, vengono trattate come un'unica fase assumendo quindi che entrambe le fasi abbiano la stessa temperatura.

Successivamente è stata effettuata un'ulteriore ricerca per modellare i vari contributi al bilancio di energia, in particolare allo scambio termico, il quale avviene tramite convezione forzata all'interno del reattore, conduzione attraverso la parete del reattore e convezione forzata nella giacca termica. Le resistenze che si oppongono allo scambio termico sono state individuate e modellate per ricavare il coefficiente di scambio termico globale.

Dopo aver esplicitato ogni termine nel bilancio di energia sono stati costruiti dei grafici per analizzare il comportamento del modello nei regimi isoterma, intermedio e adiabatico, valutando l'andamento delle concentrazioni, della temperatura e della potenza termica scambiata.

Infine, sono state fatte delle considerazioni alla luce dello studio effettuato per poter operare un reattore su scala industriale, dando maggior rilevanza alla sicurezza dell'impianto ed alla prevenzione dei rischi.

Questo studio presenta diversi limiti dovuti alle assunzioni effettuate, come la presenza di sola aria come fase gas all'interno del reattore, l'utilizzo dell'approccio pseudo-omogeneo che non considera lo scambio di entalpia tra le fasi o il considerare una sola reazione per la degradazione dell'anello epossidico.

I risultati ottenuti confermano la validità del modello costruito, il prossimo passo per un suo ulteriore sviluppo potrebbe avvenire effettuando uno studio più approfondito riguardo le reazioni secondarie, dato che avere una conoscenza chiara dei prodotti formati è importante per una futura progettazione di un sistema di separazione e purificazione. Un ulteriore miglioramento riguarda la conoscenza dei prodotti gassosi che vanno a formarsi durante il processo e infine l'utilizzo di un approccio bifase per la modellazione del bilancio di energia, ottenendo così un sistema sempre più vicino alla realtà, con lo scopo, non solo di ottenere il miglior prodotto possibile, ma anche di poter prevedere i possibili rischi che possono presentarsi durante il processo, in modo da attuare le corrette misure di sicurezza già in fase di progettazione.

Allegati

A.1 Codice calcolo concentrazioni e temperatura

```
function Kinetic_model_3d

    clc
    clear
    close all

    H=3.42e2+3.01e3; %molare --> concentrazione H+
    Vw=3.3e-5; %m3 volume fase acquosa
    Vo=4.9e-5; %m3 volume fase organica
    Yaa=1; %bibliografia
    T=273.15+40;
    %Mm=[H2O2 PAaw AAw PAAo AAo Oli Epoxi H2O O]
    Mm=[34 76.05 60 76.05 60 280 700 18 16]; %kg/kmol
    %Den=[H2O2 PAA AA PAA AA C=C COO H2O]
    Den=[1450 1040 1050 1040 1050 917 994 1000]; %kg/m3
    %Cp=[H2O2 PAA AA PAA AA C=C COO H2O]
    cp=[45.8275 90.1560 129.2016 90.1560 129.2016 551.6 1494.5 75.5];
    %Calore specifico dei componenti kJ/kmolK
    cp_air=1.008e-3; %Calore specifico dell'aria kJ/gK
    O=0.55; %volume frazione fase dispersa
    ST=0.077; %Kg/m2
    DHi=[-155.145 -230.12 -50]; %entalpie per i 3 componenti %kJ/mol
    lambda_i=[0.5863 0.147 0.15 0.147 0.15 0.1597 0.1598 0.6597]*0.001;
    %Conducibilità termica reagenti [kJ/(s m K)]
    lambda_r=16.3e-3; %conduttività termica tank [kJ/(s m K)]
    vel=1; % velocità olio siliconico [m/s]
    vcin_m350=1.75e-4; %viscosità cinematica olio siliconico [m2/s]
    visc_m350=175; %viscosità olio siliconico [g/(m s)]
    cp_m350=1.5e-3; %capacità termica olio siliconico [kJ/(g K)]
    lambda_m350=0.159e-3; %conducibilità termica olio siliconico [kJ/(s m
K)]
    lambda_air=0.029517e-3; %conducibilità termica aria [kJ/(s m K)]
    dens_air=1029.4; %densità aria [g/m3]
    visc_air=0.0207; % viscosità aria [g/(m s)]

    %GEOMETRIA REATTORE
    di=35e-3; %diametro miscelatore m
    N=500/60; %velocità miscelatore rps
    tank=52e-3; %diametro interno del reattore m
    Np=5; %numero di potenza
    alt=52e-3; %altezza liquido nel reattore [m]
    DL=0.003; %spessore parete reattore [m]
    Dj=0.0731; %diametro giacca [m]

    %CONDIZIONI INIZIALI
    %yo=[H2O2w Paaw AAw PAAo Aao C=C COO]
    yo=[8.7e3 0 3.01e3 0 2.44e2 4.42e3 0 0]; %mol/m3
    Ea=[18620 18620 18300 15840]; %cal/mol
    A=[5.53e9 7.55e9 2.07e13 7.78e6 ];
    HOi=3.36e4; %M molarità acqua iniziale mol/m3
    HPi=yo(1); %M molarità perossido di idrogeno iniziale mol/m3
```

```

IN=124.79; %iodine number
yo=[yo T];

Otheo=100*16*(IN/(2*126.9))/(100+16*(IN/(2*126.9)));
[t Y]=ode23s(@ (t,y)
sistema(y,t,H,Vw,Vo,Yaa,di,N,Den,T,Mm,ST,tank,O,alt,Np,HOi,HPi,Ea,A,DHi,cp,
lambda_i,DL,lambda_r,Dj,vel,vcin_m350,visc_m350,cp_m350,lambda_m350,visc_ai
r,cp_air,lambda_air,dens_air),[0:18000],yo);
Yfin=Y(:,1:end-1);
Tfin=Y(:,end);

figure(1);
plot(t,Yfin) %grafico concentrazioni finali
legend('h2o2','paaW','AAw','PAAo','AAo','C=C','COC','h2o')
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Concentrazione [mol/m^3]');
figure(2);
plot(t,Tfin) %grafico temperatura
xlabel('Tempo [s]');
ylabel('Temperatura [K]');
end

function
[dy]=sistema(y,t,H,Vw,Vo,Yaa,di,N,Den,T,Mm,ST,tank,O,alt,Np,HOi,HPi,Ea,A,DH
i,cp,lambda_i,DL,lambda_r,Dj,vel,vcin_m350,visc_m350,cp_m350,lambda_m350,vi
sc_air,cp_air,lambda_air,dens_air)
%FRAZIONI PONDERALI
%W=[H2O2w Paaw Aaw PaaO Aao C=C COO]
T=y(9);
W=zeros(1,8);
for i=1:3 %fase acquosa
W(i)=y(i).*Vw.*Mm(i);
end
for i=4:7 %fase organica
W(i)=y(i).*Vo.*Mm(i);
end
W(8)=(HOi+HPi)*Vw-y(1).*Vw).*Mm(8); %H2Ow
S=sum(W,2);

for i=1:8
Xmass(i)=W(i)./S;
end

%FRAZIONI MOLARI
%W=[H2O2w Paaw Aaw PaaO Aao C=C COO]
M=zeros(1,3);
M(1)=(HOi+HPi)*Vw-y(1).*Vw; %H2O2w +H2O
M(2)=y(6)*Vo; %olio
M(3)=y(7)*Vo; %esbo
Sum=M(1)+M(2)+M(3);

for i=1:3
Xmol(i)=M(i)./Sum;
end
Xmorg(1)=M(2)./(M(2)+M(3)); % frazione SBO in fase organica
Xmorg(2)=M(3)./(M(2)+M(3)); %frazione ESBO in fase organica

```

```

%DENSITA' TOTALE E PER FASE

dens=Xmass(1)*Den(1)+Xmass(2)*Den(2)+Xmass(3)*Den(3)+Xmass(8)*Den(8)+Xmass(
4)*Den(4)+Xmass(5)*Den(5)+Xmass(6)*Den(6)+Xmass(7)*Den(7);

Saq=Xmass(1)+Xmass(2)+Xmass(3)+Xmass(8); %ad
Sorg=Xmass(4)+Xmass(5)+Xmass(6)+Xmass(7); %ad

Daq=Xmass(1)/Saq*Den(1)+Xmass(2)/Saq*Den(2)+Xmass(3)/Saq*Den(3)+Xmass(8)/Sa
q*Den(8); %Densidad fase acuosa

Dorg=Xmass(4)/Sorg*Den(4)+Xmass(5)/Sorg*Den(5)+Xmass(6)/Sorg*Den(6)+Xmass(7
)/Sorg*Den(7); %densidad fase organica

%VISCOSITA' TOTALE E PER FASE
V=[exp(-2.47e1+4.21e3./T+T.*4.53e-2-3.38e-5.*T.^2).*10^-3
exp(log(0.013815936)+2220./(8.314.*T))
exp(log(0.02631419)+3.63e3./(8.314.*T))]; %Pa s
visc=exp(Xmol(1)*log(V(1))+Xmol(2)*log(V(2))+Xmol(3)*log(V(3)));
viscaq=V(1);
viscorg=exp(Xmorg(1)*log(V(2))+Xmorg(2)*log(V(3)));
Re=N*dens*di.^2./visc;

%cm3/mol--> volume molare
Vol(1)=(19.4+31)/2; %acqua e perossido di idrogeno
Vol(2)=Xmorg(1)*(400.5)+Xmorg(2)*486.3; %oli e epox
Vol(3)=73.7;
Vol(4)=63.8;

% D unità m2/s --> viscosità in cP, T in K, volume molare in cm3/mol,
D(1)=(8.2e-8*(3*Vol(2)/Vol(3)).^(2/3)*T./(viscorg*10^3*(
Vol(3)).^(1/3)))*1e-4; %Paa a oil
D(2)=(8.2e-8*(3*Vol(1)/Vol(3)).^(2/3)*T./(viscaq*10^3*(
Vol(3)).^(1/3)))*1e-4; %Paa a aq
D(3)=(8.2e-
8*(3*Vol(2)/Vol(4)).^(2/3)*T./(viscorg*10^3*(Vol(4)).^(1/3)))*1e-4; %Aa a
oil
D(4)=(8.2e-8*(3*
Vol(1)/Vol(4)).^(2/3)*T./(viscaq*10^3*(Vol(4)).^(1/3)))*1e-4; %Aa a aq

We=(Daq*(N)^2*di^3)/ST;
ddrop=0.053*We^(-0.6)*di;
a=6*0/ddrop;

syms n;
t=5.2*tank^1.5*alt^0.5/(Np^(1/3)*N*di^2);
alfa = -4.*n.^2.*pi().^2.*D.*t./ddrop.^2;
beta = symsum(1./n.^2.*exp(alfa),n,1,10);
kd = -ddrop./(6.*t).*log(6./pi().^2.*double(beta));
kd1 = 6.58.*D./ddrop;

k=[A(1).*exp(-Ea(1)/(1.987.*T))*(1e-3).^2*(1/60) A(2).*exp(-
Ea(2)/(1.987.*T))*(1e-3).^2*(1/60) A(3).*exp(-Ea(3)/(1.987.*T))*(1e-
3)*(1/60) A(4).*exp(-Ea(4)/(1.987.*T))*(1e-3).^2*(1/60) kd(1).*a kd1(4).*a
0.04 0.2];

% FASE ACQUOSA

```

```

dy=zeros(8,1);
HO=[(HOi+HPi)*Vw-y(1)*Vw]/Vw;           %concentrazione di acqua
dy(1)=-[k(1)*y(3)*y(1)*H*Vw-k(2)*y(2)*HO*H*Vw]/Vw;
dy(2)=-[-k(1)*y(3)*y(1)*H*Vw+k(2)*y(2)*HO*H*Vw+k(5)*(k(7)*y(2)-
y(4))*Vo]/Vw;
dy(3)=-[k(1)*y(3)*y(1)*H*Vw-y(2)*k(2)*HO*H*Vw-k(6)*(y(5)-
k(8)*y(3))*Vo]/Vw;
% FASE ORGANICA
dy(4)=-[y(4)*Vo*y(6)*k(3)-k(5)*(k(7)*y(2)-y(4))*Vo]/Vo;
dy(5)=-[k(6)*Vo*(y(5)-k(8)*y(3))-
k(3)*y(6)*y(4)*Vo+k(4)*y(7)*y(5).^2*Vo/Yaa]/Vo;
dy(6)=-[k(3)*y(6)*y(4)*Vo]/Vo;
dy(7)=-[-k(3)*y(6)*y(4)*Vo+100*k(4)*y(7)*y(5).^2*Vo]/Vo;
dy(8)=-[-k(4)*y(7)*y(5).^2*Vo]/Vo;

K=[A(1).*exp(-Ea(1).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3).^2*(1/60) A(2).*exp(-
Ea(2).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3).^2*(1/60) A(3).*exp(-
Ea(3).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3)*(1/60) A(4).*exp(-
Ea(4).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3).^2*(1/60) 2.8287 0.662 0.2 0.04];

HO=[(HOi+HPi)-y(1)];
r(1)=(K(1).*y(3).*y(1).*H-K(2).*y(2).*HO.*H);           %paa
r(2)=K(3).*y(6).*y(4)           ;                       %EPOX
r(3)=K(4).*y(7).*y(5).^2 ;                               %DEG
r(4)=K(5).*(K(7).*y(2)-y(4));           %MT PAA
r(5)=K(6).*(y(5)-K(8).*y(3));           %MT AA

%calore specifico della miscela [kJ/(kg K)]

cpmix=cp(1)/Mm(1).*Xmass(:,1)+cp(2)/Mm(2).*Xmass(:,2)+cp(3)/Mm(3).*Xmass(:,
3)+cp(8)/Mm(8).*Xmass(:,8)+cp(4)/Mm(4).*Xmass(:,4)+cp(5)/Mm(5).*Xmass(:,5)+
cp(6)/Mm(6).*Xmass(:,6)+cp(7)/Mm(7).*Xmass(:,7);

[QR]=cal_reac(DHi,r,Vw,Vo); %calcolo calore di reazione %kJ
S=S/1000; %da g a kg
Tr=T;

lambda_mix=lambda_i(1)*Xmass(:,1)+lambda_i(2)*Xmass(:,2)+lambda_i(3)*Xmass(
:,3)+lambda_i(4)*Xmass(:,4)+lambda_i(5)*Xmass(:,5)+lambda_i(6)*Xmass(:,6)+l
ambda_i(7)*Xmass(:,7)+lambda_i(8)*Xmass(:,8);
%Calcolo calore scambiato tra liquido e camicia

[Qj1]=cal_sc1(dens,visc,cpmix,lambda_mix,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,
visc_m350,cp_m350,lambda_m350,alt,N,Tr,di);
%Calcolo calore scambiato tra aria e camicia

[Qj2]=cal_sc2(alt,cp_air,lambda_air,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,visc_
m350,cp_m350,lambda_m350,dens_air,visc_air,N,Tr,di);
%Calcolo calore scambiato tra aria e ambiente

[Qamb]=cal_amb(cp_air,lambda_air,lambda_r,tank,dens_air,visc_air,N,Tr,di);

Qsc=Qj1+Qj2+Qamb; %Caso non isoterma
%Qsc=0; %Caso adiabatico

Tprimo=(QR-Qsc)./(cpmix.*S); %bilancio energia %K
dy=[dy; Tprimo];
end

```



```

function [QR]=cal_reac(DHi,r,Vw,Vo)
    Qaq=-(r(1)*DHi(1))*Vw;    %calore di reazione nella fase acquosa
    Qorg=-(r(2)*DHi(2)+r(3)*DHi(3))*Vo;    %calore di reazione nella fase
organica
    QR=Qaq+Qorg;    %calore di reazione totale
end

function
[Qj1]=cal_sc1(dens,visc,cpmix,lambda_mix,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,
visc_m350,cp_m350,lambda_m350,alt,N,Tr,di)
    Tj=313;
    Pr_hi=visc*cpmix/lambda_mix; %Numero di Prandtl
    hi=0.74*lambda_mix/tank*Pr_hi^(1/3)*(di^2*dens/visc)^(2/3)*N^(2/3);
%Convezione interna

    cond=DL/lambda_r; % Resistenza alla conduzione

    car_D=Dj-tank; %diametro caratteristico
    Re=vel*car_D/vcin_m350; %Numero di Reynolds
    Pr_hj=visc_m350*cp_m350/lambda_m350; %Numero di Prandtl
    hj=lambda_m350/car_D*0.36*Re^0.55*Pr_hj^0.33; %Convezione nella camicia

    Uinv=1/hi+cond+tank/(Dj*hj); %Coefficiente globale di scambio termico

    Asc=3.14*tank*alt; %Superficie di scambio
    Qj1=1/Uinv*Asc*(Tr-Tj); %Calore scambiato [kJ/s]
end

function
[Qj2]=cal_sc2(alt,cp_air,lambda_air,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,visc_
m350,cp_m350,lambda_m350,dens_air,visc_air,N,Tr,di)
    Tj=313;
    Pr_hi=visc_air*cp_air/lambda_air; %Numero di Prandtl

hi=0.74*lambda_air/tank*Pr_hi^(1/3)*(di^2*dens_air/visc_air)^(2/3)*N^(2/3);
%Convezione interna

    cond=DL/lambda_r; %Resistenza alla conduzione

    car_D=Dj-tank; %diametro caratteristico
    Re=vel*car_D/vcin_m350; %Numero di Reynolds
    Pr_hj=visc_m350*cp_m350/lambda_m350; %Numero di Prandtl
    hj=lambda_m350/car_D*0.36*Re^0.55*Pr_hj^0.33; %Convezione esterna

    Uinv=1/hi+cond+tank/(Dj*hj); %Coefficiente globale di scambio termico

    Asc=3.14*tank*(0.13-0.021-alt); %Superficie di scambio
    Qj2=1/Uinv*Asc*(Tr-Tj); %Calore scambiato [kJ/s]
end

function
[Qamb]=cal_amb(cp_air,lambda_air,lambda_r,tank,dens_air,visc_air,N,Tr,di)
    Ta=313;
    Pr_hi=visc_air*cp_air/lambda_air; %Numero di Prandtl

hi=0.74*lambda_air/tank*Pr_hi^(1/3)*(di^2*dens_air/visc_air)^(2/3)*N^(2/3);
%Convezione interna

```

```

cond1=0.01205/lambda_r; %Resistenza alla conduzione primo tratto
cond2=0.019/lambda_r; %Resistenza alla conduzione secondo tratto
cond3=0.024/lambda_r; %Resistenza alla conduzione terzo tratto

Uinv1=1/hi+cond1; %Coefficiente di scambio termico globale 1° tratto
Uinv2=1/hi+cond2; %Coefficiente di scambio termico globale 2° tratto
Uinv3=1/hi+cond3; %Coefficiente di scambio termico globale 3° tratto

Asc1=3.14*tank*0.006; %superficie di scambio primo tratto
Asc2=3.14*tank*0.0025; %superficie di scambio secondo tratto
Asc3=3.14*tank*0.0125; %superficie di scambio terzo tratto

Qamb1=1/Uinv1*Asc1*(Tr-Ta); %calore scambiato primo tratto
Qamb2=1/Uinv2*Asc2*(Tr-Ta); %calore scambiato secondo tratto
Qamb3=1/Uinv3*Asc3*(Tr-Ta); %calore scambiato terzo tratto

Qamb=Qamb1+Qamb2+Qamb3; %Calore scambiato totale [kJ]
end

```

A.2 Codice calcolo potenze termiche

```

function Kinetic_model_3d

    clc
    clear
    close all

    H=3.42e2+3.01e3; %molare --> concentrazione H+
    Vw=3.3e-5; %m3 volume fase acquosa
    Vo=4.9e-5; %m3 volume fase organica
    Yaa=1; %bibliografia
    T=273.15+70;
    %Mm=[H2O2 PAAw AAw PAAo AAo Oli Epoxi H2O O]
    Mm=[34 76.05 60 76.05 60 280 700 18 16]; %kg/kmol
    %Den=[H2O2 PAA AA PAA AA C=C COO H2O]
    Den=[1450 1040 1050 1040 1050 917 994 1000]; %kg/m3
    %Cp=[H2O2 PAA AA PAA AA C=C COO H2O]
    cp=[45.8275 90.1560 129.2016 90.1560 129.2016 551.6 1494.5 75.5];
    %Calore specifico dei componenti kJ/kmolK
    cp_air=1.008e-3; %Calore specifico dell'aria kJ/gK
    O=0.55; %volume frazione fase dispersa
    ST=0.077; %Kg/m2
    DHi=[-155.145 -230.12 -50]; %entalpie per i 5 componenti %kJ/mol
    lambda_i=[0.5863 0.147 0.15 0.147 0.15 0.1597 0.1598 0.6597]*0.001;
    %Conducibilità termica reagenti [kJ/(s m K)]
    lambda_r=16.3e-3; %conduttività termica tank [kJ/(s m K)]
    vel=1; % velocità olio silconico [m/s]
    vcin_m350=1.75e-4; %viscosità cinematica olio silconico [m2/s]
    visc_m350=175; %viscosità olio silconico [g/(m s)]
    cp_m350=1.5e-3; %capacità termica olio silconico [kJ/(g K)]
    lambda_m350=0.159e-3; %conducibilità termica olio silconico [kJ/(s m
K)]
    lambda_air=0.029517e-3; %conducibilità termica aria [kJ/(s m K)]
    dens_air=1029.4; %densità aria [g/m3]
    visc_air=0.0207; % viscosità aria [g/(m s)]

```

```

%GEOMETRIA DEL REATTORE
di=35e-3; %diametro miscelatore m
N=500/60; %velocidad miscelatore rps del
tank=52e-3; %diametro del reattore m
Np=5; %numero di potenza
alt=52e-3; %altezza del liquido nel reattore [m]
DL=0.003; %spessore parete reattore [m]
Dj=0.0731; %diametro giacca [m]

%CONDIZIONI INIZIALI
%yo=[H2O2w Paaw Aaw Pao Aao C=C COO]
yo=[8.7e3 0 3.01e3 0 2.44e2 4.42e3 0 0]; %mol/m3
Ea=[18620 18620 18300 15840]; %cal/mol
A=[5.53e9 7.55e9 2.07e13 7.78e6 ];
HOi=3.36e4; %M molarità acqua iniziale mol/m3
HPi=yo(1); %M molarità perossido di idrogeno iniziale mol/m3
IN=124.79; %iodine number

Otheo=100*16*(IN/(2*126.9))/(100+16*(IN/(2*126.9)));
[t Y]=ode23s(@ (t,y)
sistema (y,t,H,Vw,Vo,Yaa,di,N,Den,T,Mm,ST,tank,O,alt,Np,HOi,HPi,Ea,A), [1:180
00],yo);

K=[A(1).*exp(-Ea(1).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3).^2*(1/60) A(2).*exp(-
Ea(2).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3).^2*(1/60) A(3).*exp(-
Ea(3).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3)*(1/60) A(4).*exp(-
Ea(4).*(4.1868./(8.314.*T)))*(1e-3).^2*(1/60) 2.8287 0.662 0.2 0.04];

HO=[(HOi+HPi)-Y(:,1)];
r(:,1)=(K(1).*Y(:,3).*Y(:,1).*H-K(2).*Y(:,2).*HO.*H); %paa
r(:,2)=K(3).*Y(:,6).*Y(:,4); %EPOX
r(:,3)=K(4).*Y(:,7).*Y(:,5).^2; %DEG
r(:,4)=K(5).*(K(7).*Y(:,2)-Y(:,4)); %MT PAA
r(:,5)=K(6).*(Y(:,5)-K(8).*Y(:,3)); %MT AA

[QR]=cal_reac(DHi,r,Vw,Vo); %calcolo calore di reazione %kJ/s
Tr=T;
W=zeros(18000,8);
for i=1:3 %fase acquosa
W(:,i)=Y(:,i).*Vw.*Mm(i);
end
for i=4:7 %fase organica
W(:,i)=Y(:,i).*Vo.*Mm(i);
end
W(:,8)=((HOi+HPi)*Vw-Y(:,1).*Vw).*Mm(8); %H2Ow
S=sum(W,2); %massa totale della miscela

for i=1:8
Xmass(:,i)=W(:,i)./S;
end

%FRAZIONI MOLARI
%W=[H2O2w Paaw Aaw Pao Aao C=C COO]
M(:,1)=(HOi+HPi)*Vw-Y(:,1).*Vw; %H2O2w +H2O
M(:,2)=Y(:,6).*Vo; %olio
M(:,3)=Y(:,7).*Vo; %esbo
Sum=M(:,1)+M(:,2)+M(:,3);

```

```

for i=1:3
    Xmol(:,i)=M(:,i)./Sum;
end
Xmorg(:,1)=M(:,2)/(M(:,2)+M(:,3)); % frazione SBO in fase organica
Xmorg(:,2)=M(:,3)/(M(:,2)+M(:,3)); % frazione ESBO in fase organica

dens=Xmass(:,1)*Den(1)+Xmass(:,2)*Den(2)+Xmass(:,3)*Den(3)+Xmass(:,8)*Den(8)
+Xmass(:,4)*Den(4)+Xmass(:,5)*Den(5)+Xmass(:,6)*Den(6)+Xmass(:,7)*Den(7);
V=[exp(-2.47e1+4.21e3./T+T.*4.53e-2-3.38e-5.*T.^2).*10^-3
exp(log(0.013815936)+2220./(8.314.*T))
exp(log(0.02631419)+3.63e3./(8.314.*T))]; %Pa s
visc=exp(Xmol(:,1)*log(V(1))+Xmol(:,2)*log(V(2))+Xmol(:,3)*log(V(3)));
%calore specifico della miscela

cpmix=cp(1)/Mm(1).*Xmass(:,1)+cp(2)/Mm(2).*Xmass(:,2)+cp(3)/Mm(3).*Xmass(:,
3)+cp(8)/Mm(8).*Xmass(:,8)+cp(4)/Mm(4).*Xmass(:,4)+cp(5)/Mm(5).*Xmass(:,5)+
cp(6)/Mm(6).*Xmass(:,6)+cp(7)/Mm(7).*Xmass(:,7);

lambda_mix=lambda_i(1)*Xmass(:,1)+lambda_i(2)*Xmass(:,2)+lambda_i(3)*Xmass(
:,3)+lambda_i(4)*Xmass(:,4)+lambda_i(5)*Xmass(:,5)+lambda_i(6)*Xmass(:,6)+l
ambda_i(7)*Xmass(:,7)+lambda_i(8)*Xmass(:,8);
%Calcolo calore scambiato tra liquido e camicia

[Qj1]=cal_sc1(t,dens,visc,cpmix,lambda_mix,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350
0,visc_m350,cp_m350,lambda_m350,alt,N,Tr,di);
%Calcolo calore scambiato tra aria e camicia

[Qj2]=cal_sc2(t,alt,cp_air,lambda_air,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,vis
c_m350,cp_m350,lambda_m350,dens_air,visc_air,N,Tr,di);
%Calcolo calore scambiato tra aria e ambiente

[Qamb]=cal_amb(t,cp_air,lambda_air,lambda_r,tank,dens_air,visc_air,N,Tr,di)
;

Qsc=Qj1+Qj2+Qamb; %Caso non isoterma
%Qsc=0; %Caso adiabatico

Qj1c=Qj1';
ff=length(t);
Qj2c=zeros(ff,1);
Qambc=zeros(ff,1);
Qj2c(:,1)=Qj2;
Qambc(:,1)=Qamb;

Qall=[Qj1c,Qj2c,Qambc];
figure(1)
plot(t,Qall);
legend('Scambio liquido-camicia','scambio aria-camicia','scambio
aria-ambiente');
ylabel('Calore scambiato [kJ/s]');
xlabel('Tempo [s]');
figure(2);
plot(t,Y)
legend('h2o2','paaW','AAw','PAAo','AAo','C=C','COC','h2o')
ylabel('Concentrazione [mol/m^3]');
xlabel('Tempo [s]');
figure(3);
plot(t,QR)
legend('QR [kJ/s]')

```

```

        ylabel('Calore di reazione [kJ/s]');
        xlabel('Tempo [s]');
end

function
dy=sistema(y,t,H,Vw,Vo,Yaa,di,N,Den,T,Mm,ST,tank,O,alt,Np,Hoi,HPi,Ea,A)
    %FRAZIONI PONDERALI
    %W=[H2O2w Paaw Aaw Pao Aao C=C COO]
    W=zeros(1,8);
    for i=1:3 %fase acquosa
        W(i)=y(i).*Vw.*Mm(i);
    end
    for i=4:7 %fase organica
        W(i)=y(i).*Vo.*Mm(i);
    end
    W(8)=(Hoi+HPi)*Vw-y(1).*Vw).*Mm(8); %H2Ow
    S=sum(W,2);

    for i=1:8
        Xmass(i)=W(i)./S;
    end

    %FRAZIONI MOLARI
    %W=[H2O2w Paaw Aaw Pao Aao C=C COO]
    M=zeros(1,3);
    M(1)=(Hoi+HPi)*Vw-y(1)*Vw; %H2O2w +H2O
    M(2)=y(6)*Vo; %olio
    M(3)=y(7)*Vo; %esbo
    Sum=M(1)+M(2)+M(3);

    for i=1:3
        Xmol(i)=M(i)./Sum;
    end
    Xmorg(1)=M(2)./(M(2)+M(3)); % frazione SBO in fase organica
    Xmorg(2)=M(3)./(M(2)+M(3)); %frazione ESBO in fase organica

    %DENSITA' TOTALE E PER FASE

    dens=Xmass(1)*Den(1)+Xmass(2)*Den(2)+Xmass(3)*Den(3)+Xmass(8)*Den(8)+Xmass(
4)*Den(4)+Xmass(5)*Den(5)+Xmass(6)*Den(6)+Xmass(7)*Den(7);

    Saq=Xmass(1)+Xmass(2)+Xmass(3)+Xmass(8); %ad
    Sorg=Xmass(4)+Xmass(5)+Xmass(6)+Xmass(7); %ad

    Daq=Xmass(1)/Saq*Den(1)+Xmass(2)/Saq*Den(2)+Xmass(3)/Saq*Den(3)+Xmass(8)/Sa
q*Den(8); %Densidad fase acuosa

    Dorg=Xmass(4)/Sorg*Den(4)+Xmass(5)/Sorg*Den(5)+Xmass(6)/Sorg*Den(6)+Xmass(7
)/Sorg*Den(7); %densidad fase organica

    %VISCOSITA' TOTALE E PER FASE
    V=[exp(-2.47e1+4.21e3./T+T.*4.53e-2-3.38e-5.*T.^2).*10^-3
exp(log(0.013815936)+2220./(8.314.*T))
exp(log(0.02631419)+3.63e3./(8.314.*T))]; %Pa s
    viscaq=exp(Xmol(1)*log(V(1))+Xmol(2)*log(V(2))+Xmol(3)*log(V(3)));
    viscaq=V(1);
    viscorg=exp(Xmorg(1)*log(V(2))+Xmorg(2)*log(V(3)));

```

```

Re=N*dens*di.^2./visc;

%cm3/mol---> volume molare
Vol(1)=(19.4+31)/2; %acqua e perossido di idrogeno
Vol(2)=Xmorg(1)*(400.5)+Xmorg(2)*486.3; %oli e epox
Vol(3)=73.7;
Vol(4)=63.8;

% D unità m2/s --> viscosità in cP, T in K, volume molare in cm3/mol,
D(1)=(8.2e-8*(3*Vol(2)/Vol(3)).^(2/3)*T./(viscorg*10^3*(
Vol(3)).^(1/3)))*1e-4; %Paa a oil
D(2)=(8.2e-8*(3*Vol(1)/Vol(3)).^(2/3)*T./(viscaq*10^3*(
Vol(3)).^(1/3)))*1e-4; %Paa a aq
D(3)=(8.2e-
8*(3*Vol(2)/Vol(4)).^(2/3)*T./(viscorg*10^3*(Vol(4)).^(1/3)))*1e-4; %Aa a
oil
D(4)=(8.2e-8*(3*
Vol(1)/Vol(4)).^(2/3)*T./(viscaq*10^3*(Vol(4)).^(1/3)))*1e-4; %Aa a aq

We=(Daq*(N)^2*di^3)/ST;
ddrop=0.053*We^(-0.6)*di;
a=6*O/ddrop;

syms n
t=5.2*tank^1.5*alt^0.5/(Np^(1/3)*N*di^2);
alfa = -4.*n.^2.*pi().^2.*D.*t./ddrop.^2;
beta = symsum(1./n.^2.*exp(alfa),n,1,10);
kd = -ddrop./(6.*t).*log(6./pi().^2.*double(beta));
kd1 = 6.58.*D./ddrop;

k=[A(1).*exp(-Ea(1)/(1.987.*T))*(1e-3).^2*(1/60) A(2).*exp(-
Ea(2)/(1.987.*T))*(1e-3).^2*(1/60) A(3).*exp(-Ea(3)/(1.987.*T))*(1e-
3)*(1/60) A(4).*exp(-Ea(4)/(1.987.*T))*(1e-3).^2*(1/60) kd(1).*a kd1(4).*a
0.04 0.2];

% FASE ACQUOSA
dy=zeros(8,1);
HO=[(HOi+HPi)*Vw-y(1)*Vw]/Vw; %concentrazione di acqua
dy(1)=-[k(1)*y(3)*y(1)*H*Vw-k(2)*y(2)*HO*H*Vw]/Vw;
dy(2)=-[-k(1)*y(3)*y(1)*H*Vw+k(2)*y(2)*HO*H*Vw+k(5)*(k(7)*y(2)-
y(4))*Vo]/Vw;
dy(3)=-[k(1)*y(3)*y(1)*H*Vw-y(2)*k(2)*HO*H*Vw-k(6)*(y(5)-
k(8)*y(3))*Vo]/Vw;
% FASE ORGANICA
dy(4)=-[y(4)*Vo*y(6)*k(3)-k(5)*(k(7)*y(2)-y(4))*Vo]/Vo;
dy(5)=-[k(6)*Vo*(y(5)-k(8)*y(3))-
k(3)*y(6)*y(4)*Vo+k(4)*y(7)*y(5).^2*Vo/Yaa]/Vo;
dy(6)=-[k(3)*y(6)*y(4)*Vo]/Vo;
dy(7)=-[-k(3)*y(6)*y(4)*Vo+100*k(4)*y(7)*y(5).^2*Vo]/Vo;
dy(8)=-[-k(4)*y(7)*y(5).^2*Vo]/Vo;

end

function [QR]=cal_reac(DHi,r,Vw,Vo)
Qaq=-(r(:,1)*DHi(1))*Vw;
Qorg=-(r(:,2)*DHi(2)+r(:,3)*DHi(3))*Vo;
QR=Qaq+Qorg;
end

```

```

function Tprimo=BE(to,cpmix,S,QR)
    Tprimo=QR./(cpmix.*S); %bilancio energia %K
end

function
[Qj1]=cal_sc1(t,dens,visc,cpmix,lambda_mix,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,visc_m350,cp_m350,lambda_m350,alt,N,Tr,di)
    Tj=343;
    Pr_hi=visc.*cpmix./lambda_mix; %Numero di Prandtl

hi=0.74.*lambda_mix./tank.*Pr_hi.^(1/3).*(di^2.*dens./visc).^(2/3).*N^(2/3); %Convezione interna

    cond=DL/lambda_r; % Resistenza alla conduzione

    car_D=Dj-tank; %diametro caratteristico
    Re=vel*car_D/vcin_m350; %Numero di Reynolds
    Pr_hj=visc_m350*cp_m350/lambda_m350; %Numero di Prandtl
    hj=lambda_m350/car_D*0.36*Re^0.55*Pr_hj^0.33; %Convezione nella camicia

Uinv=1/hi+cond+tank/(Dj*hj); %Coefficiente globale di scambio termico

ff=length(t);
con=zeros(ff,1);
hjc=zeros(ff,1);
con(:,1)=cond;
hjc(:,1)=hj;
res=[hi,con,hjc];

Asc=3.14*tank*alt; %Superficie di scambio
Qj1=1./Uinv*Asc*(Tr-Tj); %Calore scambiato [kJ/s]

figure(4)
plot(t,res);
legend('convezione interna','conduzione','convezione esterna');
ylabel('Resistenza allo scambio termico [sm^2K/kJ]');
xlabel('Tempo [s]');
end

function
[Qj2]=cal_sc2(t,alt,cp_air,lambda_air,DL,lambda_r,Dj,tank,vel,vcin_m350,visc_m350,cp_m350,lambda_m350,dens_air,visc_air,N,Tr,di)
    Tj=343;
    Pr_hi=visc_air.*cp_air./lambda_air; %Numero di Prandtl

hi=0.74.*lambda_air./tank.*Pr_hi.^(1/3).*(di^2.*dens_air./visc_air).^(2/3).*N^(2/3); %Convezione interna

    cond=DL/lambda_r; %Resistenza alla conduzione

    car_D=Dj-tank; %diametro caratteristico
    Re=vel*car_D/vcin_m350; %Numero di Reynolds
    Pr_hj=visc_m350*cp_m350/lambda_m350; %Numero di Prandtl
    hj=lambda_m350/car_D*0.36*Re^0.55*Pr_hj^0.33; %Convezione esterna

Uinv=1./hi+cond+tank/(Dj*hj); %Coefficiente globale di scambio termico

```

```

Asc=3.14*tank*(0.13-0.021-alt); %Superficie di scambio
Qj2=1/Uinv*Asc*(Tr-Tj); %Calore scambiato [kJ/s]

ff=length(t);
con=zeros(ff,1);
hjc=zeros(ff,1);
con(:,1)=cond;
hjc(:,1)=hj;
hic=zeros(ff,1);
hic(:,1)=hi;
res=[hic,con,hjc];

figure(5)
plot(t,res);
legend('convezione interna','conduzione','convezione esterna');
ylabel('Resistenza allo scambio termico [sm^2K/kJ]');
xlabel('Tempo [s]');
end

function
[Qamb]=cal_amb(t,cp_air,lambda_air,lambda_r,tank,dens_air,visc_air,N,Tr,di)
    Ta=298;
    Pr_hi=visc_air*cp_air/lambda_air; %Numero di Prandtl

hi=0.74*lambda_air/tank*Pr_hi^(1/3)*(di^2*dens_air/visc_air)^(2/3)*N^(2/3);
%Convezione interna

cond1=0.01205/lambda_r; %Resistenza alla conduzione primo tratto
cond2=0.019/lambda_r; %Resistenza alla conduzione secondo tratto
cond3=0.024/lambda_r; %Resistenza alla conduzione terzo tratto
cond=cond1+cond2+cond3;

Uinv1=1/hi+cond1; %Coefficiente di scambio termico globale 1° tratto
Uinv2=1/hi+cond2; %Coefficiente di scambio termico globale 2° tratto
Uinv3=1/hi+cond3; %Coefficiente di scambio termico globale 3° tratto

Asc1=3.14*tank*0.006; %superficie di scambio primo tratto
Asc2=3.14*tank*0.0025; %superficie di scambio secondo tratto
Asc3=3.14*tank*0.0125; %superficie di scambio terzo tratto

Qamb1=1/Uinv1*Asc1*(Tr-Ta); %calore scambiato primo tratto
Qamb2=1/Uinv2*Asc2*(Tr-Ta); %calore scambiato secondo tratto
Qamb3=1/Uinv3*Asc3*(Tr-Ta); %calore scambiato terzo tratto

Qamb=Qamb1+Qamb2+Qamb3; %Calore scambiato totale [kJ/s]

ff=length(t);
con=zeros(ff,1);
con(:,1)=cond;
hic=zeros(ff,1);
hic(:,1)=hi;
res=[hic,con];

figure(6)
plot(t,res);
legend('convezione interna','conduzione');
ylabel('Resistenza allo scambio termico [sm^2K/kJ]');

```



```
    xlabel('Tempo [s]');  
end
```


Riferimenti bibliografici

- Paulo A. Quadros, Nuno M.C. Oliveira, Cristina M.S.G. Baptista, Continuous adiabatic industrial benzene nitration with mixed acid at a pilot plant scale.
Chemical Engineering Journal 108 (2005) 1–11
- E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, D. Verde, A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor.
Chemical Engineering Journal 173 (2011) 198-209
- Jose Fernandez-Seara, Francisco Jose Uña, Jaime Sieres and Antonio Campo, Experimental apparatus for measuring heat transfer coefficients by the Wilson plot method.
European Journal of Physics 26 (2005) N1-N11
- A. Debab, N. Chergui, K. Bekrentchir and J. Bertrand, An Investigation of Heat Transfer in a Mechanically Agitated Vessel.
Journal of Applied Fluid Mechanics, Vol. 4, No. 2, Issue 1, pp. 43-50, 2011
- Jan Havlik, Tomas Dlouhy, Experimental determination of the heat transfer coefficient in shell-and-tube condensers using the Wilson plot method.
EPJ Web of Conferences 143, 02035 (2017)
- Chiara Vianello, Ernesto Salzano, Giuseppe Maschio, Kinetics and Safety Analysis of Peracetic Acid.
CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 48, 2016
- Fatemeh Ahmadnian, Karl-Heinz Reicher, Kinetic Studies of Polyethylene Terephthalate Synthesis with Titanium-Based Catalyst.
Macromol. Symp. 2007, 259, 188–196
- John W. Rose, Heat-transfer coefficients, Wilson plots and accuracy of thermal measurements.
Experimental Thermal and Fluid Science 28 (2004) 77–86
- J.-F. Hoffmann, J.-F. Henry, G. Vaitilingom, R. Olives, M. Chirtoc, D. Caron, X. Py, Temperature dependence of thermal conductivity of vegetable oils for use in concentrated solar power plants, measured by 3omega hot wire method.
International Journal of Thermal Sciences 107 (2016) 105-110

- Sebastien Leveneur, Lamiae Vernieres-Hassimi, Tapio Salmi, Mass & energy balances coupling in chemical reactors for a better understanding of thermal safety.
EDUCATION FOR CHEMICAL ENGINEERS 16 (2016) 17-28
- E. Santacesaria, A. Renken, V. Russo, R. Turco, R. Tesser and M. Di Serio, Biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in continuous reactors
Industrial & Engineering Chemistry Research 2012, 51, 8760-8767
- Bharath Rangarajan, Adam Havey, Eric A. Grulke and P. Dean Culnan, Kinetic parameters of a two-phase Model for in situ Epoxidation of soybean Oil.
JAOCS, vol. 72, no. 10 (1995)
- Sebastien Leveneur, Junliu Zheng, Bechara Taouk, Fabrice Burel, Johan Warna, Tapio Salmi, Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxy-carboxylic acid.
Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45 (2014) 1449-1458
- A lab-scale reaction calorimeter for olefin polymerization
Article in The Canadian Journal of Chemical Engineering 88(5):783 - 792 · August 2010

Siti Web

- <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-reviews-nitrobenzene-by-adiabatic-nitration-1979.html>
- <http://www.thermopedia.com/content/1262/>
- <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015023119673;view=1up;seq=103>
- https://www.engineeringtoolbox.com/water-liquid-gas-thermal-conductivity-temperature-pressure-d_2012.html
- www.cdc.gov
- cameochemicals.noaa.gov
- <https://www.sapequimica.pt/en/product/silicone-oil-m350>

Bibliografia immagini

- <http://www.chimica-online.it/organica/eossidazione.htm>
- http://images.treccani.it/enc/media/share/images/orig/system/galleries/NPT/VOL_8/IMMAGINI/reattore_01.jpg
- https://it.wikipedia.org/wiki/Apparecchiature_incamiciate

- Jan Havlik, Tomas Dlouhy, Experimental determination of the heat transfer coefficient in shell-and-tube condensers using the Wilson plot method.
EPJ Web of Conferences 143, 02035 (2017)
- <https://www.buchiglas.com/en/pilot-plant-and-reactor-systems.html>