

Criteria topologici per l'ottimizzazione sicura di reazioni potenzialmente fuggitive

Sabrina Copelli¹, Marco Derudi², Renato Rota², Christian Pasturezzi³, Angelo Lunghi³, Julià Sempere⁴, Vincenzo Torretta¹

¹Università degli Studi dell'Insubria, Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia

Via G. B. Vico 46, 21100, VA

sabrina.copelli@chem.polimi.it

²Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica "G. Natta", MI

³Innovhub-SSI, Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili, V.le De Gasperi, 3

20097 San Donato Milanese, MI

⁴IQS Universitat Ramon Llull, Departament d'Enginyeria Química, Via Augusta, 390

08017, Barcelona - Spain

RIASSUNTO

Obiettivo di questo lavoro è stato lo sviluppo di procedure di ottimizzazione per reazioni potenzialmente fuggitive condotte in reattori semibatch e operate in modalità di controllo della temperatura isoperibolica. Tali procedure di ottimizzazione si basano sull'utilizzo di un criterio definito "topologico" al fine di individuare il set di condizioni operative sicure dal punto di vista della termochimica del processo ed, al contempo, ottimali dal punto di vista della conversione a prodotto desiderato. L'approccio sviluppato è stato convalidato sia sperimentalmente sia teoricamente attraverso lo studio di schemi cinetici a differente complessità. A titolo esemplificativo è stato inoltre riportato il rilevante caso studio della reazione di omopolimerizzazione in emulsione dell'acetato di vinile.

Topological criteria to safely optimize hazardous chemical reactions

In this work, optimization procedures, particularly suitable for potentially runaway reactions carried out in indirectly cooled semibatch reactors operated in isoperibolic temperature control mode, have been developed. Such optimization procedures based on a particular criterion, referred to as "topological", in order to select a set of operating conditions which is able of ensuring both process thermochemical stability and high productivity and selectivity with respect to the desired product. This topological approach has been validated both experimentally and theoretically by studying kinetic schemes characterized by different complexity degrees. As an example, the relevant case study of the free radical emulsion polymerization of vinyl acetate has been analyzed and reported.

INTRODUZIONE

Nelle industrie chimiche vengono spesso condotte reazioni estremamente rapide ed altamente esotermiche per la sintesi di sostanze più o meno termicamente stabili che, generalmente, devono essere ulteriormente processate per dare origine al prodotto finito.

Reazioni di questo tipo possono innescare un fenomeno noto come "runaway termico",

ovvero una perdita del controllo della temperatura del reattore di sintesi che si verifica ogniqualvolta la velocità con cui il sistema di raffreddamento installato rimuove il calore generato dalle reazioni risulta essere inferiore rispetto a quella con cui il calore viene liberato dalle reazioni stesse.

Al fine di potere, in parte, controllare l'entità della velocità di svolgimento del calore, questi processi vengono condotti utilizzando reattori semidiscontinui (semibatch, SB) in cui uno o più reagenti vengono dosati al di sopra di un "piede di reazione". In tal modo se, durante il periodo di dosaggio, si dovesse verificare una qualsiasi anomalia nel sistema (ad es. la rottura del sistema di raffreddamento) dovrebbe essere sufficiente una semplice interruzione dell'alimentazione per poter prevenire un'eventuale perdita di controllo della temperatura del reattore. In realtà l'interruzione dell'alimentazione non è mai una condizione sufficiente al fine di evitare o contenere parzialmente l'entità di un fenomeno di runaway termico; infatti, se il processo viene condotto in condizioni di accumulo eccessivo di reagenti all'interno del reattore di sintesi, un'eventuale perdita del controllo termico delle reazioni desiderate, anche se contenuta dall'interruzione del dosaggio, può portare il sistema ad operare nell'intorno di temperature (individuate con il termine MAT, Maximum Allowable Temperature) tali per cui si verifica l'innescò (dopo un certo intervallo temporale, la cui estensione dipende dal tipo di sistema in analisi) di reazioni secondarie indesiderate o di decomposizione della miscela reagente oppure di fenomeni di ebollizione con formazione di schiume stabili.

L'accumulo di reagente dosato e la massima temperatura oltre la quale si verificano i fenomeni parassiti sopracitati risultano perciò due aspetti fondamentali per poter effettuare un'ottimizzazione sicura di un generico processo SB potenzialmente fuggitivo.

Nel corso degli ultimi 25 anni sono stati condotti molti studi riguardo l'individuazione della cosiddetta "frontiera di runaway", ovvero dei valori dei parametri operativi e di progetto di questi sistemi in corrispondenza dei quali si ha l'innescò di fenomeni di runaway termico.

Inizialmente tutti i lavori tesi ad individuare in modo esplicito e generale la "frontiera di runaway" trattavano quasi esclusivamente reattori SB operanti in modalità isoperibolica (la più utilizzata in impianto per la semplicità con la quale viene realizzato il sistema di controllo) in cui avveniva una sola reazione avente cinetica esprimibile mediante una semplice legge di potenza. L'unico criterio in grado di trattare sistemi multi-reazione e differenti tipologie di reattore era il criterio della sensitività parametrica [1]. Il solo inconveniente che questo criterio presentava era l'essere implicito (non era cioè possibile stabilire se il sistema si trovava in condizioni di runaway solo analizzando il valore dei suoi parametri costitutivi). Bisognerà attendere la seconda metà degli Anni '90 per avere a disposizione un criterio semplice e generale (valido per più reazioni, differenti modalità di controllo della temperatura e tipologie di reattore) di individuazione del runaway termico: il criterio della divergenza [2]. Secondo questo approccio se, durante un qualsiasi intervallo temporale, il sistema dinamico di equazioni differenziali ordinarie (EDO) che descrive il processo in analisi esibisce divergenza positiva il sistema si trova ad operare in condizioni di runaway. Noti perciò i parametri costitutivi del modello è immediato il calcolo della divergenza. La frontiera di runaway viene invece individuata fissando il valore di tutti i parametri costitutivi del modello eccetto uno e azzerando poi rispetto a quest'ultimo parametro l'espressione della divergenza del sistema di EDO.

Dal punto di vista pratico ciò che però ha maggiore rilevanza è l'ottimizzazione di tutti i parametri operativi (essenzialmente, per sistemi SB isoperibolici, temperatura del fluido refrigerante e tempo di dosaggio) del processo, ovvero la ricerca delle cosiddette condizioni di QFS (acronimo di "Quick onset, Fair conversion, Smooth temperature profile") le quali corrispondono a valori dei parametri costitutivi tali per cui il sistema risulta altamente produttivo (in quanto la conversione a prodotto desiderato è lineare con il tempo di dosaggio) ed il profilo di temperatura è pseudo-stazionario (elevata efficienza del sistema di raffreddamento). La conoscenza delle frontiere di runaway permette unicamente di non

selezionare condizioni operative potenzialmente pericolose ma non di ottimizzare un processo.

In questo lavoro sarà discusso un innovativo criterio di ottimizzazione vincolata, semplice e generale, in grado di individuare le condizioni di QFS ed una sua applicazione pratica al rilevante caso studio della polimerizzazione in emulsione dell'acetato di vinile.

BASI TEORICHE: IL CRITERIO TOPOLOGICO PER L'INDIVIDUAZIONE DEL QFS

Tra tutti gli strumenti matematici in grado di fornire supporto nello sviluppo di un criterio di ottimizzazione in sicurezza per reazioni potenzialmente fuggitive sono stati scelti quelli propri di una branca della matematica nota come topologia.

La topologia si occupa dello studio delle proprietà spaziali di oggetti multidimensionali, noti come varietà, in grado di mantenersi sotto il vincolo di deformazione continua.

Varietà topologiche vengono naturalmente generate in qualsiasi ambito di studi in cui sia possibile definire linee, superfici e volumi a qualsivoglia dimensione, attraverso la risoluzione di equazioni (differenziali e non).

Con particolare riferimento allo studio del comportamento termico di un reattore semi-batch isoperibolico, tali varietà topologiche sono generate dalla risoluzione delle equazioni di bilancio di materia e di energia che descrivono il processo. Tali equazioni, opportunamente adimensionalizzate, costituiscono un sistema di equazioni differenziali ordinarie non lineare, avente come variabile indipendente il tempo \mathcal{G} e come variabili dipendenti la temperatura τ e tutte le conversioni ζ_i delle reazioni indipendenti necessarie a descrivere compiutamente la cinetica del processo. La struttura di tale sistema viene riportata sinteticamente di seguito.

$$\begin{cases} \frac{d\zeta_i}{d\mathcal{G}} = \sum_{i=1}^{NR} Da_i \cdot RE_i \cdot f_i \cdot \kappa_i \\ \varphi_1 \left(\mathcal{G}, \vec{\zeta}, \frac{d\vec{\zeta}}{d\mathcal{G}} \right) \cdot \frac{d\tau}{d\mathcal{G}} = \sum_{i=1}^{NR} \Delta\tau_{ad,i} \varphi_2 \left(\mathcal{G}, \vec{\zeta}, \frac{d\vec{\zeta}}{d\mathcal{G}} \right) + \varphi_3 \left(\mathcal{G}, \vec{\zeta}, \frac{d\vec{\zeta}}{d\mathcal{G}} \right) - \varphi_4 \left(\mathcal{G}, \vec{\zeta}, \frac{d\vec{\zeta}}{d\mathcal{G}} \right) \cdot (\tau - \tau_{cool}^{eff}) \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, NR$$

I.C. $\zeta_i(\mathcal{G} = 0) = \zeta_{i,0}, \quad \tau(\mathcal{G} = 0) = \tau_0 = \tau_{cool} - \Delta\tau_0$

dove: NR rappresenta il numero di reazioni indipendenti, Da_i i numeri di Damköhler, RE_i i fattori di innalzamento di reattività, f_i le funzioni delle conversioni e del tempo, $\hat{\kappa}_i$ le funzioni esponenziali della temperatura del reattore, $\varphi_{1/2/3/4}$ le funzioni generali del tempo, delle conversioni e delle loro derivate, T_{cool}^{eff} la temperatura di raffreddamento efficace.

La soluzione numerica del sistema di equazioni (1) è costituita da una serie temporale discreta di (NR+1)-uple di variabili dipendenti che genera una varietà monodimensionale, 1-D (in quanto, secondo un osservatore lagrangiano sarebbe necessario un solo parametro generatore, il tempo, per individuare qualsiasi punto della varietà a partire da un altro sempre appartenente alla varietà stessa), chiamata traiettoria.

La traiettoria costituente la soluzione delle equazioni (1) può essere rappresentata solo riportando le (NR+1)-uple soluzioni del sistema in uno spazio (NR+1)-D chiamato spazio delle fasi (ovvero uno spazio in cui gli assi coordinati sono costituiti da tutte le variabili dipendenti del sistema e sul quale lo stato del sistema (1), in un dato istante temporale, è identificato da uno ed un solo punto).

Se si desidera analizzare come tale traiettoria evolve al variare di un parametro costitutivo del sistema (ad esempio il coefficiente globale di scambio termico, il tempo di dosaggio di uno dei reagenti, ecc...) o una condizione iniziale, C.I. (ad esempio, la temperatura iniziale del reattore), è possibile far variare tali parametri in un opportuno intervallo e generare così una superficie bidimensionale chiamata "ritratto delle fasi", formalmente originata dall'involuppo di tutte le traiettorie considerate.

Sfortunatamente, se la dimensione dello spazio delle fasi (NR+1) risulta maggiore di 3, l'occhio umano non è in grado di visualizzare il ritratto delle fasi. Conseguentemente

devono essere trovati altri espedienti per potere analizzare la forma e le proprietà della varietà ad esso corrispondente. La soluzione più semplice corrisponde a proiettare il ritratto delle fasi su spazi bidimensionali, chiamati mappe 2-D (in analogia con le mappe sulle quali viene rappresentata la superficie terrestre), i cui assi coordinati sono coppie delle (NR+1) variabili dipendenti del sistema (1) che soddisfano uno specifico criterio dipendente dallo scopo per il quale si desidera analizzare la topologia del ritratto.

Considerato il fine specifico di ottimizzare in sicurezza la produzione di una data specie X, il criterio più intuitivo che può essere scelto designa la temperatura del reattore, τ , e la conversione rispetto al prodotto X desiderato, ζ_X , come le sole variabili dipendenti di interesse.

Per tale motivo, è possibile costruire mappe 2-D che riportano ζ_X vs τ , chiamate X-space, sui quali proiettare i massimi rispetto alla temperatura di tutte le traiettorie che generano il ritratto della fasi che si sta analizzando. L'involuppo di questi massimi genera nell'X-space una curva, chiamata curva topologica, i cui punti di inversione di tendenza rappresentano delle transizioni di comportamento termico esibite dal sistema.

E' stato dimostrato che [3-6], indipendentemente dal parametro generatore del ritratto delle fasi, ogniqualvolta la curva topologica presenta un punto di inversione la cui concavità risulta essere verso sinistra viene individuato uno dei seguenti confini di transizione: passaggio (il runaway della reazione che porta alla formazione del prodotto desiderato passa dall'avvenire dopo il termine del dosaggio ad avvenire prima di esso, o viceversa), runaway (il sistema passa da condizioni di QFS per il prodotto desiderato a condizioni di runaway dovute all'innesco di altre reazioni secondarie indesiderate) o starving (il sistema passa da condizioni di QFS altamente produttive a condizioni in cui la conversione rispetto al prodotto desiderato è sempre lineare con il tempo di dosaggio ed il profilo di temperatura pseudo-stazionario ma le produttività di X risultano essere progressivamente sempre più basse); inoltre, se la curva presenta un punto di inversione con concavità verso destra il confine di transizione individuato è quello di QFS. Se invece assume la forma di un cappio ("virtuale" in quanto è tale solo perché è stata fatta una proiezione su uno spazio bidimensionale) o di un uncino, il sistema si trova in condizioni di spegnimento e poi di runaway per un intervallo di valori dei suoi parametri costitutivi che termina in corrispondenza del set per cui si ha l'inversione di QFS. In Figura 1 vengono mostrati alcuni esempi di curve topologiche ottenute per differenti sintesi chimiche e variando temperatura del fluido refrigerante o tempo di dosaggio di uno dei reagenti.

E' possibile osservare che, i punti di inversione che presentano concavità verso sinistra corrispondono a dei massimi locali della funzione "conversione rispetto al prodotto X desiderato in corrispondenza del massimo di temperatura del reattore" vs. "parametro generatore della curva topologica"; il punto di inversione avente concavità verso destra corrisponde invece ad un minimo locale della medesima funzione. Avvalendosi di tale osservazione, è stato quindi possibile dimostrare, utilizzando la sensitività parametrica oggettiva, che in corrispondenza del punto di inversione con concavità verso destra il sistema esibisce sensitività nulla nei confronti di tutti i parametri costitutivi del modello.

L'inversione con concavità verso destra costituisce perciò una caratteristica intrinseca del sistema di EDO (1) che può essere utilizzata per definire le condizioni di QFS, rispetto al prodotto X desiderato, di un reattore SB isoperibolico nel quale avvengono un numero qualsiasi di reazioni (esotermiche e non) secondo schemi cinetici a qualsivoglia complessità. La definizione di QFS come punto di inversione avente concavità verso destra è priva di qualsiasi arbitrarietà in quanto viene ricavata direttamente dall'analisi di proprietà topologiche del ritratto delle fasi del sistema in analisi. Tali proprietà, non risultando in alcun modo vincolate alle distanze (contrariamente alla divergenza), sono legate solo ed unicamente a caratteristiche intrinseche del sistema e quindi non sono soggette a variazioni modificando i parametri costitutivi del sistema. Infatti, nonostante i diversi punti di inversione possano o meno essere presenti in un X-space il loro carattere non cambia nel

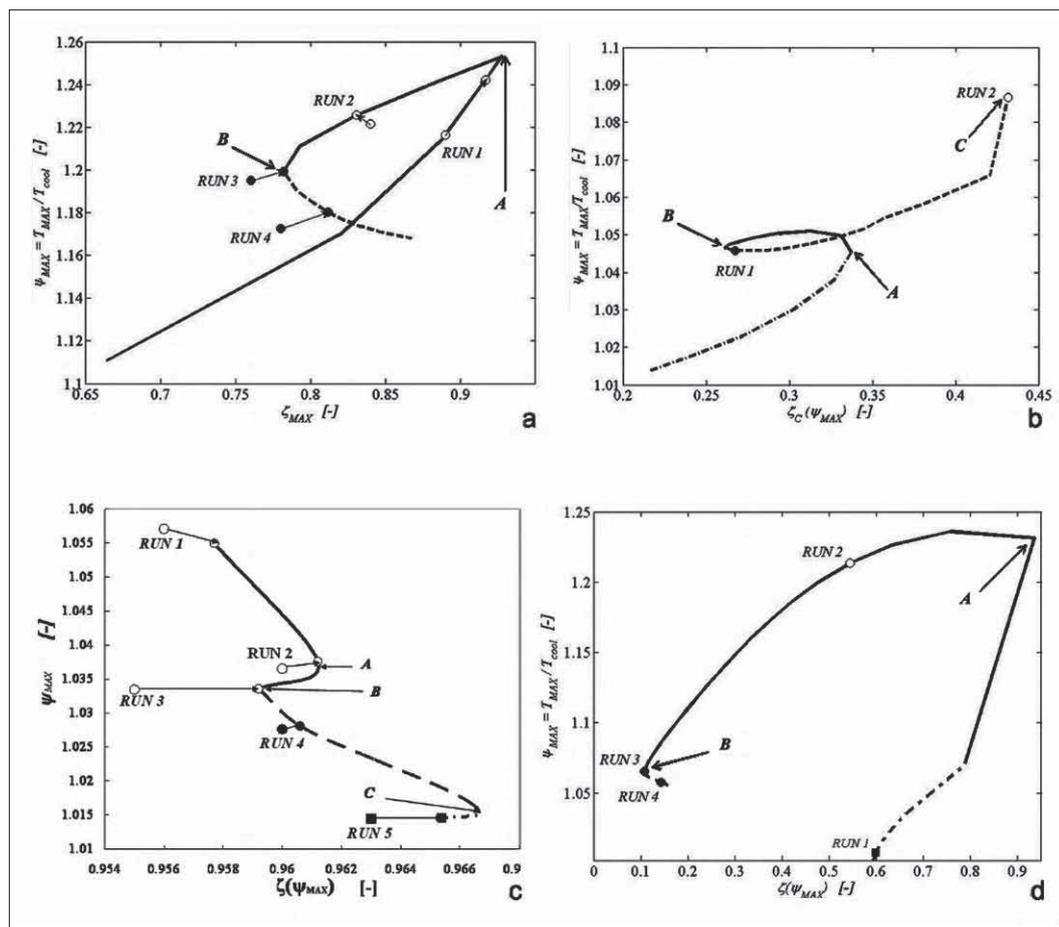


Figura 1 - Illustrazione di alcuni X-space. La curva topologica è rappresentata con linea continua nei tratti di runaway, con linea tratteggiata nei tratti di QFS e con linea a tratto-punto nei tratti di no-ignition o starving. Il punto A rappresenta sempre l'inversione di passaggio, B l'inversione di QFS e C l'inversione di runaway (se il parametro generatore è T_{cool}) o quella di starving (se il parametro generatore è t_{dos}). a) Curva topologica a coppia per un sistema a reazione singola non auto catalitica [3]; b) Curva topologica a coppia per un sistema a due reazioni consecutive con meccanismo autocatalitico e intermedio come prodotto desiderato [4]; c) Curva topologica ad uncini per un sistema di omopolimerizzazione [5]; d) Curva topologica ad uncino per un sistema a reazione singola autocatalitica catalizzata [3].

momento in cui essi effettivamente vengono osservati.

La reale esistenza di ciascuno dei punti di inversione sopra citati e la corrispondenza con la loro descrizione fisica è stata dimostrata sperimentalmente analizzando: la reazione singola non autocatalitica di nitratura del 4-clorobenzotrifluoruro in miscela solfonitrica (Figura 1a), le reazioni consecutive con meccanismo autocatalitico di ossidazione in acido nitrico del 2-ottanolo a 2-ottanone e successiva miscela di acidi carbossilici (Figura 1b), la reazione di omopolimerizzazione in soluzione del butilacrilato in etil acetato, la reazione di omopolimerizzazione in emulsione dell'acetato di vinile (Figura 1c) e la reazione di esterificazione catalizzata da acido solforico tra anidride propionica e 2-butanolo (Figura 1d). I punti sperimentali ricavati per ciascuno dei sistemi (RUN) sono stati riportati in Figura 1 e collegati, per mezzo di frecce, al loro corrispondente punto teorico sulla curva topologica. La loro classificazione sperimentale dal punto di vista del comportamento termico è stata quindi confrontata con quella teorica (le diverse regioni in cui è possibile suddividere la curva topologica utilizzando i punti di inversione). In particolare, osservando i risultati riportati in Tabella 1 è possibile evincere come ciascuna prova sperimentale ricada nella regione di comportamento termico prevista dalla curva topologica di Figura 1 (v. punti teorici sulla curva collegati a quelli sperimentali).

RUN	T_{cool} [°C]	t_{dos} [min]	$T_{MAX,exp}$ [°C]	Classificazione sperimentale	Criterio proposto
1 (4a)	32	10	98,00	RW	RW
2 (4a)	35	10	103,30	RW	RW
3 (4a)	37	10	97,50	RW/QFS	RW/QFS
4 (4a)	40	10	94,00	QFS	QFS
1 (4b)	-1	60	15,50	QFS _C	QFS _C
2 (4b)	8	60	24,90	RW	QFS _C /RW
1 (4c)	75	7,5	92,28	RW	RW
2 (4c)	75	10	85,32	RW	RW
3 (4c)	75	12,5	84,13	QFS	QFS
4 (4c)	75	15	82,02	QFS	QFS
5 (4c)	75	30	77,54	STV	STV
1 (4d)	11	60	14,06	NO IGN	NO IGN
2 (4d)	25	60	94,88	RW	RW
3 (4d)	60	60	78,58	QFS	QFS
4 (4d)	72	60	85,65	QFS	QFS

Tabella 1
Classificazione
teorica e
sperimentale
ottenuta
dall'analisi di
alcune delle prove
sperimentali
riportate in
Figura 1

La procedura di ottimizzazione basata sull'analisi delle proprietà della curva topologica che è stata sviluppata e che verrà di seguito illustrata utilizza l'inversione di QFS come confine al di là del quale dovranno essere ricercate le condizioni operative ottimali per il sistema (nel caso specifico, tempo di dosaggio e temperatura del fluido refrigerante) tenendo conto di tutti i vincoli di stabilità termica (parametro MAT) e produttività desiderata a cui esso risulta inevitabilmente soggetto.

PROCEDURA DI OTTIMIZZAZIONE BASATA SUL CRITERIO TOPOLOGICO

Essa consta dei seguenti passi fondamentali:

- 1 Esecuzione di prove calorimetriche di screening (es. DSC, C80, ARC, PHI-TEC II) al fine di a) caratterizzare il comportamento termico di reagenti, intermedi di reazione e prodotti coinvolti nella sintesi in analisi entro dati intervalli di temperatura, e di b) determinare il parametro MAT;
- 2 Esecuzione di prove di calorimetria adiabatica (es. ARC per miscele omogenee, PHI-TEC II o RC1 per miscele eterogenee), al fine di determinare i parametri cinetici delle reazioni coinvolte nella sintesi attraverso un "fitting" dei dati sperimentali temperatura vs. tempo;
- 3 Calcolo dei parametri costitutivi del modello;
- 4 Scelta del parametro generatore della curva topologica e del parametro iteratore. Il parametro generatore risulta essere la temperatura del fluido refrigerante o il tempo di dosaggio. La scelta dipende dal tipo di sintesi che si sta analizzando in quanto deve essere soddisfatto un unico requisito fondamentale per il parametro generatore: esso deve possedere un range di variabilità sufficientemente elevato da permettere la generazione del relativo ritratto delle fasi. Per esempio, nel caso di reazioni di omopolimerizzazione, dove è richiesto che la temperatura vari in intervalli estremamente ristretti per evitare di compromettere le qualità del prodotto finale, non è possibile selezionare la temperatura del fluido refrigerante come parametro generatore di ritratto. Per ciò che riguarda invece il parametro iteratore, esso è il parametro tra t_{dos} e T_{cool} che non è stato selezionato come generatore di ritratto;
- 5 Se viene scelto come parametro generatore la temperatura del fluido refrigerante (il tempo di dosaggio), a partire da un valore minimo del tempo di dosaggio (massimo della temperatura del fluido refrigerante) $t_{dos,MIN}$ ($T_{cool,MAX}$) si genera la corrispondente curva topologica variando il parametro generatore T_{cool} (t_{dos}) tra i valori $T_{cool,MIN}$ e

- $T_{cool,MAX}$ ($t_{dos,MIN}$ e $t_{dos,MAX}$) e si localizza il punto di inversione di QFS, $T_{cool,QFS}$ ($t_{dos,QFS}$).
- 6 A partire da $T_{cool,QFS}$ ($t_{dos,QFS}$) e fino a $T_{cool,MAX}$ ($t_{dos,MAX}$ o $t_{dos,STV}$) devono essere eseguiti i seguenti controlli sui vincoli di stabilità termica e produttività del sistema in analisi:

$$T_{MAX\ n} < MAT$$

$$\zeta_{X,dos\ n} > \zeta_{X,MIN}$$

- dove n è l'indice corrente del parametro iteratore (per $n=1$, $t_{dos,n}=t_{dos,MIN}$ o $T_{cool,n}=T_{cool,MAX}$).
- 7 Se tali vincoli risultano entrambi rispettati la corrispondente temperatura del fluido refrigerante costituisce insieme al tempo di dosaggio $t_{dos,n}$ la coppia di parametri ottimizzati, o viceversa. In caso contrario è necessario ripetere la procedura operativa dal punto 5 fino a convergenza.
- 8 Una volta trovata la coppia ottimale t_{dos}/T_{cool} , deve essere condotta una prova RC1 per verificare sperimentalmente le condizioni di ottimo ottenute per via teorica.

Applicando tale procedura di ottimizzazione al caso studio della polimerizzazione in emulsione dell'acetato di vinile, è stato possibile ricavare condizioni di ottimo in scala di laboratorio che sono state verificate sia sperimentalmente sia attraverso il confronto con condizioni operative ricavate attraverso ottimizzazioni sperimentali reperite in letteratura (ottenute impiegando un numero molto elevato di prove sperimentali). In particolare, la procedura di ottimizzazione basata sul criterio topologico risulta particolarmente utile per piccole e medie imprese (PMI) in quanto il numero di prove sperimentali necessarie per l'applicazione della procedura stessa è molto ridotto permettendo così di abbattere i costi relativi alla messa in opera in scala industriale della sintesi desiderata. Nonostante ciò, l'affidabilità di tale procedura si mantiene molto elevata in quanto identifica le condizioni sicure e produttive del processo basandosi su comportamenti termici intrinseci dello stesso.

CASO STUDIO

Set up sperimentale

Al fine di realizzare in laboratorio un lattice di polivinil acetato che fosse il più simile possibile a quello prodotto in scala d'impianto, è stato utilizzato un calorimetro di reazione RC1 (MP06, 1 L, Mettler Toledo) implementando la seguente ricetta: 1) caricamento del piede di reazione costituito da acqua distillata (W, mezzo continuo), sodio lauril solfato (SLS, emulsionante) e carbonato di sodio (Na_2CO_3 , buffer); 2) riscaldamento della miscela fino a $80^\circ C$ in 40 min e suo mantenimento in modalità isoterma per 1 h (al fine di favorire la formazione delle micelle di emulsionante); 3) caricamento in un'unica soluzione del persolfato di potassio e modifica della modalità di controllo della temperatura da isoterma a isoperibolica ($T_{cool} = 75^\circ C$); 4) dopo un tempo di attesa di 15 min (per permettere al sistema di riequilibrarsi a seguito dell'introduzione dell'iniziatore), dosaggio di acetato di vinile per mezzo di una pompa. Tutte le caratteristiche del reattore ed i quantitativi dei reagenti impiegati sono riassunti in Tabella 2.

Tabella 2
Ricetta della
sintesi e
caratteristiche del
reattore
impiegato.

Piede di reazione e corrente dosata		Sistema di raffreddamento
279 g	Acqua	Camicia: esterna ($T_{cool} = 75^\circ C$)
2,5 g	SLS	Refrigerante: olio silconico
0,5 g	Na_2CO_3	Volume nominale: 1 [L]
1,0 g	KPS	
130 g	Acetato di Vinile	$UA_0 = 2,44$ [W/K]

Test calorimetrici di screening

Al fine di caratterizzare il comportamento termico delle sostanze che saranno impiegate nella sintesi e determinare il parametro MAT, sono state condotte prove di calorimetria differenziale a scansione (DSC) ed una serie di sintesi a differenti tempi di dosaggio del monomero in scala 50 ml.

In particolare, sono state condotte prove DSC dinamiche in atmosfera di azoto su potassio persolfato, sodio lauril solfato e polivinil acetato (Figura 2) ed una prova DSC isoterma (sempre in atmosfera di azoto) su acetato di vinile monomero utilizzando un apparato Mettler Toledo 823° e crogioli chiusi a media pressione in acciaio inossidabile da 120 µl.

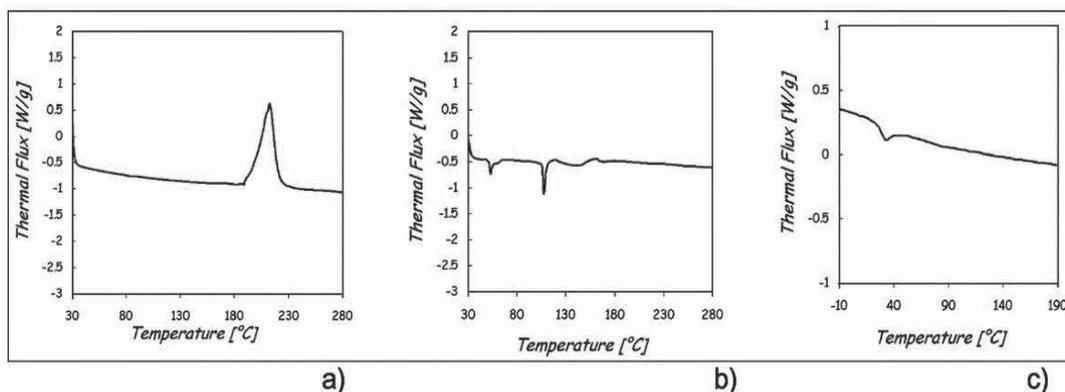


Figura 2
Curve DSC
dinamiche [5]
per: a) persolfato
di potassio; b)
sodio lauril
solfato; c)
polivinil acetato.

Per ciò che concerne il persolfato di potassio, la cui curva DSC è stata riportata in Figura 2a, è possibile osservare un effetto esotermico in corrispondenza di 188°C. Tale effetto è stato attribuito alla decomposizione termica del solido cristallino. Per contro, come mostrato in Figura 2b, due effetti esotermici (il primo a circa 47°C, il secondo a circa 92°C) sono stati rilevati dal tracciato termico relativo al sodio lauril solfato. Tali fenomeni corrispondono, rispettivamente, ad una transizione tra due differenti fasi solide cristalline e ad una fusione. Per il polivinilacetato, mostrato in Figura 2c, è stato osservato un solo effetto esotermico (in corrispondenza di 28°C) in tutto il range di temperature investigate (-10°C – 190°C): esso corrisponde ad una transizione vetrosa.

Infine, relativamente all'acetato di vinile monomero, è stato possibile osservare dalla prova DSC isoterma che non avvengono reazioni di autopolimerizzazione se la sostanza viene mantenuta alla temperatura di processo (75°C) per oltre 300 min.

Per ciò che concerne la determinazione del parametro MAT, è stato condotto un set di 3 esperimenti isoperibolici in pallone (scala 50 ml) a differenti velocità di dosaggio del monomero. In particolare un pallone da 100 ml, munito di termocoppia collegata ad un dispositivo di registrazione dati e di agitatore magnetico, è stato inserito in un bagno ad acqua termostata a 75°C e sono stati caricati 32,3 g di emulsione acqua-sodio lauril solfato precedentemente preparata. Al raggiungimento dell'equilibrio termico del sistema, sono state seguite due differenti procedure operative a seconda che si volesse condurre un test in modalità semibatch o batch.

Per condurre una sintesi semibatch, il KPS viene caricato in un'unica soluzione e subito dopo si inizia il dosaggio del monomero secondo il tempo prefissato. Per contro, nel caso di sintesi batch, tutto il monomero viene caricato all'interno del pallone, si attende nuovamente il riequilibrio termico e, successivamente, viene dosato "one shot" l'iniziatore. In Tabella 3 vengono riportati i quantitativi dei reagenti impiegati nel set di prove, i tempi di dosaggio e le temperature alle quali è stato osservato un fenomeno di ebollizione. E' possibile notare come la minima temperatura a cui la miscela reagente bolle vigorosamente è 83°C (test 1) e si ottiene a seguito della conduzione di una prova in modalità batch. Tale temperatura può essere assunta, in prima approssimazione, come parametro MAT per il sistema.

Tabella 3
Ricetta, tempi di dosaggio e risultati delle sintesi in scala 50 ml per la determinazione del parametro MAT

Ricetta		
	32 g	Acqua
	0,3 g	SLS
	0,06 g	Na ₂ CO ₃
	0,1 g	KPS
	15 g	Acetato di vinile monomero
Sintesi in scala 50 ml		
RUN	t _{dos} [min]	T _{boiling} [°C]
1	0	83
2	5	Nessuna ebollizione
3	10	Nessuna ebollizione

Determinazione della cinetica

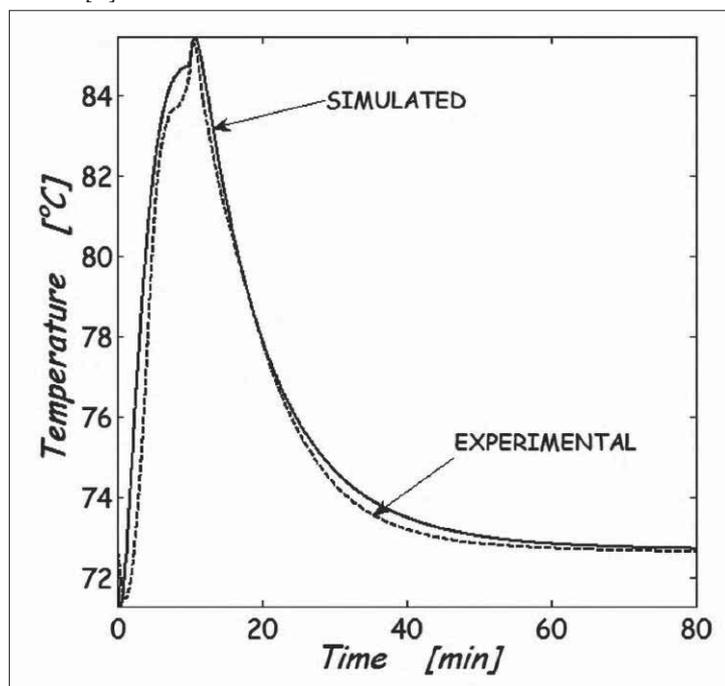
Noto da letteratura il calore della reazione di omopolimerizzazione dell'acetato di vinile e la capacità termica della miscela di reazione è possibile calcolare un innalzamento adiabatico di temperatura pari a 82°C. In tali condizioni non è possibile condurre un test adiabatico per determinare la cinetica di reazione in un ampio intervallo di temperature in quanto il sistema inizierebbe a bollire prima del completamento della reazione.

Perciò si è deciso di condurre un test RC1 isoperibolico utilizzando un tempo di dosaggio pari a 10 min. Tale tempo è tale per cui il sistema non si trova ad operare né in condizioni di runaway né in condizioni di starving. Utilizzando un opportuno modello matematico costituito da un sistema di equazioni differenziali descrittivi lo schema cinetico del processo in analisi, è stato possibile condurre un'operazione di "fitting" tesa a minimizzare lo scarto tra dati sperimentali e simulati. Il risultato di tale operazione sono stati un set di parametri cinetici ed operativi necessari per l'implementazione del modello teorico mediante il sistema di EDO (1). In Figura 3 viene mostrato il confronto tra profilo di temperatura sperimentale e simulato con riferimento alla prova condotta utilizzando un tempo di dosaggio di 10 min. Come è possibile osservare è stato raggiunto un buon accordo tra dati sperimentali e predizioni numeriche.

Ottimizzazione del sistema

Utilizzando i parametri cinetici e costitutivi ricavati dalla procedura di "fitting" è possibile generare la curva topologica teorica risolvendo il sistema di equazioni (1) per differenti tempi di dosaggio (partendo da t_{dos,MIN} = 7,5 min fino al t_{dos,MAX} = 30 min con passi da 30 s). La Figura 4 mostra la curva topologica ottenuta. In particolare è possibile osservare l'inversione di passaggio (punto A), seguita da quella di QFS (punto B) ed infine da quella di starving (punto C). Il tempo di dosaggio ottimale alla temperatura di inizio processo assegnata viene ricavato attraverso una procedura iterativa di ricerca di ottimo vincolata da (2) e (3) condotta nel tratto di curva topologica compreso tra l'inversione di QFS (punto B in Figura 4) e l'inversione di starving (punto C in Figura 4). Per questo particolare sistema è possibile determinare che l'inversione di QFS si presenta per un tempo di dosaggio pari a 12,5 min mentre, dalla procedura di ottimizzazione vincolata risulta che il minimo tempo di

Figura 3
Confronto tra i profili di temperatura sperimentali (linea tratteggiata) e simulati (linea continua) per il test RC1 teso alla determinazione dei parametri costitutivi e cinetici del sistema in analisi [5]



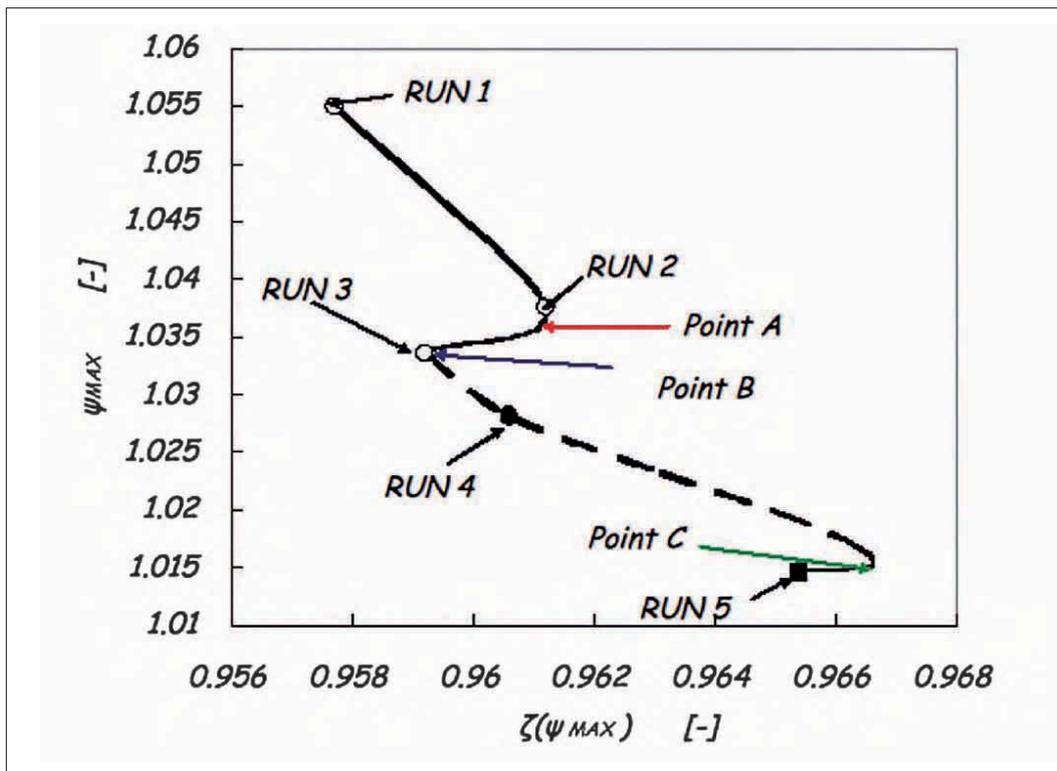


Figura 4
Curva topologica
per il sistema in
esame [5]

dosaggio tale per cui risultano soddisfatti i vincoli (2) e (3) è 15 min (RUN 4 in Figura 4). In tali condizioni infatti la massima temperatura raggiunta dal reattore è 82,2°C (< MAT=83°C) e la conversione al termine del dosaggio è pari a circa il 92% (>90% minimo richiesto).

La curva topologica generata per via teorica ed il tempo di dosaggio individuato dalla procedura iterativa di ottimizzazione sono stati quindi convalidati sperimentalmente, conducendo nel reattore calorimetrico RC1 una serie di sintesi isoperiboliche a differenti tempi di dosaggio. I risultati di tale serie di esperimenti è sintetizzata in Tabella 4.

Tabella 4
Risultati della serie
di esperimenti
condotti a
differenti tempi di
dosaggio per la
reazione di
omopolimerizzazio
ne in emulsione
dell'acetato di
vinile

RUN [-]	t_{dos} [min]	$T_{MAX,exp}$ [°C]	$\zeta_{MAX,cal}$ [-]	$\zeta_{dos,exp}$ [-]	Classificazione Sperimentale	Classificazione Teorica	Conseguenze
1	7,5	92,28	0,956	0,905	RW	RW	Rischio Elevato Forte ebollizione e formazione di schiuma
2	10	85,32	0,960	0,907	RW	RW	Rischio Medio Moderata ebollizione e formazione di schiuma
3	12,5	84,13	0,955	0,915	QFS	RW/QFS	Rischio Basso Leggera ebollizione – Nessuna schiuma
4	15	82,02	0,960	0,920	QFS	QFS	Rischio Basso Leggera ebollizione – Nessuna schiuma
5	30	77,54	0,963	0,934	STV	STV	Rischio Estremamente Basso Nessuna ebollizione – Nessuna schiuma

Per ogni tempo di dosaggio è stata eseguita una simulazione teorica, che ha fornito la classificazione del test dal punto di vista topologico (simulazioni riportate in Figura 4), ed una sperimentazione in RC1 tesa a determinare la massima temperatura raggiunta dal sistema e la conversione calorimetrica in corrispondenza di tale massimo e ad annotare tutte le osservazioni sperimentali utili a classificare il comportamento termico del test dal punto di vista sperimentale.

Dal confronto delle classificazioni teoriche e sperimentali riportate in Tabella 4 è possibile affermare che esiste un sostanziale accordo tra le previsioni del criterio topologico e le evidenze sperimentali. Ciò convalida non solo la curva topologica generata dal punto di vista teorico ma anche i risultati relativi al tempo di dosaggio individuato dalla procedura di ottimizzazione.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti durante questo lavoro hanno mostrato come sia possibile: 1) definire in modo non arbitrario le condizioni di QFS per un reattore semibatch isoperibolico in cui vengono condotte reazioni potenzialmente fuggitive; 2) sviluppare una procedura di ottimizzazione che sia al contempo relativamente semplice da utilizzare, poco costosa, affidabile ed estremamente generale.

Le potenzialità di tutte le procedure di ottimizzazione basate sul criterio topologico sono infatti quelle di poter essere applicate a sistemi chimici di qualsivoglia complessità mantenendo una generalità tale per cui le condizioni di QFS risultano sempre individuate da un punto di inversione della curva topologica la cui concavità sia rivolta verso destra. Tali condizioni di QFS, risultano non solo produttive ma anche sicure in quanto è stato dimostrato che nell'intorno del punto di inversione di QFS il sistema esibisce sensitività nulla nei confronti di tutti i parametri costitutivi del sistema.

Inoltre le potenzialità di un approccio di tipo topologico nello studio del comportamento termico di un qualsivoglia processo chimico potenzialmente fuggitivo sono tali da poterne permettere l'estensione a diverse tipologie di reattori, differenti dal reattore semibatch qui analizzato, e a modalità di controllo di temperatura differenti da quella isoperibolica.

Ciò apre quindi nuove frontiere all'impiego della topologia come strumento di analisi di sicurezza e di ottimizzazione per sistemi potenzialmente runaway che presentino le più svariate peculiarità costitutive.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Morbidelli, A. Varma, *A generalized criterion for parametric sensitivity: application to thermal explosion theory*. Chemical Engineering Science, 43, 91 (1988).
- [2] J. M. Zaldívar, J. Bosch, F. Strozzi, J. P. Zbilut, *Early warning detection of runaway initiation using non-linear approaches*. International Journal of Nonlinear Science and Numerical Simulation, 10, 299 (2005).
- [3] S. Copelli, M. Derudi, R. Rota, *Topological criterion to safely optimize hazardous chemical processes involving arbitrary kinetic schemes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 1588 (2011).
- [4] S. Copelli, M. Derudi, R. Rota, *Topological criteria to safely optimize hazardous chemical processes involving consecutive reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 4583 (2010).
- [5] S. Copelli, M. Derudi, J. Sempere, E. Serra, A. Lunghi, C. Pasturenzi, R. Rota, *Emulsion polymerization of vinyl acetate: safe optimization of a hazardous complex process*. Journal of Hazardous Materials, 192, 8 (2011).
- [6] S. Copelli, M. Derudi, A. Lunghi, C. Pasturenzi, R. Rota, *Experimental design of topological curves to safely optimize highly exothermic complex reacting systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 9910 (2011).