



Sabrina Copelli^a, Marco Derudi^b, Renato Rota^b, Angelo Lunghi^c,
Christian Pasturezzi^c, Vincenzo Torretta^a

^aDipartimento di Scienza e Alta Tecnologia
Università dell'Insubria

^bDipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica "G. Natta"
Politecnico di Milano

^cINNOVHUB - Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili
San Donato Mil.se (MI)
sabrina.copelli@gmail.com

REAZIONI FUGGITIVE: DA SEMIBATCH A CONTINUO

Reazioni veloci e fortemente esotermiche, indicate con il termine di reazioni fuggitive o runaway, vengono spesso condotte in reattori semibatch, al fine di controllare meglio l'entità del calore sviluppato. Recentemente, al fine di massimizzare la produttività in condizioni di sicurezza, è stato proposto l'impiego di reattori continui. Forti instabilità termiche possono però insorgere in tali sistemi durante la fase di avviamento a causa di fluttuazioni nel livello di liquido che, ingigantite dalla strategia di controllo della temperatura, possono portare ad un fenomeno di runaway. In questo lavoro viene presentato un criterio, basato sulla sensitività parametrica, in grado di individuare se un determinato set di parametri di funzionamento, ottimali dal punto di vista della produttività, è altresì sicuro.

Nelle industrie chimiche farmaceutiche e dei diserbanti vengono spesso condotte reazioni estremamente rapide ed esotermiche in grado di innescare un fenomeno noto come "runaway termico", ovvero una perdita del controllo della temperatura del reattore di sintesi associata al fatto che la velocità con cui il sistema di raffreddamento è in grado di rimuovere il calore generato dalle reazioni risulta essere inferiore rispetto a quella con cui il calore viene liberato dalle reazioni stesse.

Al fine di controllare parzialmente l'entità della velocità di svolgimento del calore, questi processi vengono solitamente condotti utilizzando reattori semibatch (SB) in cui uno o più reagenti vengono dosati al di sopra di un "piede di reazione".

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

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 in cui avveniva una sola reazione. L'unico criterio in grado di trattare sistemi multireazione, differenti tipologie di reattore e modalità di controllo della temperatura era il criterio della sensitività parametrica [1]. Il solo inconveniente che questo criterio presentava era l'essere implicito, ovvero non è possibile stabilire se il sistema si trova in condizioni di runaway solo analizzando il valore dei suoi parametri costitutivi. Successivamente venne sviluppato un criterio generale di individuazione del runaway termico: il criterio della divergenza [2]. Esso sancisce che 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.

Nonostante questi metodi siano decisamente efficaci nell'individuazione delle frontiere di runaway, presentano però il problema di non essere in grado di definire delle condizioni operative sicure ma al contempo altamente produttive con cui condurre un generico processo semibatch.

A seguito della pressante richiesta di ottenere una sempre maggiore produttività per mantenere alta la competitività del prodotto desiderato sul mercato, i processisti sono stati spinti verso l'esplorazione della possibilità di utilizzare tipologie di reattore differenti dal SB per effettuare sintesi un tempo condotte solo utilizzando questo tipo di reattore per ragioni essenzialmente di sicurezza. Il primo pensiero è stato quello di impiegare reattori continui perfettamente miscelati, i cosiddetti CSTR (acronimo inglese di "Continuous Stirred Tank Reactor"), ai fini di eliminare i tempi morti delle sintesi. Nei CSTR, infatti, ad eccezione dei tempi di avviamento e delle fermate speciali causa guasti o malfunzionamenti, il prodotto desiderato viene erogato in continuo, permettendo un notevole aumento della produttività (anche di un ordine di grandezza se si persegue una sufficiente intensificazione di processo) contestualmente ad una garanzia di uniformità di qualità del prodotto (non esiste più la lottizzazione). Inoltre, operare una sintesi in un reattore continuo elimina sostanzialmente il problema di ottimizzazione che invece è presente in tutta la reattoristica discontinua. Basta infatti fissare la produttività richiesta e ricercare un volume di reazione in grado di garantire un tempo di permanenza sufficiente per il completamento delle reazioni desiderate. Resta però decisamente rilevante il problema della sicurezza durante la fase di avviamento del sistema in quanto oscillazioni nel livello di liquido possono innescare fenomeni di perdita di controllo della temperatura del reattore. Ciò implica che qualsiasi set di parametri operativi ottimali che viene proposto per un sistema continuo deve poi essere controllato sotto l'aspetto della stabilità termica del processo stesso prima di essere approvato.

Obiettivo di questo lavoro è stato verificare la sicurezza intrinseca di un set di parametri operativi proposto per condurre una reazione potenzialmente fuggitiva, la sintesi del 4-cloro-3-nitrobenzotrifluoruro (4-Cl-3-nitroBTF) in miscela solfonitrica, dopo che era stato effettuato il passaggio della sintesi da reattore SB a reattore continuo (CSTR) ai fini di ridurre i volumi di produzione (hold-up) ed incrementare la produttività. Per garantire che le condizioni operative del nuovo processo continuo fossero sicure dal punto di vista della stabilità termica del sistema è stata condotta un'analisi di sensitività parametrica utilizzando il criterio proposto da Morbidelli e Varma [1] insieme con un suo corollario.

Runaway in reattori continui

L'analisi del comportamento termico in condizioni stazionarie di un reattore continuo perfettamente miscelato nel quale avvenga una reazione esotermica, in particolare il confronto tra potenza termica generata dalla reazione e sottratta dal sistema di raffreddamento, viene da tempo condotta ed evidenzia la possibile esistenza di molteplici stati di funzionamento a regime, come evidenziato in Fig. 1. Di questi solo alcuni sono stabili (v. punti A, B e D), ossia tali per cui piccole perturbazioni portano a piccole modifiche nella risposta termica del sistema, con tendenza a riportarsi alla condizione iniziale di equilibrio all'esaurirsi delle perturbazioni stesse; altri punti di funzionamento invece sono instabili (v. punto C), ossia tali per cui a seguito di una perturbazione anche minima il sistema tende ad allontanarsi dagli stessi in modo

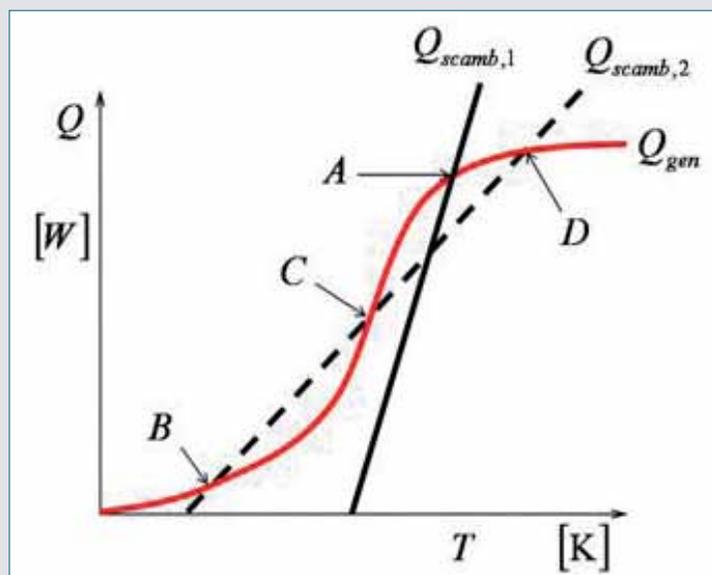


Fig. 1 - Molteplicità degli stati di funzionamento a regime di un CSTR

definitivo. La caratterizzazione del tipo di soluzione a stazionario può essere svolta confrontando i valori delle derivate rispetto alla temperatura delle potenze termiche scambiata (scamb) e generata (gen): il punto di funzionamento del reattore sarà classificato come stabile nel caso in cui $dQ_{scamb}/dT > dQ_{gen}/dT$, ovvero tale per cui un aumento (riduzione) della temperatura porta il termine di scambio (generazione) a prevalere e la temperatura del sistema a diminuire (aumentare) e riportarsi alla condizione di regime. Questo tipo di analisi è però valida solo considerando variazioni lente dello stato del sistema, quasi come se l'evoluzione avvenisse attraverso una successione di stati stazionari. Risulta perciò assolutamente inefficace per valutare gli effetti di instabilità termica generati da una reazione fuggitiva.

È noto, infatti, che il comportamento di tipo runaway di un sistema reagente può essere razionalizzato solo nell'ambito della teoria del cosiddetto "caos deterministico" propria di sistemi non lineari complessi. L'analisi dinamica di questo tipo di sistemi mostra che, a fronte di piccole variazioni nelle condizioni iniziali o nei parametri costitutivi del sistema, si riscontrano variazioni estremamente rapide ed in apparenza aleatorie nel comportamento del sistema stesso.

Perciò, una volta sviluppato un opportuno sistema di equazioni differenziali in grado di descrivere il comportamento dinamico di un reattore continuo (o di una batteria), è necessario selezionare un opportuno criterio che sia in grado di discernere se il sistema sta operando o meno in condizioni di runaway.

A tal fine si è deciso di utilizzare il criterio della sensitività parametrica proposto da Morbidelli e Varma [1] insieme con un suo corollario.

Il concetto di sensitività parametrica è stato introdotto da Barkelew [3] per caratterizzare il comportamento di un sistema sensibile a piccole variazioni dei parametri, tale per cui a seguito di piccole perturbazioni di un parametro il comportamento del sistema si discosti in modo abnorme da quello precedente e le sue performance diventino imprevedibili. A differenza del concetto di instabilità, in questo caso è pos-

sibile correlare univocamente lo scostamento all'entità della variazione assegnata.

Sia dato un generico sistema descritto, nel caso più semplice, da una sola equazione quale la (1):

$$dy/dt = f(y, \phi, t) \quad (1)$$

dove ϕ è il vettore con gli m -parametri di input, t il tempo, f una funzione continua e differenziabile con continuità e $y(\phi, t)$ la soluzione (unica sotto queste ipotesi) del sistema, continua in ϕ e nel tempo.

Si introduca il seguente indice di sensitività locale normalizzata di y rispetto al parametro ϕ_j , $S(y, \phi_j)$:

$$S(y, \phi_j) = \phi_j / y [\partial y(t, \phi_j) / \partial \phi_j] \quad (2)$$

Introducendo poi il concetto di funzione obiettivo I come quello di una caratteristica del sistema cui siamo interessati (ovvero di una grandezza ricavabile a partire dalle variabili del sistema come ad esempio la massima temperatura riscontrata all'uscita di un reattore continuo durante la fase di start-up), è possibile introdurre il concetto di sensitività oggettiva normalizzata, definita in termini generali tramite la relazione (3):

$$S(I, \phi_j) = \phi_j / I [\partial I(t, \phi_j) / \partial \phi_j] \quad (3)$$

Secondo il criterio di Varma e Morbidelli il confine tra la zona di esplosione termica e quello di comportamento non esplosivo è quello per cui il sistema diventa sensitivo a piccole variazioni nella temperatura iniziale: la regione di sensitività parametrica critica dal punto di vista del runaway termico è quella in corrispondenza della quale il modulo della sensitività normalizzata per il massimo di temperatura raggiunge il valore massimo. Tale criterio è applicabile anche per reattori continui ed agitati quali i CSTR, anche nel caso di molteplicità di soluzioni.

Dal criterio di Morbidelli e Varma è però possibile far discendere una considerazione fondamentale: se la sensitività parametrica del massimo di temperatura di un sistema tende a zero (in termini pratici è molto piccola) per tutti i valori dei parametri considerati nell'analisi, il sistema stesso si trova ad operare in condizioni intrinsecamente sicure dal punto di vista della stabilità termica. È molto importante precisare che nel caso di reattori continui, un tale set di condizioni operative è da considerarsi non solo sicuro ma anche ottimale in quanto la produttività del sistema è stata fissata a priori ed influisce solo sulla volumetria del sistema (deve infatti essere garantito un sufficiente tempo di contatto tra i reagenti per far avvenire la reazione desiderata). È perciò possibile impiegare tale corollario del criterio di Morbidelli e Varma per valutare la sicurezza intrinseca di un set di condizioni operative proposte ai fini dell'ottimizzazione di un processo potenzialmente fuggitivo.

Software impiegato

Il problema di dover trattare un sistema reagente complesso, corredato di tutte le logiche di controllo dei volumi, delle portate e delle

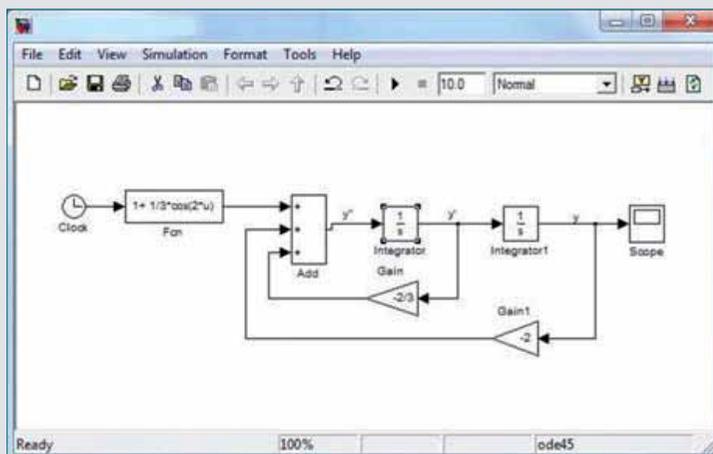


Fig. 2 - Rappresentazione in Simulink dell'equazione (4)

temperature, ha portato alla necessità di selezionare uno strumento informatico che fosse il più possibile semplice ed intuitivo ai fini dell'implementazione delle equazioni costitutive preposte alla simulazione del sistema stesso.

Simulink è uno strumento interattivo per la modellazione, simulazione ed analisi dei sistemi dinamici particolarmente adatto a tale scopo.

Il software si integra totalmente con il programma di calcolo Matlab, costituendone in buona sostanza una potente ed intuitiva interfaccia grafica che consente di semplificare grandemente l'impiego di quest'ultimo da parte dell'utente.

La scelta di utilizzare questa tipologia di software per condurre l'analisi di stabilità termica affrontata in questo lavoro è stata dettata dal fatto che mediante gli strumenti visuali disponibili in ambiente Simulink è possibile simulare dei sistemi anche molto complessi con uno sforzo da parte dell'utente che si limita al tracciamento, su un foglio di lavoro elettronico, di uno schema a blocchi rappresentativo del sistema in esame.

A titolo esemplificativo, in Fig. 2 viene riportata la rappresentazione in Simulink della seguente equazione differenziale con condizioni iniziali assegnate:

$$3 \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} + 2 \cdot \frac{dy}{dt} + 6 \cdot y = 3 + \cos(2 \cdot t) \quad (4)$$

$$C.I. \quad \left. \frac{d^2 y}{dt^2} \right|_0 = -3 \quad \left. \frac{dy}{dt} \right|_0 = 2 \quad y(0) = 1$$

È possibile notare come lo schema logico di implementazione dell'equazione sia estremamente semplice ed intuitivo.

Caso studio

Ad oggi, molti problemi relativi alle nitrizzazioni aromatiche rimangono senza risposte esaurienti, nonostante il fatto che questi processi furono tra i primi a divenire operativi su larga scala quando l'industria chimica organica pesante si sviluppò agli inizi del secolo scorso [4]. Il comportamento dinamico di una nitrizzazione aromatica in miscela solfonitrica comporta una serie di problemi legati alla simultanea presenza

di fenomeni di trasferimento di massa intra ed interfascici, se la sintesi viene effettuata con reagenti in quantità stechiometrica [5]. Questi fenomeni portano a problemi complessi durante la fase di caratterizzazione e scale-up di tali processi, derivanti principalmente dall'interdipendenza tra le proprietà del fluido, le condizioni di funzionamento e le caratteristiche delle apparecchiature [6].

Poiché per il sistema in esame uno degli acidi inorganici (cioè, l'acido solforico) è presente in grande eccesso e agisce anche come solvente, un primo modo di evitare problemi di trasferimento di massa può essere quello di alimentare il reattore con miscela solfonitrica quale reagente iniziale/principale. Il secondo modo per operare in regime di controllo cinetico è quello di operare con una velocità di agitazione sufficientemente elevata: al di sopra di un certo valore di velocità, infatti, non vengono più osservati effetti di limitazione al trasferimento di calore o massa. In tali condizioni si ha la formazione di una massa di reazione perfettamente macromiscelata, in cui non avvengono più effetti di inversione di fase ed il tempo caratteristico dei fenomeni di scambio termico e materiale è molto inferiore rispetto al tempo caratteristico della reazione.

Nell'industria chimica e farmaceutica, le nitrazioni aromatiche vengono normalmente condotte in reattori semibatch raffreddati mediante camicia esterna o serpentina. Nel caso in studio, la specie da nitrare (4-Cl BTF) viene dosata al di sopra di un piede di reazione costituito da una miscela di acido nitrico e solforico concentrati (miscela solfonitrica) in cui l'acido solforico agisce sia da solvente sia da agente disidratante nei confronti dell'acido nitrico al fine di formare lo ione nitronio, NO_2^+ , che è la specie elettrofila reagente con l'anello aromatico. La reazione complessiva, che avviene all'interno della fase acida (continua), può essere rappresentata mediante la seguente equazione:



In questo lavoro il sistema analizzato è stato considerato eterogeneo (liquido-liquido) ed operante in condizioni di controllo cinetico: tale situazione è notoriamente la più pericolosa nel momento in cui è possibile l'innescio di un fenomeno di runaway. La reazione viene condotta industrialmente in un reattore semibatch da 9 m^3 , operante in modalità di controllo della temperatura isoterma (temperatura di set del processo $35 \text{ }^\circ\text{C}$), dosando il 4-Cl BTF in un tempo pari a circa 2 h e 30 min. A fronte di una richiesta di raddoppio della produttività del nitrocomposto, si è deciso di valutare la possibilità di operare il processo in modalità continua avendo cura di mantenere la stessa temperatura di set del processo al fine di evitare sia modificazioni nelle caratteristiche del prodotto desiderato sia reazioni secondarie parassite (quali ad esempio dinitrazioni). Contestualmente, si è deciso di perseguire un obiettivo di sicurezza intrinseca, ovvero diminuire il più possibile i volumi di reazione (compatibilmente con il fatto che deve essere garantito un sufficiente tempo di contatto entro i reattori per far avvenire

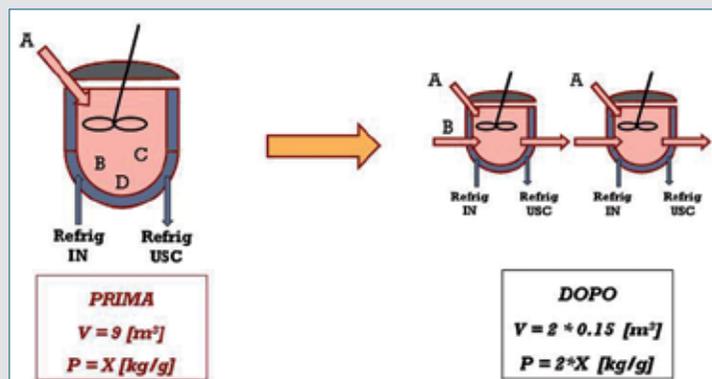


Fig. 3 - Schema semplificato del passaggio di configurazione d'impianto (da discontinuo a continuo)

la reazione desiderata) in modo da aumentare l'efficacia dello scambio termico durante la sintesi (aspetto molto importante trattando un sistema potenzialmente fuggitivo).

Tenendo conto dei vincoli sopra esposti è stato proposto il seguente passaggio di configurazione d'impianto (v. Fig. 3): da reattore semi-batch (9 m^3 e produttività X) a batteria di 2 CSTR ($0,15 \text{ m}^3$ cadauno e produttività $2X$). È necessario osservare che la volumetria proposta per i reattori continui è la minima tale da garantire sia un tempo di contatto sufficiente per far avvenire la reazione desiderata sia l'incremento di produttività richiesto. Inoltre, ai fini dell'avviamento dell'impianto, è stata prevista una rampa di dosaggio sul reagente A; tale accorgimento è fondamentale per evitare forti oscillazioni di temperatura a causa dell'improvvisa esotermia registrata dai controllori.

Osservando la Fig. 3 è inoltre possibile notare come, passando dalla configurazione discontinua a quella continua il reagente B (miscela solfonitrica), passi dall'essere reagente caricato (o piede di reazione) all'essere reagente principale di linea, mentre il reagente A (4-Cl BTF) passi dall'essere reagente dosato all'essere reagente di seconda linea.

Risultati

Come si è detto in precedenza, lo studio dell'evoluzione dinamica dell'impianto nelle condizioni operative ottimali dal punto di vista della produttività richiesta è stato condotto mediante il software Simulink.

Analisi del caso base

I risultati degli andamenti delle variabili operative principali nelle condizioni di esercizio ottimale sono rappresentate in Fig. 4, 5 e 6.

Le durate delle diverse fasi sono indicate in Tab. 1: le fasi di start up (1a + 1b) e shut-down (3) sono quelle di funzionamento reale dell'impianto, mentre la durata della fase di funzionamento a regime (2) è stata ridotta a sei ore per rendere più agevole la rappresentazione.

Dall'analisi di Fig. 4 si evince che il livello di liquido nei reattori aumenta nella Fase 1a, durante la quale i reattori vengono caricati con una portata di B costante pari a $V_0 \cdot$. Il riempimento in successione dei reattori viene regolato in modo che le valvole di scarico in linea da ciascun reattore si aprano quando il livello raggiunto al loro interno, L_{open} , è pari al 90% del valore di set-point (L_{set}). Il livello resta costante durante la ram-

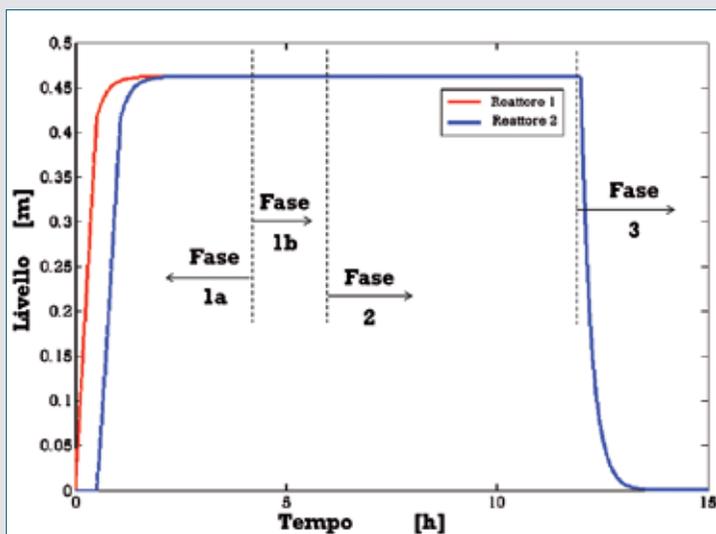


Fig. 4 - Andamento del livello di liquido nella batteria di reattori

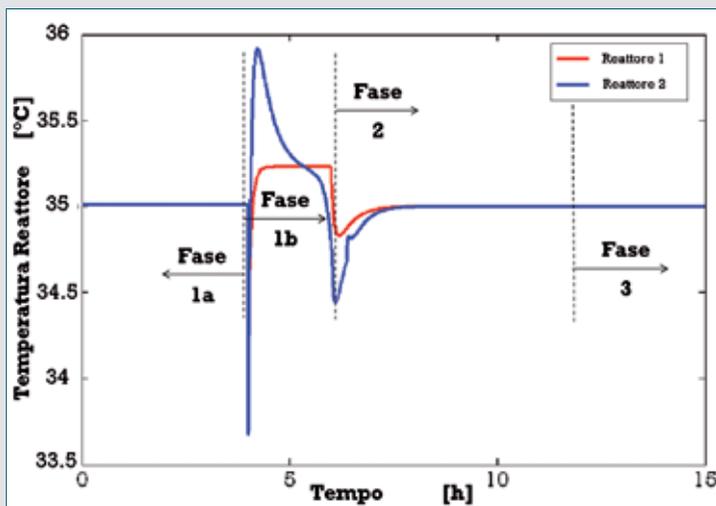


Fig. 5 - Andamento della temperatura dei reattori durante le diverse fasi

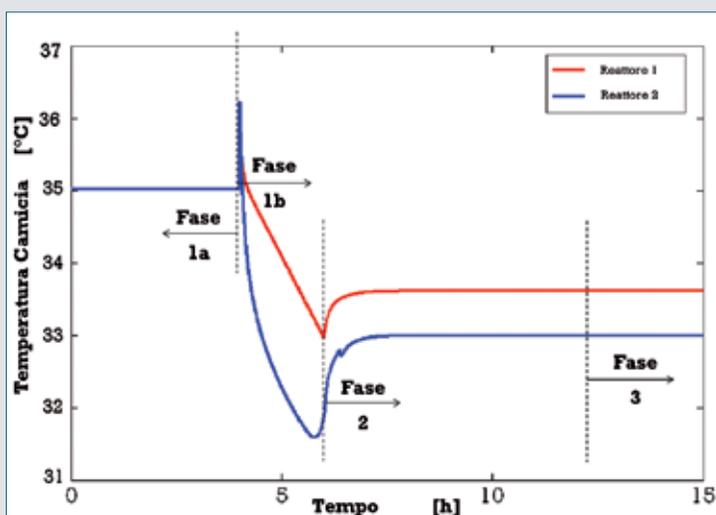


Fig. 6 - Andamento della temperatura del fluido refrigerante in uscita dai reattori durante le diverse fasi

Tab. 1 - Rappresentazione delle durate delle diverse fasi di funzionamento della batteria

| Fase | Descrizione | $T_{in}(h)$ | $T_{fin}(h)$ |
|------|---------------------------------|-------------|--------------|
| 1a | Caricamento B | 0 | 4 |
| 1b | Caricamento di A mediante rampa | 4 | 6 |
| 2 | Regime | 6 | 12 |
| 3 | Shut-Down | 12 | 15 |

pa di caricamento del reagente B (Fase 1b) e la conduzione a regime del sistema (Fase 2) e invece diminuisce rapidamente quando, durante lo shut-down (Fase 3), le alimentazioni e le valvole di linea vengono chiuse mentre le valvole di scarico di fondo reattore vengono aperte. Per quanto riguarda l'evoluzione dei profili di temperatura del reattore e del fluido refrigerante in camicia si tenga presente che la reazione in oggetto è fortemente esotermica ed i reattori sono dotati di camicie esterne di raffreddamento con sistema di controllo manipolante la temperatura in ingresso alla camicia ai fini di mantenere i valori di set-point (reattore o camicia) impostati. Il sistema di controllo è regolato in modo da mantenere la temperatura di camicia costante durante le fasi di avvio e fermata (modalità isoperibolica); la fase di dosaggio di A ed il successivo funzionamento a regime sono invece controllati in modalità isoterma.

È inoltre possibile notare che le temperature del reattore e del fluido in camicia restano costanti durante tutta la Fase 1a. All'inizio della Fase 1b, a causa del contattamento dei reagenti, inizia la reazione esotermica e la temperatura all'interno del reattore tende ad aumentare e di conseguenza il sistema di controllo interviene riducendo la temperatura in ingresso alla camicia, così da riportare la temperatura del reattore al valore di set-point fissato. L'effetto di disturbo iniziale registrato sulle temperature è dovuto all'introduzione di una corrente fredda (A) che, in un primo istante, perturba il sistema tendendo ad abbassare la temperatura del reattore. L'immediata risposta della camicia è un aumento della temperatura del fluido refrigerante in ingresso. Segue il bilanciamento degli effetti termici che poi porterà allo stazionario.

Le simulazioni condotte sul modello valutato nel caso ottimale hanno permesso di correlare direttamente i valori di parametri di input assegnati o calcolati con valori particolari delle grandezze di output significative dal punto di vista delle performance (es. conversione globale, legata direttamente alla produttività) e della sicurezza dell'impianto (es. temperature nei reattori).

Una procedura di ottimizzazione che voglia essere realistica deve tenere in considerazione il fatto che i parametri in ingresso possano essere soggetti ad incertezze imputabili a determinazione sperimentale degli stessi o variazioni anche non facilmente prevedibili delle condizioni sull'impianto.

Lo scopo di un'analisi di sensitività sarà perciò quello di mettere in luce l'effetto di variazioni nei parametri di input, considerate realistiche e

credibili per un impianto reale, sui valori di output del modello e sulla funzione obiettivo massimo di temperatura.

Risultati dell'analisi di sensitività parametrica

L'analisi di sensitività parametrica è stata condotta sulla configurazione ottimale di riferimento descritta precedentemente perturbando singolarmente i parametri del sistema ritenuti più significativi dal punto di vista della loro possibile influenza sulla stabilità termica del processo, ovvero: guadagno statico, K_p , e tempo integrale, K_i , del controllore di temperatura, portata di fluido refrigerante in camicia, V_j^* , temperatura della corrente principale di linea in ingresso al primo reattore, T_0 , temperatura della corrente di linea secondaria in ingresso ai reattori 1 e 2, T_{dos} , e tempo della rampa di dosaggio in fase 1b, t_{rampa} .

I risultati di tali analisi sono stati riportati in Fig. 7.

L'analisi di sensitività sopra effettuata ha permesso di concludere che il punto di funzionamento scelto per la batteria manifesta un comportamento globalmente poco sensitivo rispetto a tutti i parametri analizzati. È quindi possibile confermare che il set di condizioni operative proposto ai fini dell'ottimizzazione di tale processo è anche intrinsecamente sicuro.

Si vince però chiaramente che i parametri più influenti dal punto di vista sensitività del massimo di temperatura nei reattori sono la temperatura della corrente principale di linea in ingresso al primo reattore ed il tempo di rampa. Tali parametri dovranno perciò essere monitorati per primi nel caso in cui venga introdotta una qualsiasi modifica nel set di condizioni operative che li riguarda.

Conclusioni

Obiettivo del lavoro era ricercare un criterio in grado classificare la sicurezza intrinseca di un set di condizioni operative già classificato come ottimale dal punto di vista della produttività desiderata.

A tal fine è stato perciò implementato un modello dinamico atto a simulare il processo su larga scala. Tale modello, implementando una logica di gestione input-output delle variabili di sistema, è risultato particolarmente efficace per riprodurre perturbazioni nei valori dei parametri di input.

L'analisi di sensitività condotta sul modello ha inoltre permesso di determinare i parametri che influenzano maggiormente la funzione obiettivo proposta nel criterio di Morbidelli e Varma: il massimo di temperatura all'interno dei reattori.

L'analisi è stata condotta in modo tale che gli incrementi dati a tutti i parametri analizzati fossero tali da non introdurre errori nell'analisi do-

vuti ad incrementi troppo grandi nei parametri (che andrebbero a modificare il punto di funzionamento analizzato) o variazioni troppo piccole (con problemi legati alla precisione numerica del software). Quest'approccio ha rivelato che i parametri che incidono maggiormente sulla modellazione dell'evento sono la temperatura della corrente principale di linea in ingresso al primo reattore ed il tempo di rampa. Nonostante ciò però la configurazione d'impianto selezionata è risultata sostanzialmente stabile in quanto i valori della sensitività parametrica oggettiva risultavano nell'intorno dello zero.

Concludendo, l'analisi di sensitività parametrica oggettiva effettuata dimostra come sia possibile condurre il processo in condizioni operative sicure lavorando in modalità isoterma. Tali condizioni, proprio per la logica di conduzione in continuo del sistema risultano anche essere ottimali dal punto di vista della produttività.

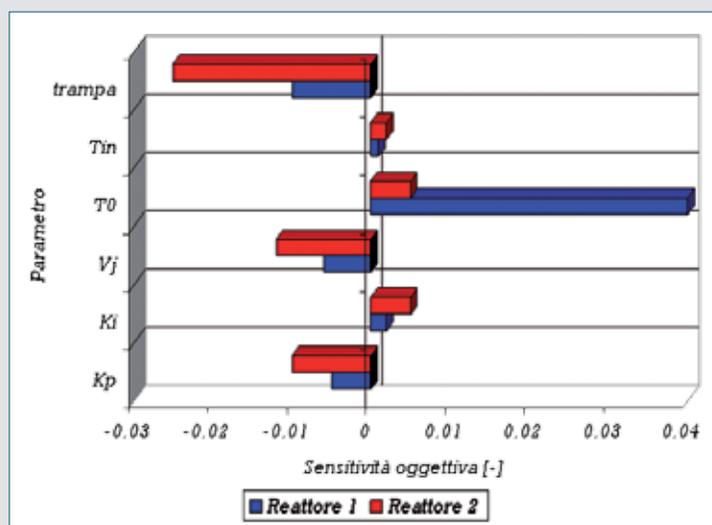


Fig. 7 - Risultati dell'analisi di sensitività parametrica oggettiva

Bibliografia

- [1] M. Morbidelli, A. Varma, *Chem. Eng. Sci.*, 1988, **43**, 91.
- [2] J.M. Zaldivar *et al.*, *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, 2005, **10**, 299.
- [3] C. Barkelew, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 1959, **25**, 37.
- [4] B.A.A. van Woezik, K.R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.*, 2001, **41**, 59.
- [5] J.M. Zaldivar *et al.*, *Chem. Eng. Process.*, 1995, **34**, 543.
- [6] N.C. Marziano *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 1998, **2**, 1973.

ABSTRACT

Runaway Reactions: from Semibatch to Flow

Fast and strongly exothermic reactions, referred to as runaway reactions, are often carried out in semibatch reactors to better control the heat evolution. Recently, in order to maximize productivity maintaining safe conditions, continuous reactors have been proposed. Unfortunately, strong thermal instabilities can arise in such systems during start-up because of inevitable liquid level fluctuations that, magnified by the temperature control strategy, can lead to a runaway phenomenon. In this work, a criterion, based on parametric sensitivity and able to verify the intrinsic safety of an optimum set of operating parameters, is presented.