

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Modellazione della cinetica di ossidazione dell'HMF ad acido 2,5-furandicarbossilico



Relatore

prof. Guido Saracco

Correlatore

prof.ssa Lidia Castoldi

Candidato

Fabio Giulietto

Dicembre 2017

A mia nonna Bruna

In collaborazione con



NOVAMONT

INDICE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUZIONE | 1 |
| 1.1 | Il 'Plastic issue' | 1 |
| 1.2 | Bio-PET o PEF | 3 |
| 1.3 | HMF e FDCA | 6 |
| 1.3.1 | Processo di ottenimento dell'HMF | 6 |
| 1.3.2 | Ossidazione dell'HMF a FDCA..... | 7 |
| 1.3.3 | Novamont S.p.A. | 8 |
| | | |
| 2 | REAZIONE DI OSSIDAZIONE..... | 9 |
| 2.1 | Premessa | 9 |
| 2.2 | Condizioni di reazione | 10 |
| | | |
| 3 | MODELLO MATEMATICO..... | 11 |
| 3.1 | Cinetica chimica..... | 11 |
| 3.2 | Determinazione degli ordini di reazione | 12 |
| 3.3 | Modellazione della cinetica - 5 equazioni | 17 |
| 3.3.1 | Scrittura delle equazioni cinetiche | 17 |
| 3.3.2 | Profilo di concentrazione (5) HMF..... | 18 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.3 | Profilo di concentrazione (5) HMFCFA..... | 18 |
| 3.3.4 | Profilo di concentrazione (5) DFF | 20 |
| 3.3.5 | Profilo di concentrazione (5) FCA..... | 21 |
| 3.3.6 | Profilo di concentrazione (5) FDCA..... | 23 |
| 3.4 | Modellazione della cinetica - 4 equazioni | 28 |
| 3.4.1 | Semplificazione del modello - HMFCFA..... | 28 |
| 3.4.2 | Scrittura delle equazioni cinetiche | 29 |
| 3.4.3 | Profilo di concentrazione (4) HMF..... | 30 |
| 3.4.4 | Profilo di concentrazione (4) DFF | 31 |
| 3.4.5 | Profilo di concentrazione (4) FCA..... | 33 |
| 3.4.6 | Profilo di concentrazione (4) FDCA..... | 35 |
| 3.5 | Equazioni cinetiche | 38 |
| 3.5.1 | Costanti cinetiche | 38 |
| 4 | MATLAB & DATA FITTING..... | 41 |
| 4.1 | Introduzione al linguaggio | 41 |
| 4.1.1 | Funzione <i>lsqcurvefit</i> | 41 |
| 4.1.2 | Descrizione dell'algoritmo di ottimizzazione | 43 |
| 4.2 | Scrittura del modello su Matlab..... | 45 |
| 4.2.1 | Istruzioni preliminari e definizione delle variabili..... | 45 |
| 4.2.2 | Codice del modello a 5 equazioni | 47 |
| 4.2.3 | Codice del modello a 4 equazioni | 48 |
| 4.3 | Esecuzione del Codice | 49 |
| 4.3.1 | Sintassi delle istruzioni operative | 49 |
| 4.3.2 | Istruzioni per visualizzare i risultati..... | 51 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | RISULTATI PROVE BIIC..... | 53 |
| 5.1 | Introduzione alle prove sperimentali | 53 |
| 5.2 | Grafici teorico sperimentali - 2.0..... | 54 |
| 5.2.1 | Prova BIIC 7 | 55 |
| 5.2.2 | Prova BIIC 8 | 58 |
| 5.2.3 | Prova BIIC 9 | 61 |
| 5.2.4 | Prova BIIC 10 | 64 |
| 5.2.5 | Considerazioni sull'efficacia di fitting del modello - 2.0..... | 71 |
| 5.3 | Grafici teorico sperimentali - 1.0..... | 72 |
| 5.3.1 | Prova BIIC 3 | 72 |
| 5.3.2 | Prova BIIC 4 | 74 |
| 5.3.3 | Considerazioni sull'efficacia di fitting del modello - 1.0..... | 77 |
| 5.4 | Confronto tra di tutte le prove BIIC..... | 78 |
| 5.4.1 | Confronto prove BIIC 3 e BIIC 4..... | 78 |
| 5.4.2 | Confronto prove BIIC 7 e BIIC 8..... | 80 |
| 5.4.3 | Confronto prove BIIC 4 e BIIC 7..... | 82 |
| 5.4.4 | Confronto prove BIIC 8 e BIIC 9..... | 84 |
| 5.4.5 | Confronto prove BIIC 7 e BIIC 9..... | 87 |
| 5.4.6 | Confronto fra tutte le costanti cinetiche | 89 |
| 6 | CONCLUSIONI..... | 91 |
| 6.1 | Considerazioni finali..... | 91 |
| 6.2 | Sviluppi futuri..... | 93 |
| 7 | RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 95 |

1 INTRODUZIONE

1.1 Il 'Plastic issue'

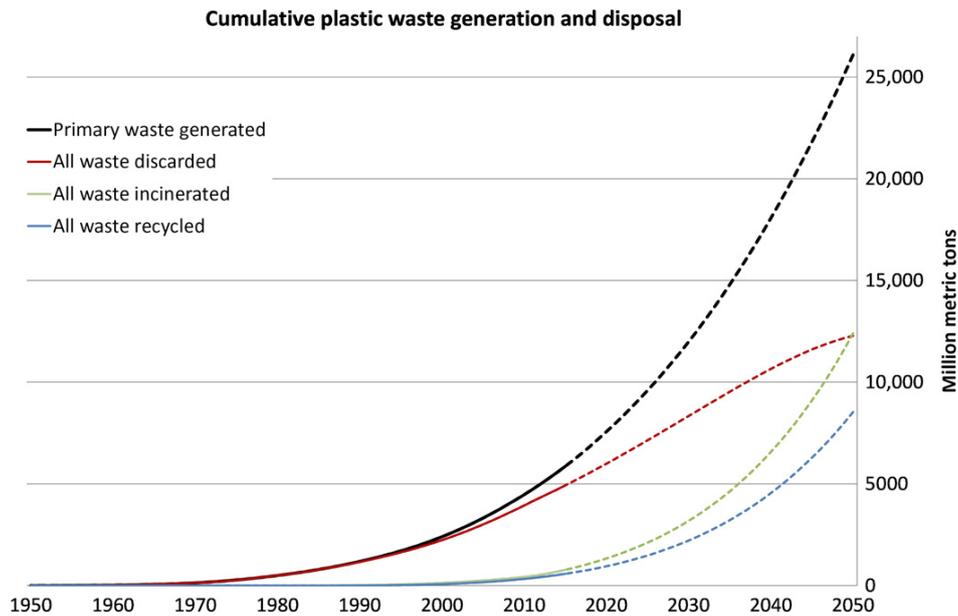
Le biomasse rappresentano una delle principali risposte moderne all'incremento del consumo di risorse fossili da parte dell'uomo e al relativo esaurimento di tali fonti di energia non rinnovabili [1]. Il crescente interesse nei confronti di un'alternativa sostenibile non riguarda esclusivamente l'identificazione di un sostituto al combustibile liquido, ma include la ricerca di una soluzione rinnovabile anche per quello che riguarda la produzione di *chemicals* [2]. Si stima infatti che più del 90% dei prodotti chimici di natura organica siano prodotti a partire dal petrolio e per cui considerabili a tutti gli effetti sostanze di matrice non rinnovabile [3].

Sebbene dunque l'argomento più attuale riguardi la sostituzione dei fossili nel settore dei combustibili da trasporto, la necessità di una soluzione sostenibile dal punto di vista ambientale interessa pienamente anche l'industria petrolchimica ed in tal caso anche quella relativa alla produzione di materie plastiche.

Un recente studio condotto dalla University of Georgia ha attestato che l'uomo ha riversato sul pianeta 8,3 miliardi di tonnellate di plastica. Tale calcolo tiene conto della produzione di materie plastiche su larga scala a partire dagli anni '50 fino ai giorni nostri. Di questo ammontare solo un quarto è attualmente ancora in uso nella sua forma originale, e si stima che la restante parte sia già divenuta rifiuto. Come attestato da Roland Geyer, professore della UCSB's Bren School of Environmental Science and Management, "all'incirca metà dell'acciaio prodotto dall'uomo è impiegato per il settore delle costruzioni per cui ha decenni di utilizzo - per le plastiche vale l'opposto in quanto metà dei materiali plastici fabbricati diventano rifiuti mediamente dopo quattro anni di impiego ed in alcuni casi anche dopo molto meno". [4]

La produzione mondiale di plastica è aumentata dai 2 ai circa 400 miliardi attuali in poco più di metà secolo ed il trend non accenna a diminuire come illustrato dall'immagine seguente che descrive l'evoluzione dei rifiuti generati, smaltiti, inceneriti e riciclati nei prossimi 30 anni [5].

Figura 1.1 *Cumulata della generazione e dello smaltimento dei rifiuti plastici [5]*



Nonostante la notevole attenzione catturata, l'impiego di biomasse a fini energetici e materiali ha sollevato innumerevoli controversie legate ai temi etici [6]. Uno dei principali riguarda l'impiego di prodotti organici appartenenti alla filiera agricola come materiale di partenza delle sintesi di natura chimica. Tale aspetto coinvolge non solo la riduzione diretta di rifornimento alla catena alimentare dell'uomo ma implica in aggiunta una riduzione dei terreni fertili adibiti all'agricoltura. L'esempio delle coltivazioni di canna da zucchero in Brasile rappresenta un caso reale riguardo l'interferenza del settore dell'energia con quello alimentare: non solo è stato registrato un ammanco nell'approvvigionamento delle scorte di cibo ma si è riscontrato un incremento dei prezzi del raccolto dovuto alla minore disponibilità sul mercato agricolo. Per questi motivi il mondo scientifico e industriale ha rivolto la propria attenzione verso materie prime di partenza non impattanti sulla filiera alimentare dell'uomo, ad esempio gli scarti lignocellulosici delle foreste e del settore agricolo [7].

1.2 Bio-PET o PEF

Se si considera come riferimento il continente europeo, il mercato della plastica è caratterizzato da una domanda pari a 48 milioni di tonnellate l'anno. Il settore più coinvolto è quello degli imballaggi che, con il 40% di market share, rappresentano la prima categoria per impiego. Tra le materie plastiche più prodotte c'è il Polipropilene (19%), che trova applicazione sia nel mondo delle confezioni alimentari sia in quello automotive e il Polivinilcloruro (10%) adoperato in svariati campi dell'edilizia [8].

Per quanto riguarda il settore delle bevande ed in generale quello delle bottiglie in plastica il materiale che domina il mercato è il PET (7%). Questo composto appartiene alla famiglia delle resine termoplastiche ed è ottenibile indifferentemente mediante uno dei due seguenti processi chimici: transesterificazione di glicole etilenico e dimetiltereftalato o esterificazione di acido tereftalico e glicole etilenico. Nel primo caso si ha coproduzione di acqua mentre nel secondo si forma metanolo. [9]

In Europa la frazione di plastica riciclata ogni anno corrisponde al 30% dell'intera produzione, considerando che il 40% è destinato al recupero energetico mentre il restante 30% viene disperso nell'ambiente [8]. Se si considera il solo PET la frazione recuperata annualmente corrisponde a circa il 60% [10] ossia al doppio dei quantitativi medi di tutte le materie plastiche. Questa percentuale è frutto sia di un processo di recupero efficace che soprattutto di una filiera di recupero efficiente. In molti paesi del europei infatti è possibile imbattersi in punti di raccolta del PET installati per lo più in prossimità di centri commerciali, ipermercati e anche piccoli supermercati. Tali installazioni prevedono il ritiro di bottiglie in plastica vuote in cambio di buoni spesa o addirittura di denaro contante, garantendo in tal modo una maggiore attenzione da parte del consumatore a fronte di un incentivo.

Il paragrafo appena riportato costituisce la premessa sul tema generale della ricerca di possibilità rinnovabili. Una alternativa non può essere ritenuta soluzione esclusivamente perché bio: è necessario che sia sostenibile non solo da un punto di vista sociale ed ambientale, ma garantisca un beneficio tecnologico tale da rendere l'innovazione una realtà economica indipendente dalla gemella fossile.

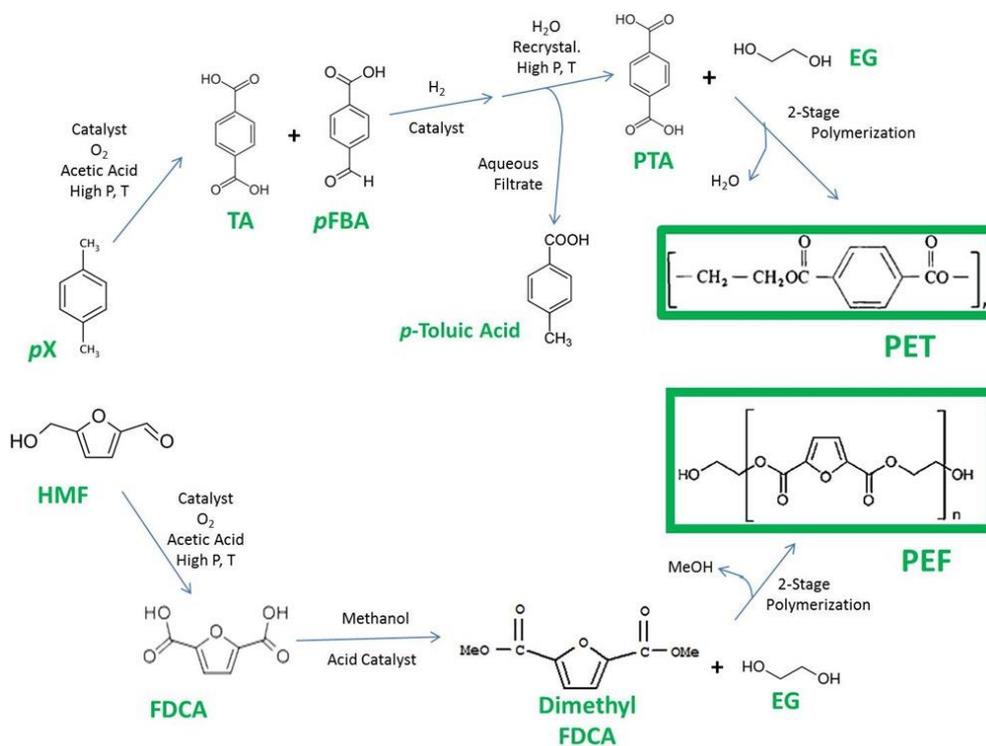
Se si considerano le bio-plastiche più promettenti in termini di sostenibilità e prestazioni, è possibile identificare due principali famiglie: la prima comprende polimeri come i poliidrossialcanoati (PHAs) la cui produzione prevede lo sfruttamento di vie metaboliche appartenenti a microrganismi bioingegnerizzati. L'altra famiglia comprende invece i biopolimeri sintetici, ottenuti a partire da biomassa attraverso processi chimici classici [11].

Nella presente analisi verrà preso in considerazione un composto appartenente a quest'ultima classe di bio-plastiche, l'alter ego biodegradabile, rinnovabile e sostenibile

del polietilentereftalato ossia il PEF. Il PEF o meglio polietilenfuranoato si ottiene tramite policondensazione e politransesterificazione di glicole etilenico e acido furandicarbossilico [11].

Nonostante PET e PEF abbiano una natura chimica di base assai differente, il percorso che porta alla sintesi del polimero a partire da una matrice acida è assai simile. Le analogie di emerse hanno permesso di credere che una volta raggiunta la sostenibilità economica nella fabbricazione del monomero di partenza, la fase di produzione del PEF potrà impiegare il processo già esistente per la sintesi del PET.

Figura 1.2 Percorsi di reazione del PET e PEF [12]



L'interesse nei confronti di questo polimero dal carattere rinnovabile e biodegradabile è crescente non solo dal punto di vista della sostenibilità, ma coinvolge un insieme di caratteristiche legate alle performance. Nella tabella seguente sono state riassunte alcune delle principali proprietà chimico fisiche del PEF e sono state messe a paragone con le omologhe del PET. Limitando l'analisi ad un semplice confronto numerico delle grandezze risulta evidente come i parametri del biopolimero risultino migliori rispetto al composto di origine fossile. Questa osservazione preliminare può essere poi tradotta in benefici pratici, a seconda del campo di applicazione di questo nuovo prodotto.

Il PEF è dotato di migliori proprietà di barriera e impedisce maggiormente il flusso di gas come ossigeno e anidride carbonica e di liquidi come l'acqua. Questa caratteristica risulta di fondamentale importanza nel settore del packaging, dal momento che garantisce ai prodotti una shelf life più duratura. Offre inoltre migliori prestazioni dal punto di vista termomeccanico, permettendo la realizzazione di prodotti più leggeri e sottili a parità di resa prestazionale.

Tabella 1.1 Confronto proprietà chimico fisiche PET e PEF [f]

| | | PEF | PET |
|---|---------------------------|------------|------------|
| Densità | <i>[g/cm³]</i> | 1,43 | 1,36 |
| Permeabilità O₂ | <i>[-]</i> | 0,0107 | 0,114 |
| Permeabilità CO₂ | <i>[-]</i> | 0,026 | 0,46 |
| T_g (transizione vetrosa) | <i>[°C]</i> | 88 | 76 |
| T_m (fusione) | <i>[°C]</i> | 210 - 230 | 250 - 270 |
| Modulo elastico | <i>[GPa]</i> | 3,1 - 3,3 | 2,1 - 2,2 |
| Snervamento | <i>[MPa]</i> | 90 - 100 | 50 - 60 |
| t_c (cristallizzazione quiescente) | <i>[min]</i> | 20 - 30 | 2 - 3 |

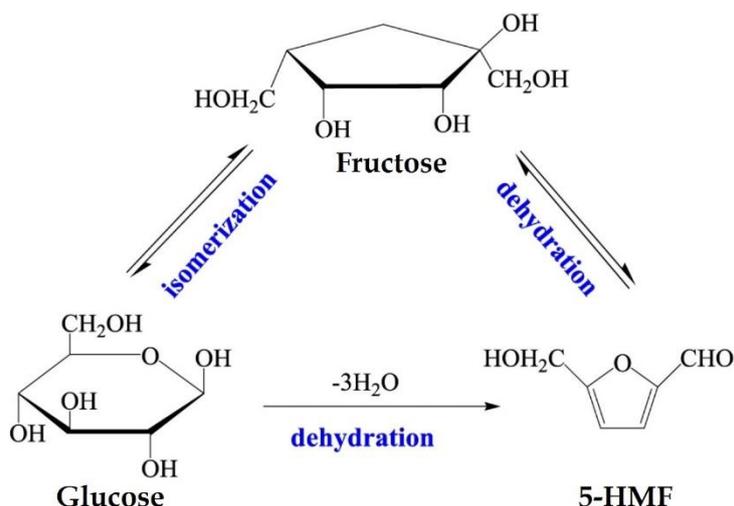
I prodotti come il PEF potrebbero competere con i chemicals derivanti dal petrolio in quanto semplici sostituti oppure come in questo caso possono realmente fornire un'alternativa funzionale unica che può essere ottenuta esclusivamente a partire dalle biomasse [13].

1.3 HMF e FDCA

1.3.1 Processo di ottenimento dell'HMF

Dopo aver brevemente presentato il contesto contemporaneo in cui si inserisce questa ricerca, nel paragrafo corrente verrà presentata la reazione che costituisce l'oggetto del presente studio ossia l'ossidazione dell'HMF ad acido 2,5-furandicarbossilico. Quest'ultima rappresenta uno step intermedio nell'ottenimento del PEF, in quanto il prodotto FDCA rappresenta il monomero di partenza per la sintesi polimerica; in maniera analoga l'HMF non corrisponde effettivamente al primo reagente di partenza, in quanto viene ottenuto a sua volta da un monosaccaride. [14]

Figura 1.3 Isomerizzazione e disidratazione del fruttosio [15]

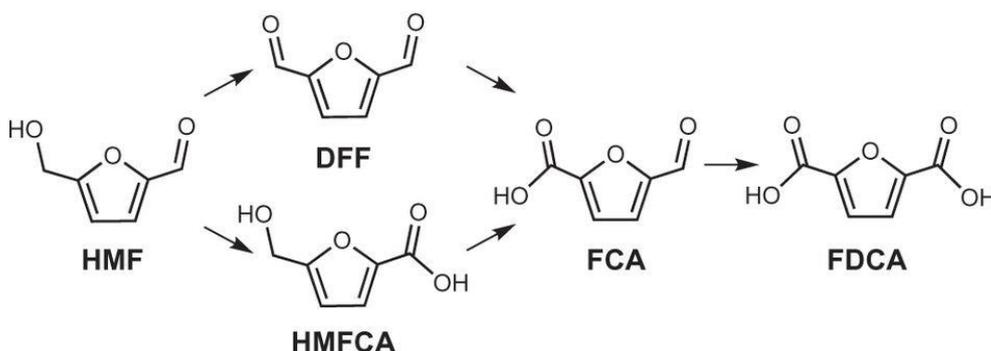


Per questo motivo risulta opportuno introdurre sinteticamente i passaggi che portano all'ottenimento dell'HMF al fine di comprenderne al meglio l'effettiva natura sostenibile dal punto di vista ambientale. L'idrossimetilfurfurale è ottenuto tramite un processo in catalisi acida (H₃PO₄) di disidratazione di differenti carboidrati. Sebbene il glucosio rappresenti la materia prima migliore in termini industriali in quanto più abbondante ed economico, questo monosaccaride non consente il raggiungimento di rese elevate a causa della stabilità dell'anello piranosico. Dal momento che quest'ultimo è termodinamicamente più stabile di un anello piranosico, il processo prevede uno step preliminare di isomerizzazione del glucosio a fruttosio, il quale consente il raggiungimento di rese di disidratazione maggiori [16]. Rese altresì elevate nella produzione di HMF sono possibili tramite l'impiego di biomassa come fonte di partenza: una combinazione di pretrattamenti acido/base seguiti da un processo di trasformazione catalitica di scarti lignocellulosici [17].

1.3.2 Ossidazione dell'HMF a FDCA

L'ossidazione dell'HMF a FDCA rappresenta una delle risposte alla volontà di ridurre la dipendenza dalle risorse non rinnovabili. Questa reazione rappresenta lo step cruciale dell'intero processo che parte dal glucosio e giunge al PEF e per questo motivo corrisponde all'ostacolo più grande dal punto di vista della ricerca. Prima di presentare i temi principali su cui si svolge la sfida scientifica è opportuno presentare il percorso stesso della reazione di ossidazione.

Figura 1.4 Reazione completa di ossidazione dell'HMF a FDCA [18]

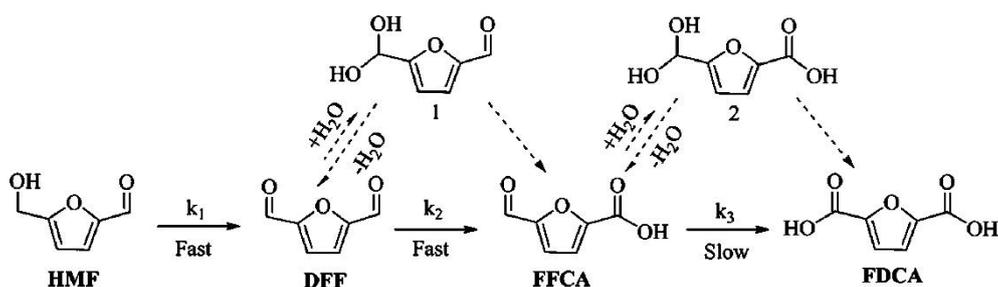


Complessivamente la reazione si divide in più step ossidativi durante i quali si aggiunge rispettivamente al composto di partenza $\frac{1}{2}$ mole di O_2 . Il primo step prevede la formazione di due intermedi a partire dal 5-idrossimetil-2-furfurale (HMF): il 2,5-diformilfurano o 2,5-furandicarbossialdeide (DFF) e l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA). Nel caso l'ossigeno attacchi il ramo ossidrilico dell'HMF si avrà la formazione dell'aldeide, mentre in occasione di ossidazione del ramo aldeidico si formerà l'idrossiacido. È importante notare come l'ossidazione successiva porti indifferentemente i due composti appena formati alla produzione dell'acido 5-formil-2-furancarbossilico (FCA). Infine l'ultimo step di ossidazione prevede l'aggiunta di un atomo di Ossigeno al gruppo aldeidico del monoacido, dando origine al prodotto finale ossia l'acido 2,5-furandicarbossilico.

La vera sfida scientifica circa questa reazione di ossidazione si sta tenendo sull'ottimizzazione delle condizioni di reazione e sulla scelta del catalizzatore che permettano la sostenibilità economica di un eventuale scale up industriale del processo. In letteratura sono presentati esempi di prove sperimentali nelle quali è stata impiegata un'ampia gamma di catalizzatori, differenti tra loro sia per la natura chimica che per lo stato fisico. Tra gli studi più rilevanti si trovano esperienze condotte usando catalizzatori bimetallici Pd-Au [1] o Pt-Au [2] e catalizzatori ad un unico metallo raro supportato come Ru/C [3] o Au/TiO₂ [6]. Considerati i costi elevati per l'acquisto di metalli nobili si è provato a condurre tale ossidazione in assenza di catalizzatore, con l'impiego di NaOH in dimetilformammide come solvente al fine di promuovere l'ossidazione [19].

Inoltre nella letteratura scientifica sono frequenti le esperienze che prevedono una semplificazione della reazione appena presentata in quanto nel processo non si osserva la presenza del composto HMFCFA. Tale fenomeno viene registrato quando la reazione è condotta in presenza di un catalizzatore e soprattutto quando le condizioni di reazione prevedono un eccesso di base, ossia un numero di equivalenti superiore a quello dell'HMF caricato in soluzione [20]. Lo schema di reazione presentato di seguito è quello che è stato impiegato durante la fase sperimentale del presente studio.

Figura 1.5 Reazione semplificata di ossidazione dell'HMF a FDCA [20]



1.3.3 Novamont S.p.A.

La reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA rappresenta una delle risposte del mondo scientifico-industriale alla volontà di ridurre la dipendenza dalle risorse non rinnovabili. In questo contesto si inserisce Novamont S.p.A, una realtà industriale che nasce dall'esperienza della Scuola di Scienza dei Materiali Montedison, con l'obiettivo di sviluppare un progetto ambizioso di integrazione tra chimica, ambiente e agricoltura: *Chimica vivente per la qualità della vita*. Oggi l'azienda ha raggiunto una leadership riconosciuta a livello internazionale nel settore delle bio-plastiche e dei bio-chemicals, promuovendo attraverso un nuovo modello di sviluppo sostenibile, la transizione da un'economia di prodotto ad un'economia di sistema.

"La mission aziendale è quella di sviluppare bio-plastiche e bio-chemicals, fornendo soluzioni applicative a basso impatto ambientale e che garantiscano lungo tutto il loro ciclo di vita un uso efficiente delle risorse con vantaggi sociali, economici ed ambientali di sistema." [21].

2 REAZIONE DI OSSIDAZIONE

2.1 Premessa

Lo studio condotto in collaborazione con Novamont S.p.A. ha richiesto la firma di una *lettera di segretezza per quanto attiene a informazioni, dati, conoscenze e documenti relativi a processi aziendali/produttivi e/o prodotti di NOVAMONT S.p.A., alla stessa forniti e/o dalla stessa acquistati in qualsiasi forma.* Da qui la necessità di non divulgare l'esatta descrizione delle metodologie, dei prodotti e dei quantitativi impiegati durante lo svolgimento dell'intero progetto. Il lavoro dunque prevedrà la descrizione puntuale solamente di alcuni dei dettagli dell'attività svolta, fornendo intervalli numerici, valori normalizzati all'unità e grafici muti in sostituzione di quelle informazione considerate sensibili ai fini della ricerca interna.

Il presente elaborato si pone come obiettivo lo studio della reazione di ossidazione dell'idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) ed in particolare tratta la derivazione di un modello matematico atto a simulare l'evoluzione nel tempo della concentrazione delle specie presenti nel sistema reattivo. Tale modello è stato in seguito impiegato per la determinazione delle costanti cinetiche del processo in esame.

La prima parte dello studio condotto è stata caratterizzata da un'analisi preliminare della cinetica chimica, esaminando dal punto di vista teorico la sequenza dei vari step di reazione. Tale esercizio ha portato alla scrittura di un sistema parametrico di equazioni differenziali volte a simulare i profili di concentrazione dei vari composti. La seconda parte, di carattere sperimentale, ha previsto l'esecuzione di una serie di prove pratiche mediante un impianto pilota per l'ossidazione multifase.

2.2 Condizioni di reazione

Lo svolgimento delle esperienze in laboratorio ha coinvolto un team multidisciplinare di ricercatori, impegnati su differenti fronti, a partire dall'ingegneria e manutenzione fino ai reparti di chimica analitica e di sintesi polimerica. Di seguito sono riassunte le principali fasi che hanno caratterizzato lo svolgimento dell'intero processo.

- Preparazione di reagenti, catalizzatore, agenti additivi (antischiuma)
- Setup di reattore, caldaia e sistema di pompaggio
- Caricamento reagenti e avvio sistemi di controllo
- Monitoraggio continuo della reazione e dei parametri di processo (T, P, %CO₂)
- Campionamento periodico della soluzione durante la reazione
- Analisi visiva preliminare del contenuto del campione (aggiunta di HCl per verificare l'eventuale presenza di precipitato bianco - FDCA)
- Analisi quantitativa allo spettrofotometro del campione
- Analisi qualitativa e quantitativa della resa a polimero

Le attività sperimentali hanno richiesto l'utilizzo di un impianto pilota con ricircolo costituito da un reattore in pressione da 10 L, avvolto da una camicia collegata ad una caldaia ad olio diatermico. Tale reattore è caratterizzato da un coefficiente di scambio di materia $K_L \cdot a$ maggiore di 7 sec^{-1} e garantisce in questo modo un elevato mass transfer tra la soluzione liquida e la fase gassosa; il ricircolo è assicurato da una pompa motorizzata a iniezione fissata a 50 - 60 Hz. Il processo di ossidazione è stato condotto con aria ad una portata compresa tra i 10 ed i 30 NL/min, in modo da ridurre i costi di impiego dell'ossigeno puro. Per quanto riguarda i parametri di processo, si è operato a Temperatura elevata, in un intervallo compreso tra i 110 ed i 140 °C e a Pressione elevata, compresa tra i 15 ed i 30 bar.

Il catalizzatore impiegato durante la reazione appartiene alla categoria dei metalli rari; è stato depositato su di una matrice carboniosa per evitarne la dispersione e per incrementarne l'area superficiale agevolando l'accesso ai siti attivi.

Al termine della parte sperimentale sono stati raccolti tutti i dati relativi a ciascuna prova insieme ai risultati delle analisi dei vari campioni. In questo modo sono state costruite le curve empiriche concentrazione-tempo relative alle singole specie ed è stato possibile il confronto con i profili derivati dallo studio teorico. Tramite l'impiego del modello matematico sono stati infine ricavati i valori dei parametri cinetici relativi alla reazione di ossidazione dell'HMF ad acido 2,5-furandicarbossilico.

3 MODELLO MATEMATICO

3.1 Cinetica chimica

La cinetica chimica è una materia che si occupa di studiare le velocità dei processi chimici, investigando l'effetto del meccanismo di reazione e delle differenti condizioni ambientali che caratterizzano ciascuna reazione chimica.

Tale scienza permette inoltre di derivare modelli matematici che rappresentino il comportamento delle reazioni chimiche e di conseguenza descrivano l'evoluzione della concentrazione di ogni singolo composto nel tempo.

$$r = k [X]^m [Y]^n \quad (3.1)$$

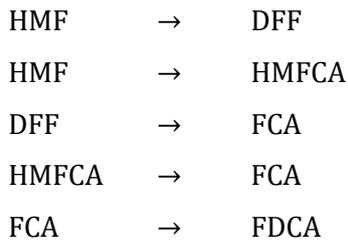
La cinetica di una reazione viene descritta tramite equazioni cinetiche, relazioni matematiche che collegano attraverso una legge di potenza la velocità della reazione stessa alla concentrazione delle specie presenti ($[X]$ e $[Y]$) tramite parametri fissati dalla termodinamica detti costanti cinetiche (k). I termini (m , n) che compaiono ad esponente delle concentrazioni rappresentano gli ordini di reazione i quali spesso differiscono dai coefficienti stechiometrici della reazione.

L'obiettivo principale di questo studio comprende la derivazione delle equazioni cinetiche legate alla reazione di ossidazione dell'idrossimetilfurfurale ad acido furandicarbossilico. Tale procedimento analitico porterà all'ottenimento di un sistema parametrico volto a descrivere il comportamento teorico delle specie coinvolte nel processo di modellizzazione della reazione in esame.

3.2 Determinazione degli ordini di reazione

Nel processo di derivazione delle equazioni cinetiche di una reazione chimica, uno passaggio operativo fondamentale è rappresentato dalla determinazione degli ordini di reazione per ciascuno step di reazione.

Studiando la reazione di ossidazione del HMF a FDCA sono stati individuati 5 step elementari di reazione del tipo:



Si nota come la reazione di scomparsa del HMF dia luogo a due reazioni parallele che contemporaneamente consumano il medesimo reagente con differenti velocità a seconda della cinetica. Un discorso analogo ma opposto può essere fatto per la reazione intermedia di formazione di FCA: sia il DFF che l'HMFCFA contribuiscono alla produzione di acido furancarbossilico, nuovamente con differenti velocità a seconda della cinetica.

Di conseguenza è possibile riportare per ciascuno step di reazione l'equazione cinetica corrispondente secondo il modello sopra riportato.

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{dt} = -k_1 C_{\text{HMF}}^{n1} - k_2 C_{\text{HMF}}^{n2} \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_{\text{HMFCFA}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}}^{n1} - k_3 C_{\text{HMFCFA}}^{n3} \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{\text{DFF}}}{dt} = k_2 C_{\text{HMF}}^{n2} - k_4 C_{\text{DFF}}^{n4} \quad (3.4)$$

$$\frac{dC_{\text{FCA}}}{dt} = k_3 C_{\text{HMFCFA}}^{n3} + k_4 C_{\text{DFF}}^{n4} - k_5 C_{\text{FCA}}^{n5} \quad (3.5)$$

$$\frac{dC_{\text{FDCA}}}{dt} = k_5 C_{\text{FCA}}^{n5} \quad (3.6)$$

Il primo step operativo per ottenere il profilo di concentrazione quindi corrisponde all'identificare i vari ordini di reazione che, nel caso specifico, corrispondono ai parametri $n1$, $n2$, $n3$, $n4$ e $n5$.

Uno degli approcci più comunemente impiegati è il 'metodo integrale, che permette di ricavare una stima dell'ordine di reazione osservando l'andamento delle concentrazioni e registrandone il valore ad intervalli di tempo precisi. Tale metodo si basa sull'ipotizzare un ordine per la cinetica di reazione e sulla base dell'equazione associata, integrare l'espressione ottenendo il profilo di concentrazione. Si procede linearizzando la relazione ottenuta e riportando su di un grafico i valori empirici.

Se i punti sperimentali si distribuiscono nello spazio con l'andamento proprio della relazione matematica linearizzata, ciò significa che l'ordine di reazione ipotizzato all'inizio risulta essere la stima corretta.

In caso contrario si procede con una nuova stima e conseguente verifica. Spesso le principali ipotesi circa l'ordine di reazioni coinvolgono cinetiche di ordine zero, uno o al massimo due. Sebbene questi valori coprano un'ampia gamma di reazioni chimiche, il motivo principale di queste ipotesi è dovuto al voler semplificare gli step di calcolo, rendendo meno onerosi i passaggi per la determinazione delle costanti cinetiche.

Per quanto riguarda la reazione in esame, si è partiti dal primo step, ossia l'ossidazione del HMF ed è stata fissata un cinetica di ordine 1. Il passaggio successivo ha previsto l'ottenimento dell'espressione matematica e seguito dell'integrazione dell'equazione cinetica di primo ordine.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3.7)$$

$$\int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad (3.8)$$

$$C(t) = C_0 \cdot \exp(-kt) \quad (3.9)$$

Tale relazione è stata poi linearizzata al fine di semplificare la disposizione dei dati sperimentali all'interno di un grafico.

$$\ln C(t) = \ln C_0 - kt \quad (3.10)$$

Viene così diagrammato in ordinata il logaritmo della concentrazione della specie analizzata e in ascissa il tempo della reazione. Di seguito sono riportati i grafici relativi ai valori sperimentali del HMF per ciascuna delle 4 prove eseguite. I valori di concentrazione e tempo sono stati normalizzati rispetto alla concentrazione iniziale di HMF e alla durata totale della prova.

Grafico 3.1 ordine di reazione HMF prova 7

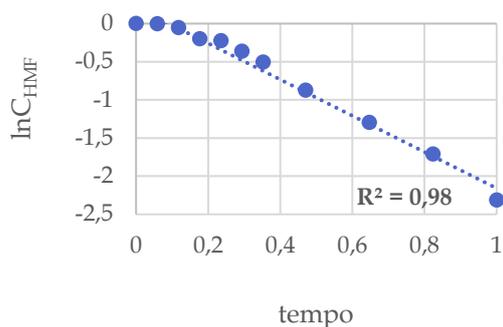


Grafico 3.2 ordine di reazione HMF prova 8

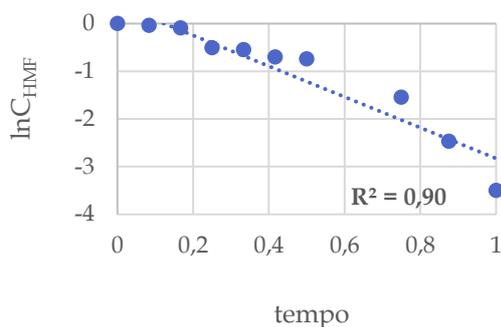


Grafico 3.3 ordine di reazione HMF prova 9

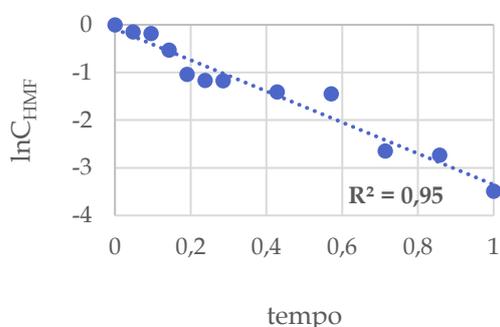
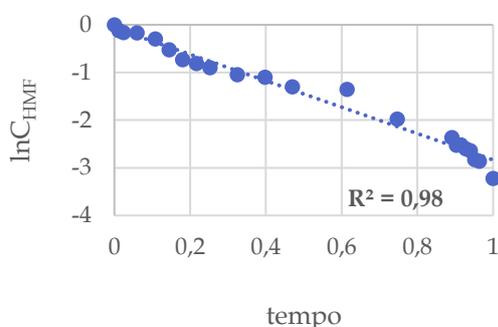


Grafico 3.4 ordine di reazione HMF prova 10



Per ciascuna prova i dati sperimentali riportati sul grafico secondo la relazione matematica 1.10 sono stati interpolati tramite regressione lineare. Visivamente si può notare come per ciascuna prova i valori empirici si posizionino sul grafico lungo una retta; prova matematica ne è il valore di R^2 , che per ciascuna prova non vale mai meno di 0,9. Tutto ciò dimostra che l'assunzione iniziale di cinetica del primo ordine per il primo step di reazione è valida.

Il ragionamento sopra condotto può essere applicato in modo analitico esclusivamente al primo step di reazione. Tutti gli altri passaggi da un composto al successivo prevedono l'integrazione di equazioni cinetiche più complesse, frutto della correlazione dei vari intermedi reattivi. Per questi ultimi è stato impostato un ragionamento semplificato, cercando di ricondursi al caso presentato per l'HMF e stimare più agevolmente l'ordine di reazione. Un intermedio di reazione per l'appunto è una specie chimica che durante il decorso della reazione assume in una prima parte il ruolo del prodotto, per poi trasformarsi in reagente ed essere del tutto consumato al termine del processo.

Una volta accertato tale comportamento, è possibile assumere dunque che il profilo di tali intermedi sia caratterizzato dalla somma di due equazioni cinetiche: la prima legata alla natura prodotto e la seconda a quella reagente.

Ipotizzando per entrambe le equazioni una cinetica del primo ordine è possibile studiare il profilo sperimentale analizzando l'andamento come combinazione di due rette a pendenza opposta.

Di seguito vengono riportati i risultati di due prove sperimentali in cui è stato analizzato il comportamento del composto DFF.

Grafico 3.5 ordine di reazione DFF prova 7

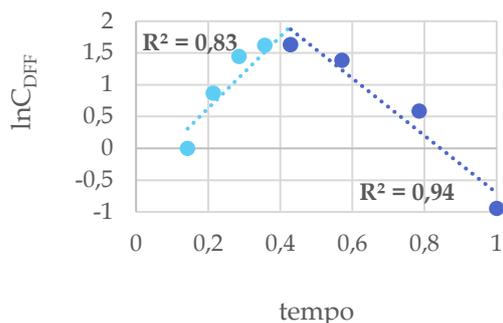
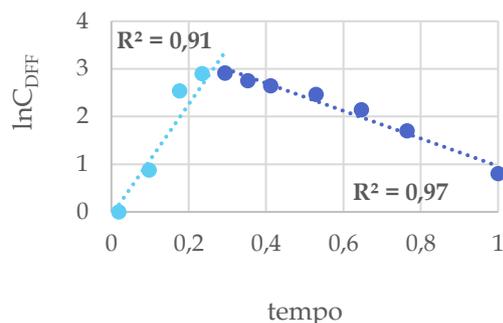


Grafico 3.6 ordine di reazione DFF prova 10



Avendo preso come riferimento il ragionamento matematico effettuato per l'HMF anche in questo caso le equazioni cinetiche sono state linearizzate per cui la disposizione dei punti lungo una retta equivale a confermare l'ipotesi iniziale di cinetica di ordine 1. Come si può notare dai grafici appena riportati è possibile identificare due andamenti rettilinei, attribuibili al doppio comportamento assunto da un intermedio di reazione. Per ciascuna delle due rette è stato riportato l'indice matematico R^2 che nuovamente attesta l'effettiva disposizione dei punti sperimentali lungo un profilo lineare per entrambi gli step reattivi.

L'approccio appena descritto è stato impiegato anche per un altro intermedio ossia il FCA. Nuovamente si può notare la natura duale di tale specie e che linearizzando la combinazione di due equazioni cinetiche si deduce ancora una volta che l'approssimazione a due equazioni cinetiche del primo ordine è supportata da valori di R^2 maggiori di 0,8 per il primo step e praticamente unitari per il secondo.

Grafico 3.7 ordine di reazione FCA prova 8

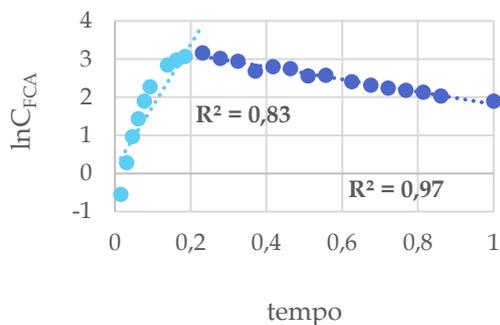
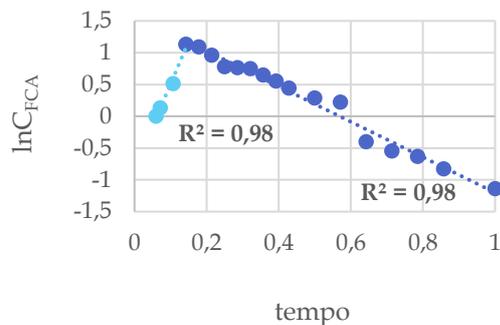


Grafico 3.8 ordine di reazione FCA prova 9



Infine per quanto riguarda il prodotto finale della reazione, ossia il FDCA è possibile riferirsi nuovamente al caso del HMF senza effettuare più alcuna assunzione. Dalla linearizzazione dell'equazione cinetica si ottiene quindi l'espressione di una sola retta. Anche per quest'ultima specie la disposizione dei punti sperimentali segue un profilo lineare per cui risulta consistente l'ipotesi di cinetica del primo ordine per questo ultimo step di reazione.

Grafico 3.9 ordine di reazione FDCA prova 7

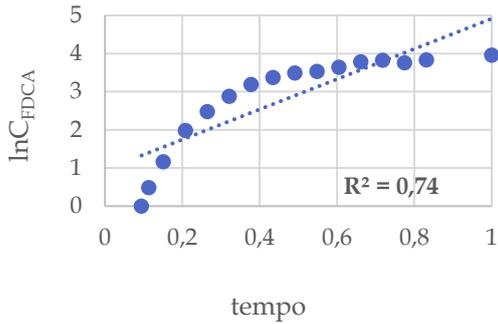
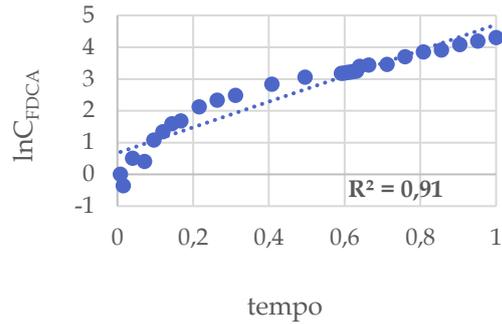


Grafico 3.10 ordine di reazione FDCA prova 10



In questo modo, con il supporto del metodo appena descritto è stato possibile semplificare l'approccio alle equazioni cinetiche della reazione in esame stimandone in maniera semplice ed efficace gli ordini reattivi di ciascuno step a partire dalle evidenze sperimentali.

3.3 Modellazione della cinetica – 5 equazioni

3.3.1 Scrittura delle equazioni cinetiche

Una volta stabilito quindi che l'ordine di reazione per ciascuna reazione può essere considerato unitario, si ottengono le espressioni cinetiche per tutti gli step intermedi.

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{dt} = -k_1 C_{\text{HMF}} - k_2 C_{\text{HMF}} \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_{\text{HMFCA}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}} - k_3 C_{\text{HMFCA}} \quad (3.12)$$

$$\frac{dC_{\text{DFD}}}{dt} = k_2 C_{\text{HMF}} - k_4 C_{\text{DFD}} \quad (3.13)$$

$$\frac{dC_{\text{FCA}}}{dt} = k_3 C_{\text{HMFCA}} + k_4 C_{\text{DFD}} - k_5 C_{\text{FCA}} \quad (3.14)$$

$$\frac{dC_{\text{FDCA}}}{dt} = k_5 C_{\text{FCA}} \quad (3.15)$$

Sulla base delle cinetiche appena ricavate è stato condotto uno studio matematico di modellazione, al fine di ricavare per ciascuna equazione l'espressione della concentrazione di ciascun intermedio, espressa come funzione del tempo. L'intero processo è stato condotto tramite integrazione analitica delle singole equazioni differenziali al fine di ottenere una funzione esplicita nel tempo della concentrazione stessa.

Di seguito dunque si riporta l'intero ragionamento matematico che ha portato all'ottenimento dei profili di concentrazione, giustificato in ogni singolo passaggio di integrazione. Ciascuna equazione differenziale verrà risolta secondo integrazione indefinita, così da poter identificare l'insieme di primitive della funzione integranda e di conseguenza individuare la soluzione tramite l'inserimento delle condizioni al contorno.

3.3.2 Profilo di concentrazione (5) HMF

La prima integrazione riguarda il profilo di concentrazione del HMF. Dal momento che si tratta dell'unica specie presente ad inizio reazione tra quelle trattate in questa modellazione, ci si attende un andamento decrescente volto a significare la scomparsa del composto durante la reazione. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare a variabili separabili'.

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{\text{HMF}} \quad (3.16)$$

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{C_{\text{HMF}}} = -(k_1 + k_2)dt \quad (3.17)$$

Una volta raggiunta questa forma standard è possibile integrare ambo i membri dell'equazione differenziale, inserendo gli opportuni estremi di integrazione. Nel caso del HMF si ha che al tempo zero la concentrazione corrisponde al valore iniziale ossia a quello della soluzione caricata, mentre ad un generico tempo 't' la concentrazione assumerà il corrispondente valore 'C'.

$$\int_{C_{\text{HMF}}^0}^{C_{\text{HMF}}} \frac{dC_{\text{HMF}}}{C_{\text{HMF}}} = \int_0^t -(k_1 + k_2)dt \quad (3.18)$$

$$\ln \frac{C_{\text{HMF}}}{C_{\text{HMF}}^0} = -(k_1 + k_2)t \quad (3.19)$$

Una volta risolto l'integrale si esplicita la concentrazione di HMF ottenendo in questo modo l'espressione finale

$$C_{\text{HMF}} = C_{\text{HMF}}^0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (3.20)$$

3.3.3 Profilo di concentrazione (5) HMFCA

La seconda integrazione riguarda il profilo di concentrazione del HMFCA. Questa specie corrisponde ad un intermedio di reazione, per cui un composto che in una prima fase si forma dalla scomparsa del HMF e successivamente funziona come reagente per una seconda fase, andando in questo modo ad essere consumato. Per questo motivo ci si attende un andamento crescente nella prima fase fino al raggiungimento di un massimo dal quale ha inizio un andamento decrescente che

corrisponde per l'appunto all'avanzamento del secondo step di reazione. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del 1° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{\text{HMFC A}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}} - k_3 C_{\text{HMFC A}} \quad (3.21)$$

Nell'equazione sopra riportata si sostituisce l'espressione della concentrazione appena ricavata del HMF, ottenendo così l'equazione completa e pronta per l'integrazione.

$$\frac{dC_{\text{HMFC A}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}}^0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t] - k_3 C_{\text{HMFC A}} \quad (3.22)$$

Per rendere più agevole il processo di integrazione, questa equazione differenziale può essere riscritta seguendo un modello parametrico.

$$\frac{dx_1}{dt} = a \cdot \exp(-b \cdot t) - c \cdot x_1 \quad (3.23)$$

Di seguito è riportato un elenco del cambio di variabili operato nell'equazione precedente.

$$\begin{aligned} x_1 &= C_{\text{HMFC A}} \\ a &= k_1 C_{\text{HMF}}^0 \\ b &= (k_1 + k_2) \\ c &= k_3 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Una volta ultimata la sostituzione è possibile procedere con l'integrazione dell'equazione semplificata.

$$x_1 = \frac{a \cdot \exp(-b \cdot t)}{c - b} + \varphi_1 \cdot \exp(-c \cdot t) \quad (3.25)$$

L'equazione sopra riportata rappresenta l'insieme delle primitive della funzione integranda, con φ_1 costante di integrazione; di conseguenza per individuare la soluzione è necessario l'inserimento delle condizioni al contorno. Sapendo che al tempo zero la concentrazione di HMFC A è pari a zero in quanto non è presente nella soluzione iniziale, è possibile ricavare il valore della costante di integrazione φ_1 .

$$C_{\text{HMFC A}}|_{t=0} = x_1|_{t=0} = 0 \quad (3.26)$$

$$0 = \frac{a \cdot \exp(-b \cdot 0)}{c - b} + \varphi_1 \cdot \exp(-0 \cdot t) \quad (3.27)$$

$$\varphi_1 = -\frac{a}{c - b} \quad (3.28)$$

A questo punto, inserendo il valore di φ_1 all'interno dell'insieme delle primitive, si ottiene l'espressione finale della soluzione semplificata.

$$x_1 = \frac{a}{c - b} \cdot [\exp(-b \cdot t) - \exp(-c \cdot t)] \quad (3.29)$$

L'ultimo passaggio richiede la sostituzione dei parametri con le variabili iniziali, in modo da ottenere l'espressione finale del profilo di concentrazione di HMFCA nel tempo.

$$C_{\text{HMFCA}} = \frac{k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} \cdot \{\exp[-(k_1 + k_2)t] - \exp(-k_3 \cdot t)\} \quad (3.30)$$

3.3.4 Profilo di concentrazione (5) DFF

La terza integrazione riguarda il profilo di concentrazione del DFF. Dal momento che l'HMF reagisce secondo due reazioni parallele si ha che il comportamento delle due specie intermedie all'interno della reazione risulta lo stesso. Per tale motivo anche questo composto in una prima fase si forma dalla scomparsa del HMF e successivamente funziona come reagente per una seconda fase, andando in questo modo ad essere consumato. Analogamente quindi ci si attende un andamento crescente nella prima fase fino al raggiungimento di un massimo dal quale ha inizio un andamento decrescente che corrisponde per l'appunto all'avanzamento del secondo step di reazione. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{\text{DFF}}}{dt} = k_2 C_{\text{HMF}} - k_4 C_{\text{DFF}} \quad (3.31)$$

Di conseguenza, viste le premesse sul comportamento di tale specie, si avrà che l'equazione cinetica per il DFF sarà identica a quella del HMFCA a meno delle costanti cinetiche stesse. Gli step analitici dunque si ripetono, a partire dall'identificazione di un'equazione parametrica sostitutiva, all'integrazione della stessa e all'individuazione della costante φ che caratterizza la soluzione.

Per analogia con l'equazione precedente è possibile dunque ricavare l'espressione per il profilo di concentrazione di DFF.

$$C_{DFF} = \frac{k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)} \cdot \{\mathbf{exp}[-(k_1 + k_2)t] - \mathbf{exp}(-k_4 \cdot t)\} \quad (3.32)$$

3.3.5 Profilo di concentrazione (5) FCA

La quarta integrazione riguarda il profilo di concentrazione del FCA. Questa specie corrisponde nuovamente ad un intermedio di reazione, per cui un composto che in una prima fase si forma dalla scomparsa dei precedenti intermedi HMFCA e DFF e successivamente funziona come reagente per formare FDCA, andando in questo modo ad essere consumato. Per questo motivo ci si attende analogamente ai casi precedenti un andamento crescente nella prima fase fino al raggiungimento di un massimo dal quale ha inizio un andamento decrescente che corrisponde per l'appunto all'avanzamento del secondo step di reazione.

Rispetto agli intermedi visti sino ad ora però questo composto tenderà a formarsi più avanti nella reazione per cui il massimo sarà più spostato verso destra considerando un asse che identifica il tempo di decorrenza della reazione. In aggiunta varierà anche l'altezza del massimo stesso, ossia la concentrazione della specie in soluzione: nei primi due casi si avevano due prodotti a partire da un unico reagente mentre in quest'ultimo caso si avranno concentrazioni superiori frutto di un doppio contributo come reagenti da parte sia di HMFCA che DFF. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{FCA}}{dt} = k_3 C_{HMFCA} + k_4 C_{DFF} - k_5 C_{FCA} \quad (3.33)$$

Nell'equazione sopra riportata si sostituiscono le espressioni delle concentrazioni appena ricavate di HMFCA e DFF, ottenendo così l'equazione completa e pronta per l'integrazione.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FCA}}{dt} = & k_3 \frac{k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} \cdot \{\mathbf{exp}[-(k_1 + k_2)t] - \mathbf{exp}(-k_3 \cdot t)\} + \\ & + k_4 \frac{k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)} \cdot \{\mathbf{exp}[-(k_1 + k_2)t] - \mathbf{exp}(-k_4 \cdot t)\} - k_5 C_{FCA} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Per rendere più agevole il processo di integrazione, questa equazione differenziale può essere riscritta seguendo un modello parametrico.

$$\frac{dx_2}{dt} = a \cdot [\mathbf{exp}(-b \cdot t) - \mathbf{exp}(-c \cdot t)] + g \cdot [\mathbf{exp}(-b \cdot t) - \mathbf{exp}(-m \cdot t)] - h \cdot x_2 \quad (3.35)$$

Di seguito è riportato un elenco del cambio di variabili operato nell'equazione precedente.

$$x_2 = C_{FCA}$$

$$a = \frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}$$

$$b = (k_1 + k_2)$$

$$c = k_3 \quad (3.36)$$

$$g = \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}$$

$$m = k_4$$

$$h = k_5$$

Una volta ultimata la sostituzione è possibile procedere con l'integrazione dell'equazione semplificata.

$$x_2 = -\frac{a+g}{b-h} \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t) + \frac{a \cdot \mathbf{exp}(-c \cdot t)}{c-h} - \frac{g \cdot \mathbf{exp}(-m \cdot t)}{h-m} + \varphi_2 \cdot \mathbf{exp}(-h \cdot t) \quad (3.37)$$

$$x_2 = -\frac{a \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t)}{b-h} + \frac{a \cdot \mathbf{exp}(-c \cdot t)}{c-h} - \frac{g \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t)}{b-h} - \frac{g \cdot \mathbf{exp}(-m \cdot t)}{h-m} + \quad (3.38)$$

$$+\varphi_2 \cdot \mathbf{exp}(-h \cdot t)$$

L'equazione sopra riportata rappresenta l'insieme delle primitive della funzione integranda, con φ_2 costante di integrazione; di conseguenza per individuare la soluzione è necessario l'inserimento delle condizioni al contorno. Sapendo che al tempo zero la concentrazione di FCA è pari a zero in quanto non è presente nella soluzione iniziale, è possibile ricavare il valore della costante di integrazione φ_2 .

$$C_{FCA}|_{t=0} = x_2|_{t=0} = 0 \quad (3.39)$$

$$0 = -\frac{a+g}{b-h} \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot 0) + \frac{a \cdot \mathbf{exp}(-c \cdot 0)}{c-h} - \frac{g \cdot \mathbf{exp}(-m \cdot 0)}{h-m} + \varphi_2 \cdot \mathbf{exp}(-h \cdot 0) \quad (3.40)$$

$$\varphi_2 = \frac{a+g}{b-h} - \frac{a}{c-h} + \frac{g}{h-m} \quad (3.41)$$

A questo punto, inserendo il valore di φ_2 all'interno dell'insieme delle primitive, si ottiene l'espressione finale della soluzione semplificata.

$$\begin{aligned} x_2 = & -\frac{a+g}{b-h} \cdot \exp(-b \cdot t) + \frac{a \cdot \exp(-c \cdot t)}{c-h} - \frac{g \cdot \exp(-m \cdot t)}{h-m} + \\ & + \left(\frac{a+g}{b-h} - \frac{a}{c-h} + \frac{g}{h-m} \right) \cdot \exp(-h \cdot t) \end{aligned} \quad (3.42)$$

L'ultimo passaggio richiede la sostituzione dei parametri con le variabili iniziali, in modo da ottenere l'espressione finale del profilo di concentrazione di FCA nel tempo.

$$\begin{aligned} C_{FCA} = & -\frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] + \\ & + \frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}}{k_3 - k_5} \cdot \exp(-k_3 \cdot t) - \frac{\frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{k_5 - k_4} \cdot \exp(-k_4 \cdot t) + \\ & + \left(\frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} - \frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}}{k_3 - k_5} + \frac{\frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{k_5 - k_4} \right) \\ & \cdot \exp(-k_5 \cdot t) \end{aligned} \quad (3.43)$$

3.3.6 Profilo di concentrazione (5) FDCA

La quinta e ultima integrazione per questo modello a 5 equazioni riguarda il profilo di concentrazione del prodotto finale ossia il FDCA. Questo acido bicarbossilico si origina dall'ossidazione del FCA e rappresenta lo step terminale dell'intero processo di ossidazione del HMF.

Per questo motivo l'andamento atteso è rappresentato da una curva sigmoidea, ossia una funzione interamente crescente nel tempo con una fase di assestamento iniziale, seguita da una crescita esponenziale in termini di resa in prodotto ed infine il raggiungimento di un plateau ad attestare il termine della reazione di ossidazione stessa. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{FDCA}}{dt} = k_5 C_{FCA} \quad (3.44)$$

Nell'equazione sopra riportata si sostituisce l'espressione della concentrazione appena ricavata di FCA, ottenendo così l'equazione completa e pronta per l'integrazione.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FDCA}}{dt} = k_5 & \left[-\frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] + \right. \\ & + \frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}}{k_3 - k_5} \cdot \exp(-k_3 \cdot t) - \frac{\frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{k_5 - k_4} \cdot \exp(-k_4 \cdot t) + \\ & + \exp(-k_5 \cdot t) \cdot \left(\frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} - \frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}}{k_3 - k_5} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{k_5 - k_4} \right) \right] \quad (3.45) \end{aligned}$$

Analogamente alle equazioni precedenti, per rendere più agevole il processo di integrazione, questa equazione differenziale può essere riscritta seguendo un modello parametrico.

$$\frac{dx_3}{dt} = h[-a \cdot \exp(-b \cdot t) + d \cdot \exp(-c \cdot t) - f \cdot \exp(-m \cdot t) + g \cdot \exp(-h \cdot t)] \quad (3.46)$$

Di seguito è riportato un elenco del cambio di variabili operato nell'equazione precedente.

$$x_3 = C_{FDCA}$$

$$a = \frac{\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} \quad (3.47)$$

$$b = k_1 + k_2$$

$$c = k_3$$

$$d = \frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}$$

$$f = \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}$$

$$g = \left(\frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)} - \frac{k_3 k_1 C_{HMF}^0}{k_3 - k_5} + \frac{k_4 k_2 C_{HMF}^0}{k_5 - k_4} \right)$$

$$m = k_4$$

$$h = k_5$$

Una volta ultimata la sostituzione è possibile procedere con l'integrazione dell'equazione semplificata.

$$x_3 = h \left[\frac{a}{b} \cdot \exp(-b \cdot t) - \frac{d}{c} \cdot \exp(-c \cdot t) + \frac{f}{m} \cdot \exp(-m \cdot t) - \frac{g}{h} \cdot \exp(-h \cdot t) \right] + \quad (3.48)$$

$$+\varphi_3$$

L'equazione sopra riportata rappresenta l'insieme delle primitive della funzione integranda, con φ_3 costante di integrazione; di conseguenza per individuare la soluzione è necessario l'inserimento delle condizioni al contorno. Sapendo che al tempo zero la concentrazione di FDCA è pari a zero in quanto rappresenta il prodotto finale per cui ragionevolmente non è presente nella soluzione iniziale, è possibile ricavare il valore della costante di integrazione φ_3 .

$$C_{FDCA}|_{t=0} = x_3|_{t=0} = 0 \quad (3.49)$$

$$0 = h \left[\frac{a}{b} \cdot \exp(-b \cdot 0) - \frac{d}{c} \cdot \exp(-c \cdot 0) + \frac{f}{m} \cdot \exp(-m \cdot 0) - \frac{g}{h} \cdot \exp(-h \cdot 0) \right] + \quad (3.50)$$

$$+\varphi_3$$

$$\varphi_3 = h \left(-\frac{a}{b} + \frac{d}{c} - \frac{f}{m} + \frac{g}{h} \right) \quad (3.51)$$

A questo punto, inserendo il valore di φ_3 all'interno dell'insieme delle primitive, si ottiene l'espressione finale della soluzione semplificata.

$$\begin{aligned}
x_3 = h & \left[\frac{a}{b} \cdot \exp(-b \cdot t) - \frac{d}{c} \cdot \exp(-c \cdot t) + \frac{f}{m} \cdot \exp(-m \cdot t) - \frac{g}{h} \cdot \exp(-h \cdot t) + \right. \\
& \left. + \left(\frac{d}{c} + \frac{g}{h} - \frac{a}{b} - \frac{f}{m} \right) \right] \tag{3.52}
\end{aligned}$$

L'ultimo passaggio richiede la sostituzione dei parametri con le variabili iniziali, in modo da ottenere l'espressione finale del profilo di concentrazione del FDCA nel tempo.

$$\begin{aligned}
C_{\text{FDCA}} = k_5 & \left[\frac{\frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] \right. \\
& - \frac{\frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}}{k_3 - k_5} \cdot \exp(-k_3 \cdot t) + \frac{\frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{k_5 - k_4} \cdot \exp(-k_4 \cdot t) \\
& - \frac{\left(\frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)} - \frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - k_5} + \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_5 - k_4} \right)}{h} \\
& \cdot \exp(-k_5 \cdot t) \\
& + \left(\frac{\frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)}}{k_3 - k_5} + \right. \\
& + \frac{\left(\frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)} - \frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - k_5} + \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_5 - k_4} \right)}{k_5} \\
& \left. - \frac{\frac{k_3 k_1 C_{\text{HMF}}^0}{k_3 - (k_1 + k_2)} + \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_4 - (k_1 + k_2)}}{(k_1 + k_2) - k_5} - \frac{k_4 k_2 C_{\text{HMF}}^0}{k_5 - k_4} \right) \left. \right] \tag{3.53}
\end{aligned}$$

Il modello appena descritto rappresenta la derivazione analitica di un insieme di equazioni che descrivono l'intero percorso di reazione, simulando gli step reattivi più rilevanti in termini di composti intermedi.

Stimate le equazioni cinetiche di partenza, il processo per ottenere i profili di concentrazione finali non ha subito alcuna semplificazione in termini di calcolo per cui gli andamenti calcolati sono l'equivalente matematico di un fenomeno chimico, tenendo conto della teoria cinetica che sta alla base della descrizione del fenomeno naturale.

3.4 Modellazione della cinetica - 4 equazioni

L'obiettivo principale di un modello matematico è quello di rappresentare un fenomeno naturale, descrivendone il comportamento su basi teoriche. È necessario che il modello matematico stesso sia il più attinente possibile alla realtà, riducendo al minimo lo scostamento tra l'andamento teorico simulato e quello reale registrato.

È frequente che la teoria si discosti dalla pratica e molto spesso la realizzazione di modelli matematici molto articolati porta all'inserimento di deviazioni non controllabili e all'ottenimento di un modello troppo complesso nella sua gestione ed implementazione. Spesso quindi si preferisce impiegare modelli più semplici nella loro natura matematica e nelle correlazioni tra fenomeni, ma più efficienti in termini di capacità di calcolo ed efficaci in termini di applicabilità e resa.

3.4.1 Semplificazione del modello - HMFCA

Dalle analisi allo spettrofotometro della composizione della soluzione si è potuto notare come, durante tutta la reazione, in corrispondenza della lunghezza d'onda di assorbimento del composto HMFCA la concentrazione di quest'ultimo sia praticamente trascurabile e di conseguenza difficilmente misurabile e quantificabile.

Tale fenomeno viene registrato quando la reazione è condotta in presenza di un catalizzatore che promuove indistintamente tutti gli step e soprattutto quando le condizioni di reazione prevedono un eccesso di base, ossia un numero di equivalenti superiore a quello dell'HMF caricato in soluzione [20].

3.4.2 Scrittura delle equazioni cinetiche

Studiando la reazione di ossidazione del HMF ad acido furandicarbossilico sono dunque stati individuati 3 step elementari di reazione del tipo:



Si nota come in questo caso si tratti di un processo di reazione lineare dove si ha la successione regolare di intermedi di reazione. Per cui non si avranno più reazioni parallele in competizione fra loro ma ciascun composto deriverà da un solo reagente e garantirà la formazione di un unico prodotto.

Di conseguenza è possibile riportare per ciascuno step di reazione l'equazione cinetica corrispondente secondo il modello sopra riportato.

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{dt} = -k_1 C_{\text{HMF}}^{n1} \quad (3.54)$$

$$\frac{dC_{\text{DFF}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}}^{n1} - k_2 C_{\text{DFF}}^{n2} \quad (3.55)$$

$$\frac{dC_{\text{FCA}}}{dt} = k_2 C_{\text{DFF}}^{n2} - k_3 C_{\text{FCA}}^{n3} \quad (3.56)$$

$$\frac{dC_{\text{FDCA}}}{dt} = k_3 C_{\text{FCA}}^{n3} \quad (3.57)$$

Dal momento che è già stato stabilito tramite la linearizzazione dei punti sperimentali che l'ordine di reazione per ciascuno step può essere considerato unitario, si ottengono le espressioni cinetiche per tutti gli step intermedi.

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{dt} = -k_1 C_{\text{HMF}} \quad (3.58)$$

$$\frac{dC_{\text{DFF}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}} - k_2 C_{\text{DFF}} \quad (3.59)$$

$$\frac{dC_{\text{FCA}}}{dt} = k_2 C_{\text{DFF}} - k_3 C_{\text{FCA}} \quad (3.60)$$

$$\frac{dC_{\text{FDCA}}}{dt} = k_3 C_{\text{FCA}} \quad (3.61)$$

Questo nuovo modello semplificato dunque implica un percorso di reazione 'lineare', dove ad ogni step di reazione si ha che un singolo reagente si converte in un

singolo prodotto per cui non si avranno più percorsi paralleli in competizione fra loro. Questa semplificazione dal punto di vista reattivo porta a sua volta una notevole semplificazione all'intero processo analitico in quanto l'insieme dei profili di concentrazione perde una equazione (HMFCA) ed inoltre i singoli step di integrazione risultano meno onerosi dal punti di vista del calcolo.

Analogamente alla derivazione del modello precedente a 5 equazioni, l'intero processo è stato condotto tramite integrazione analitica delle singole equazioni differenziali al fine di ottenere una funzione esplicita nel tempo della concentrazione stessa. Di seguito dunque si riporta l'intero ragionamento matematico che ha portato all'ottenimento dei profili di concentrazione, giustificato in ogni singolo passaggio di integrazione. Ciascun equazione differenziale verrà risolta secondo integrazione indefinita, così da poter identificare l'insieme di primitive della funzione integranda e di conseguenza individuare la soluzione tramite l'inserimento delle condizioni al contorno.

3.4.3 Profilo di concentrazione (4) HMF

Come per il modello precedente, anche in questo caso la prima integrazione riguarda il profilo di concentrazione del HMF. Dal momento che si tratta dell'unica specie presente ad inizio reazione tra quelle trattate in questa modellazione, ci si attende un andamento decrescente volto a significare la scomparsa del composto durante la reazione. La differenza sostanziale rispetto al modello a 5 equazioni è che in questo caso l'HMF reagisce formando esclusivamente un prodotto di reazione. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare a variabili separabili'.

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{dt} = -k_1 C_{\text{HMF}} \quad (3.62)$$

$$\frac{dC_{\text{HMF}}}{C_{\text{HMF}}} = -k_1 dt \quad (3.63)$$

Una volta raggiunta questa forma standard è possibile integrare ambo i membri dell'equazione differenziale, inserendo gli opportuni estremi di integrazione. Nel caso del HMF si ha che al tempo zero la concentrazione corrisponde al valore iniziale ossia a quello della soluzione caricata, mentre ad un generico tempo 't' la concentrazione assumerà il corrispondente valore 'C'.

$$\int_{C_{\text{HMF}}^0}^{C_{\text{HMF}}} \frac{dC_{\text{HMF}}}{C_{\text{HMF}}} = \int_0^t -k_1 dt \quad (3.64)$$

$$\ln \frac{C_{\text{HMF}}}{C_{\text{HMF}}^0} = -k_1 t \quad (3.65)$$

Una volta risolto l'integrale si esplicita la concentrazione di HMF ottenendo in questo modo l'espressione finale

$$C_{\text{HMF}} = C_{\text{HMF}}^0 \cdot \mathbf{exp}(-k_1 t) \quad (3.66)$$

3.4.4 Profilo di concentrazione (4) DFF

La seconda integrazione riguarda il profilo di concentrazione del DFF. Questa specie corrisponde ad un intermedio di reazione, per cui un composto che in una prima fase si forma dalla scomparsa del HMF e successivamente funziona come reagente per una seconda fase, andando in questo modo ad essere consumato. Per questo motivo ci si attende un andamento crescente nella prima fase fino al raggiungimento di un massimo dal quale ha inizio un andamento decrescente che corrisponde per l'appunto all'avanzamento del secondo step di reazione. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{\text{DFF}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}} - k_2 C_{\text{DFF}} \quad (3.67)$$

Nell'equazione sopra riportata si sostituisce l'espressione della concentrazione appena ricavata del HMF, ottenendo così l'equazione completa e pronta per l'integrazione.

$$\frac{dC_{\text{DFF}}}{dt} = k_1 C_{\text{HMF}}^0 \cdot \mathbf{exp}(-k_1 t) - k_2 C_{\text{DFF}} \quad (3.68)$$

Per rendere più agevole il processo di integrazione, questa equazione differenziale può essere riscritta seguendo un modello parametrico.

$$\frac{dx_1}{dt} = a \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t) - c \cdot x_1 \quad (3.69)$$

Di seguito è riportato un elenco del cambio di variabili operato nell'equazione precedente.

$$x1 = C_{DFE}$$

$$a = k_1 C_{HMF}^0 \quad (3.70)$$

$$b = k_1$$

$$c = k_2$$

Una volta ultimata la sostituzione è possibile procedere con l'integrazione dell'equazione semplificata.

$$x1 = \frac{a \cdot \exp(-b \cdot t)}{c - b} + \varphi \cdot \exp(-c \cdot t) \quad (3.71)$$

L'equazione sopra riportata rappresenta l'insieme delle primitive della funzione integranda, con φ costante di integrazione; di conseguenza per individuare la soluzione è necessario l'inserimento delle condizioni al contorno. Sapendo che al tempo zero la concentrazione di DFE è pari a zero in quanto non è presente nella soluzione iniziale, è possibile ricavare il valore della costante di integrazione φ .

$$C_{DFE}|_{t=0} = x1|_{t=0} = 0 \quad (3.72)$$

$$0 = \frac{a \cdot \exp(-b \cdot 0)}{c - b} + \varphi \cdot \exp(-0 \cdot t) \quad (3.73)$$

$$\varphi = -\frac{a}{c - b} \quad (3.74)$$

A questo punto, inserendo il valore di φ all'interno dell'insieme delle primitive, si ottiene l'espressione finale della soluzione semplificata.

$$x1 = \frac{a}{c - b} \cdot [\exp(-b \cdot t) - \exp(-c \cdot t)] \quad (3.75)$$

L'ultimo passaggio richiede la sostituzione dei parametri con le variabili iniziali, in modo da ottenere l'espressione finale del profilo di concentrazione di DFE nel tempo.

$$C_{DFE} = \frac{k_1 C_{HMF}^0}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (3.76)$$

3.4.5 Profilo di concentrazione (4) FCA

La terza integrazione riguarda il profilo di concentrazione del FCA. Questa specie corrisponde ad un intermedio di reazione, per cui un composto che in una prima fase si forma dalla scomparsa del DFF e successivamente funziona come reagente per una seconda fase, andando in questo modo ad essere consumato. Per questo motivo ci si attende un andamento crescente nella prima fase fino al raggiungimento di un massimo dal quale ha inizio un andamento decrescente che corrisponde per l'appunto all'avanzamento del secondo step di reazione. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{FCA}}{dt} = k_2 C_{DFF} - k_3 C_{FCA} \quad (3.77)$$

Nell'equazione sopra riportata si sostituisce l'espressione della concentrazione appena ricavata del DFF, ottenendo così l'equazione completa e pronta per l'integrazione.

$$\frac{dC_{FCA}}{dt} = k_2 \frac{k_1 C_{HMF}^0}{k_2 - k_1} \cdot [\mathbf{exp}(-k_1 t) - \mathbf{exp}(-k_2 \cdot t)] - k_3 C_{FCA} \quad (3.78)$$

Per rendere più agevole il processo di integrazione, questa equazione differenziale può essere riscritta seguendo un modello parametrico.

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{a \cdot b \cdot c}{a - b} \cdot [\mathbf{exp}(-b \cdot t) - \mathbf{exp}(-a \cdot t)] - d \cdot x_2 \quad (3.79)$$

Di seguito è riportato un elenco del cambio di variabili operato nell'equazione precedente.

$$x_2 = C_{FCA}$$

$$a = k_2$$

$$b = k_1 \quad (3.80)$$

$$c = C_{HMF}^0$$

$$d = k_3$$

Una volta ultimata la sostituzione è possibile procedere con l'integrazione dell'equazione semplificata.

$$x_2 = \frac{a \cdot b \cdot c}{(a - b)(a - d)} \cdot \mathbf{exp}(-a \cdot t) + \frac{a \cdot b \cdot c}{(a - b)(d - b)} \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t) + \quad (3.81)$$

$$+\varphi_2 \cdot \exp(-d \cdot t)$$

L'equazione sopra riportata rappresenta l'insieme delle primitive della funzione integranda, con φ_2 costante di integrazione; di conseguenza per individuare la soluzione è necessario l'inserimento delle condizioni al contorno. Sapendo che al tempo zero la concentrazione di FCA è pari a zero in quanto non è presente nella soluzione iniziale, è possibile ricavare il valore della costante di integrazione φ_2 .

$$C_{FCA}|_{t=0} = x_2|_{t=0} = 0 \quad (3.82)$$

$$0 = \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)} \cdot \exp(-a \cdot 0) + \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(d-b)} \cdot \exp(-b \cdot 0) + \quad (3.83)$$

$$+\varphi_2 \cdot \exp(-d \cdot 0)$$

$$\varphi_2 = -\left(\frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)} + \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(d-b)}\right) \quad (3.84)$$

A questo punto, inserendo il valore di φ_2 all'interno dell'insieme delle primitive, si ottiene l'espressione finale della soluzione semplificata.

$$x_2 = \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)} \cdot \exp(-a \cdot t) + \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(d-b)} \cdot \exp(-b \cdot t) + \quad (3.85)$$

$$-\left(\frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)} + \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(d-b)}\right) \cdot \exp(-d \cdot t)$$

L'espressione appena riportata può essere ottimizzata e ridotta in una forma più compatta.

$$x_2 = \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \{(d-b) \cdot \exp(-a \cdot t) + (a-d) \cdot \exp(-b \cdot t) + \quad (3.86)$$

$$-[(d-b) + (a-d)] \cdot \exp(-d \cdot t)\}$$

$$x_2 = \frac{a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot [(d-b) \cdot \exp(-a \cdot t) + (a-d) \cdot \exp(-b \cdot t) + \quad (3.87)$$

$$-(a-b) \cdot \exp(-d \cdot t)]$$

L'ultimo passaggio richiede la sostituzione dei parametri con le variabili iniziali, in modo da ottenere l'espressione finale del profilo di concentrazione di FCA nel tempo.

$$C_{FCA} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot C_{HMF}^0}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)(k_3 - k_1)} \cdot [(k_3 - k_1) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \quad (3.88)$$

$$+(k_2 - k_3) \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - (k_2 - k_1) \cdot \exp(-k_3 \cdot t)]$$

3.4.6 Profilo di concentrazione (4) FDCA

La quarta e ultima integrazione per questo modello a 4 equazioni riguarda il profilo di concentrazione del prodotto finale ossia il FDCA. Questo acido bicarbossilico si origina dall'ossidazione del FCA e rappresenta lo step terminale dell'intero processo di ossidazione del HMF.

Per questo motivo l'andamento atteso è rappresentato da una curva sigmoidea, ossia una funzione interamente crescente nel tempo con una fase di assestamento iniziale, seguita da una crescita esponenziale in termini di resa in prodotto ed infine il raggiungimento di un plateau ad attestare il termine della reazione di ossidazione stessa. L'equazione differenziale associata è del tipo 'ordinaria del I° ordine lineare'.

$$\frac{dC_{FDCA}}{dt} = k_3 C_{FCA} \quad (3.89)$$

Nell'equazione sopra riportata si sostituisce l'espressione della concentrazione appena ricavata di FCA, ottenendo così l'equazione completa e pronta per l'integrazione.

$$\frac{dC_{FDCA}}{dt} = k_3 \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot C_{HMF}^0}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)(k_3 - k_1)} \cdot [(k_3 - k_1) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + (k_2 - k_3) \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - (k_2 - k_1) \cdot \exp(-k_3 \cdot t)] \quad (3.90)$$

Analogamente alle equazioni precedenti, per rendere più agevole il processo di integrazione, questa equazione differenziale può essere riscritta seguendo un modello parametrico. Si nota come in questo caso il modello impiegato corrisponde a quello per il FCA usato in precedenza.

$$x_3 = \frac{d \cdot a \cdot b \cdot c}{(a - b)(a - d)(d - b)} \cdot [(d - b) \cdot \exp(-a \cdot t) + (a - d) \cdot \exp(-b \cdot t) - (a - b) \cdot \exp(-d \cdot t)] \quad (3.91)$$

Di seguito è riportato un elenco del cambio di variabili operato nell'equazione precedente.

$$x_3 = C_{FDCA}$$

$$a = k_2$$

$$b = k_1 \tag{3.92}$$

$$c = C_{HMF}^0$$

$$d = k_3$$

Una volta ultimata la sostituzione è possibile procedere con l'integrazione dell'equazione semplificata.

$$x_3 = \frac{d \cdot a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \left[-\frac{d-b}{a} \cdot \mathbf{exp}(-a \cdot t) - \frac{a-d}{b} \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t) + \frac{a-b}{d} \cdot \mathbf{exp}(-d \cdot t) \right] + \varphi_3 \tag{3.93}$$

L'equazione sopra riportata rappresenta l'insieme delle primitive della funzione integranda, con φ_3 costante di integrazione; di conseguenza per individuare la soluzione è necessario l'inserimento delle condizioni al contorno. Sapendo che al tempo zero la concentrazione di FDCA è pari a zero in quanto rappresenta il prodotto finale per cui ragionevolmente non è presente nella soluzione iniziale, è possibile ricavare il valore della costante di integrazione φ_3 .

$$C_{FDCA}|_{t=0} = x_3|_{t=0} = 0 \tag{3.94}$$

$$0 = \frac{d \cdot a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \left[-\frac{d-b}{a} \cdot \mathbf{exp}(-a \cdot 0) - \frac{a-d}{b} \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot 0) + \frac{a-b}{d} \cdot \mathbf{exp}(-d \cdot 0) \right] + \varphi_3 \tag{3.95}$$

$$\varphi_3 = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot d}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \left(\frac{d-b}{a} + \frac{a-d}{b} - \frac{a-b}{d} \right) \tag{3.96}$$

A questo punto, inserendo il valore di φ_3 all'interno dell'insieme delle primitive, si ottiene l'espressione finale della soluzione semplificata.

$$\begin{aligned}
x_3 = & \frac{d \cdot a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \left[-\frac{d-b}{a} \cdot \mathbf{exp}(-a \cdot t) - \frac{a-d}{b} \cdot \mathbf{exp}(-b \cdot t) + \right. \\
& \left. + \frac{a-b}{d} \cdot \mathbf{exp}(-d \cdot t) \right] + \frac{a \cdot b \cdot c \cdot d}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \left(\frac{d-b}{a} + \frac{a-d}{b} - \frac{a-b}{d} \right)
\end{aligned} \tag{3.97}$$

L'espressione appena riportata può essere ottimizzata e ridotta in una forma più compatta.

$$\begin{aligned}
x_3 = & \frac{d \cdot a \cdot b \cdot c}{(a-b)(a-d)(d-b)} \cdot \left\{ \frac{d-b}{a} \cdot [1 - \mathbf{exp}(-a \cdot t)] + \right. \\
& \left. + \frac{a-d}{b} \cdot [1 - \mathbf{exp}(-b \cdot t)] - \frac{a-b}{d} \cdot [1 - \mathbf{exp}(-d \cdot t)] \right\}
\end{aligned} \tag{3.98}$$

L'ultimo passaggio richiede la sostituzione dei parametri con le variabili iniziali, in modo da ottenere l'espressione finale del profilo di concentrazione del FDCA nel tempo.

$$\begin{aligned}
C_{\text{FDCA}} = & \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot k_1 \cdot C_{\text{HMF}}^0}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_3)(k_3 - k_1)} \cdot \left\{ \frac{k_3 - k_1}{k_2} \cdot [1 - \mathbf{exp}(-k_2 \cdot t)] \right. \\
& \left. + \frac{k_2 - k_3}{k_1} \cdot [1 - \mathbf{exp}(-k_1 \cdot t)] - \frac{k_2 - k_1}{k_3} \cdot [1 - \mathbf{exp}(-k_3 \cdot t)] \right\}
\end{aligned} \tag{3.99}$$

3.5 Equazioni cinetiche

Al termine dell'intero processo di derivazione matematica è stato ottenuto l'insieme delle equazioni cinetiche che caratterizzano il processo e descrivono le principali reazioni chimiche che avvengono durante l'intervallo in cui sono condotte le prove. Questo concetto vale per entrambi i modelli ricavati ossia per quello completo a 5 equazioni e per quello semplificato a 4 equazioni, in quanto la differenza sostanziale si basa su un'assunzione iniziale circa il comportamento della reazione.

In ambedue i casi si ottiene dunque un insieme di equazioni parametriche, ossia un sistema di relazioni matematiche che descrivono l'evoluzione della concentrazione di ogni singolo componente che prende parte alla reazione in funzione del tempo e di un insieme di parametri chiamati come già anticipato costanti cinetiche. Tali equazioni esprimono dunque la velocità di reazione di ciascuno step compreso nell'intero processo di ossidazione studiato.

È comprensibile come, al fine di poter tracciare l'andamento della concentrazione di un composto chimico nel tempo nota la sua concentrazione iniziale sia imprescindibile la conoscenza delle costanti cinetiche che compaiono nella relativa equazione cinetica.

3.5.1 Costanti cinetiche

Sono definiti costanti cinetiche quei parametri che compaiono all'interno delle equazioni cinetiche e che mettono in relazione la velocità di uno step reattivo con la concentrazione delle specie presenti nella reazione. Tali coefficienti svolgono quindi un ruolo fondamentale nel determinare lo sviluppo di una data reazione per cui la determinazione di queste grandezze rappresenta uno dei passaggi più importanti nello studio della cinetica.

Le dimensioni fisiche di queste costanti cinetiche, per una reazione di ordine p , sono esprimibili come $[\text{tempo}]^{-1}[\text{concentrazione}]^{1-p}$. Dal momento che tutte le reazioni studiate e modellizzate sono di ordine 1, i parametri in esame avranno le dimensioni di un $[\text{tempo}]^{-1}$.

Nonostante vengano definite costanti cinetiche, questi parametri dipendono da variabili fisiche quali la temperatura e la pressione tra tutte. La relazione con la temperatura è espressa dalla celebre equazione di Arrhenius mentre il legame con la pressione non viene solitamente considerato nelle reazioni che coinvolgono fasi

condensate in quanto tale dipendenza è sufficientemente debole per cui il contributo risulta trascurabile.

$$k = A \cdot \exp \frac{E_a}{RT} \quad (3.100)$$

Tale espressione evidenzia la dipendenza della k cinetica dalla temperatura a cui è condotta la reazione e dall'energia di attivazione della reazione stessa. Tutte le grandezze compaiono ad esponente fatta eccezione del fattore pre-esponenziale, costante intrinseca della reazione, che rappresenta la frequenza di collisione tra le varie molecole orientate opportunamente.

Dal momento che tutte le prove sperimentali sono state condotte a temperatura costante, non è stato possibile correlare le costanti cinetiche con profili di temperatura e quindi determinare le energie di attivazione relative a ciascuno step di reazione. Le costanti cinetiche dunque sono state calcolate nella loro forma assoluta, per cui associabili esclusivamente alle condizioni di processo stabilite per ciascuna esperienza di processo. Nel caso specifico si è trattato di identificare 5 costanti cinetiche per il modello completo a 5 equazioni e 3 costanti cinetiche per il modello a 4 equazioni

4 MATLAB & DATA FITTING

4.1 Introduzione al linguaggio

Una volta che si è ricavato un modello matematico è necessario verificarne la consistenza e l'affidabilità: in termini pratici è necessario simulare il fenomeno o il processo in questione e verificare lo scostamento tra l'andamento modellizzato e quello effettivo rappresentato dai dati sperimentali.

Questo step operativo richiede il supporto di un tool per l'interpolazione dei dati, che, dato un insieme di punti sperimentali, permetta di ottenere delle curve teoriche che si avvicinino il più possibile all'andamento del fenomeno reale. L'intero ragionamento è stato condotto tramite l'impiego del software Matlab e nello specifico sfruttando le potenzialità dell'algoritmo di correlazione 'lsqcurvefit'.

4.1.1 Funzione *lsqcurvefit*

L'algoritmo in questione è stato impiegato per l'interpolazione dei dati sperimentali ottenuti monitorando l'andamento della concentrazione dei singoli composti che partecipano alla reazione di ossidazione. Tale funzione permette di risolvere sistemi di equazioni non lineari sfruttando, come tecnica di regressione, il metodo dei minimi quadrati.

Tale algoritmo, dato un insieme di dati sperimentali ed un modello matematico che ne descrive l'andamento teorico, permette di ricavare quei parametri presenti all'interno del modello tali da garantire il 'best-fit'. Nel caso del processo in esame, tale funzione permette di ottenere come risultato del processo di interpolazione i valori delle costanti cinetiche per ciascuna equazione.

Questi valori, ottenuti tramite un processo di ottimizzazione numerico, garantiscono la miglior approssimazione tra la curva sperimentale e quella descritta dal modello matematico.

La funzione *lsqcurvefit*, come ogni altra funzione in Matlab, presenta una struttura per cui dato un insieme di input restituisce uno o più output. Al fine di comprendere in dettaglio la sintassi della funzione in esame, si riporta di seguito l'intera espressione estratta dal codice.

$$[k, \text{resnorm}] = \text{lsqcurvefit}(@\text{funzione}, x_0, xdata, ydata) \quad (4.1)$$

Seguono l'elenco di ogni singolo termine presente nella sintassi e la relativa descrizione.

Tabella 4.1 Sintassi della funzione *lsqcurvefit*

| | |
|------------------|---|
| k | vettore che conterrà i parametri finali |
| resnorm | norma quadrata dei residui |
| @funzione | funzione teorica che opera da modello che si vuole fittare |
| x0 | vettore contenente i valori di inizializzazione dei parametri da ricavare |
| xdata | vettore delle ascisse dei punti sperimentali |
| ydata | vettore delle ordinate dei punti sperimentali |

La funzione sopra riportata rappresenta la versione più semplice dal punto di vista della sintassi. Esiste infatti un'altra tipologia che prevede l'inserimento di limiti di iterazione (*lower bound, upper bound*), ossia un intervallo all'interno del quale far operare l'algoritmo di ottimizzazione. Tale forma può essere applicata nel caso l'algoritmo dia problemi di divergenza in quanto viene limitato il campo di azione.

$$[k, \text{resnorm}] = \text{lsqcurvefit}(@\text{funzione}, x_0, xdata, ydata, lb, ub) \quad (4.2)$$

4.1.2 Descrizione dell' algoritmo di ottimizzazione

Una volta definita la sintassi della funzione di ottimizzazione è possibile descrivere per prima cosa i passaggi principali da effettuare per definire le variabili di input richieste dalla funzione.

Il primo step prevede la scrittura da parte dell'utente di una funzione modello, che sarà per l'appunto il riferimento matematico sul quale eseguire il fitting dei dati sperimentali al fine di determinare il valore dei parametri interni alla funzione stessa che garantiscono il best-fit. Questa funzione può essere costituita da più equazioni per cui può anche rappresentare un sistema.

Lo step successivo consta della definizione dei veri e propri dati di input $xdata$ e $ydata$. Dal momento che si tratta di interpolazione di un insieme dati, questi input sono dei vettori colonna che riportano rispettivamente le coordinate dei punti raccolti dall'attività sperimentale.

Il terzo e ultimo step di definizione delle variabili di input è rappresentato dalla definizione del parametro $x0$. Come descritto in precedenza tale parametro rappresenta il valore al quale l'algoritmo inizializza i parametri che si vogliono determinare. Nel caso in cui il modello inserito rappresenti un sistema di equazioni, il coefficiente $x0$ diventa un vettore riga che riporta i valori iniziali a cui settare ogni singolo parametro presente nelle equazioni del sistema. Questo fattore ha un'importanza cruciale nel funzionamento dell'algoritmo in quanto ne determina, oltre che l'efficienza anche l'efficacia ossia la convergenza e l'ottenimento dei risultati a seguito dell'ottimizzazione.

Dopo aver descritto i principali passaggi per la definizione delle variabili è possibile introdurre in termini generali quale sia il processo di funzionamento dell'algoritmo stesso.

$$\min_x \|F(x, xdata) - ydata\|_2^2 = \min_x \sum_i (F(x, xdata_i) - ydata_i)^2 \quad (4.3)$$

La funzione di ottimizzazione *lsqcurvefit*, opera la tecnica di regressione secondo il metodo dei minimi quadrati per cui preleva il vettore $xdata$ contenente le ascisse dei punti sperimentali e lo assegna alla funzione modello; successivamente l'algoritmo riceve il vettore $ydata$ contenente le ordinate dei punti sperimentali. A questo punto la funzione modello è funzione esclusiva dei parametri presenti per cui l'algoritmo, a partire dai valori iniziali registrati nel vettore $x0$ assegna valori numerici ai parametri stessi e confronta il valore teorico della ordinata calcolato tramite la funzione modello con il corrispondente valore sperimentale registrato nel vettore $ydata$.

Questo passaggio di confronto viene condotto per ciascuna coppia $F(x_{data}) - y_{data}$ per cui per ogni valore assegnato al parametro da ottimizzare l'algoritmo effettua la differenza tra ordinata teorica e sperimentale per ognuno dei punti sperimentali. Come anticipato tale istruzione avviene secondo il metodo dei minimi quadrati per cui si effettua per ogni valore assegnato dall'algoritmo ai parametri il quadrato della differenza tra l'ordinata teorica e quella sperimentale e progressivamente si somma.

Al termine di un'ipotetica prima iterazione dunque, al valore iniziale assegnato al parametro viene associato un numero, corrispondente alla sommatoria dei quadrati di tutte le differenze tra ordinate teoriche e sperimentali. L'algoritmo prosegue dunque iterativamente assegnando diversi valori al parametro da ottimizzare, verificando ogni volta che la sommatoria degli scarti quadratici associata sia maggiore o minore della precedente. Complessivamente il codice considera il minimo tra tutte le sommatorie e il valore numerico assegnato al parametro che garantisce lo scarto minimo rappresenta il valore ricercato, ossia quel valore garantisce il best-fit tra il modello matematico ed i punti sperimentali.

Si può quindi concludere che il parametro ottenuto permette alla funzione modello di descrivere al meglio il fenomeno reale.

4.2 Scrittura del modello su Matlab

A questo punto del ragionamento è possibile integrare il modello matematico ricavato nel capitolo precedente. Come è stato appena descritto, l'algoritmo di Matlab necessita di una funzione modello che presenti al suo interno dei parametri da ottimizzare al fine di garantire il best-fit tra la curva descritta dai punti sperimentali ed il modello stesso.

Nel processo in esame la funzione da considerare è un sistema parametrico di equazioni cinetiche correlate fra loro, per cui il processo di ottimizzazione dovrà tenere conto dello scarto minimo dell'intero sistema senza basarsi esclusivamente sull'ottimizzazione delle singole equazioni. Questo vale dal momento che i parametri, ossia le costanti cinetiche, si ripetono nelle varie equazioni le quali, a loro volta, possono presentare più costanti al loro interno.

4.2.1 Istruzioni preliminari e definizione delle variabili

Il primo passaggio da eseguire su Matlab dunque è la scrittura della funzione modello sfruttando l'istruzione `function`. Tale step prevede dunque sia la scrittura del modello matematico nel linguaggio di programmazione, sia l'inserimento di alcuni comandi di input e output per permettere all'algoritmo di fornire dati alla funzione modello e riceverne i risultati.

La prima riga dell'istruzione `function` prevede dunque la scrittura del nome del sistema di equazioni e le variabili di cui è funzione, che in questo caso saranno il tempo t e tutte le costanti cinetiche, le quali saranno raggruppate in un unico vettore k . Nel caso specifico anche la variabile tempo corrisponde ad un vettore all'interno del quale sono raccolti tutti gli istanti di campionamento.

```
function [f] = modellokin(k,t) (4.4)
```

La riga successiva riporta un comando che permette la memorizzazione dell'input in una variabile. In questo caso i dati di input sono rappresentati dalle ordinate dei punti sperimentali ossia dai valori di concentrazione misurati per ogni componente della reazione ad intervalli fissati di tempo; la memorizzazione avviene per questo motivo in una matrice Y .

Dal momento che i dati in questione sono molti, l'approccio più semplice è stato quello di raccogliere tutti i punti in un file di testo .txt che riportasse nel caso specifico tante colonne quanti sono i componenti in esame, ciascuna contenente in maniera sistematica e ordinata l'insieme dei valori di concentrazione del singolo composto per ogni tempo campionato.

Figura 4.1 Esempio file *ydata.txt*

| File | Modifica | Formato | Visualizza ? |
|---------|----------|---------|--------------|
| 0.99999 | 0 | 0 | 0 |
| 0.88888 | 0.00111 | 0.01111 | 0.00011 |
| 0.77777 | 0.00222 | 0.02222 | 0.00022 |
| 0.66666 | 0.00333 | 0.03333 | 0.00333 |
| 0.55555 | 0.00444 | 0.04444 | 0.04444 |
| 0.44444 | 0.00222 | 0.05555 | 0.55555 |
| 0.33333 | 0.00111 | 0.03333 | 0.66666 |
| 0.22222 | 0.0 | 0.02222 | 0.77777 |
| 0.11111 | 0.0 | 0.01111 | 0.88888 |
| 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.99999 |

Le istruzioni di seguito riportano come memorizzare l'intero file in una matrice e come associare ad una variabile il valore della concentrazione iniziale del reagente HMF, che in questo caso corrisponde al primo valore della prima colonna.

$$Y = \text{importdata}('ydata.txt') \quad (4.5)$$

$$c_0 = Y(1,1) \quad (4.6)$$

Inserite queste istruzioni è possibile passare alla scrittura nel codice della function del sistema di equazioni. Al termine di tutti gli step sarà necessario introdurre il comando 'end' in modo da certificare la conclusione della function stessa.

4.2.2 Codice del modello a 5 equazioni

Il cuore della function è rappresentato dalla scrittura del sistema parametrico di equazioni cinetiche. In questo passaggio vengono esplicitati i parametri del sistema ossia le costanti cinetiche. Sfruttando la natura vettoriale della soluzione infatti i parametri sono identificati mediante una posizione all'interno del vettore, la quale a sua volta corrisponde al numero che identifica la costante stessa nell'equazione cinetica associata.

Inoltre, come si è potuto riscontrare nel capitolo precedente, le espressioni delle singole concentrazioni sono piuttosto articolate e la loro formulazione matematica risulta piuttosto onerosa all'interno di un calcolatore.

Per questo motivo si è deciso di raggruppare in parametri alfanumerici i coefficienti presenti davanti agli esponenziali di ciascuna equazione cinetica, così da ridurre il processo di scrittura per ogni singola espressione matematica, compattando in questo modo sia il linguaggio sia gli step di calcolo. Di seguito dunque sono riportate in linguaggio Matlab le espressioni cinetiche per il modello a 5 equazioni, precedute dalla definizione delle variabili alfanumeriche.

```
a1 = k(1)+k(2);
a2 = k(1)*c10;
a3 = k(2)*c10;
a4 = k(3)*a2/(k(3)-a1);
b4 = k(4)*a3/(k(4)-a1);
q1 = (a4+b4)/(a1-k(5));
q2 = a4/(k(3)-k(5));
q3 = b4/(k(5)-k(4));

chmf = c0*exp(-a1*t);
chmfca = (a2/(k(3)-a1))*(exp(-a1*t)-exp(-k(3)*t));
cdff = (a3/(k(4)-a1))*(exp(-a1*t)-exp(-k(4)*t));
cfca = -q1*exp(-a1*t)+q2*exp(-k(3)*t)-q3*exp(-k(4)*t)+(q1+q3-
    q2)*exp(-k(5)*t);
cfca = k(5)*(q1/a1*exp(-a1*t)-q2/k(3)*exp(-k(3)*t)+q3/k(4)*
    exp(-k(4)*t)-(q1+q3-q2)/k(5)*exp(-k(5)*t)+(-q1/a1+
    q2/k(3)-q3/k(4)+(q1+q3-q2)/k(5)));

f = [chmf chmfca cdff cfca cfca];
end
```

(4.7)

In questo modo si può notare come la scrittura delle equazioni risulti più agevole in quanto la maggior parte dei coefficienti presenti davanti agli esponenziali si ripete nei vari profili di concentrazione. Le istruzioni successive corrispondono ad una definizione di variabili, in quanto a ciascuna concentrazione è associata l'equazione cinetica corrispondente.

L'ultima riga del codice rappresenta il vettore di tutte le funzioni per cui nel caso specifico corrisponde all'intero sistema e raccoglie dunque tutte le variabili di concentrazione appena definite. Quest'ultima istruzione dunque è responsabile di attribuire il corretto ordine alle equazioni, garantendo la corrispondenza tra l'ordine di scrittura teorico e l'ordine delle colonne all'interno del file .txt riportanti i vari dati sperimentali.

4.2.3 Codice del modello a 4 equazioni

Un discorso analogo è stato condotto per il modello matematico a 4 equazioni. Nonostante questo sistema sia caratterizzato da espressioni matematiche più semplici si è deciso di mantenere il medesimo approccio circa l'impiego di coefficienti alfanumerici utili ad agevolare nuovamente sia la scrittura delle equazioni stesse sia il processo di calcolo da parte dell'algoritmo.

```

a = k(3)-k(1);
b = k(2)-k(3);
d = k(2)-k(1);

chmf = c0*exp(-k(1)*t);
cdff = k(1)*c0/d*(exp(-k(1)*t)-exp(-k(2)*t));
cfca = k(1)*k(2)*c0/(a*b*d)*(a*exp(-k(2)*t)+b*exp(-k(1)*t)-
      d*exp(-k(3)*t));
cfdca = k(1)*k(2)*k(3)*c0/(a*b*d)*(a/k(2)*(1-exp(-
      k(2)*t))+b/k(1)*(1-exp(-k(1)*t))-d/k(3)*
      (1-exp(-k(3)*t)));

f = [chmf cdff cfca cfdca];
end

```

(4.8)

Questo appena riportato sarà il codice impiegato sia durante tutto il processo di determinazione delle costanti cinetiche sia per lo studio dell'accuratezza e dell'affidabilità del modello matematico a 4 equazioni.

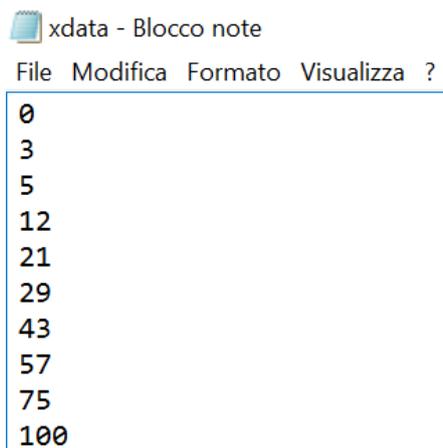
4.3 Esecuzione del Codice

4.3.1 Sintassi delle istruzioni operative

Una volta terminata la scrittura della function è possibile passare all'esecuzione dell'algoritmo di ottimizzazione tramite la scrittura di istruzioni operative all'interno della finestra di comando di Matlab.

La prima operazione da effettuare è definire le variabili di input. In questo caso gli input corrispondono alle coordinate dei punti sperimentali che, come già anticipato, sono state raccolte in file .txt. Il primo file contiene la scansione dei tempi ai quali sono corrisposti i campionamenti della soluzione mentre il secondo contiene in colonne le relative concentrazioni misurate dei singoli composti.

Figura 4.2 Esempio file *xdata.txt*



```
xdata - Blocco note
File Modifica Formato Visualizza ?
0
3
5
12
21
29
43
57
75
100
```

Viene riportata di seguito l'istruzione da eseguire per far leggere e caricare questo file di testo al codice.

```
load -ascii xdata.txt (4.9)
```

```
load -ascii ydata.txt (4.10)
```

Caricati dunque i file di testo di input è possibile far eseguire la funzione di ottimizzazione in quanto si dispone già del modello caricato nella function e dei dati sperimentali da regredire. Lo step mancante corrisponde alla definizione di un valore di partenza, da assegnare all'algoritmo di ottimizzazione, per i parametri cinetici. Questo vettore contenente i valori iniziali di ciascuna costante cinetica rappresenta uno dei passaggi più importanti in quanto può precludere non solo l'accuratezza dei dati

ma soprattutto la convergenza dell'algoritmo stesso. Si tratta infatti di un sistema a più equazioni parametrico per cui le condizioni di ottimizzazione sono onerose dal punto di vista numerico e complesse dal punto di vista dell'ottenimento di un risultato consistente. È importante quindi che i valori iniziali associati alle costanti cinetiche, da cui far partire il processo iterativo di ottimizzazione siano circa dello stesso ordine di grandezza del risultato che si desidera ottenere. Questa azione è realizzabile in quanto, trattandosi di parametri fisici noti è possibile conoscere per l'appunto l'ordine di grandezza di queste variabili e inizializzare l'algoritmo a tali valori mediante la scrittura di un vettore, che conterrà rispettivamente cinque valori per il modello a 5 equazioni e tre valori per il modello a 4 equazioni.

$$\%mod5\% \quad k_0 = [0.01 \ 0.01 \ 0.01 \ 0.01 \ 0.01] \quad (4.11)$$

$$\%mod4\% \quad k_0 = [0.01 \ 0.01 \ 0.01] \quad (4.12)$$

Definite tutte queste istruzioni è possibile procedere con la scrittura dell'algoritmo di ottimizzazione secondo il metodo dei minimi quadrati.

$$[k, \text{resnorm}] = \text{lsqcurvefit}(@modellokine, k_0, \text{xdata}, \text{ydata}) \quad (4.13)$$

L'esecuzione di tale comando può richiedere alcune decine di secondi a causa degli innumerevoli step iterativi. Matlab, in caso di mancata convergenza può restituire un errore, frutto del fatto che nel limite di passaggi iterativi impostato nel codice, non è stato possibile giungere a convergenza.

Figura 4.3 Schermata di errore Matlab

```
Error using snls (line 47)
Objective function is returning undefined values at initial point. lsqcurvefit cannot continue.

Error in lsqncommon (line 156)
    snls(funfcn,xC,lb,ub,flags.verbosity,options,defaultopt,initVals.F,initVals.J,caller, ...

Error in lsqcurvefit (line 254)
    lsqncommon(funfcn,xCurrent,lb,ub,options,defaultopt,caller, ...
```

La causa principale è da attribuirsi alla stima dei valori iniziali assegnati ai parametri cinetici e nello specifico al vettore k_0 . Un metodo efficace può essere quello di modificare tali valori secondo un'approssimazione più accurata.

Quando l'algoritmo giunge a convergenza, il risultato che compare corrisponde al vettore k all'interno del quale sono stati memorizzati i valori ottimizzati delle costanti cinetiche ed il valore resnorm all'interno del quale è stato riportato un valore indice dell'accuratezza del fitting dei dati.

A questo punto l'obiettivo principale dell'esecuzione del codice è stato raggiunto ossia l'ottenimento delle costanti cinetiche sulla base dei dati sperimentali. Si ricorda che tale procedimento ha fornito i valori delle costanti cinetiche che, inseriti all'interno del modello matematico, garantiscono una migliore approssimazione delle curve sperimentali da parte delle curve teoriche modellizzate.

4.3.2 Istruzioni per visualizzare i risultati

Una volta ottenuti tutti i risultati di interesse, un passaggio interessante può essere rappresentato dalla visualizzazione degli stessi. Tale procedura riguarda la creazione di grafici che diano la possibilità di rappresentare sia le curve sperimentali che quelle teoriche modellizzate, così da apprezzare la corrispondenza o meno degli andamenti delle concentrazioni dei vari componenti.

Per procedere è necessario per prima cosa registrare all'interno di un vettore i valori di concentrazione teorici che si ricaverebbero introducendo nel modello le costanti cinetiche appena ricavate e le ordinate sperimentali ossia i tempi di campionamento. Tale passaggio prevede l'applicazione della function, ricordando che questa funzione richiede in input il vettore delle costanti cinetiche e il vettore dei tempi. Dal momento che è necessario plottare dei grafici normalizzati è possibile richiamare la funzione in modo che l'output siano dei valori di concentrazione rapportati a quella iniziale. Tale operazione prevede una modifica all'interno della function in corrispondenza dell'ultima riga; si introduce il carattere % davanti all'espressione da escludere e successivamente si riformula una nuova istruzione.

```
%f = [chmf cdff cfca cfdca];
f =[chmf/c0 cdff/c0 cfca/c0 cfdca/c0];
```

(4.14)

In questo modo è possibile lanciare il comando di esecuzione della funzione ottenendo così una matrice di ordinate normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale. Si ricorda che la function chiede in input il vettore contenente i parametri ottimizzati, memorizzato in k, ed il vettore dei tempi di campionamento, memorizzato in xdata.

```
yteo = modellokine(k, xdata)
```

(4.15)

A questo punto si dispone di tutti i vettori necessari alla creazione dei grafici. Sono riportate di seguito le istruzioni principali per eseguire questa procedura.

```
plot (xdata, ydata)
```

(4.16)

Per poter visualizzare la corrispondenza tra i grafici sperimentali e quelli derivanti dal modello è necessario inserire un comando che memorizzi il grafico già presente senza sovrascrivere quello successivo

```
hold on (4.17)
```

Ora è possibile plottare le curve teoriche seguendo la stessa istruzione usata in precedenza.

```
plot (xdata, yteo) (4.18)
```

In questo capitolo sono state fornite dunque tutte le istruzioni necessarie alla scrittura e relativa esecuzione di un codice per l'ottimizzazione di un sistema parametrico sulla base di una regressione di dati sperimentali. È stato infine presentato un metodo per visualizzare in maniera grafica i risultati ottenuti in termini di consistenza teorica e scostamenti dai valori empirici.

5 RISULTATI PROVE BIIC

5.1 Introduzione alle prove sperimentali

Dopo aver ricavato il sistema matematico di equazioni che modella le reazioni chimiche di ossidazione dell'HMF a FDCA è stato scritto in linguaggio un codice necessario all'ottimizzazione dei parametri del modello teorico tale da garantire la miglior approssimazione dei dati empirici.

Come preannunciato nei capitoli precedenti, questi dati sono stati ottenuti a seguito di 4 prove sperimentali condotte mediante l'impiego di un impianto pilota volto a simulare il più possibile una futura applicazione su scala industriale. Le prove hanno previsto che per ciascuna simulazione fossero monitorati e registrati a precisi intervalli di tempo i valori di concentrazione delle principali specie presenti durante la reazione. Si ricorda che, viste le evidenze sperimentali circa la quasi assenza del HMFA durante tutta la fase di campionamento si è deciso di procedere mediante modellizzazione a 4 equazioni per cui considerando esclusivamente 4 composti all'interno della soluzione di reazione.

In questo capitolo dunque sono riportati tutti i risultati ottenuti per ciascuna prova eseguita nel reattore BIIC e necessariamente tutti i valori sono stati normalizzati a 1. In questo modo, i grafici riportati di seguito hanno mantenuto la consistenza dei dati stessi poiché gli andamenti delle curve non hanno subito modifiche, rendendo in questo modo possibile ogni tipo di confronto fra gli stessi. Analogamente, per garantire la sovrapposizione in scala delle curve reali con quelle teoriche, anche il modello è stato normalizzato a 1.

5.2 Grafici teorico sperimentali - 2.0

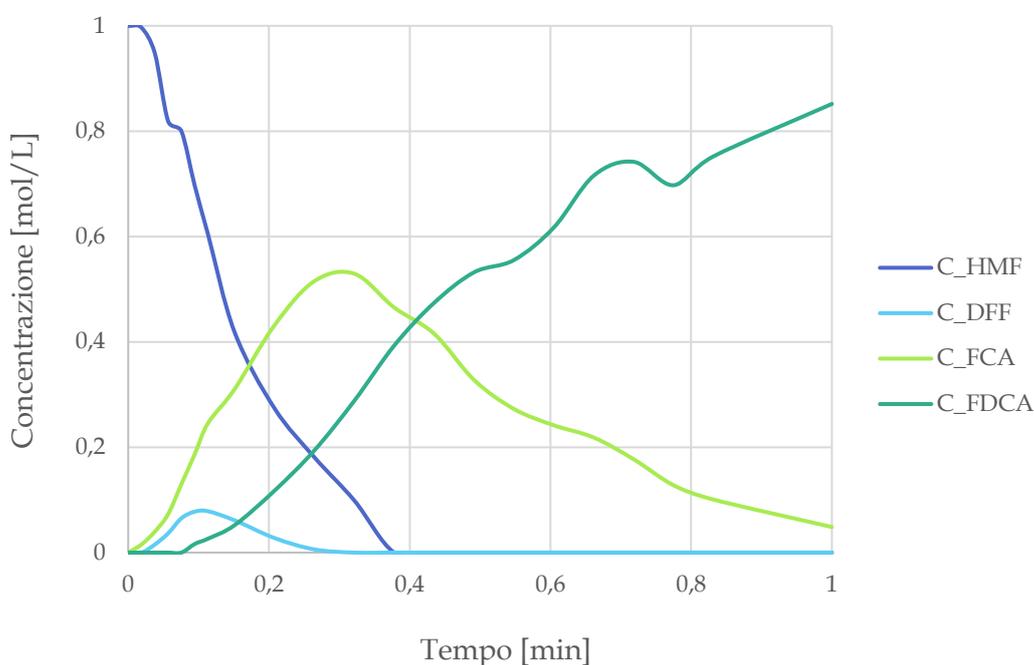
Per ciascuna prova è stato riportato il grafico contenente le curve empiriche, derivato dall'unione dei punti sperimentali ossia dalle concentrazioni delle varie specie durante l'evoluzione della reazione nel tempo. A seguire, l'esecuzione del codice e il relativo ottenimento delle costanti cinetiche permette poi di riportare il grafico delle curve modellizzate. Infine, per rendere più agevole e immediato il confronto tra le prove sperimentali ed il modello teorico, è proposto un grafico riassuntivo che raccoglie entrambe le famiglie di curve.

Dall'esecuzione dell'algoritmo di ottimizzazione, oltre ai valori numerici delle costanti cinetiche, si ottiene un indice matematico di corrispondenza tra l'andamento empirico e quello teorico che rappresenta la somma di tutti gli scarti quadratici tra il valore di concentrazione reale e quello calcolato. Per questo motivo più il valore del parametro *resnorm* è basso più si otterrà un 'best-fit' valido e consistente.

5.2.1 Prova BIIC 7

Di seguito è riportato il grafico contenente le curve sperimentali ricavate dalla prima prova condotta. Le curve rappresentano l'evoluzione della concentrazione di ogni singola specie analizzata all'interno della soluzione durante la reazione BIIC 7. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.

Grafico 5.1 Curve sperimentali prova BIIC 7



I profili delle curve sperimentali seguono l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi e complessivamente, non sono presenti punti che alterano i trend sperimentali al netto di un punto di minimo nella parte finale del profilo di FDCA, attribuibile ad un errore di misura della concentrazione di tale prodotto. La concentrazione di HMF parte da 1 e progressivamente decresce con andamento esponenziale, il DFF si forma all'inizio in quantitativi ridotti e contribuisce alla formazione progressiva di FCA. Quest'ultimo presenta un andamento simile al DFF in quanto entrambi sono intermedi di reazione per cui in una prima fase si formano e in una successiva reagiscono a loro volta per formare il prodotto dello step di reazione successivo. Infine si ha la curva della concentrazione di FDCA caratterizzata da un andamento sigmoideo sempre crescente.

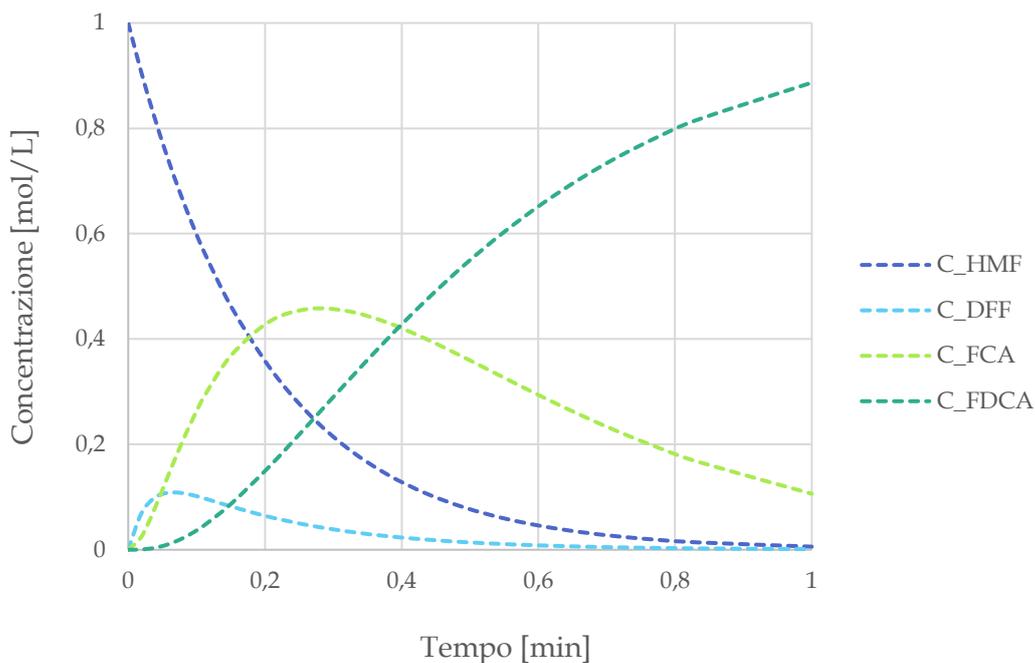
A questo punto è possibile richiamare il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.1 Costanti cinetiche prova BIIC 7

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 7 | 0,0097 | 0,0635 | 0,0059 | 5,5 E-02 |

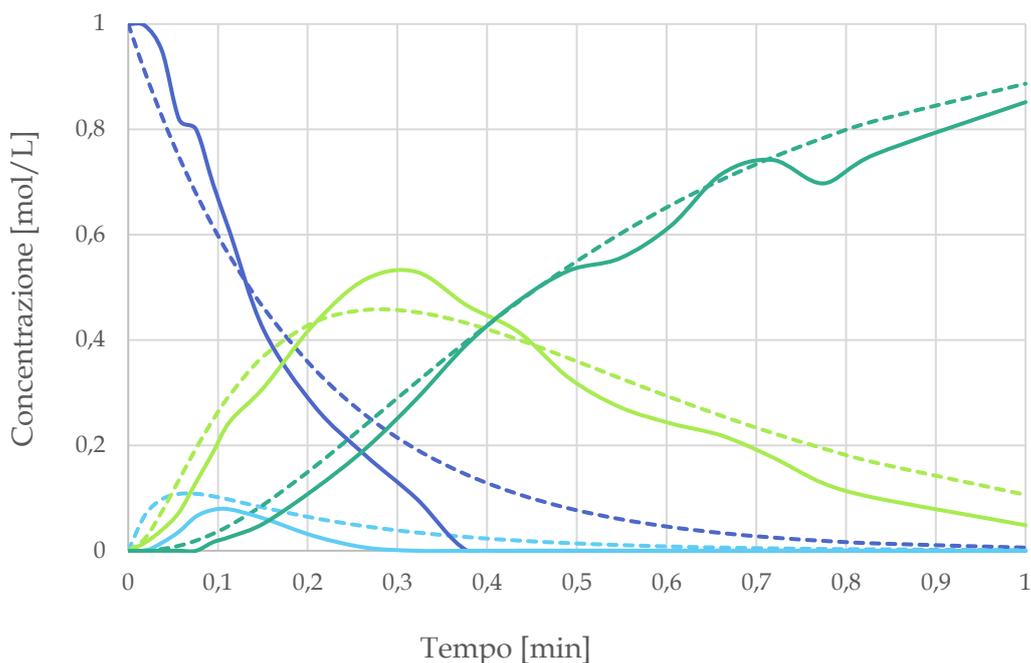
Una volta che si sono ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova BIIC 7.

Grafico 5.2 Curve modellizzate prova BIIC 7



Le curve del modello ricalcano necessariamente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Ad ogni modo per comprendere al meglio gli eventuali scostamenti presenti tra le due famiglie di curve di seguito è proposto un grafico che le racchiude tutte, agevolandone il confronto.

Grafico 5.3 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 7



Partendo dal primo reagente in gioco ossia l'HMF, è possibile notare come nel caso teorico la scomparsa del composto sia più graduale rispetto al riscontro sperimentale che al contrario prevede un più brusco consumo di HMF ed una sua totale scomparsa già molto prima della metà del tempo di reazione complessivo.

A differenza del grafico delle curve sperimentali sperimentale, nelle curve modellizzate si nota come la teoria della reazione preveda che il DFF sia il primo intermedio a formarsi a seguito della scomparsa del HMF. Questo comportamento non trova riscontro nel caso reale in quanto dal grafico sperimentale è visibile come sulla scala temporale compaia prima il FCA rispetto al DFF. Inoltre si può osservare come nel caso del DFF il massimo teorico della curva si verifichi a tempi minori rispetto a quello sperimentale, implicando che il processo reale sta reagendo più lentamente in quello step reattivo rispetto al caso modellizzato. Al contrario per quanto riguarda il FCA si può verificare come i tempi del massimo teorico e sperimentale siano praticamente coincidenti.

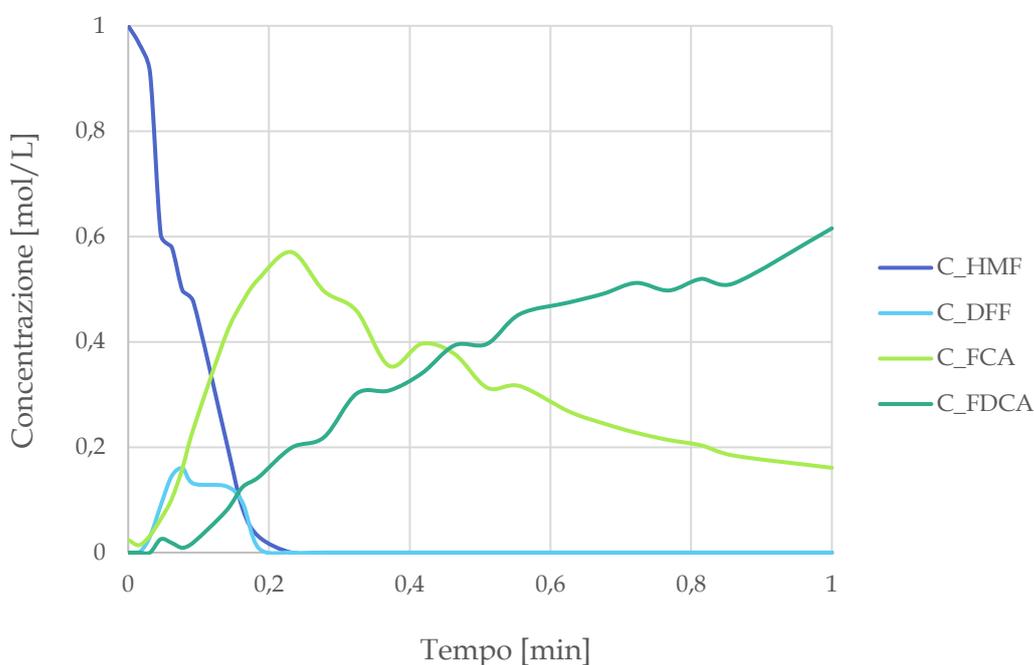
È apprezzabile in aggiunta come al termine della reazione sia nel caso reale sia in quello modellizzato sia previsto il consumo totale di HMF e dell'intermedio DFF.

Infine, per quanto riguarda il prodotto finale ossia il FDCA, si può notare come il modello ben descriva l'andamento sperimentale durante tutto il decorso della reazione, sovrastimando però nell'ultimo tratto la resa finale.

5.2.2 Prova BIIC 8

Di seguito è riportato il grafico contenente le curve sperimentali ricavate dalla seconda prova condotta. Le curve rappresentano l'evoluzione della concentrazione di ogni singola specie analizzata all'interno della soluzione durante la reazione BIIC 8. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.

Grafico 5.4 Curve sperimentali prova BIIC 8



I profili delle curve sperimentali seguono l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi. In questa prova l'andamento delle curve sperimentali risulta più rumoroso, ossia sono presenti frequenti oscillazioni che caratterizzano indipendentemente tutti i profili di concentrazione. Un'ulteriore deviazione è presente sul profilo del DFF in corrispondenza del punto di massimo che si trova in una posizione non simmetrica, data la concavità non uniforme del tratto discendente. Tali fenomeni sono attribuibili ad una non completa omogeneizzazione del sistema e nuovamente a possibili scostamenti nella misurazione delle concentrazioni stesse. La concentrazione di HMF parte da 1 e progressivamente decresce con andamento esponenziale, il DFF si forma all'inizio in quantitativi ridotti e contribuisce alla formazione progressiva di FCA. Infine si ha la curva della concentrazione di FDCA caratterizzata da un andamento sigmoideo sempre crescente.

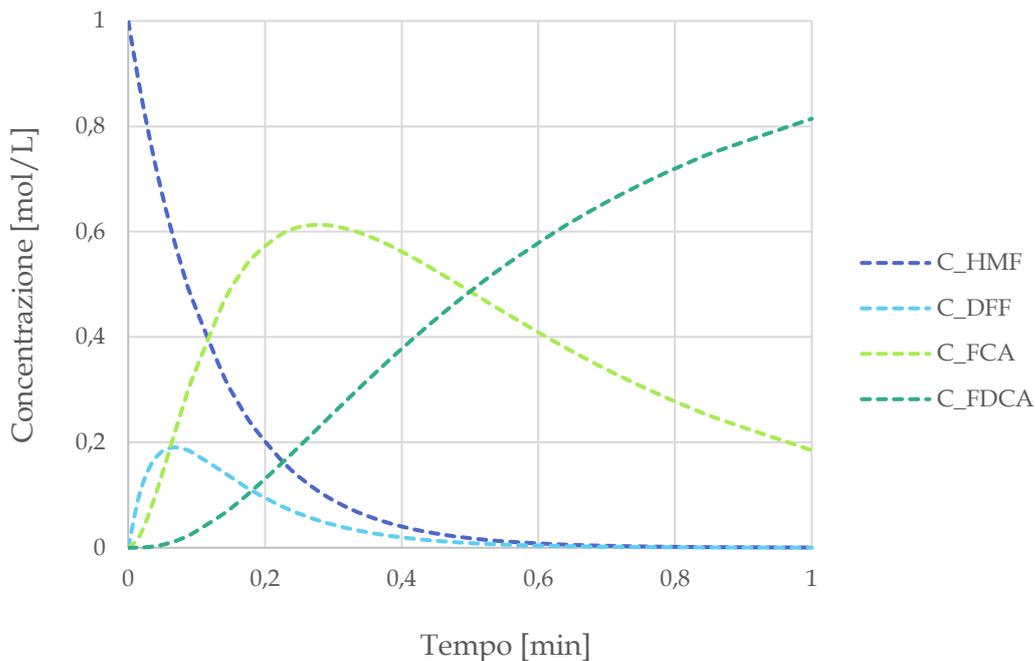
A questo punto è possibile richiamare il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.2 Costanti cinetiche prova BIIC 8

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 8 | 0,0124 | 0,0378 | 0,0032 | 1,8 E-01 |

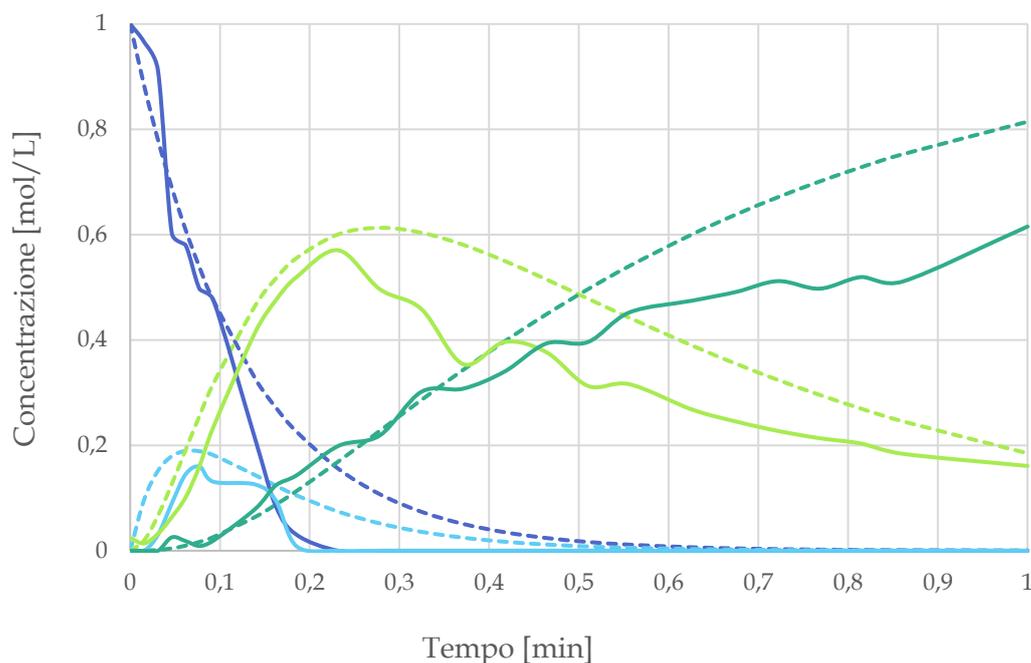
Una volta che si sono ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova BIIC 8.

Grafico 5.5 Curve modellizzate prova BIIC 8



Le curve del modello ricalcano necessariamente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Ad ogni modo per comprendere al meglio gli eventuali scostamenti presenti tra le due famiglie di curve di seguito è proposto un grafico che le racchiude tutte, agevolandone il confronto.

Grafico 5.6 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 8



Partendo dal primo reagente in gioco ossia l'HMF, è possibile notare come nel caso teorico la scomparsa del composto sia più graduale rispetto al riscontro sperimentale che al contrario prevede un più brusco consumo di HMF ed una sua totale scomparsa dopo circa il 20% del tempo totale di reazione.

A differenza del grafico di confronto precedente si nota come in questo caso la teoria della reazione venga maggiormente rispettata, ossia che il DFF sia il primo intermedio a formarsi a seguito della scomparsa del HMF. Inoltre si può osservare come sia nel caso del DFF che in quello del FCA siano rispettate le coordinate temporali del punto di massimo, per cui si ha corrispondenza tra l'ascissa teorica e quella sperimentale. La curva modellizzata del FCA sovrastima l'andamento di questo intermedio nella seconda fase della sua reazione ossia quella in cui agisce come reagente. Si nota infatti che per tutto il tratto discendente i dati sperimentali si dispongono su di una curva che resta per tutto il decorso della reazione al di sotto della curva sperimentale, mantenendo una distanza quasi costante.

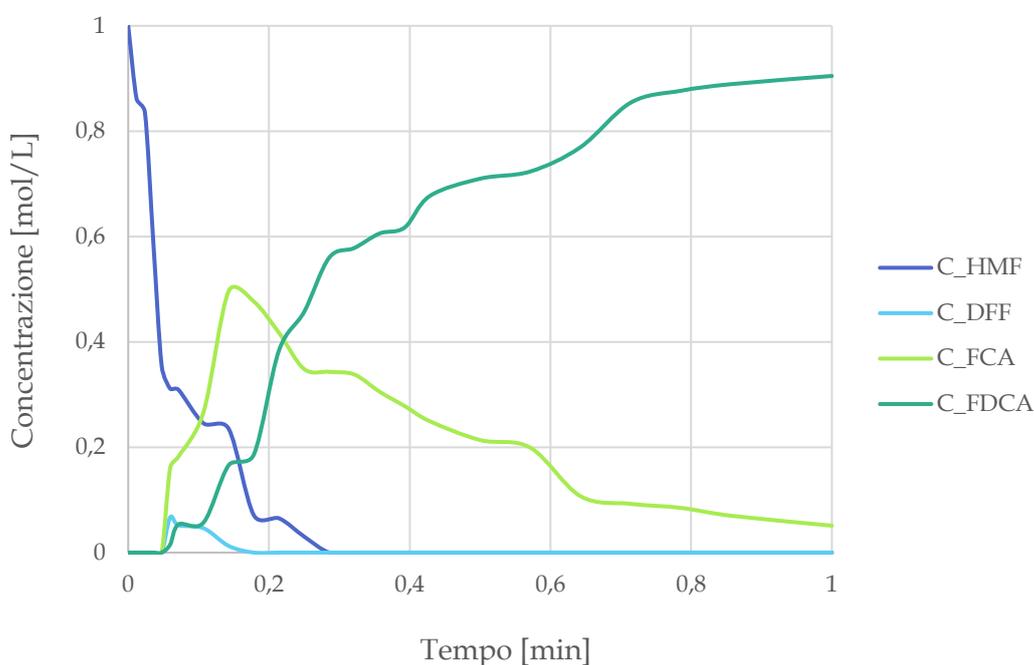
È apprezzabile in aggiunta come al termine della reazione sia nel caso reale sia in quello modellizzato sia previsto il consumo totale di HMF e dell'intermedio DFF.

Infine, per quanto riguarda il prodotto finale ossia il FDCA, si può notare come il modello ben descriva l'andamento sperimentale durante la prima parte della reazione. Nel tratto centrale e soprattutto in quello terminale si assiste ad una progressiva differenziazione tra l'andamento teorico e quello sperimentale, il quale risulta in una resa finale a FDCA inferiore rispetto a quella attesa.

5.2.3 Prova BIIC 9

Di seguito è riportato il grafico contenente le curve sperimentali ricavate dalla terza prova condotta. Le curve rappresentano l'evoluzione della concentrazione di ogni singola specie analizzata all'interno della soluzione durante la reazione BIIC 9. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.

Grafico 5.7 Curve sperimentali prova BIIC 9



I profili delle curve sperimentali seguono l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi e complessivamente, non sono presenti punti che alterano i trend sperimentali. L'unica deviazione apprezzabile si trova in corrispondenza del punto di massimo del FCA, che risulta piuttosto stretto implicando un cambio repentino tra la fase in cui tale intermedio si comporta da prodotto e quella in cui è impiegato come reagente. La concentrazione di HMF parte da 1 e progressivamente decresce con andamento esponenziale, il DFF si forma all'inizio in quantitativi ridotti e contribuisce alla formazione progressiva di FCA. Infine si ha la curva della concentrazione di FDCA caratterizzata da un andamento sigmoideo sempre crescente.

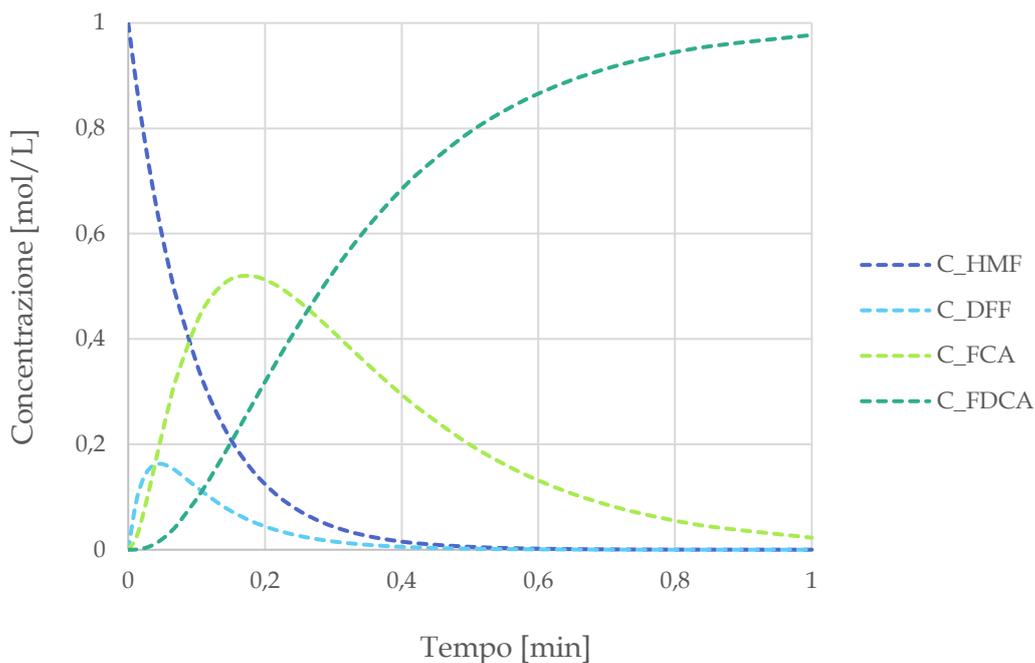
A questo punto è possibile richiamare il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.3 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 9

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 9 | 0,0124 | 0,0472 | 0,0053 | 8,9 E-02 |

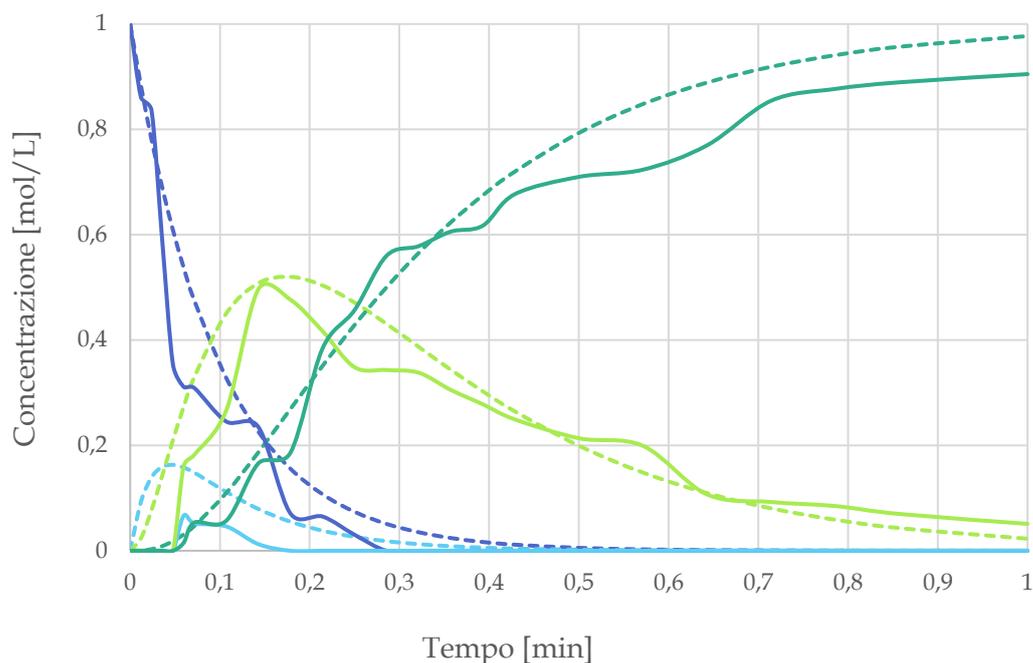
Una volta che si sono ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova BIIC 9.

Grafico 5.8 Curve modellizzate prova BIIC 9



Le curve del modello ricalcano necessariamente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Ad ogni modo per comprendere al meglio gli eventuali scostamenti presenti tra le due famiglie di curve di seguito è proposto un grafico che le racchiude tutte, agevolandone il confronto.

Grafico 5.9 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 9



Partendo dal primo reagente in gioco ossia l'HMF, è possibile notare come il modello ben descriva l'andamento sperimentale durante tutto il decorso della reazione, al netto di un andamento più discontinuo e irregolare della curva empirica delle concentrazioni.

Per quanto riguarda il comportamento dei due intermedi di reazione si può notare come nel caso del FCA l'andamento sperimentale segua in maniera consistente il trend della curva modellizzata. In aggiunta si ha corrispondenza tra l'ascissa del punto di massimo teorico e quello empirico. Al contrario, per quanto riguarda il DFF si riscontra come il massimo teorico si trovi a tempi inferiori rispetto a quello sperimentale, evidenziando un ritardo in tale step di reazione. Inoltre la corrispondenza descritta prima per l'intermedio FCA non è riscontrabile nel DFF in quanto la curva modellizzata sovrastima durante l'intera durata della reazione il valore reale della concentrazione di tale intermedio.

È apprezzabile in aggiunta come al termine della reazione sia nel caso reale sia in quello modellizzato sia previsto il consumo totale di HMF e dell'intermedio DFF.

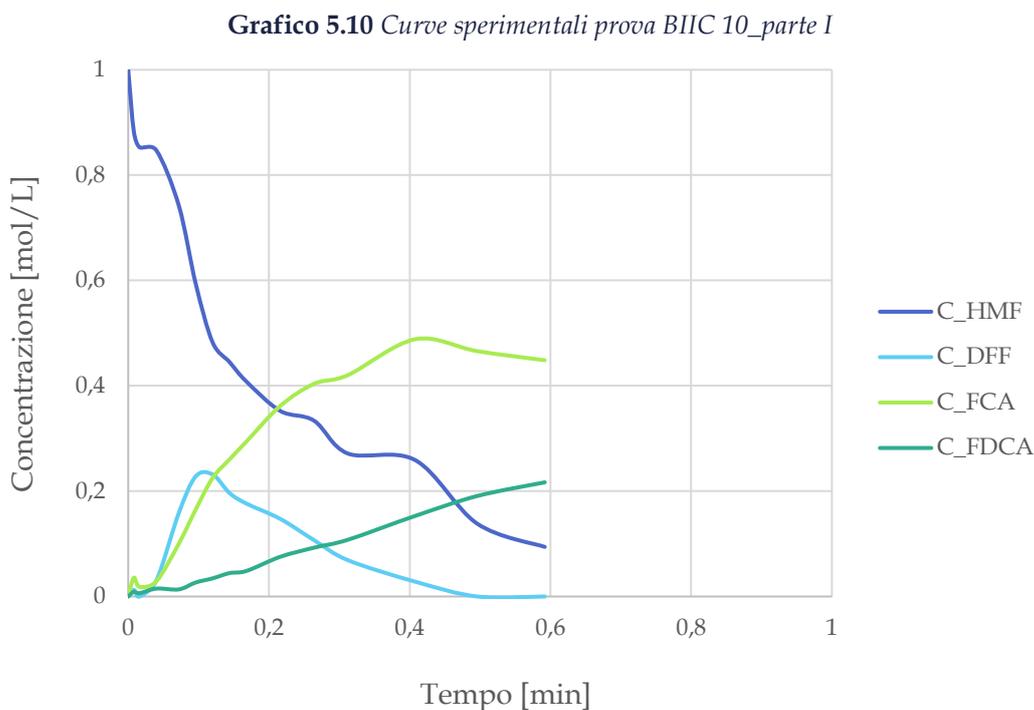
Infine, per quanto riguarda il prodotto finale ossia il FDCA, si può notare come il modello ben descriva l'andamento sperimentale durante tutto il decorso della reazione, sovrastimando però di una quantità praticamente costante l'ultimo tratto e di conseguenza la resa finale attesa.

5.2.4 Prova BIIC 10

Di seguito è riportato il grafico contenente le curve sperimentali ricavate dalla quarta e ultima prova. Questa prova è caratterizzata da una procedura operativa differente rispetto a tutte quelle descritte fino ad ora in quanto è stata condotta in due fasi temporali distinte. Tale criterio è stato impiegato al fine di comprendere se fosse possibile interrompere la reazione in esame e successivamente riprenderne l'esecuzione dal punto precedente senza subire fenomeni di disgregazione delle specie presenti.

L'esperimento è stato svolto per simulare una condizione industriale ricorrente ossia l'interruzione della produzione a causa ad esempio di un fermo macchina. Nel caso specifico, comprendere di poter riattivare la reazione trascorso un certo intervallo di tempo avrebbe come riscontro quello di poter arrestare un impianto nel mezzo della reazione senza necessariamente dover buttare l'intero contenuto e ripartire in seguito garantendo lo stesso risultato in termini di resa e qualità del prodotto. Nel caso in esame la prova è stata interrotta per un intervallo di tempo di 50 ore.

In quest'ultimo caso quindi le curve rappresentano l'evoluzione della concentrazione di ogni singola specie analizzata all'interno della soluzione durante la prima parte della reazione, la BIIC 10_parte I. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.



In questa parte I, i profili delle curve sperimentali seguono l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi e complessivamente, non sono presenti punti che alterano i trend sperimentali. L'evidenza principale è data dal fatto che il DFF è l'unica specie scomparsa al termine del primo tratto di reazione in quanto i profili di tutti gli altri componenti mostrano di essere ancora in evoluzione. La concentrazione di HMF parte da 1 e progressivamente decresce con andamento esponenziale, mentre la curva della concentrazione di FDCA è caratterizzata da un andamento sigmoideo sempre crescente.

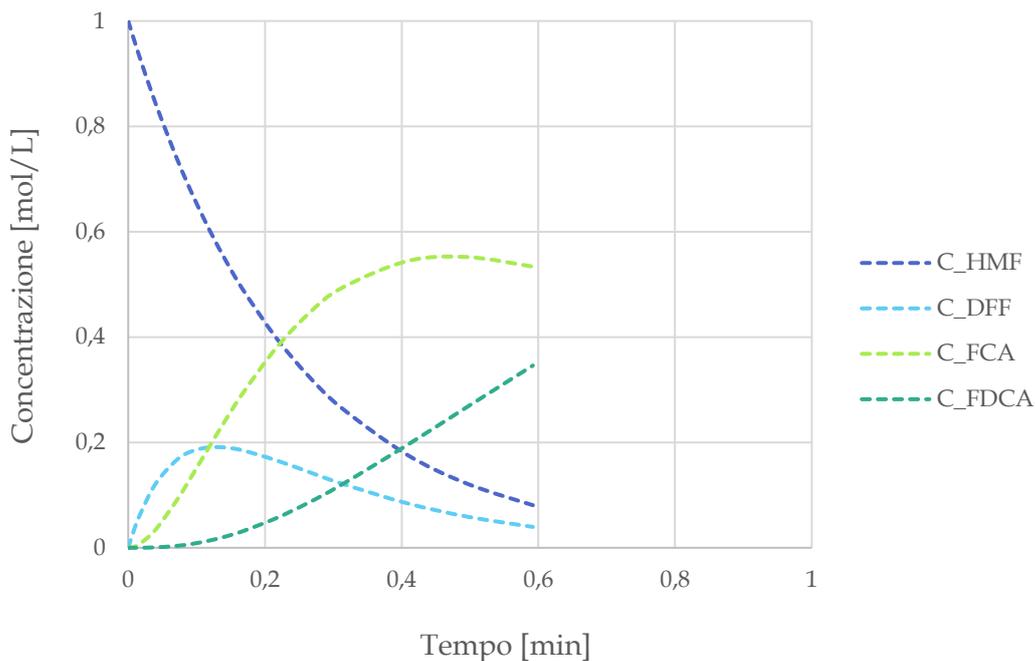
A questo punto è possibile richiamare il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche relative esclusivamente alla parte I delle reazione che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.4 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 10_parte I

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 10_p. I | 0,0034 | 0,0103 | 0,0012 | 1,0 E-02 |

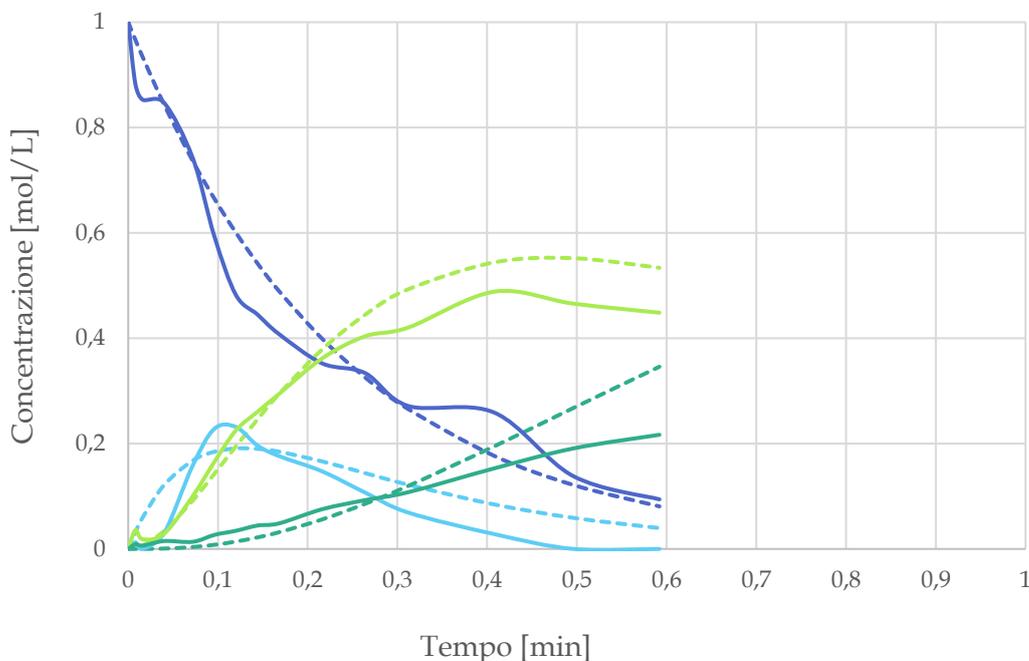
Una volta che si sono ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova BIIC 10_p. I.

Grafico 5.11 Curve modellizzate prova BIIC 10_parte I



La prima parte delle curve del modello ricalcano necessariamente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Ad ogni modo per comprendere al meglio gli eventuali scostamenti presenti tra le due famiglie di curve di seguito è proposto un grafico che le racchiude tutte, agevolandone il confronto.

Grafico 5.12 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 10_parte I



Partendo dal primo reagente in gioco ossia l’HMF, è possibile notare come il modello ben descriva l’andamento sperimentale durante tutto la parte I della reazione.

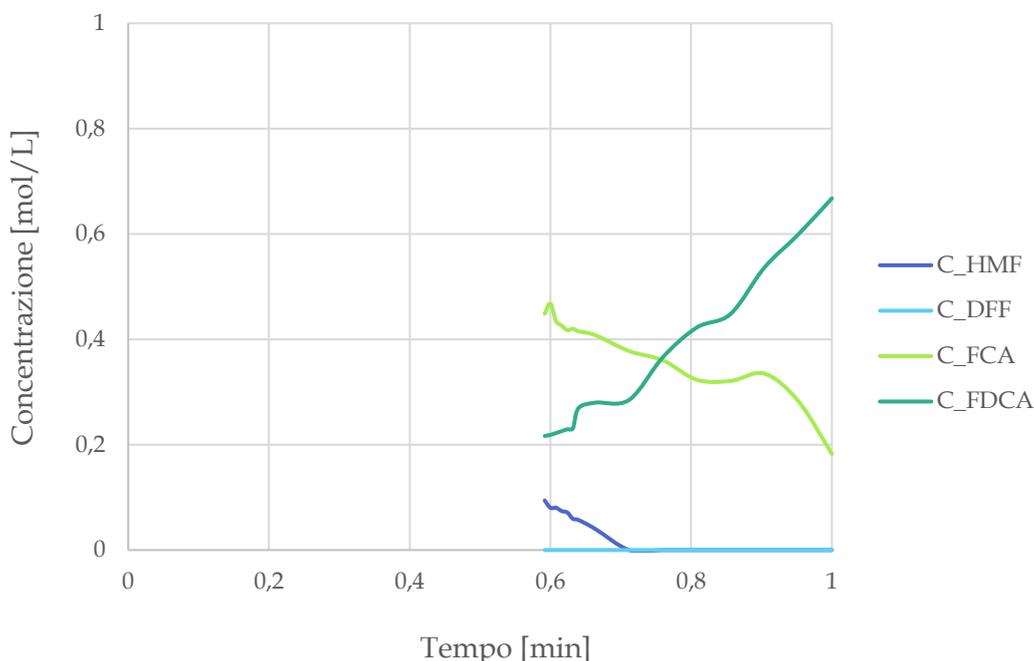
Per quanto riguarda il comportamento dei due intermedi di reazione si può notare come nel caso del FCA l’andamento sperimentale segua in maniera consistente il trend della curva modellizzata al netto di una sovrastima costante del tratto teorico. In aggiunta si ha corrispondenza tra l’ascissa del punto di massimo teorico e quello empirico. Al contrario, per quanto riguarda il DFF si riscontra sì corrispondenza tra il massimo teorico e quello sperimentale, ma è possibile riscontrare come nel caso sperimentale il picco sia più stretto di quello atteso teorico. Tale andamento giustifica uno step di reazione più rapido sia nella formazione che nel consumo del DFF stesso.

In questo prova, nei casi reale e teorico, non si giunge ad un consumo completo di HMF mentre il DFF, al contrario di quanto modellizzato, si esaurisce del tutto già nella parte I della reazione.

Infine, per quanto riguarda il prodotto finale ossia il FDCA, si può notare come il modello ben descriva l’andamento sperimentale durante tutto la prima parte della prova. Durante la seconda metà della reazione il modello devia in maniera più marcata verso concentrazioni più elevate, non trovando riscontro nell’evidenza sperimentale.

Come anticipato la prova BIIC 10 ha subito una riattivazione ed è stata fatta ripartire. In questo caso perciò gli andamenti delle curve sperimentali sono completamente differenti da quelli visti fino ad ora dal momento che rappresentano solo il tratto terminale dei profili di concentrazione delle varie specie all'interno della soluzione durante la prima parte della reazione, la BIIC 10_parte II. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto nella parte I della prova, mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.

Grafico 5.13 Curve sperimentali prova BIIC 10_parte II

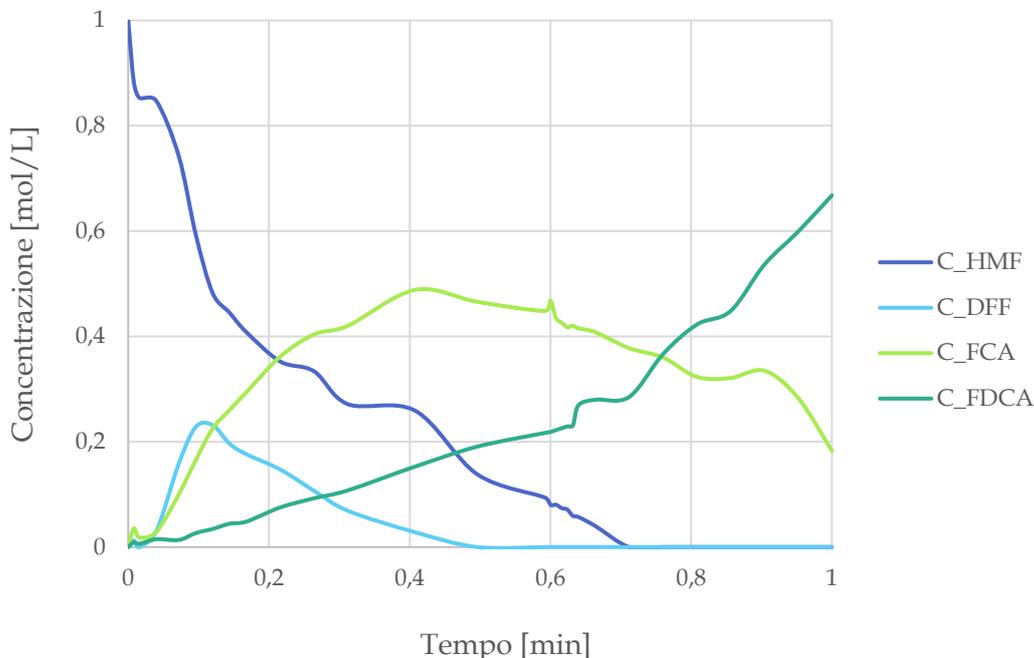


In questa parte II, i profili delle curve sperimentali seguono l'andamento atteso di una fase terminale di un processo a step di reazione consecutivi e complessivamente, non sono presenti punti che alterano i trend sperimentali. Come anticipato nella descrizione della parte I, si ha la conferma che il DFF è stato completamente consumato in quanto non partecipa a questo successivo percorso di reazione. La concentrazione di tutti i componenti parte all'incirca da quella registrata al termine della prova precedente e gli andamenti dei singoli profili sono rispettati.

Dopo aver registrato i risultati sperimentali delle due prove separatamente è stato possibile unire i profili delle due parti in corrispondenza del tempo di interruzione e ripresa della prova.

Di seguito è riportato un grafico che riassume i profili di concentrazione come se fosse stata condotta un'unica prova, al fine di valutarne l'andamento generale al netto dell'interruzione operata.

Grafico 5.14 Curve sperimentali prova BIIC 10



I profili delle curve sperimentali seguono l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi. Una prima osservazione riguarda la registrazione di una rilevante impennata nel profilo di concentrazione del FDCA poco dopo la ripresa della parte II della reazione. Tale inversione di trend potrebbe essere attribuibile ad una riattivazione dell'attività catalitica. Si può notare come in corrispondenza del cambio di tendenza della crescita di FDCA si abbia analogamente una variazione complementare nel profilo del FCA che contestualmente presenta un accentuarsi del tratto decrescente terminale della curva di concentrazione. In generale la concentrazione di HMF parte da 1 e progressivamente decresce con andamento esponenziale, il DFF si forma all'inizio in quantitativi ridotti e contribuisce alla formazione progressiva di FCA.

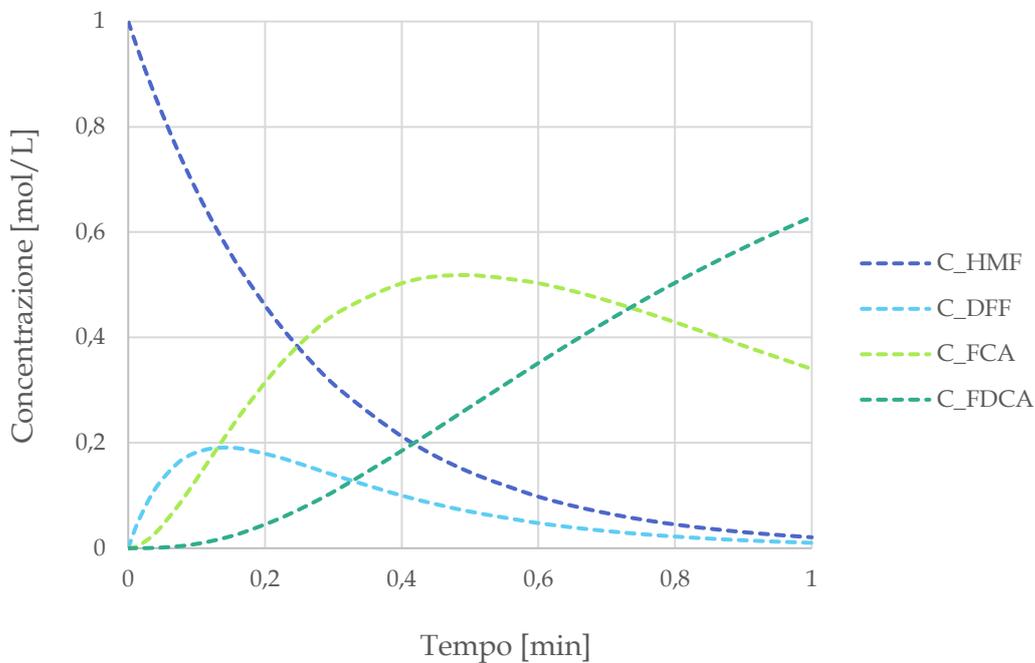
A questo punto è possibile richiamare il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche rappresentative dell'intera prova che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.5 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 10

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 10 | 0,0031 | 0,0094 | 0,0013 | 3,4 E-02 |

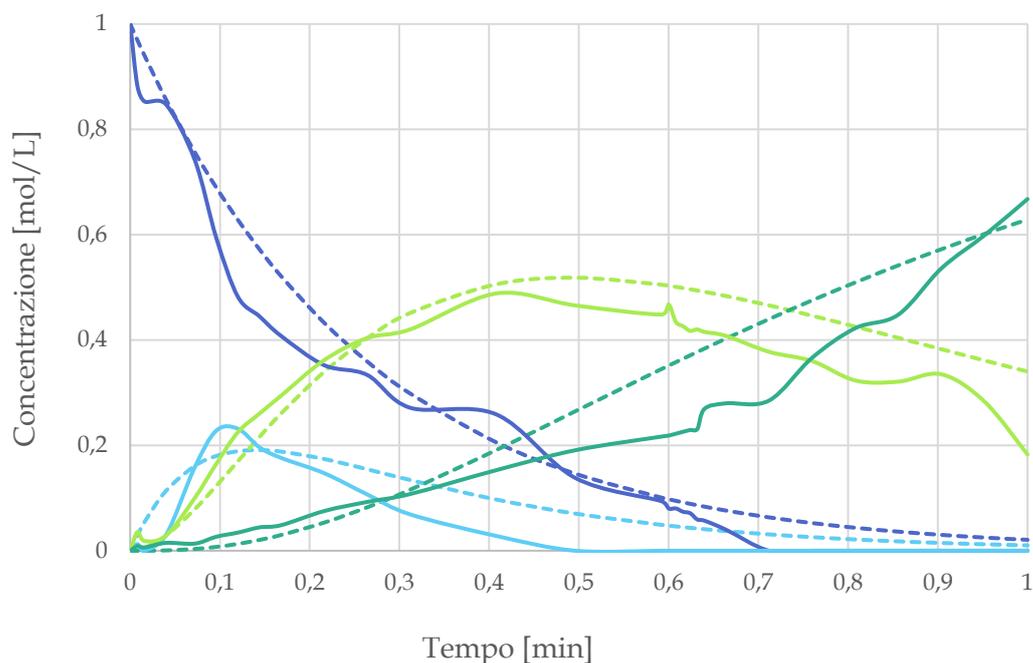
Una volta che si sono ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova complessiva BIIC 10.

Grafico 5.15 Curve modellizzate BIIC 10



Le curve del modello ricalcano necessariamente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Ad ogni modo per comprendere al meglio gli eventuali scostamenti presenti tra le due famiglie di curve di seguito è proposto un grafico che le racchiude tutte, agevolandone il confronto.

Grafico 5.16 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 10



In questo grafico è apprezzabile l'intera durata della reazione e le curve presenti rappresentano l'unione di parte I e parte II in termini di dati sperimentali e modello teorico.

Partendo dal primo reagente in gioco ossia l'HMF, è possibile notare come il modello ben descriva l'andamento sperimentale indistintamente durante tutta la reazione.

Per quanto riguarda il comportamento dei due intermedi di reazione si può notare come nel caso del FCA l'andamento sperimentale segua in maniera consistente il trend della curva modellizzata al netto di una sovrastima costante del tratto teorico, soprattutto nella parte II della reazione. In aggiunta si ha corrispondenza tra l'ascissa del punto di massimo teorico e quello empirico. Al contrario, per quanto riguarda il DFF si riscontra che, al contrario di quanto modellizzato, tale composto si esaurisce del tutto già nella parte I della reazione non entrando in gioco nella parte II.

Infine, per quanto riguarda il prodotto finale ossia il FDCA, si può notare come il modello ben descriva l'andamento sperimentale durante tutto la fase preliminare della prova. Durante la seconda metà della reazione il modello devia in maniera più marcata verso concentrazioni più elevate, non trovando riscontro nell'evidenza sperimentale. Tale deviazione si smorza nettamente al termine della durata totale della reazione, risultando in una corrispondenza finale tra la resa reale e quella teorica derivante dal modello matematico.

5.2.5 Considerazioni sull'efficacia di fitting del modello - 2.0

Questo paragrafo è stato riportato per riassumere un concetto fondamentale alla base dell'intero lavoro ossia l'efficienza e soprattutto l'efficacia del modello matematico sviluppato. Tali parametri risultano fondamentali al fine di garantire la gestione del dato sperimentale, la sua interpretazione e comprensione per giungere ad una sua fedele simulazione.

Dai grafici riportati nelle pagine precedenti si evince visivamente come in tutte le prove il modello teorico sviluppato simuli in tutti i casi i corretti andamenti per tutte le specie considerate. L'attestazione della corrispondenza matematica è stata certificata tramite l'analisi del parametro *resnorm*; un riassunto di tutti questi indici matematici è riportato nella seguente tabella.

Tabella 5.6 *Scostamenti tra il modello matematico e i dati sperimentali - 2.0*

| | BIIC 7 | BIIC 8 | BIIC 9 | BIIC 10_p. I | BIIC 10 |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|----------------|
| <i>resn</i> | 5,5 E-02 | 1,8 E-01 | 8,9 E-02 | 1,0 E-02 | 3,4 E-02 |

Per questo motivo si può desumere che i valori delle costanti cinetiche ottenuti dall'esecuzione dell'algoritmo di ottimizzazione garantiscono nella totalità delle prove condotte una consistente corrispondenza con le evidenze sperimentali registrate.

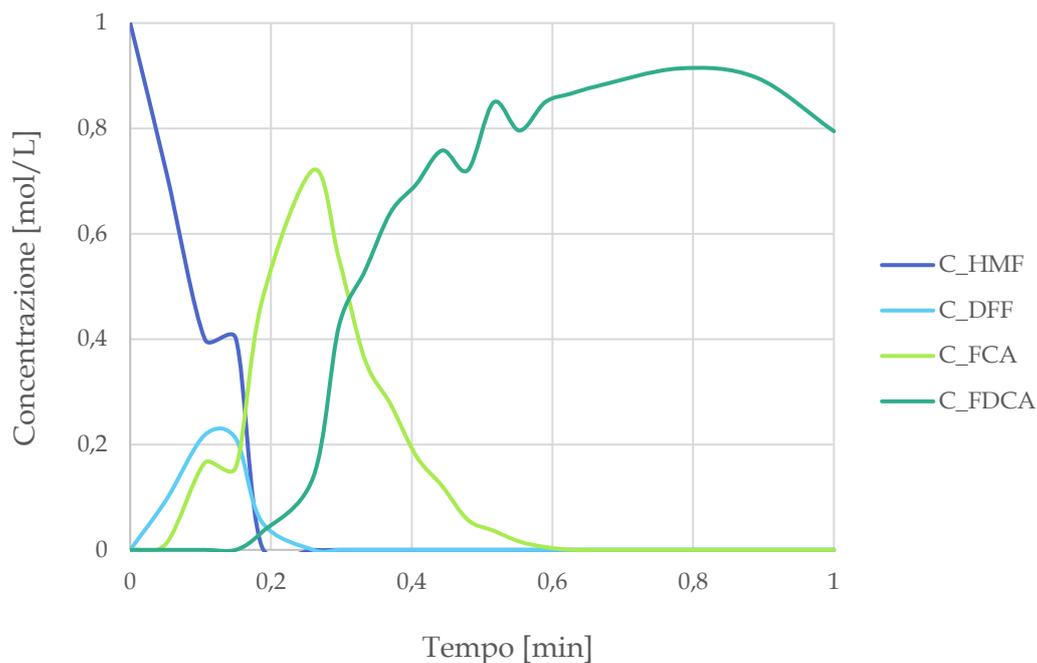
5.3 Grafici teorico sperimentali - 1.0

Dopo aver descritto e analizzato singolarmente le singole prove sperimentali effettuate, in questa sezione saranno presentate esperienze condotte precedentemente a questo studio, per cui caratterizzate da condizioni differenti rispetto a quelle fissate per impostare lo studio cinetico. Tale descrizione viene effettuata per verificare la consistenza del modello matematico sviluppato, accertandone in questo modo l'affidabilità e la flessibilità in termini di applicazione. Nello specifico sono proposte due prove sperimentali di ossidazione con medesima struttura di presentazione dei dati empirici, delle costanti cinetiche e dei risultati grafici.

5.3.1 Prova BIIC 3

Di seguito è riportato il grafico contenente le curve sperimentali ricavate dalla prima delle due prove precedentemente condotte. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.

Grafico 5.17 Curve sperimentali prova BIIC 3



I profili delle curve sperimentali seguono nuovamente l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi. Si può però notare come in corrispondenza del tratto finale della concentrazione di FDCA si verifica una flessione del profilo. Tale deviazione potrebbe essere attribuibile, oltre ad un eventuale errore nella valutazione quantitativa, ad una progressiva degradazione del prodotto finale.

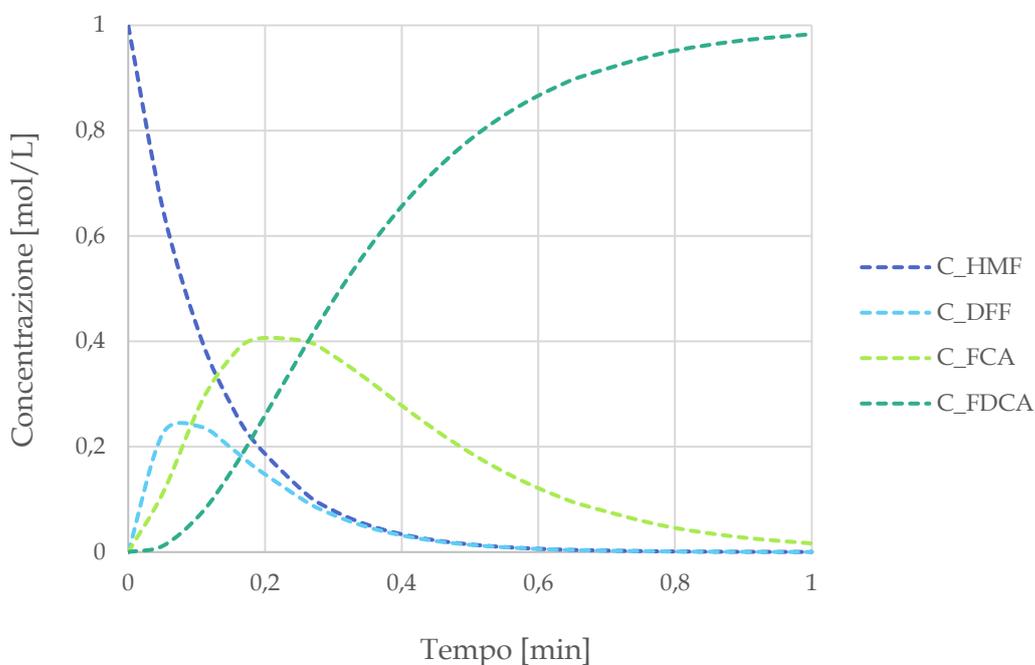
È possibile richiamare con le stesse modalità viste in precedenza il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.7 Costanti cinetiche prova BIIC 3

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 3 | 0,0310 | 0,0632 | 0,0200 | 2,0 E-03 |

Una volta ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche, in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova BIIC 3.

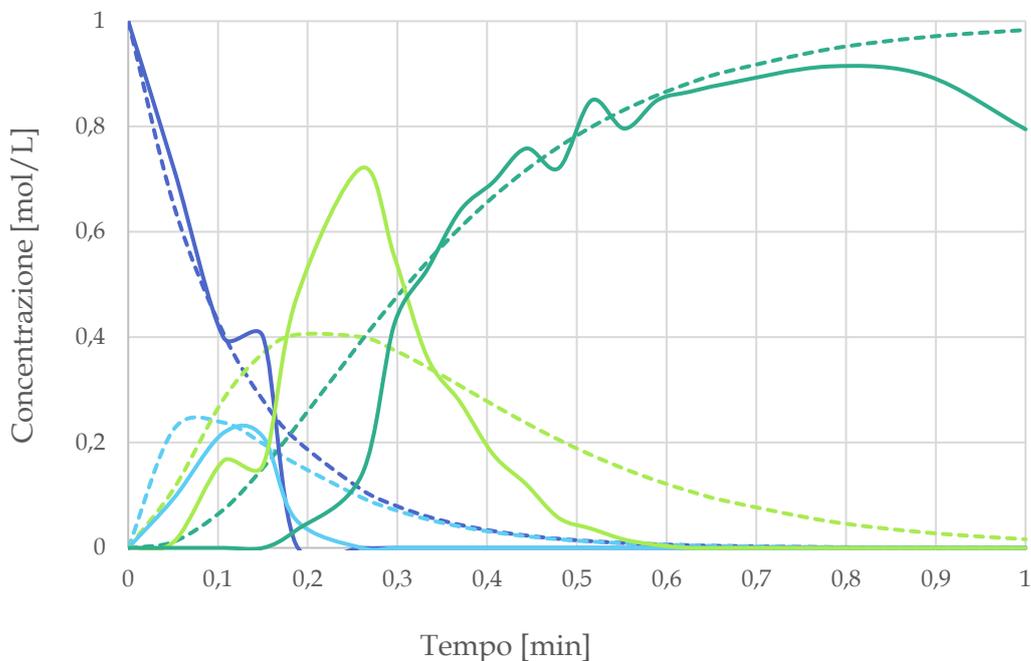
Grafico 5.18 Curve modellizzate BIIC 3



Le curve del modello ricalcano necessariamente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Ad ogni modo per comprendere al meglio gli eventuali scostamenti

presenti tra le due famiglie di curve è proposto un grafico che le racchiude, agevolandone il confronto.

Grafico 5.19 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 3

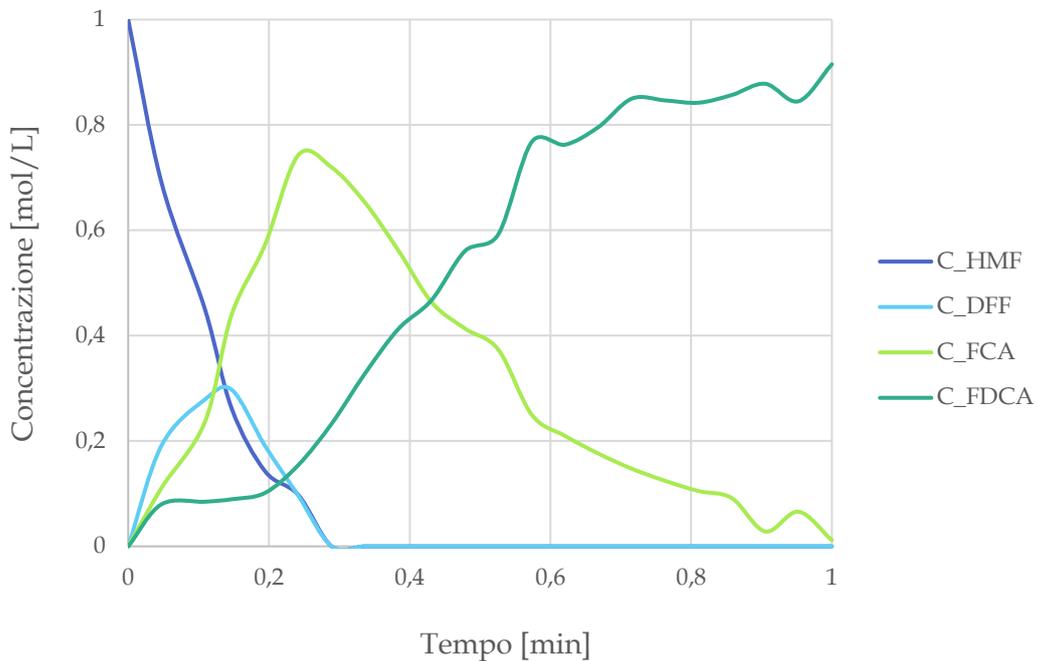


Dall'unione dei grafici è ancora una volta visibile la corrispondenza tra l'andamento delle curve sperimentali e di quelle modellizzate. La differenza più marcata, come già anticipato, riguarda il profilo del FCA che, nella realtà, ha subito una trasformazione più netta rispetto a quanto atteso dal modello teorico.

5.3.2 Prova BIIC 4

Di seguito è riportato il grafico contenente le curve sperimentali ricavate dalla seconda e ultima delle due prove precedentemente condotte. Le concentrazioni di tutti i composti sono state normalizzate rispetto alla concentrazione iniziale di HMF introdotto, mentre i tempi sono stati normalizzati rispetto alla durata totale specifica della prova, ossia in corrispondenza del tempo dell'ultimo campionamento.

Grafico 5.20 Curve sperimentali prova BIIC 4



I profili delle curve sperimentali seguono nuovamente l'andamento atteso per il tipo di processo a step di reazione consecutivi.

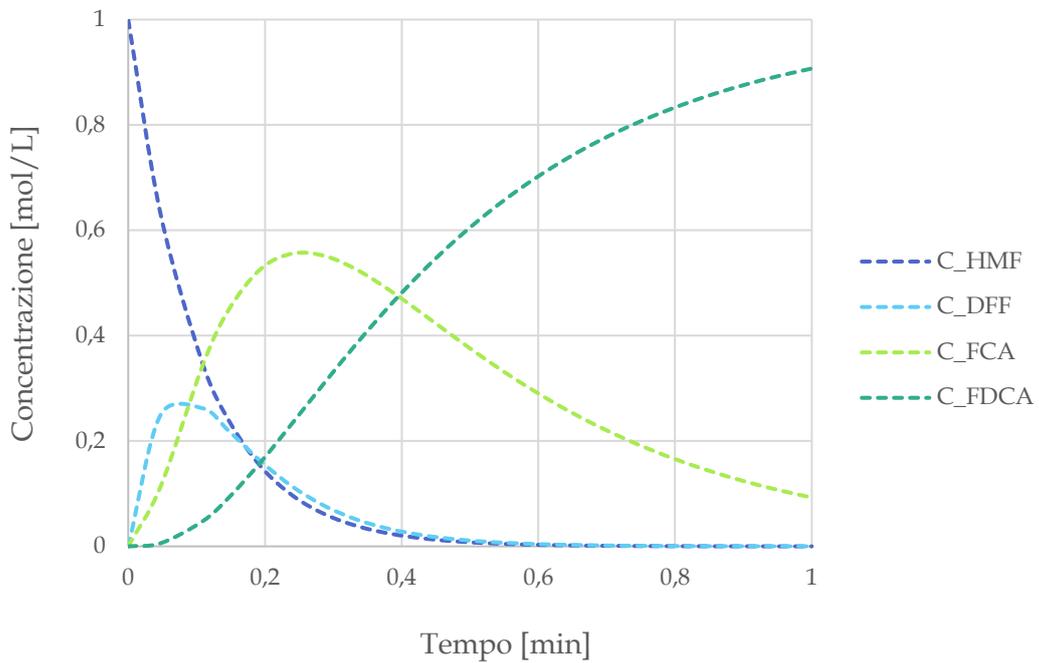
È possibile richiamare nuovamente il codice Matlab che, sfruttando il modello matematico a 4 equazioni, restituisce il valore delle 3 costanti cinetiche, che assicurano il best-fit con le curve sperimentali sopra riportate.

Tabella 5.8 Costanti cinetiche prova BIIC 4

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 4 | 0,0461 | 0,0773 | 0,0139 | 7,8 E-04 |

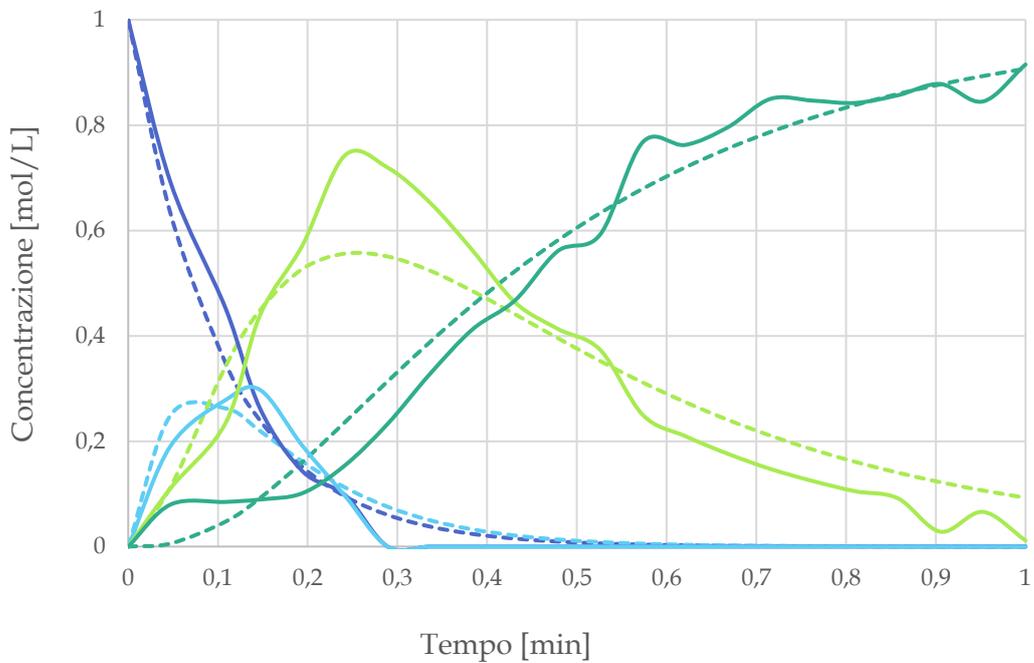
Una volta ottenuti i parametri del modello matematico è possibile inserirli all'interno del sistema di equazioni cinetiche in modo da ottenere quelle funzioni che restituiscono i valori teorici delle concentrazioni dei singoli componenti. In questo modo si ottiene il grafico delle curve modellizzate della prova BIIC 4.

Grafico 5.21 Curve modellizzate BIIC 4



Le curve del modello ricalcano ulteriormente i valori e gli andamenti di quelle sperimentali. Per comprendere gli eventuali scostamenti presenti tra le due famiglie di curve è proposto un grafico che le racchiude tutte, agevolandone il confronto.

Grafico 5.22 Confronto modello - dati sperimentali prova BIIC 4



5.3.3 Considerazioni sull'efficacia di fitting del modello - 1.0

Questo paragrafo, analogamente a quello redatto per le prove relative al presente studio, è stato riportato per verificare l'efficienza e soprattutto l'efficacia del modello matematico sviluppato.

Dai grafici riportati nelle pagine precedenti si evince visivamente come in tutte le prove il modello teorico sviluppato simuli in tutti i casi i corretti andamenti per tutte le specie considerate. L'attestazione della corrispondenza matematica è stata certificata tramite l'analisi del parametro *resnorm*; un riassunto di tutti questi indici matematici è riportato nella seguente tabella.

Tabella 5.9 *Scostamenti tra il modello matematico e i dati sperimentali - 1.0*

| | BIIC 3 | BIIC 4 |
|-------------|---------------|---------------|
| <i>resn</i> | 2,0 E-03 | 7,8 E-04 |

Questi indici matematici provano una regressione affidabile dei dati sperimentali anche per queste due nuove prove. Per questo motivo si può desumere che i valori delle costanti cinetiche ottenuti dall'esecuzione dell'algoritmo di ottimizzazione garantiscono nella totalità delle prove condotte una consistente corrispondenza anche con le precedenti evidenze sperimentali registrate.

Inoltre tale riscontro attesta che il modello matematico sviluppato sulla base di prove differenti, fornisce ugualmente risultati solidi in termini di best-fit.

5.4 Confronto tra di tutte le prove BIIC

Dopo aver presentato l'intero insieme delle prove di ossidazione condotte e il relativo fitting con il modello sperimentale, in questo capitolo si procede al confronto tra le varie esperienze al fine di identificare come le differenti condizioni di reazione hanno influito sugli andamenti delle concentrazioni delle singole specie. Di conseguenza, per ciascuna prova, gli andamenti sperimentali e quelli teorici sono stati riportati a coppie al fine di verificare se similarità e diversità emerse dai primi si sono mantenute nelle curve modellizzate.

Tra una prova e l'altra sono stati modificati solamente alcuni tra i principali parametri operativi, al fine di alterare le condizioni di reazione fra esperienze successive e registrare gli effetti che ogni deviazione implica sulla resa finale.

- Concentrazione iniziale della soluzione di HMF
- Tipologia di base
- Rapporto in equivalenti tra base e HMF
- Rapporto molare tra catalizzatore e HMF

Vista l'impossibilità di comunicare esplicitamente i valori impiegati si è deciso di normalizzare a 1 i dati di una delle due prove messe a confronto e di riferire l'altra a quella normalizzata, così da mantenere inalterate le proporzioni e da garantire ugualmente la relazione tra la variazione delle variabili ed i riscontri sperimentali.

5.4.1 Confronto prove BIIC 3 e BIIC 4

Questa volta l'analisi parte dalle prove condotte precedentemente a questo studio. La seguente tabella riassume i parametri operativi normalizzati che sono stati fissati in maniera univoca per caratterizzare ciascuna delle prove condotte.

Tabella 5.10 Parametri operativi normalizzati prove BIIC 3 e BIIC 4

| | BIIC 3 | BIIC 4 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|
| C₀ di HMF (g/L) | 1 | 1 |
| Base | Carbonato | Carbonato |
| Base : HMF (eq) | 1,5 : 1 | 1,5 : 1 |
| Catalizzatore : HMF (mol) | 1 : 32 | 1 : 32 |

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano rispettivamente le curve sperimentali e quelle teoriche derivate dal modello delle prove BIIC 3 e BIIC 4, riportando il confronto tra i profili di ogni singola specie.

Grafico 5.23 Confronto curve sperimentali BIIC 3 e BIIC 4

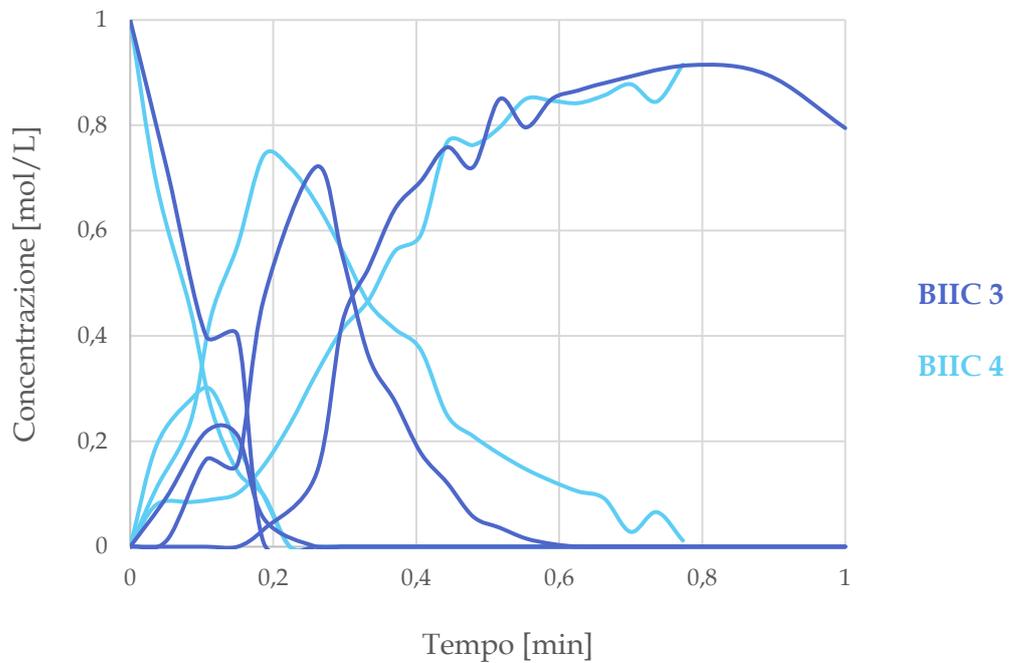
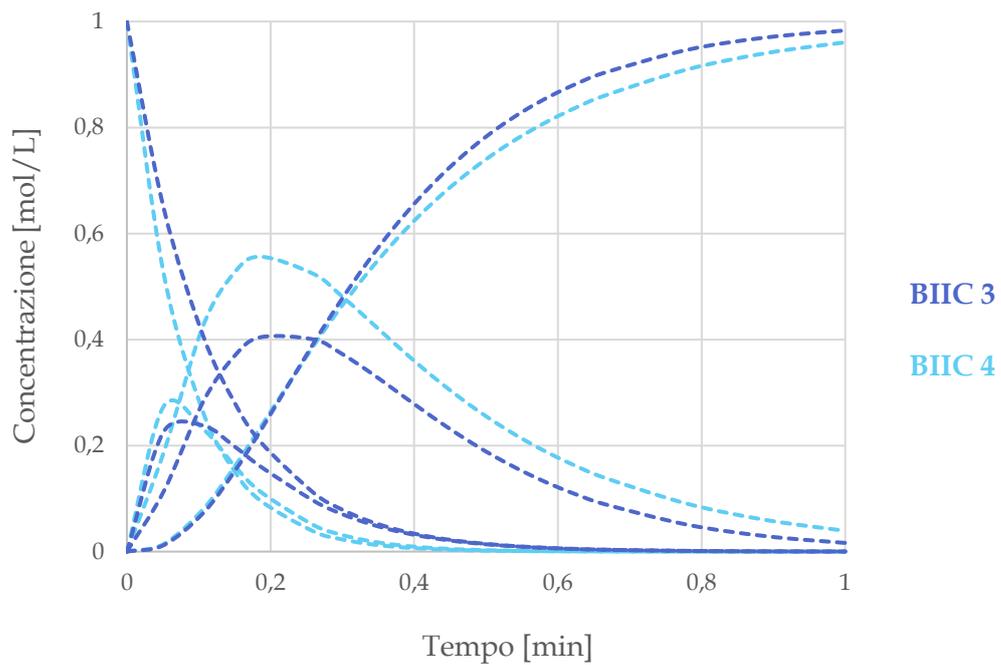


Grafico 5.24 Confronto curve modellizzate BIIC 3 e BIIC 4



Come si può notare già in partenza dalla tabella riassuntiva, le due prove sono state condotte esattamente nelle stesse condizioni di reazione. La modifica in questo caso riguarda l'origine del prodotto di partenza ossia l'HMF: le due esperienze infatti partono da prodotti commerciali purificati in maniera differente. Tale differenza, sia a livello empirico che a livello teorico non sembra spostare gli equilibri della reazione di ossidazione e tanto meno le rese finali di entrambe le esperienze. Per ciascuna specie si evince una quasi totale corrispondenza dei profili appartenenti alle due famiglie di curve riportate nei grafici.

In questo caso la differenza tra le due prove si è potuta registrare nella qualità finale del prodotto FDCA precipitato: per una tipologia di HMF è stato ottenuto un monomero dall'aspetto più chiaro e di conseguenza migliore ai fini del successivo processo di polimerizzazione.

5.4.2 Confronto prove BIIC 7 e BIIC 8

La seconda coppia di prove analizzata appartiene alla famiglia delle prove condotte per il presente studio di modellazione cinetica. La seguente tabella riassume i parametri operativi normalizzati che sono stati fissati in maniera univoca per caratterizzare ciascuna delle prove condotte.

Tabella 5.11 Parametri operativi normalizzati prove BIIC 7 e BIIC 8

| | BIIC 7 | BIIC 8 |
|-----------------------------------|---------------|---------------|
| C₀ di HMF (g/L) | 1 | 0,8 |
| Base | Carbonato | Idrossido |
| Base : HMF (eq) | 1,7 : 1 | 0,33 : 1 |
| Catalizzatore : HMF (mol) | 1 : 53 | 1 : 53 |

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano rispettivamente le curve sperimentali e quelle teoriche derivate dal modello delle prove BIIC 7 e BIIC 8, riportando il confronto tra i profili di ogni singola specie.

Grafico 5.25 Confronto curve sperimentali BIIC 7 e BIIC8

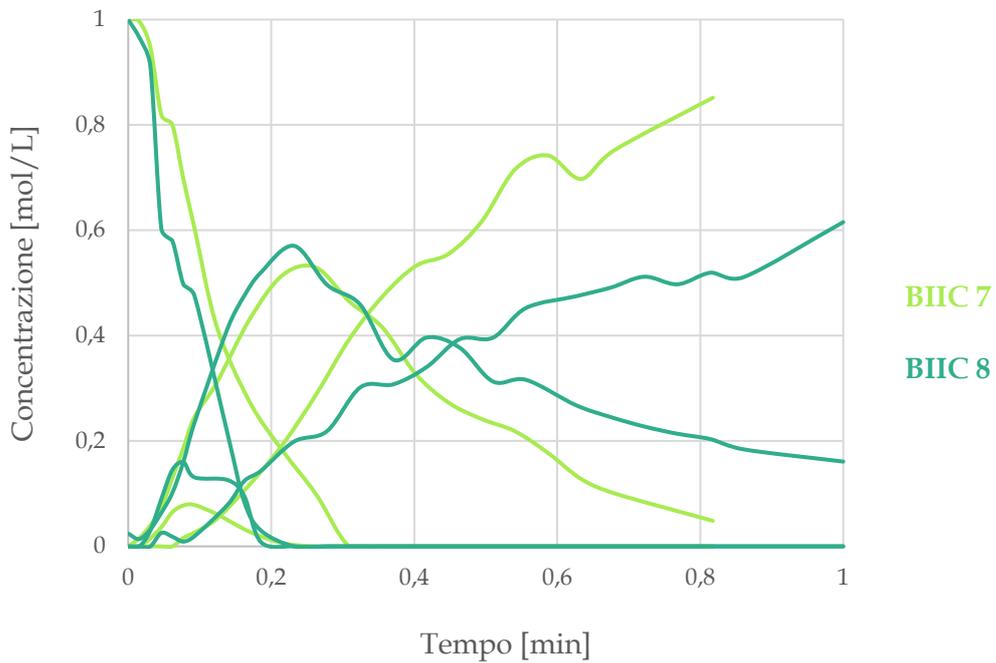
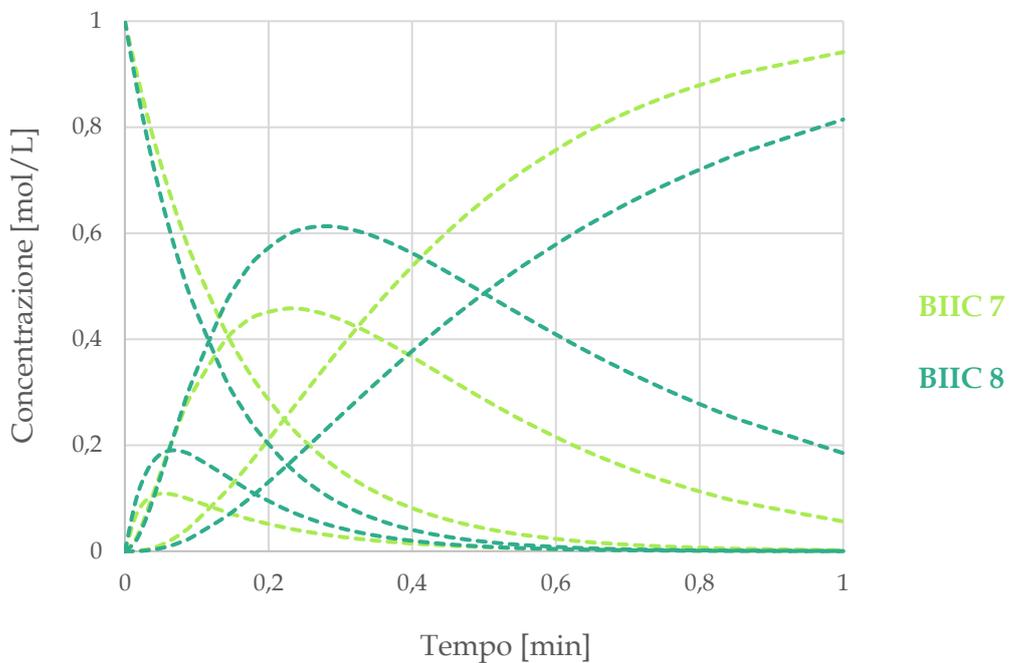


Grafico 5.26 Confronto curve modellizzate BIIC 7 e BIIC 8



In questo secondo caso invece, come si può notare già in partenza dalla tabella riassuntiva, le due prove sono state condotte in differenti condizioni di reazione. Le modifiche in questione riguardano più aspetti a partire da una lieve differenza nella

concentrazione iniziale di HMF. In realtà lo scostamento sperimentale più rilevante tra le due prove riguarda la base impiegata, sia in termini di natura chimica sia in termini di quantitativi. Purtroppo la modifica di troppi parametri nel passaggio da una prova all'altra non garantisce una consistente interpretazione dei risultati in quando non rende attribuibili determinati riscontri sperimentali alle relative variazioni sulle condizioni di reazione.

Nonostante tutto però è possibile stabilire che il differente comportamento tra le due famiglie di curve non è attribuibile al catalizzatore in quanto presente in uguale proporzione in ambedue le esperienze. Un'ulteriore analisi che emerge dallo studio dei risultati di ambedue le prove riguarda le emissioni gassose del reattore di ossidazione: nella prova BIIC 7 infatti si è registrato un quantitativo di CO₂ allo scarico più che doppio rispetto a quello della prova BIIC 8. Questo fenomeno è attribuibile alla tipologia chimica della base impiegata; la presenza dello ione carbonato rispetto ad un idrossido implica la presenza in soluzione di una forma ossidata del carbonio. Dopo aver preso parte al processo ossidativo, tale specie si libera in atmosfera come anidride carbonica e al contrario di quanto accade in presenza di una base idrossido, si ha un incremento dell'aliquota di CO₂ in uscita dal reattore. Infine è possibile rimarcare ancora una volta che le differenze emerse tra gli andamenti delle due prove empiriche sono rimaste pressoché inalterate nel grafico che raggruppa le curve modellizzate, dimostrando nuovamente l'efficacia del modello matematico derivato.

5.4.3 Confronto prove BIIC 4 e BIIC 7

In questa sezione si è deciso di mettere a confronto due prove appartenenti a studi differenti, per cui caratterizzate da diversi obiettivi iniziali e quindi diverse condizioni di reazione. La seguente tabella riassume i parametri operativi normalizzati che sono stati fissati in maniera univoca per caratterizzare ciascuna delle prove condotte.

Tabella 5.12 Parametri operativi normalizzati prove BIIC 4 e BIIC 7

| | BIIC 4 | BIIC 7 |
|-----------------------------------|---------------|---------------|
| C₀ di HMF (g/L) | 1 | 2,8 |
| Base | Carbonato | Carbonato |
| Base : HMF (eq) | 1,5 : 1 | 1,7 : 1 |
| Catalizzatore : HMF (mol) | 1 : 32 | 1 : 53 |

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano rispettivamente le curve sperimentali e quelle teoriche derivate dal modello delle prove BIIC 4 e BIIC 7, riportando il confronto tra i profili di ogni singola specie.

Grafico 5.27 Confronto curve sperimentali BIIC 4 e BIIC 7

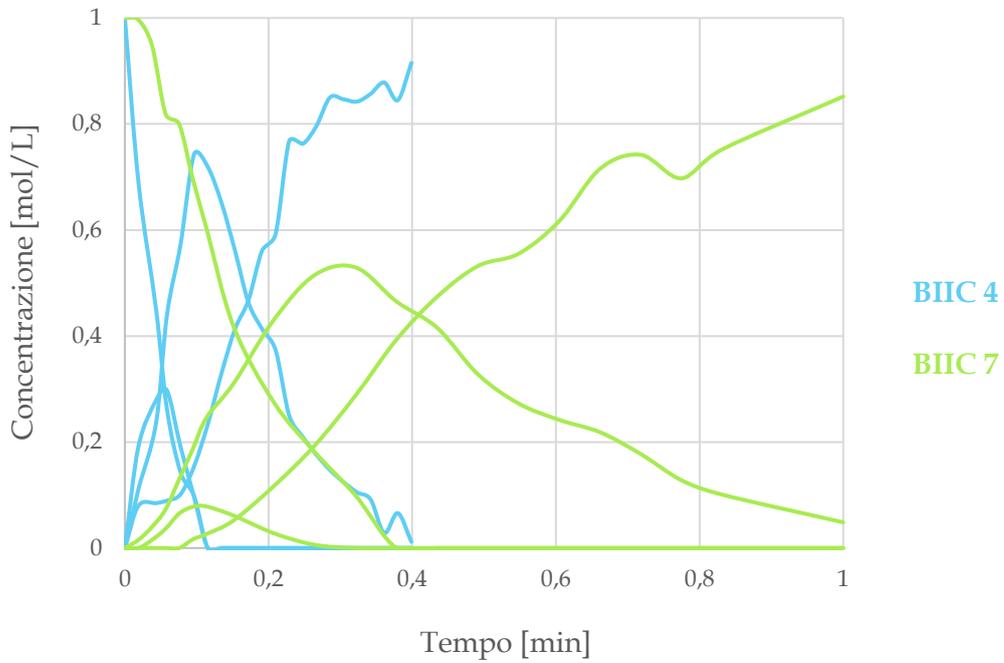
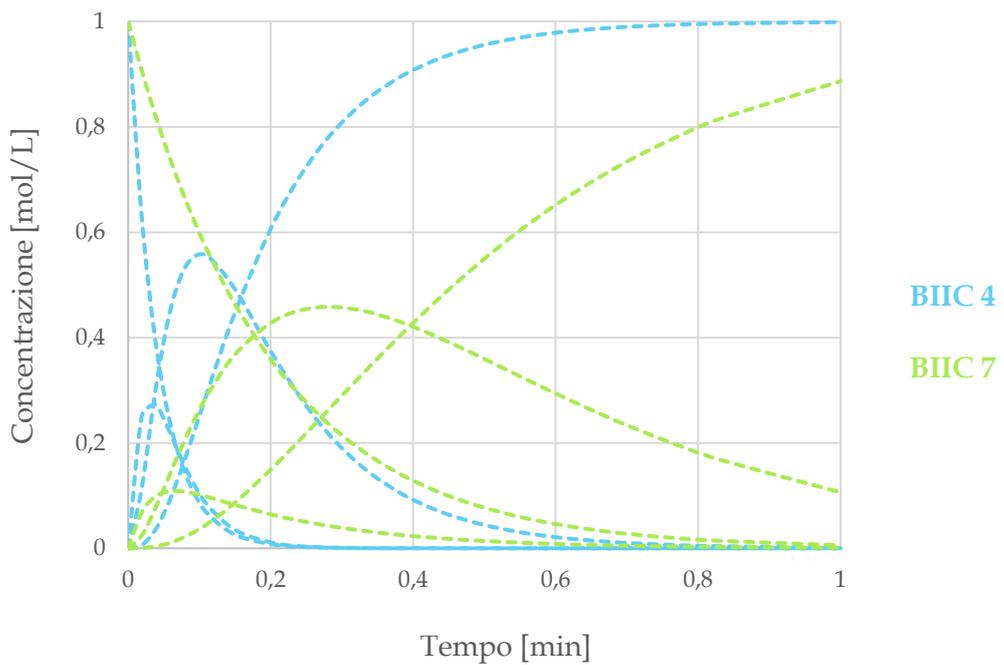


Grafico 5.28 Confronto curve modellizzate BIIC 4 e BIIC 7



Questo confronto ha preso in esame una prova tra quelle precedenti al presente studio ed una invece ivi compresa. Come intuibile già dalla tabella introduttiva, la differenza sostanziale tra le due prove riguarda la concentrazione di HMF in rapporto al quantitativo di catalizzatore impiegato. Questo scostamento rappresenta in maniera evidente le esigenze di processo che con il passare del tempo e quindi delle prove si sono sempre più spostate verso l'ottimizzazione dei parametri e di conseguenza verso la riduzione dei costi in gioco. Quest'ultimo concetto trova riscontro nella progressiva riduzione dell'ammontare di catalizzatore durante la reazione; gli elementi che caratterizzano le superfici catalitiche infatti rappresentano una delle maggiori fonti di spesa all'interno dell'intero processo di ossidazione.

Gli effetti dell'incremento della concentrazione di HMF in rapporto al catalizzatore caricato nel reattore è apprezzabile da una prima osservazione dei grafici riportanti gli andamenti delle singole concentrazioni. Si può notare come l'esperienza BIIC 4, ossia quella con catalizzatore in eccesso, produca in output dei profili più ripidi e marcati. Questo a sottolineare il fatto che la reazione procede molto più velocemente che nella prova BIIC 8 raggiungendo praticamente resa unitaria in corrispondenza del circa 60% raggiunto dal FDCA nella prova più recente.

In questo modo si attesta come l'atteso incremento della velocità di reazione dovuto ad un maggiore quantitativo di catalizzatore abbia trovato riscontro sperimentale e soprattutto sia stato ben descritto dal modello matematico del processo.

5.4.4 Confronto prove BIIC 8 e BIIC 9

In questa sezione si è deciso di mettere a confronto due prove caratterizzate da condizioni di reazione molto simili ad eccezione del quantitativo di base impiegato. Tale analisi ha permesso di valutare quale impatto avesse la proporzione della sola base rispetto all'HMF sui profili di concentrazione delle singole specie.

Tabella 5.13 Parametri operativi normalizzati prove BIIC 8 e BIIC 9

| | BIIC 8 | BIIC 9 |
|-----------------------------------|---------------|---------------|
| C₀ di HMF (g/L) | 1 | 0,8 |
| Base | Idrossido | Idrossido |
| Base : HMF (eq) | 0,33 : 1 | 1,5 : 1 |
| Catalizzatore : HMF (mol) | 1 : 53 | 1 : 44 |

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano rispettivamente le curve sperimentali e quelle teoriche derivate dal modello delle prove BIIC 8 e BIIC 9, riportando il confronto tra i profili di ogni singola specie.

Grafico 5.29 Confronto curve sperimentali BIIC 8 e BIIC 9

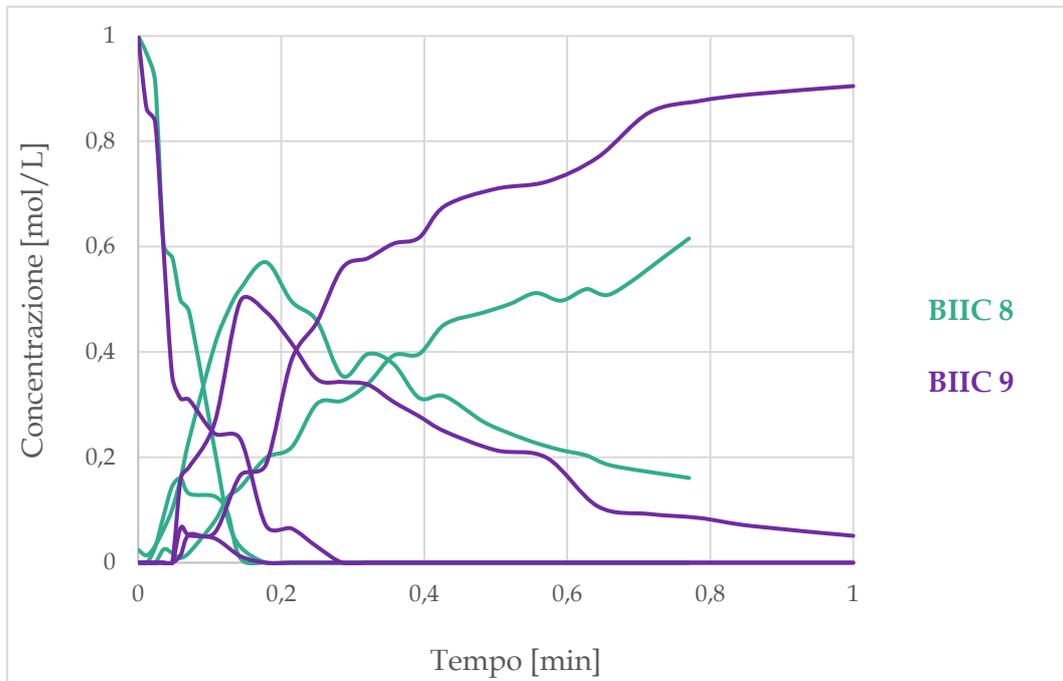
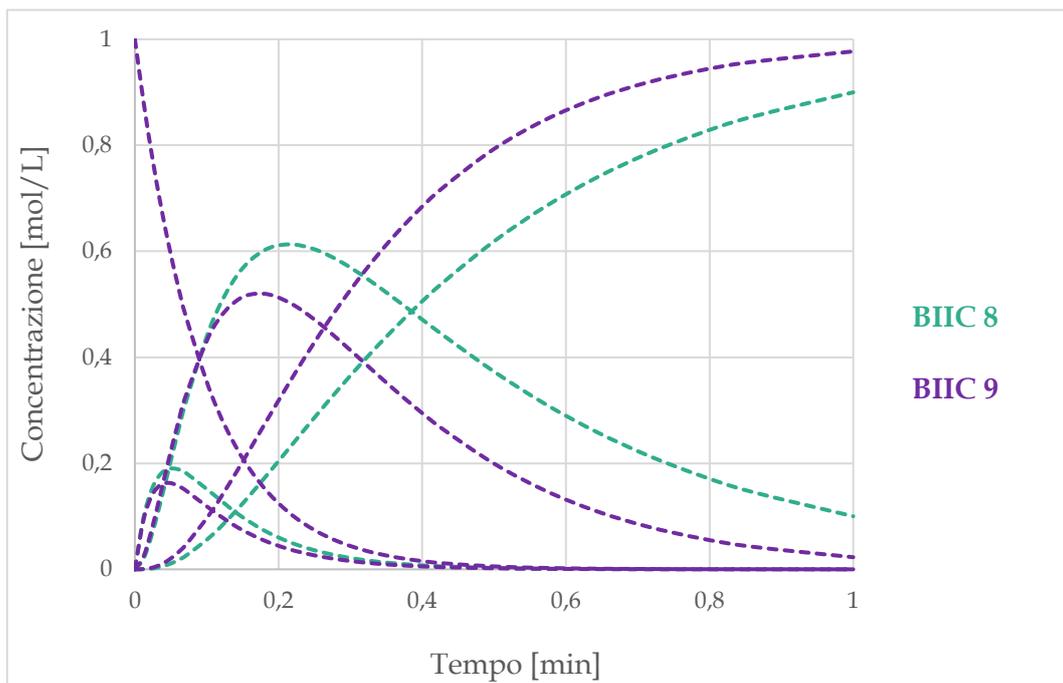


Grafico 5.30 Confronto curve modellizzate BIIC 8 e BIIC 9



Come suggerito dalla tabella riassuntiva si può notare come tutte le proporzioni riguardanti base, quantità di HMF e catalizzatore siano rimaste pressoché inalterate tra le due prove, garantendo dunque l'attribuzione degli effetti finali esclusivamente alla quantità di base idrossido impiegata.

La principale osservazione riguarda un importante scostamento circa il profilo di FDCA, evidenziato con maggiore intensità nei grafici sperimentali. La deviazione su questo preciso andamento è indice di una variazione sulla resa finale della reazione che nel caso specifico risulta più smorzata nella prova caratterizzata da un minor quantitativo di base. Per poter giustificare tale fenomeno è fondamentale richiamare il ruolo che la base svolge all'interno della reazione. Questa infatti viene introdotta nel reattore di ossidazione al fine di poterne sfruttare il potere solubilizzante, ossia la capacità di mantenere in soluzione altri composti come gli acidi. Nel caso in esame viene impedita la precipitazione del prodotto finale e la sua relativa deposizione sulla superficie del catalizzatore. Quest'ultimo infatti è soggetto a molteplici fenomeni di disattivazione, tra cui l'ostruzione dei siti attivi a causa della presenza di precipitato solido che ostacola l'accesso alle specie reagenti, impedendone l'ossidazione. La presenza della base quindi non solo previene la perdita di attività catalitica, permettendo al catalizzatore stesso di operare in condizioni di progetto, ma garantisce che il FDCA sia mantenuto nella medesima fase della soluzione evitando perdite di prodotto.

A margine di quanto detto, è importante sottolineare il fatto che lo scostamento tra gli andamenti delle concentrazioni appena descritto non è mostrato dal profilo di HMF. Al contrario, quest'ultimo non pare influenzato dal quantitativo di base introdotto a tal punto che nel grafico relativo al modello teorico le due curve sono completamente sovrapposte in entrambe le prove. Questo comportamento può essere giustificato con due differenti deduzioni: in un caso la prima parte di reazione non necessita di catalizzatore o comunque l'influenza di quest'ultimo non risulta tale come sugli step successivi. In alternativa può valere l'assunzione che, a prescindere dal quantitativo di base introdotto, l'effetto solubilizzante non è così necessario nella prima parte di reazione in quanto sono presenti esigue quantità di FDCA da neutralizzare per cui lo scostamento tra le due prove non appare apprezzabile.

5.4.5 Confronto prove BIIC 7 e BIIC 9

In questa sezione, al contrario della precedente, si è deciso di mettere a confronto due prove caratterizzate da condizioni di reazione simili ad eccezione della natura chimica della base. Tale analisi questa volta ha permesso di valutare quale impatto avesse la tipologia della base stessa sui profili di concentrazione delle singole specie.

Tabella 5.14 Parametri operativi normalizzati prove BIIC 7 e BIIC 9

| | BIIC 7 | BIIC 9 |
|-----------------------------------|---------------|---------------|
| C₀ di HMF (g/L) | 1 | 0,7 |
| Base | Carbonato | Idrossido |
| Base : HMF (eq) | 1,7 : 1 | 1,5 : 1 |
| Catalizzatore : HMF (mol) | 1 : 53 | 1 : 44 |

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano rispettivamente le curve sperimentali e quelle teoriche derivate dal modello delle prove BIIC 7 e BIIC 9, riportando il confronto tra i profili di ogni singola specie.

Grafico 5.31 Confronto curve sperimentali BIIC 7 e BIIC 9

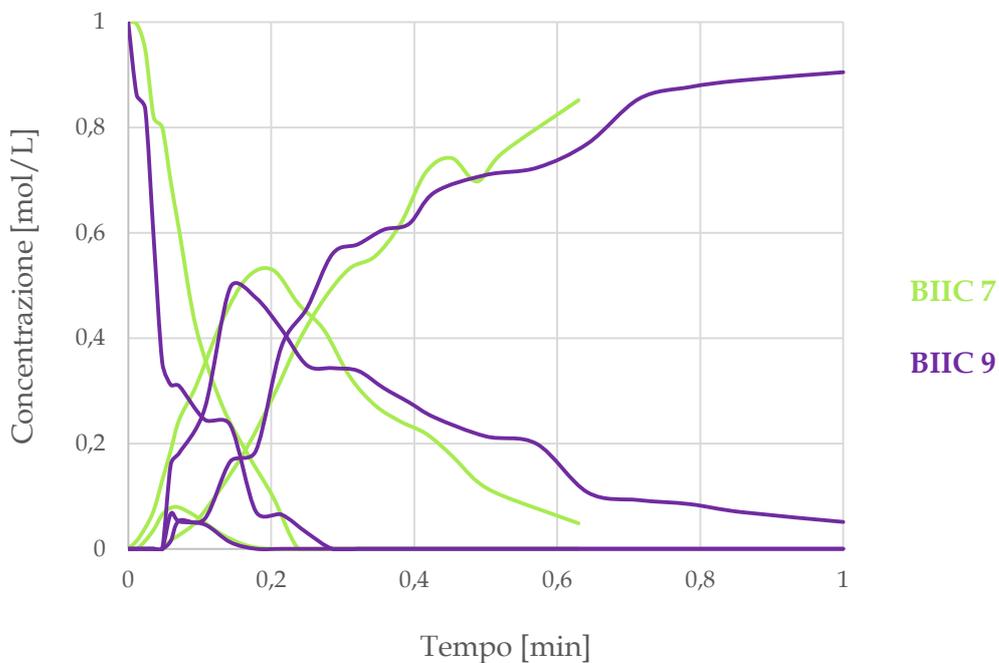
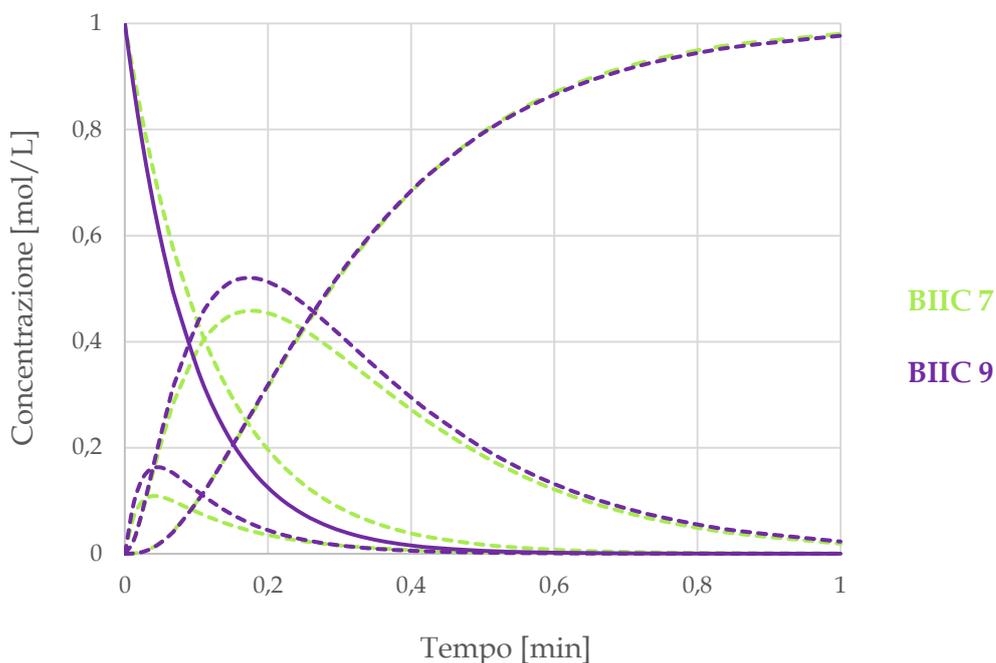


Grafico 5.32 Confronto curve modellizzate BIIC 7 e BIIC 9



Come suggerito dalla tabella riassuntiva si può notare come tutte le proporzioni riguardanti base, quantità di HMF e catalizzatore siano rimaste pressoché inalterate tra le due prove, garantendo dunque l'attribuzione degli effetti finali esclusivamente alla natura della base impiegata. Dai grafici sopra riportati si evince come il profilo di FDCA non subisca praticamente alcuna variazione se confrontato con la deviazione mostrata dall'andamento della concentrazione di HMF e contestualmente anche dagli intermedi della reazione.

In questo caso i dati sperimentali uniti con i profili modellizzati sembrano suggerire che la resa finale del prodotto ricercato non venga influenzata dalla forza della base impiegata. Tale considerazione però non tiene conto di un fattore fondamentale quale è il quantitativo di catalizzatore impiegato. Infatti si può notare come la prova che comporta l'utilizzo di una base più forte ossia idrossido, coinvolge a pari resa finale una quantità di catalizzatore inferiore di circa il 20%, garantendo dunque un costo minore per lo svolgimento della prova. Tale fenomeno è ancora una volta correlabile al potere solubilizzante della base che impedisce la deposizione di prodotto precipitato sulla superficie catalitica e la relativa perdita di attività. In questo caso però non è il quantitativo di base ad entrare in gioco, bensì la forza della stessa e quindi dei legami chimici coinvolti. Si può dunque concludere che l'utilizzo di una base debole può comportare il rischio che la forza dell'acido prodotto non sia controbilanciata e quest'ultimo non venga adeguatamente neutralizzato, influenzando in questo modo la resa finale della reazione di ossidazione.

5.4.6 Confronto fra tutte le costanti cinetiche

In questo ultimo paragrafo è stato deciso di riportare in maniera schematica i valori delle costanti cinetiche per ciascuna prova al fine di effettuare un confronto non solo qualitativo ossia dal punto di vista dei grafici ma anche quantitativo.

La prima tabella riassume i valori dei parametri relativi alle prove effettuate durante il presente studio: ad un'analisi preliminare si evince come gli ordini di grandezza delle varie k siano gli stessi tra le varie prove. Approfondendo l'osservazione si può notare come le costanti non abbiano esclusivamente pari magnitudo ma i valori stessi si avvicinino molto tra loro. Un caso emblematico è rappresentato dalla k_1 che presenta lo stesso valore tra la prova 8 e la 9: come già anticipato, l'ossidazione dell'HMF non pare essere influenzata dal quantitativo di base introdotto. Inoltre un ragionamento simile vale per la k_3 in corrispondenza delle prove 7 e 9: in questo caso si può notare come la natura chimica della base impiegata non comporti differenze apprezzabili durante l'ultimo passaggio della reazione. Osservando i valori delle varie costanti della prova 10 si nota come

Tabella 5.15 Costanti cinetiche delle prove 2.0 (7,8,9)

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 7 | 0,0097 | 0,0635 | 0,0059 | 5,5 E-02 |
| BIIC 8 | 0,0124 | 0,0378 | 0,0032 | 1,8 E-01 |
| BIIC 9 | 0,0124 | 0,0472 | 0,0053 | 8,9 E-02 |

Una considerazione rilevante riguarda le proporzioni che le diverse costanti cinetiche hanno tra loro: in ognuna delle prove svolte si verifica che il parametro maggiore è rappresentato dalla k_2 , quello intermedio dalla k_1 e quello minore dalla k_3 . Tale riflessione implica che in tutte e 3 le esperienze la reazione più lenta e per cui il *rate determining step* è rappresentato dall'ultima parte della reazione ossia l'ossidazione del FCA a FDCA.

La prova 10 è presentata separatamente in quanto è stata condotta con modalità del tutto differenti rispetto alle precedenti. Nonostante tutto è possibile notare come la proporzionalità appena discussa tra le tre costanti cinetiche sia ugualmente mantenuta anche in questo caso. Inoltre, sebbene l'ordine di grandezza dei parametri sia differente rispetto a quello delle altre prove si può rilevare come sia presente una relazione numerica: tra i valori delle k della prova 10 e gli altri relativi alle esperienze precedenti esiste una scala 1:3 per cui la reazione 10 procede più lentamente ma in maniera proporzionale rispetto ai casi sopra descritti.

Tabella 5.16 Costanti cinetiche della prova BIIC 10

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 10 | 0,0031 | 0,0094 | 0,0013 | 3,4 E-02 |

La tabella successiva invece riassume i valori dei parametri relativi alle prove effettuate precedentemente a questo studio: ad un'analisi preliminare si evince nuovamente come gli ordini di grandezza delle varie k siano gli stessi tra le varie prove. Si può notare come siano presenti discrepanze tra i valori dei parametri cinetici delle due prove, nonostante queste siano state condotte a parità di condizioni reattive, al netto di una differenza sull'origine commerciale dell'HMF. La costante che pare essere più influenzata è la k3: la prova 3 presenta valori delle k inferiori rispetto alla prova 4 ad eccezione dell'ultimo step che non mantiene quindi la proporzionalità con gli altri parametri della propria reazione.

Tabella 5.17 Costanti cinetiche delle prove 1.0

| [min ⁻¹] | k1 | k2 | k3 | resn |
|----------------------|--------|--------|--------|----------|
| BIIC 3 | 0,0310 | 0,0632 | 0,0200 | 2,0 E-03 |
| BIIC 4 | 0,0461 | 0,0773 | 0,0139 | 7,8 E-04 |

Infine risulta interessante effettuare un confronto tra le costanti cinetiche ricavate dalle esperienze relative al presente studio e quelle precedenti. È possibile riscontrare che per quanto riguarda la costante k2 non vi sia una sostanziale differenza tra i due insiemi di prove. Lo stesso discorso non può essere fatto per i restanti parametri: confrontando le prove 1.0 con quelle 2.0, la k1 evidenzia una relazione 3:1 mentre la k2 mostra una proporzione di circa 5:1. Complessivamente dunque le prove precedenti a questo studio sono caratterizzate da una velocità di reazione superiore e ciò è imputabile principalmente ai maggiori quantitativi di catalizzatore impiegato.

La differenza tra i due gradi di proporzionalità può essere giustificata dal fatto che l'effetto catalitico risulta più marcato sull'ultimo step di reazione ossia quello cineticamente controllante.

6 CONCLUSIONI

6.1 Considerazioni finali

Una alternativa non può essere ritenuta soluzione esclusivamente perché bio: è necessario che sia sostenibile non solo da un punto di vista sociale ed ambientale, ma garantisca un beneficio tecnologico tale da rendere l'innovazione una realtà economica indipendente dalla gemella fossile.

Tenendo in considerazione questa premessa, il presente studio si è inserito in un contesto di ricerca volto ad individuare un sostituto sostenibile in tal senso al PET: il PEF. Tale composto corrisponde all'ultimo step di un processo chimico articolato, che nasce dalla matrice polisaccaridica di scarti lignocellulosici e giunge fino alla produzione per polimerizzazione della bio-plastica. L'ottenimento dell'acido 2,5-furandicarbossilico alla base del monomero a partire dall'ossidazione dell'HMF prodotto dalla disidratazione del fruttosio, rappresenta la fase più critica dell'intera sintesi e ha costituito l'oggetto dell'attuale lavoro. È stata appurata la necessità di approfondire quest'ultima reazione non solo in termini sperimentali, ma esaminando tale ossidazione dal punto di vista teorico. Questa scelta ha previsto dunque la derivazione di un modello matematico volto a simulare l'evoluzione nel tempo della concentrazione delle singole specie presenti all'interno della reazione. Il suddetto modello è stato poi impiegato per ricavare le costanti cinetiche di tutti gli step reattivi tramite il confronto con dati empirici registrati durante l'esecuzione di prove sperimentali.

In letteratura sono presentate innumerevoli esperienze, ciascuna caratterizzata da propri sistemi catalitici e condizioni di reazione. Questi elaborati sono frutto della ricerca della migliore combinazione di parametri, al fine di garantire lo scale up del processo su scale industriale. Per evitare un approccio per tentativi è stato deciso di intraprendere un lavoro di modellazione, così da poter standardizzare alcuni passaggi e da rendere più sistematica la ricerca delle condizioni di reazione ottimali in termini termodinamici. L'analisi matematica è stata condotta in via del tutto preliminare rispetto alla fase sperimentale, garantendo dunque che i risultati ottenuti non fossero

influenzati dalle modalità di conduzione del processo stesso. Tale studio ha permesso di ottenere uno strumento semplice da implementare, utile alla determinazione iniziale dei parametri cinetici della reazione in esame.

“Durante la costruzione di un modello bisogna sempre tenere presente che la validità del modello stesso deve essere valutata essenzialmente in base alla sua utilità applicativa concreta; spesso infatti un modello non troppo aderente alla realtà può risultare più utile di un altro più realistico, ma troppo complesso. Un modello sarà accettabile se, nonostante la sua incompletezza, descrive gli effetti relativi alle diverse alternative possibili in modo da permettere di adottare decisioni valide.” [23].

Anche per questo motivo dunque si è deciso di impiegare il modello a 3 e non a 5 parametri, in modo da conferire maggiore consistenza ai risultati ottenuti. È importante ricordare che tali conclusioni sono state raggiunte non incorporando all'interno del sistema di equazioni differenziali il profilo di concentrazione dell'HMFCa. I risultati discussi nei capitoli precedenti hanno dato prova dell'efficacia di questo tool, che ha permesso di ottenere i valori delle costanti cinetiche ricercate a fronte di processi di ottimizzazione best-fit caratterizzati da scarti minimi. Tale validità è stata inoltre riscontrata su un insieme di prove effettuate in un periodo precedente a quello legato al presente lavoro, evidenziando ancor di più la flessibilità del campo di applicazione del modello sviluppato.

È stato dunque possibile correlare le variazioni delle condizioni di reazione e la relativa modifica dei profili di concentrazione delle singole specie, all'evoluzione dei valori delle costanti cinetiche di ciascuno step di reazione.

6.2 Sviluppi futuri

È opportuno sottolineare come in tutti i confronti teorico sperimentali condotti nel precedente capitolo, il modello matematico abbia sempre sovrastimato la resa finale a FDCA. Tale osservazione porta a concludere che il modello è stabile e non genera predizioni oscillanti delle varie concentrazioni; sarebbe ad ogni modo necessario implementare una correzione per difetto al fine di migliorare il fitting dei dati sperimentali.

Il presente lavoro di ricerca si è limitato ad impostare un'analisi cinetica della reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA, svolgendo un numero di esperienze esiguo, al fine di ottenere un consistente riscontro matematico. Inoltre tutte le prove sono state condotte a temperatura costante, permettendo di conseguire esclusivamente i valori globali delle costanti cinetiche. Al fine di condurre uno studio termodinamico efficace sarebbe necessario impostare un numero considerevole di esperimenti da eseguire a pari condizioni di processo, ma a differenti valori di temperatura. In questo modo sarebbe possibile determinare i parametri di Arrhenius, quali il fattore pre-esponenziale ed in particolar modo l'energia di attivazione per ciascuno step di reazione. La conoscenza di queste grandezze permetterebbe in seguito di ottimizzare la temperatura di processo, considerando in un'ottica industriale il giusto compromesso tra spesa energetica, velocità di reazione e degradazione dei prodotti.

Si disporrebbe infine di uno strumento capace di simulare una prova sperimentale in termini di profili di concentrazione delle specie presenti, una volta inseriti i parametri di Arrhenius, la temperatura e la concentrazione iniziale dell'HMF caricato in soluzione.

7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Lolli A., Albonetti S., Utili L., Amadori R., Ospitali F., Lucarelli C., Cavani F., 2015, Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticles, *Applied Catalysis A: General*, **504**, 408-419.
- [2] Davis S.E., Zope B.N., Davis R.J., 2012, On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts, *Green Chemistry*, **14**, 143-147.
- [3] Yi G., Teong S.P., Zhang Y., 2016, Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Ru/C catalyst, *Green Chemistry*, **18**, 979-983.
- [4] University of Georgia, 2017, More than 8.3 billion tons of plastics made: Most has now been discarded. *ScienceDaily*.
- [5] Geyer R., Jambeck J.R., Lavender Law K., 2017, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*, **3**.
- [6] Albonetti S., Lolli A., Morandi V., Migliori A., Lucarelli C., Cavani F., 2015, Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**, 520-530.
- [7] Limayem A., Ricke S.C., 2012, Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**, 449-467.

- [8] Plastic Europe, 2016, *Plastics – the Facts 2016: An analysis of European plastics production, demand and waste data.*
- [9] Di Serio M., Tesser R., Ferrara A., Santacesaria E., 2004, Heterogeneous basic catalysts for the transesterification and the polycondensation reactions in PET production from DMT, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **212**, 251-257.
- [10] Date W., 2015, PET recycling rate climbs to 57% in Europe, study shows, *letsrecycle.com*.
- [11] Nakajima H., Dijkstra P., Loos K., 2017, The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that Are Upgraded from Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed, *Polymers*, **9**, 2-26.
- [12] Gotro J., 2012, Feeding the Bio-refinery 4. The Final Step: Renewable Monomers and Plastics, *polymerinnovationblog.com*.
- [13] Bidy M.J., Scarlata C., Kinchin., 2016, Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential, *National Renewable Energy Laboratory*.
- [14] Bachand G.M., Boles R.D., Brounstein Z.R., Delacruz S.R., Nicholson N.A., Perez-Aguilar J.E., Fuchs A., 2015, Chemical Design Process for Production of 2,5-Furandicarboxylic Acid via a Hydroxymethylfurfural Pathway, *University of Nevada, Reno*.
- [15] Ramli, N.A.S., Amin, N.A.S., 2015, A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **407**, 113-121.
- [16] Gomes F.N.D.C., Pereira L.R., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M., 2015, Production of 5-hydroxymethylfurfural (hmf) via fructose dehydration: effect of solvent and salting-out, *Braz. J. Chem. Eng.*, **32**.
- [17] Van Nguyen C., Lewis D., Chen W., Huang H., Allothman, Z.A., Yamauchi Y., Wu, K.C.-W., 2016, Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass, *Catalysis Today*, **278**, 344-349.

- [18] Cha H.G., Choi K-S., 2015, Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell, *Nature Chemistry* **7**, 328-333.
- [19] Zhang L., Luo X., Li Y., 2017, A new approach for the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid without using transition metal catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, **0**, 1-7.
- [20] Yang Z., Qi W., Su R., He Z., 2017, Selective Synthesis of 2,5-Diformylfuran and 2,5-Furandicarboxylic Acid from 5-Hydroxymethylfurfural and Fructose Catalyzed by Magnetically Separable Catalysts, *Energy Fuels*, **31**, 533-541.
- [21] Novamont S.p.A., 2017, Profilo aziendale, *Home/Azienda*, <http://www.novamont.com/profilo-aziendale> (dicembre 2017).
- [22] MathWork, 2017, Documentation, *Optimization Toolbox/Functions*, <https://it.mathworks.com/help/optim/ug/lsqcurvefit.html> (dicembre 2017).
- [23] Francavilla F., 2011, Elementi di Ottimizzazione Matematica, *Società Editrice Esculapio*, 244.