ANALISI DI UNA REAZIONE DI ESTERIFICAZIONE CON UN CODICE MONODIMENSIONALE

F. Castiglia*, M. Giardina*, G. Smeraglia* J.S. Duffield°

* Dipartimento di Ingegneria Nucleare – Università di Palermo Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy, FAX +39 091232215 <u>castiglia@din.unipa.it</u>
° Safety Technology Institute, Joint Research Centre European Commission, Ispra, Italy

SOMMARIO

La produzione di sostanze chimiche tramite processi di tipo discontinuo (batch) è una pratica molto diffusa in vari settori dell'industria chimica e petrolchimica. Il verificarsi di reazioni incontrollate, che possono comportare l'aumento della temperatura e della pressione con possibile perdita del contenimento del reattore, sono eventi molto frequenti e nel 57% dei casi interessano proprio processi di tipo batch o semi-batch (contro l'11% relativo a processi realizzati in continuo). Per questo motivo il corretto controllo della temperatura e della pressione nel reattore, nonché l'adeguato dimensionamento di sistemi di sfiato di emergenza atti alla prevenzione o alla mitigazione, assumono importanza fondamentale dal punto di vista della sicurezza.

Nel presente lavoro ci occuperemo dello studio, effettuato mediante l'uso del codice di calcolo RELIEF, di alcuni processi di tipo batch riguardanti l'esterificazione dell'anidride acetica e metanolo in acido acetico e metil acetato al verificarsi di condizioni di fuga termica (*thermal runaway*). In particolare, saranno analizzate le modalità di depressurizzazione del sistema al variare del riempimento iniziale del vessel e delle dimensioni della valvola di sfiato. I risultati ottenuti vengono confrontati con dati sperimentali riportati in letteratura e con analisi ottenute da altri autori mediante l'uso del codice SAFIRE.

1. INTRODUZIONE

L'insieme delle lavorazioni e delle trasformazioni che costituiscono i processi di produzione in vari settori industriali, quali il settore chimico, petrolchimico e nucleare, comportano spesso il trattamento, lo stoccaggio ed il trasporto di fluidi o di miscele di fluidi pericolosi in appositi sistemi (reattori chimici, serbatoi, autocisterne ...), in cui possono manifestarsi reazioni chimiche indesiderate accompagnate da effetti termici, come l'assorbimento o la produzione di calore. Nel caso di situazioni incidentali, che comportano la perdita del contenimento, tali sostanze possono costituire un serio pericolo per i luoghi di lavoro e l'ambiente circostante.

Allo scopo di prevenire tali incidenti e la conseguente dispersione di materiale inquinante, è necessario che tali impianti siano muniti di sistemi di sfiato di emergenza che intervengono quando la pressione raggiunge valori limite, collegati a serbatoi di raccolta (catchtanks).

Nel corso degli ultimi decenni, la necessità di avere rilasci controllati di sostanze pericolose, garantendo nel contempo l'integrità dell'impianto, ha spinto vari ricercatori ad un crescente impegno nel campo teorico e sperimentale, volto a migliorare la comprensione della complessa fenomenologia associata all'evoluzione e all'efflusso di miscele di fluidi bifase, sia monocomponenti che multicomponenti, sede di reazioni chimiche esotermiche.

Come risultato, sono stati sviluppati modelli matematici e codici di calcolo aventi lo scopo di individuare ed analizzare le situazioni più pericolose consentendo di acquisire elementi di conoscenza per il progetto di sistemi di sicurezza sempre più avanzati.

Nel settore dell'industria chimica, in particolare sul tema dei processi chimici di tipo batch in cui possono manifestarsi reazioni di fuga termica (*thermal runaway*), sono stati sviluppati strumenti di calcolo, fra cui il codice "puntiforme" SAFIRE [1] del DIERS (Design Institute for Emergency Relief Systems) [2] e, più recentemente, il codice "monodimensionale" RELIEF [3], messo a punto presso il Joint Research Centre (JRC) di Ispra.

Nel presente lavoro verranno mostrati i risultati ottenuti nell'ambito di una attività di ricerca, condotta con l'ausilio del codice di calcolo RELIEF, riguardante le analisi di transitori termofluidoidnamici in reattori chimici di tipo batch in cui si verificano condizioni di fuga termica durante reazioni di esterificazione dell'anidride acetica e metanolo in acido acetico e metil acetato [4]. In particolare, lo studio ha riguardato la simulazione di alcune prove sperimentali in cui venivano fatti variare il livello di riempimento del vessel e il dispositivo di sfiato (diametro del disco di rottura), ciò allo scopo di mettere in luce l'influenza di tali parametri sulla modalità di depressurizzazione. Inoltre, per tutti i transitori esaminati è stato effettuato il confronto con i risultati ottenuti da altri autori mediante l'uso del codice SAFIRE.

2. IL CODICE DI CALCOLO RELIEF

Il codice di calcolo RELIEF [2] è adatto allo studio dell'evoluzione temporale di processi termofluidodinamici e chimici in reattori di tipo *batch* o in recipienti di stoccaggio al fine di individuare situazioni potenzialmente pericolose.

Il codice richiede che il sistema in considerazione venga opportunamente descritto sia dal punto di vista geometrico che dal punto di vista termofluidodinamico e chimico, precisando le reazioni che si svolgono o intervengono nel vessel.

Lungo l'altezza del vessel possono essere posizionate una o più linee di sfiato, connesse allo scarico o tramite valvola di sicurezza o disco di rottura, che si apriranno o chiuderanno in corrispondenza di specificati valori di pressione (*set points*).

Il modello termofluidodinamico incorporato nel codice si basa sull'ipotesi di una miscela bifase multicomponente in moto monodimensionale, con fasi in equilibrio termodinamico e disequilibrio meccanico, per la quale viene specificata un'unica equazione di conservazione dell'energia, valida in tutto il volume del vessel.

La conservazione della massa e della quantità di moto, invece, può essere applicata in sottovolumi, nei quali il codice consente di suddividere il vessel ai fini di una accurata determinazione del livello di miscela (tuttavia, nei bilanci di quantità di moto vengono trascurate l'inerzia del fluido e le perdite per attrito e per accelerazione).

Il disequilibrio meccanico viene descritto dalla seguente relazione per la differenza fra le velocità delle fasi, u_r :

$$u_r = z \cdot U_{pool} \frac{\alpha^m (1-\alpha)^n}{\alpha_{\max}^m (1-\alpha_{\max})^n} \tag{1}$$

dedotta dal modello monodimensionale del drift flux [5], con U_{pool} basato sulla relazione proposto da Zuber per la velocità di risalita delle bolle in un mezzo infinito nel regime *churn - turbulent* [6, 7] e z, fattore di maggiorazione dello slip.

Per la valutazione delle portate lungo le linee di sfiato il codice utilizza due modelli quasi-stazionari : il primo è un modello semiempirico, basato sulle equazioni della gasdinamica (assunto come *default model*); il secondo è il modello di efflusso critico di una miscela bifase multicomponente in condizioni di equilibrio termodinamico (HEM), formulato da Leung [8].

Il modello cinetico-chimico incorporato dal codice si basa sulla ipotesi di reazioni omogenee in fase liquida con costante di velocità espressa dalla legge di Arrhenius:

$$K_{0} = K_{\infty} e^{-E/RT} \tag{2}$$

dove K_{∞} è il fattore pre-esponenziale ed E è l'energia di attivazione.

Oltre alla scelta del tipo dei dispositivi di sfiato (linee munite di valvole di sicurezza o di dischi di rottura) e dei relativi modelli di efflusso, il codice, allo scopo di consentire studi di tipo parametrico nonché analisi di sensibilità, permette la scelta dei valori dei parametri z, m ed n che compaiono nella (1) (i valori di *default* sono 1, 1.4, 1.3, rispettivamente), del coefficiente di efflusso v attraverso il dispositivo di sfiato (*valve correction factor*), nonché del fattore di attrito f lungo le pareti della linea di sfiato.

3. PROCESSO DI ESTERIFICAZIONE DELL'ANIDRIDE ACETICA E METANOLO

Come già detto, nel presente lavoro ci occuperemo di reazioni di tipo esotermico riguardanti processi di esterificazione dell'anidride acetica e metanolo in metil acetato e acido acetico che si svolgono seconda lo schema riportato di seguito:

$$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$$
 (3)

L'acido acetico, largamente usato nell'industria tessile, fotografica etc. è un liquido incolore, dall'odore pungente, velenoso per l'uomo. Per contatto esterno causa scottature e congiuntiviti, mentre per ingestione produce ulcerazioni nell'esofago e nell'intestino. Reagisce vivacemente con materiali ossidanti e, se a contatto con fonti di calore, mostra una moderata infiammabilità e rischio di esplosione, emettendo per decomposizione fumi irritanti. L'anidride acetica è un liquido incolore dall'odore molto forte, moderatamente tossica nel caso di inalazione, ingestione o contatto. Reagisce vigorosamente con materiali ossidanti e

violentemente a contatto con acqua o vapore. Produce reazioni esplosive se viene a contatto con perossido di bario, acido borico, triossido di cromo e permanganato di potassio.

Le reazioni prese in esame non sono catalizzate e producono un calore di reazione pari a 66,3 kJ/mole. Durante la fase iniziale, in cui la miscela reagente si trova a temperatura relativamente bassa, la conversione è modesta e di conseguenza la temperatura e la pressione crescono molto lentamente.

Allo scopo di aumentare la conversione si opera un riscaldamento esterno. Ciò può portare a fuga termica e, quindi, all'aumento incontrollato della pressione del sistema a causa dell'effetto di autoesaltazione della temperatura.

Per le condizioni ipotizzate, la velocità di reazione V dipende esclusivamente dalla temperatura e dalle concentrazioni dei reagenti e può essere espressa mediante la seguente relazione:

$$V = k_{\infty} \cdot \exp(-E/RT) \cdot [Ac] \cdot [Me]$$
⁽⁴⁾

dove il fattore pre-esponenziale, k_{∞} , per il sistema in considerazione, vale 2.4 10^8 s^{-1} , mentre la temperatura di attivazione E/R, vale 8870 K [4].

Nella (4) [Ac] ed [Me] rappresentano, rispettivamente, le concentrazioni dell'anidride acetica e del metanolo espresse in kg/kg_{miscela}.

4. SIMULAZIONI MEDIANTE IL CODICE RELIEF

Le simulazioni si riferiscono alle prove sperimentali riportate in [4] in cui venivano fatti variare il livello di riempimento del vessel e il diametro del disco di rottura allo scopo di studiare l'effetto di tali parametri sulla velocità di depressurizzazione.

L'impianto utilizzato per tali prove, schematicamente rappresentato in Figura 1, consiste di un vessel del volume di 0.0017 m³, collegato ad un sistema di scarico tramite una linea di sfiato di diametro interno pari a 0.05 m e lunghezza 4 m, posizionata alla sommità del cilindro.

Poiché durante la fase iniziale della prova sperimentale la miscela reagente si trova a temperatura relativamente bassa, per aumentare la conversione viene operato un riscaldamento esterno mediante una camicia posta sulla parete laterale del vessel. Per simulare, mediante il codice RELIEF, lo scambio termico tra miscela e parete è stato assunto un coefficiente di scambio termico pari a $h = 600W/m^2K$, come suggerito in [4].

Le condizioni iniziali e al contorno delle prove simulate sono riportate nella Tabella 1.



Figura 1: Schema dell'impianto sperimentale

Pressione [bar]			1		
Temperatura [K]	338				
Pressione di rottura disco [bar]			11		
Riempimento del vessel	60%			70%	
Denominazione	Test1	Test2	Test3	Test4	Test5
Diametro del disco di rottura [mm]	2.5	3.4	4.3	2.5	3.4

Tabella 1 – Condizioni iniziali dei transitori esaminati.

Come possiamo vedere nella tabella 1, sono stati esaminati diversi transitori di depressurizzazione realizzati con vari diametri del disco di rottura. Tali transitori sono stati denominati, rispettivamente, Test1, Test2 e Test3, nel caso di riempimento del 60 %, mentre per nel caso di riempimento del 70 % essi sono stati indicati come Test4 e Test5.

Per tutti i transitori considerati sono state eseguite numerose simulazioni, variando i parametri di controllo del calcolo, i valori dei parametri della correlazione (1) dello slip e il fattore correttivo della valvola. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti utilizzando le condizioni iniziali ed al contorno riportate nella Tabella 2.

Si noti che il valore 0.8 assunto per il fattore correttivo valvola è consigliato in [4].

Suddivisione del vessel	20 volumi		
Fattore correttivo di valvola v	0.8		
Fattore d'attrito lungo la linea di sfiato f	0.005		
Parametri di slip	default		
Modello di efflusso	default		
Parametri del modello della cinetica:			
$\mathbf{k}_{\infty} [\mathbf{s}^{-1}]$	$2.4 \ 10^8$		
E/R [K]	8870		

Tabella 2 – Dati utilizzati per la simulazione dei test sperimentali presi in esame

4.1 Descrizione dei test relativi al riempimento iniziale del 60 %

Per tutte le prove sperimentali prese in esame, denominate Test1, Test2 e Test3, la fase iniziale di riscaldamento della miscela reagente è caratterizzata dalle stesse condizioni operative, iniziali e al contorno. Con l'inizio dello scarico, i tre esperimenti differiscono tra loro per la diversa modalità con cui il sistema depressurizza, essendo stati utilizzati nella linea di sfiato dischi di rottura di differenti diametri.

Nelle Figure 2-4 vengono riportati per il Test1 (diametro del disco di rottura pari a 2.5 mm), rispettivamente, gli andamenti nel tempo della pressione nel vessel, della potenza scambiata tra la miscela reagente e la parete del reattore ed, infine, della potenza prodotta nella miscela reagente.

In particolare, la Figura 2 mostra l'andamento della pressione sperimentale a partire dall'istante t = 0 s a cui corrisponde l'apertura del disco di rottura alla pressione di 11 bar. Dopo l'inizio dello scarico, a causa del riscaldamento della miscela operato dal calore prodotto dalla reazione, la pressione aumenta fino a raggiungere il valore massimo di 12 bar, per poi decresce lentamente fino al valore di 2 bar.

Nello stesso grafico si può notare che, mentre il codice RELIEF riproduce in modo alquanto soddisfacente l'andamento della pressione durante tutto il transitorio, il codice SAFIRE predice il massimo della pressione sperimentale con un ritardo di circa 5 s e sovrastima tale dato per circa 2 bar. Tale sovrastima, comunque, riguarda tutto il transitorio.

Le Figure 3 e 4 riportano, rispettivamente, i dati sperimentali e simulati della potenza scambiata tra la miscela reagente e la parete del reattore, nonché della potenza prodotta dalla reazione durante le fasi di riscaldamento e di sfiato. Si noti che, poiché l'inizio dello sfiato corrisponde all'istante t = 0 s, la fase di riscaldamento è rappresentata da valori negativi dei tempi.

Per quanto riguarda la Figura 3, è possibile notare che, fino all'istante t = -30 s, la miscela reagente viene riscaldata attraverso la parete del reattore; ciò permette un aumento della conversione e la conseguente lenta crescita della produzione di potenza della reazione. Successivamente, con il verificarsi della fuga termica, si ha un rapido aumento della potenza prodotta nella miscela reagente (Figura 4) e lo scambio termico tra la miscela reagente e la parete vessel si inverte fino a raggiungere un valore pari a 600 W a circa t = 3 s (Figura 3). Lo scarico della miscela attraverso la linea di sfiato causa, però, la riduzione della potenza prodotta all'interno del vessel (Figura 4) e la riduzione dello scambio termico tra miscela e parete di questo (Figura 3).

Si noti che, per tutta la durata del transitorio relativo alle fasi di riscaldamento e di sfiato, il codice RELIEF consente predizioni assai prossime ai corrispondenti valori sperimentali.

Per quanto riguarda il Test2, caratterizzato da un disco di rottura con diametro pari a 3.4 mm, nella Figura 5 vengono riportati i dati, sia sperimentali che simulati, della pressione nel vessel a partire dall'inizio dello sfiato, anche in questo posto a t = 0 s.

Come possiamo vedere, dopo l'iniziale riduzione della pressione dovuta alla fuoriuscita del vapore accumulato durante il riscaldamento, si ha un aumento di questa fino al valore di circa 10 bar. Successivamente, lo scarico della miscela reagente consente la riduzione della pressione che raggiunge il valore di 2 bar.

Il codice RELIEF sovrastima il dato sperimentale di circa 1 bar per i primi 10 s della fase di sfiato, mentre tale sovrastima risulta di circa 2 bar per il codice SAFIRE.

Nella Figura 6, che si riferisce all'andamento della pressione durante il Test3 (diametro del disco di rottura pari a 4.3 mm), si può notare che all'apertura del disco la pressione inizia sostanzialmente a decrescere, raggiungendo rapidamente il valore di 1 bar alla fine del transitorio. Per il Test3 entrambi i codici consentono una buona predizione dei dati sperimentali con una prevalenza solo leggera del codice RELIEF. A tal proposito, è da notare che, all'aumentare del diametro del disco di rottura, le predizioni dei due codici tendono ad approssimarsi.

Sempre per il Test3, la Figura 7 mostra la potenza prodotta dalla miscela reagente durante le fasi di riscaldamento e di sfiato. Si noti che per il Test3, rispetto al Test1, il maggiore diametro del disco di rottura consente un maggiore scarico della miscela bifase e, di conseguenza, una notevole riduzione del tempo di depressurizzazione (vedi Figure 2 e 6).

Infine, la Figura 8 mostra la potenza scambiata tra la miscela e la parete del vessel, durante le due fasi di riscaldamento e di sfiato. Anche in questo caso la predizione del codice RELIEF risulta eccellente.



Figura 2: Andamento della pressione durante lo sfiato per il Test1, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 2.5 mm.



Figura 3: Potenza scambiata tra la miscela e la parete del vessel durante le fasi di riscaldamento e di sfiato per il Test1, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 2.5mm.



Figura 4: Potenza prodotta nella miscela reagente durante le fasi di riscaldamento e di sfiato per il Test1, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 2.5 mm.



Figura 5: Andamento della pressione durante lo sfiato per il Test2, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 3.4 mm.



Figura 6: Andamento della pressione durante lo sfiato per il Test3, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 4.3 mm.



Figura 7: Potenza scambiata tra la miscela e la parete del vessel durante le fasi di riscaldamento e di sfiato per il Test3, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 4.3 mm.



Figura 8: Potenza prodotta nella miscela reagente durante le fasi di riscaldamento e di sfiato per il Test3, caratterizzato un disco di rottura di diametro pari a 4.3 mm.

4.2 Descrizione dei test relativi al riempimento iniziale del 70 %

Anche per le prove sperimentali relative al riempimento del vessel del 70 %, la fase iniziale di riscaldamento è identica per i due test presi in esame (Test4 e Test5).

La Figura 9, che si riferisce a tale fase, mostra l'andamento sperimentale e simulato della pressione. All'istante iniziale t = 0 s, la pressione nel vessel risulta essere quella di saturazione corrispondente alla temperatura di 338 K. A causa del continuo riscaldamento della miscela, la pressione cresce lentamente fino a circa t = -40 s (si ricorda che l'istante di inizio dello sfiato è stato posto a t = 0 s); successivamente, si ha l'innesco della fuga termica. Si noti che, prima dell'inizio dello sfiato, la pendenza della curva di pressione risulta pari a 1.2 bar/s, tale pendenza viene predetta in modo eccellente dal codice RELIEF.

La Figura 10, che riporta per il Test4 (diametro del disco di rottura di 2.5 mm) l'andamento temporale della pressione sperimentale insieme a quella simulata, mostra che, dopo l'iniziale fase di riscaldamento che causa il raggiungimento della pressione di 11 bar (Figura 10 t = 0 s), si ha l'apertura del disco di rottura e il conseguente inizio dello scarico del fluido reagente nel recipiente di raccolta. Successivamente, a causa del riscaldamento della miscela da parte del calore prodotto dalla reazione, la pressione aumenta fino a raggiungere, all'istante t = 8 s, il valore di 14 bar per poi decresce lentamente fino al valore finale di 2 bar.

Come si può osservare, l'andamento ottenuto mediante la simulazione RELIEF riproduce abbastanza bene i dati sperimentali per tutto il transitorio; il codice SAFIRE sovrastima tali dati di circa 2.5 bar, in corrispondenza al massimo di pressione, mantenendo la sovrastima per il prosieguo del transitorio.

La Figura 11 mostra l'andamento della pressione per il Test5 (disco di rottura pari a 2.5 mm). In questo caso, all'apertura del disco la pressione si abbassa rapidamente a 10 bar per poi aumentare velocemente al valore massimo di 12 bar. Successivamente la pressione comincia a decrescere fino a raggiungere il valore di circa 2 bar. Sia il codice RELIEF che il codice SAFIRE seguono bene l'andamento della pressione sperimentale.



Figura 9: Andamento della pressione durante la fase di riscaldamento per il Test4 e il Test5, caratterizzati dal livello di riempimento iniziale pari al 70%.



Figura 10: Andamento della pressione durante lo sfiato per il Test4, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 2.5 mm.



Figura 11: Andamento della pressione durante lo sfiato per il Test5, caratterizzato da un disco di rottura di diametro pari a 3.4 mm.

5. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro sono stati riportati i risultati di simulazioni relative a reazioni di fuga termica nei processi di esterificazione dell'anidride acetica e metanolo in acido acetico e metil acetato, ottenuti con l'ausilio del codice di calcolo RELIEF. Le condizioni iniziali dei transitori esaminati differiscono tra loro per il livello di riempimento del vessel e per la sezione del disco di rottura nella linea di sfiato. I risultati sono stati confrontati con dati sperimentali riportati in letteratura. Per l'andamento delle pressioni sono stati inoltre riportati i risultati delle analisi degli stessi transitori condotte da altri autori con il codice SAFIRE.

I risultati ottenuti mettono in luce le eccellenti capacità del codice RELIEF di descrivere le fenomenologie termofluidodinamiche e cinetico-chimiche coinvolte nei processi esaminati e qualifica tale codice come strumento molto efficace per il progetto di sicurezza degli impianti chimici di tipo batch.

6. NOMENCLATURA

- E energia di attivazione;
- E/R temperatura di attivazione;
- f fattore di attrito lungo le pareti;
- K_{∞} fattore pre-esponenziale;
- m, n esponenti dell'equazione;
- H calore di reazione;
- R costante dei gas;
- T temperatura;
- U_{pool} gruppo di proprietà fisiche che mette in relazione la tensione superficiale con la spinta idrostatica;
- ur velocità relativa tra la fase liquida e la fase gassosa.
- V velocità della reazione;
- z fattore di maggiorazione dello slip
- [Ac] concentrazione di anidride acetica;
- α frazione di vuoto;
- α_{max} frazione di vuoto locale in cui il "drift flux" raggiunge il valore massimo;
- v fattore correttivo della valvola;

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Fauske & Associates, Inc, *SAFIRE Users Manual*, Vol I, SAFIRE Description and Main Routine DIERS Report, FAI/84-5 (1984)
- [2] H.G. Fisher, et Al, *Emergency Relief System Design Using DIERS Technology* (1992)
- [3] N. Brinkhof, J. S. Duffield, R. Nijsing, *RELIEF user's manual*, Joint Research Centre (1994)
- [4] L. Friedel, G. Wehmeier, *Modelling of the vented methanol/acetic anhydride runaway reaction with the SAFIRE program*, International Symposium on Heat and Mass Transfer in Chemical Process Industry Accidents, ROMA (1994).
- [5] G.B. Wallis, *One dimensional two-phase flow*, Mcgraw-Hill Book Company, New York, pp.89-95 (1969)
- [6] N. Zuber, J. A. Findlay, *Average volumetric concentration in two-phase systems*, Trans. ASME, J. Heat Transfer, Vol. 87, pp. 453-468 (1965)
- [7] G.B. Wallis, *The terminal speed of single drops or bubble in an infinite medium*, Int. J. Multiphase Flow, Vol. 1, pp. 491-511 (1974)
- [8] J.C. Leung, M.A. Grolmes, *The Discharge of Two-Phase Flashing Flow in a Horizontal Duct*, AIChE Journal, 33(3), 524 (1986).

Lavoro svolto nell'ambito dei finanziamenti del Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MIUR): Piani di Potenziamento della Rete Scientifica e Tecnologica, Progetto nº 23 ISR1 Workpackage 4-attività 5