



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
"FEDERICO II"

Scuola politecnica e delle scienze di base
Corso di laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il
Territorio

*"Analisi dei dati calorimetrici relativi alla decomposizione
termica del metil-etil-chetone perossido"*

Relatore:

Ch.mo prof. Roberto Andreozzi

Studente:

Guida Annafranca matr. 518/535

Anno Accademico 2012/2013

Introduzione

Le tipologie incidentali più comuni nelle industrie di processo, sono tre:

- Incendi
- Rilascio di sostanze chimiche
- Esplosioni



Perossidi organici



Metil-etil-chetone perossido

I perossidi organici

I perossidi organici sono caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale -O-O-.

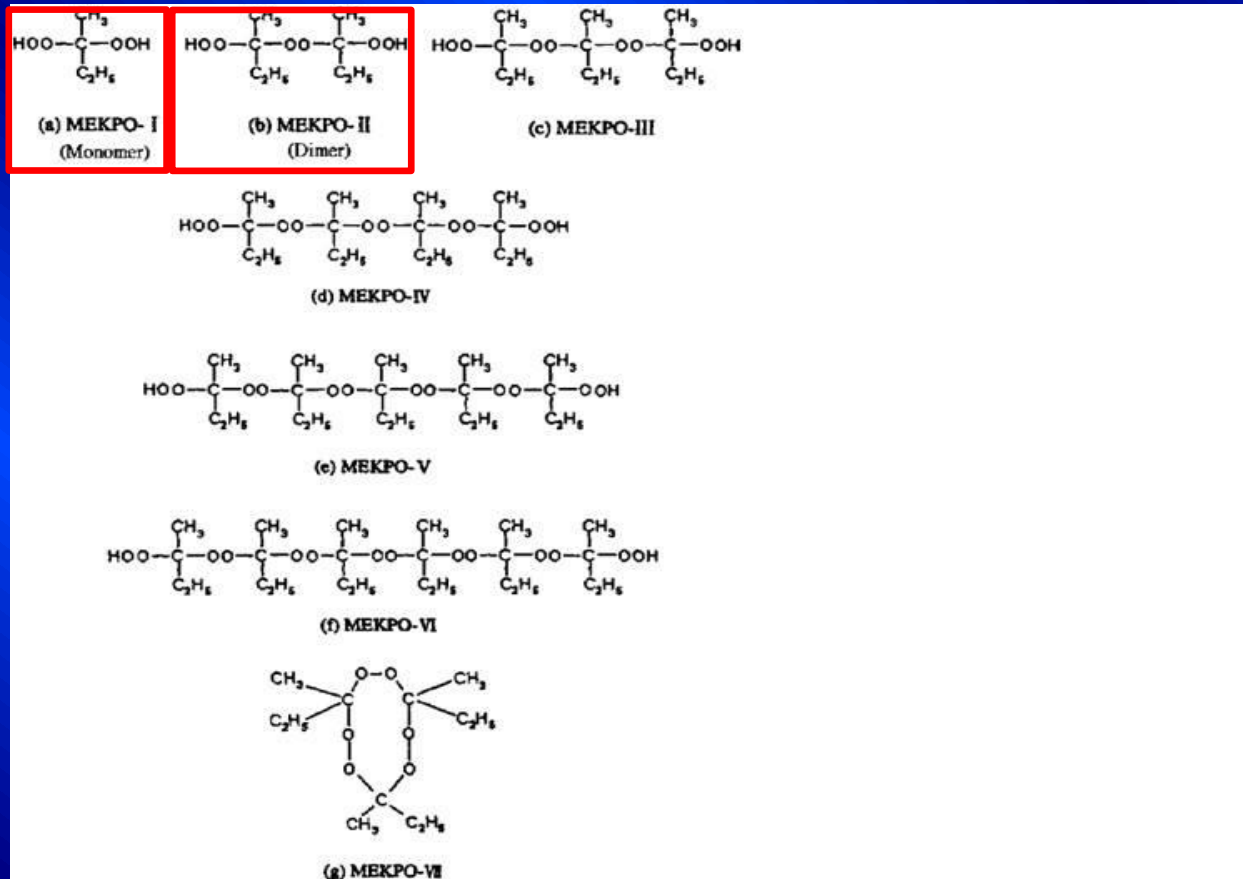
Sono soggetti a decomposizione esotermica la quale si può innescare per effetto del calore, di sfregamento, d'urti o di contatto con impurezze.

La velocità di decomposizione aumenta con la temperatura e varia secondo la composizione del perossido organico.

Alcuni perossidi organici possono subire una decomposizione esplosiva, soprattutto in condizioni di confinamento.

metil-etil-chetone perossido

Il metil-etil-chetone perossido è un tipico iniziatore per il curing a temperatura ambiente di resine poliestere insature

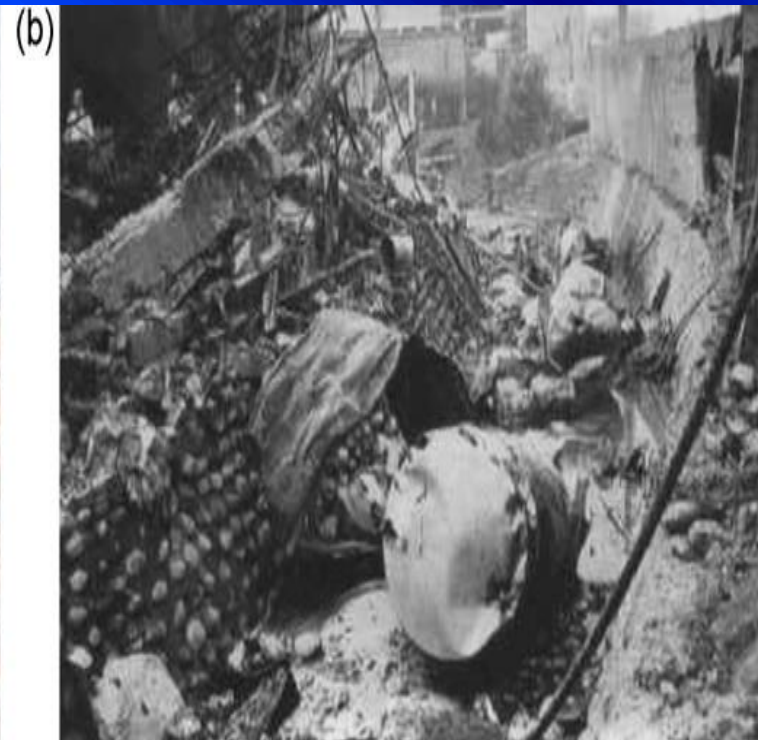


Danni provocati dal metil-etil-chetone perossido

Anno	Nazione	Frequenza	Lesioni	Incidenti mortali	Casi peggiori
1953-1978	Japan	14	115	23	114 (I), 19 (F) in Tokyo
1980-2004	China	14	13	14	8 (I), 5 (F) in Honan
1984-2001	Taiwan	5	156	55	49 (I), 33 (F) in Taipei
2000	Korea	1	11	3	11 (I), 3 (F) in Yosu
1973-1986	Australia*	2	0	0	N.A.
1962	UK*	1	0	0	N.A.

*Fonte: Major Hazard Incident Data Service, con "F" si indicano le morti, e con "I" feriti

*Danni provocati dal
metil-etil-chetone perossido*




Scopo della tesi

Nella presente tesi verrà proposta un'analisi critica dei dati relativi alla decomposizione termica del metil-etil-chetone perossido.

Oggetto di studio è il lavoro pubblicato sulla rivista scientifica "Journal of Thermal Analysis and Calorimetry" dal titolo: "Self-accelerating decomposition temperature (SADT) calculation of methyl ethyl ketone peroxide using an adiabatic calorimeter and model" Vol.95 (2009) 2, 645-651 di W.H. Lin et al.

Analisi termica

Per valutare la cinetica e la quantità di calore sviluppato da una certa reazione si utilizzano apparecchiature differenti:

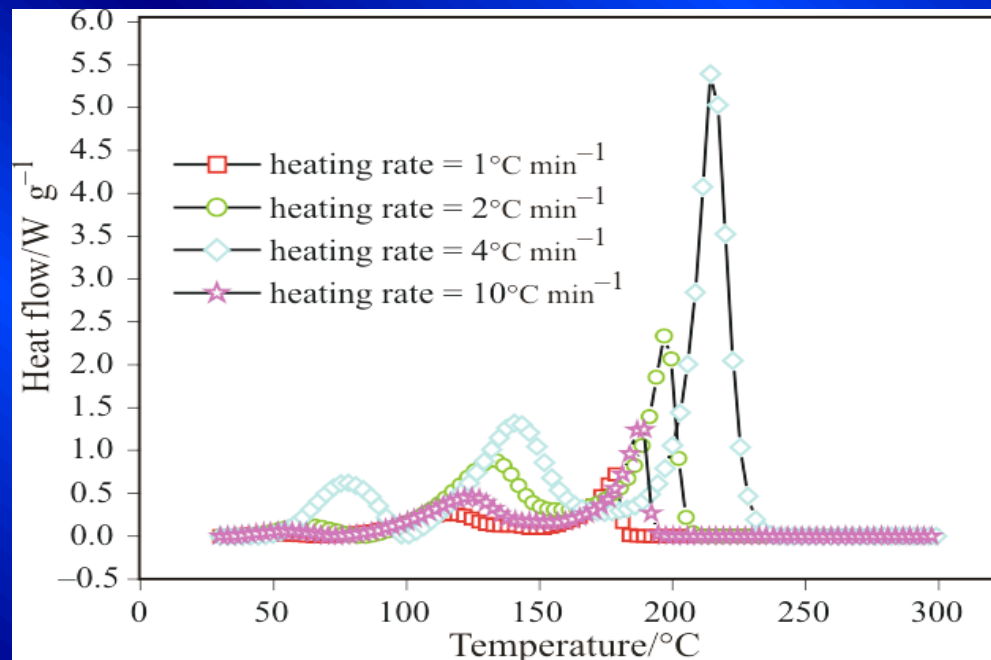
Calorimetria adiabatica  calorimetro ARC
calorimetro Phitec

Calorimetria in scansione  DSC

Risultati

Dati estrapolati dal lavoro oggetto di studio:

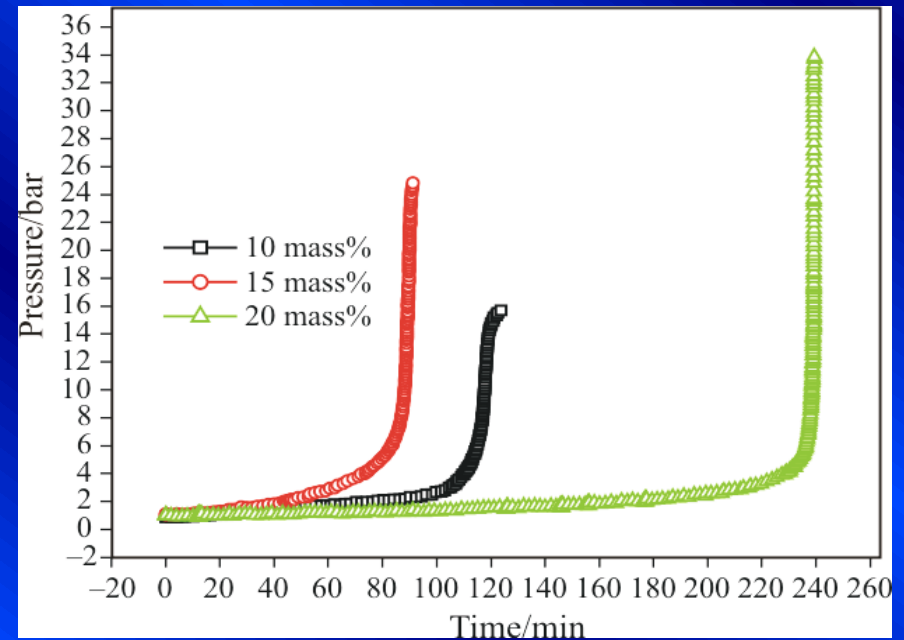
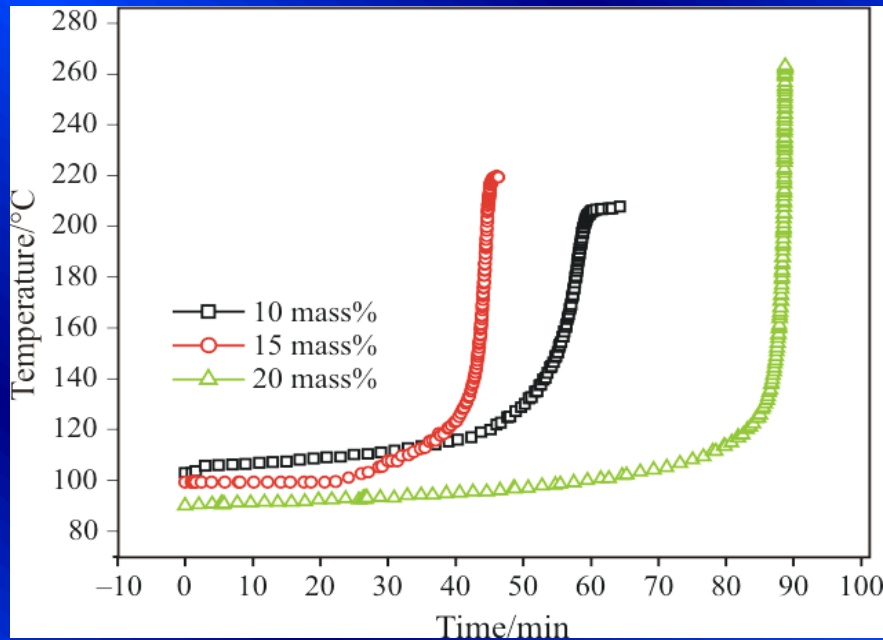
$\beta /$ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Mass/ mg	Initial decomposition		Mainly thermal decomposition						$\Delta H_{\text{total}} / \text{J g}^{-1}$
		1 st peak		2 nd peak			3 rd peak			
		$T_1 / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_d / \text{J g}^{-1}$	$T_2 / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_d / \text{J g}^{-1}$	$T_3 / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_d / \text{J g}^{-1}$	
1	4.00	30	30	70	115	382	142	180	825	1.238
2	3.72	35	36	75	125	324	152	187	768	1.128
4	4.00	42	41	83	135	304	160	200	768	1.113
10	4.90	47	96	100	140	250	175	220	584	931



Risultati

Dati estrapolati dalla rivista oggetto di studio:

Concentration/ mass%	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$P_{\text{max}}/\text{bar}$	$(dT/dt)_{\text{max}}/^\circ\text{C min}^{-1}$	$(dP/dt)_{\text{max}}/\text{bar min}^{-1}$	A/s^{-1}	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$
10	103	207	16	14	2.3		
15	100	219	25	75	125	$4.82 \cdot 10^{12}$	108.4
20	90	263	34	83	134		
Liaw <i>et al.</i> ,	[24] used PHI-TEC II (adiabatic calorimeter) to calculate the E_a and A of 50 mass% MEKPO					$6.38 \cdot 10^{11}$	116.7

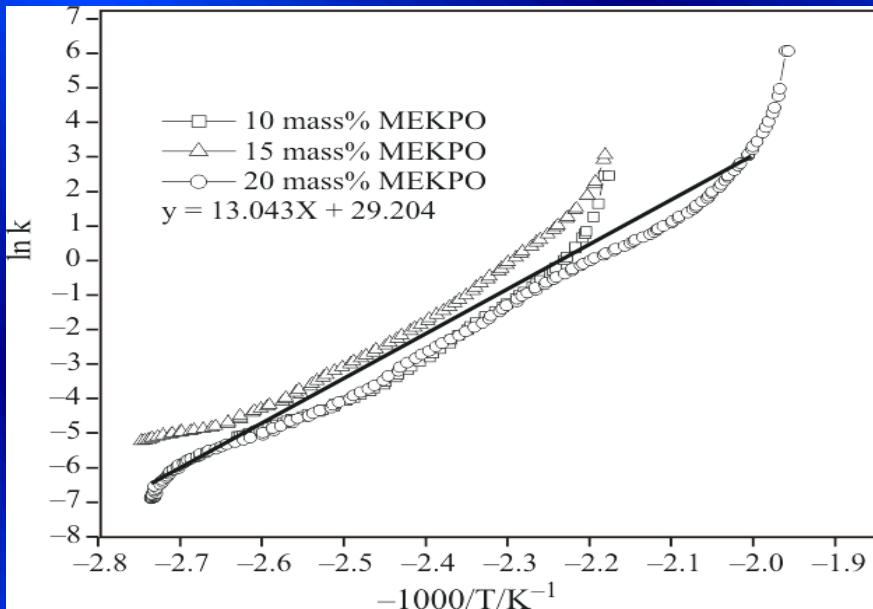


Risultati

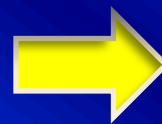
Dati estrapolati dalla rivista oggetto di studio:

Concentration/ mass%	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$P_{\text{max}}/\text{bar}$	$(dT/dt)_{\text{max}}/^\circ\text{C min}^{-1}$	$(dP/dt)_{\text{max}}/\text{bar min}^{-1}$	A/s^{-1}	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$
10	103	207	16	14	2.3		
15	100	219	25	75	125	$4.82 \cdot 10^{12}$	108.4
20	90	263	34	83	134		
Liaw <i>et al.</i> , [24] used PHI-TEC II (adiabatic calorimeter) to calculate the E_a and A of 50 mass% MEKPO						$6.38 \cdot 10^{11}$	116.7

Correlazione tra K e temperatura



$$K = \frac{\frac{dT}{dt}}{T_{\text{max}} - T}$$



Ipotizzando un ordine di reazione $n=1$, ricaviamo:

- Fattore presponentiale A .
- Energia di attivazione E .

Analisi dei dati

Bilancio termico in condizioni adiabatiche:

$$\frac{dT}{dt} = K \cdot C_o^{(n-1)} \cdot \Delta T_{ad} \cdot \left(\frac{T_{max} - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n$$

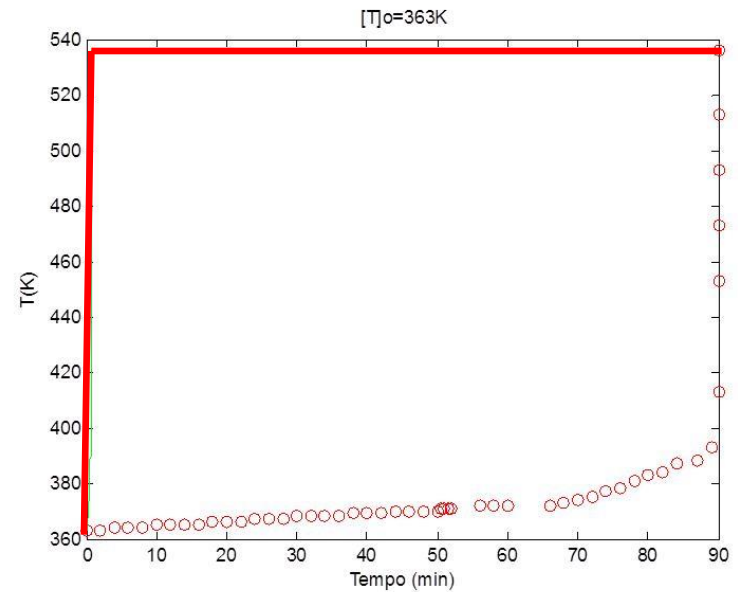
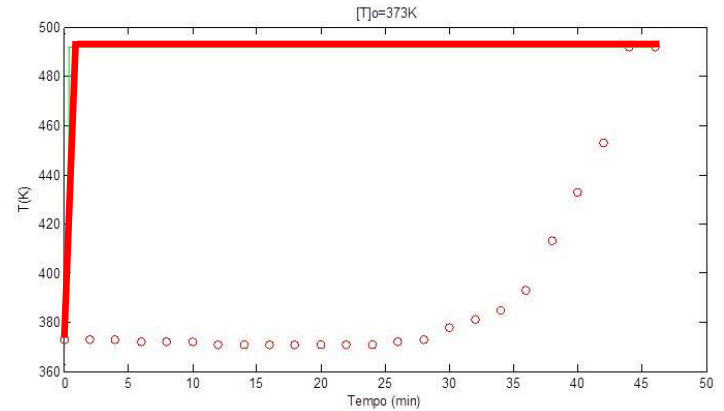
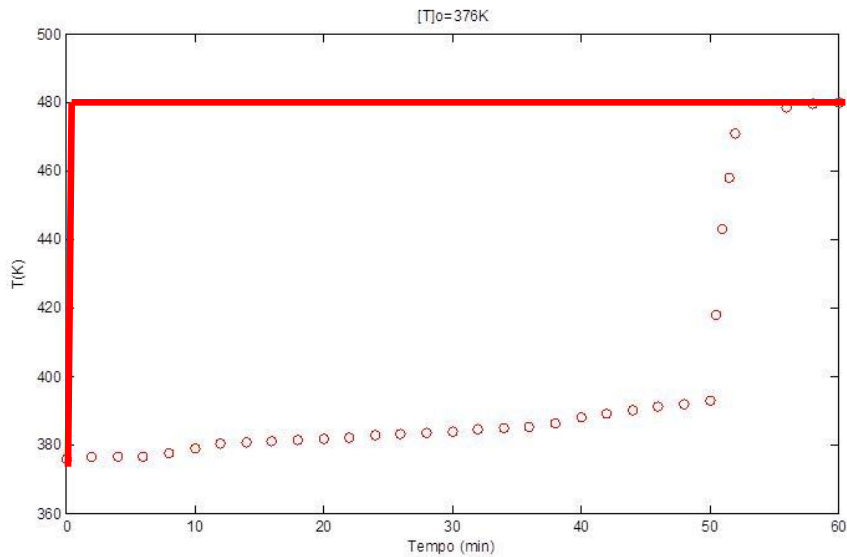
Ipotesi: decomposizione descritta da una legge cinetica di ordine “n”. In cui:

$$A = 4.82 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 108.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

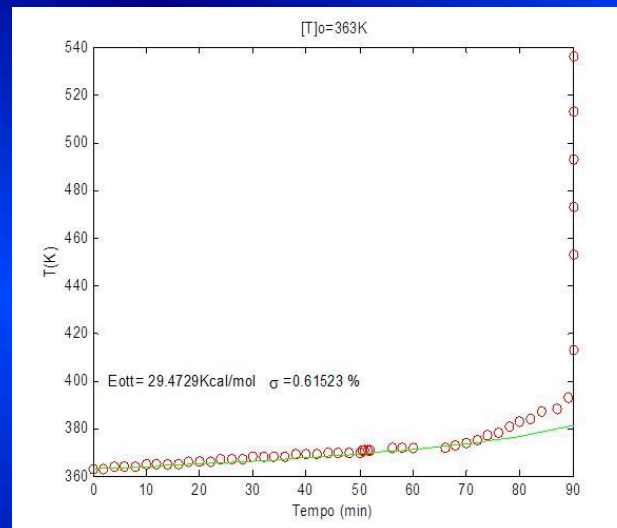
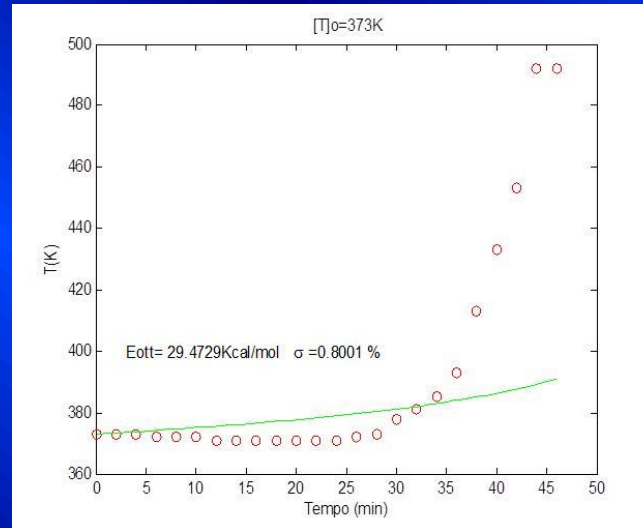
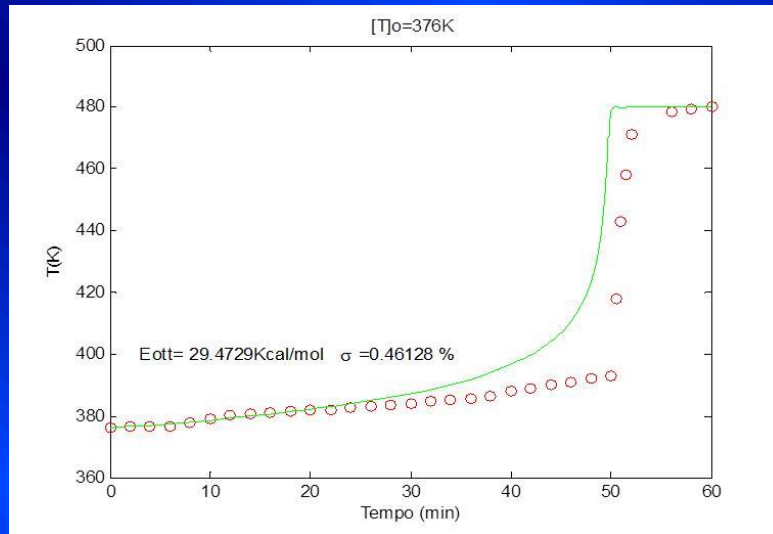
$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT} \right)}$$

Analisi dei dati



Risultati ottenuti

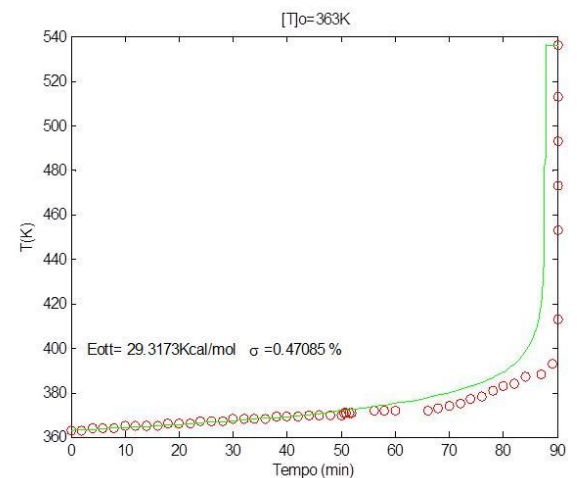
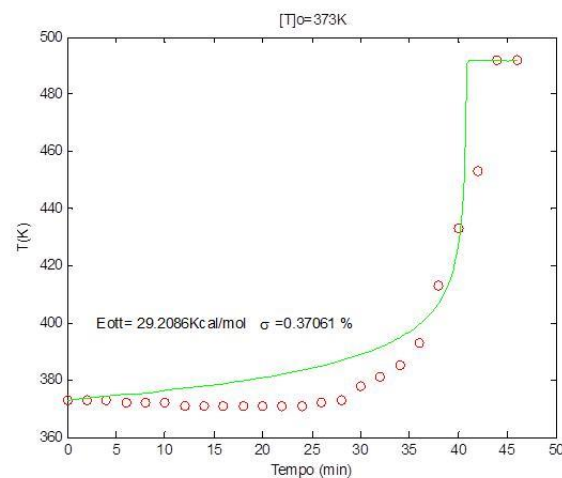
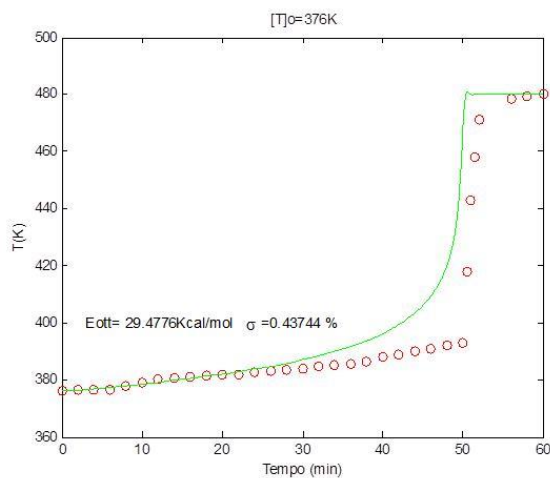
Risultati delle ottimizzazioni con il miglior valore dell'energia di attivazione (E) e degli scarti quadratici (σ) su ogni prova.



Risultati ottenuti

Il valore ottimizzato è $E=29,4729$, ma si può notare che le curve verdi non descrivono per niente correttamente gli andamenti sperimentali, e questo sta a significare che non si può assumere un solo valore dell'energia di attivazione per tutte e tre le prove.

Per ovviare ciò, si eseguono delle procedure di ottimizzazione sulle prove prese singolarmente. A questo punto avremo un valore di E per ogni prova e gli andamenti che otterremo saranno i seguenti:



Analisi dei dati

Questi diversi andamenti delle tre prove sperimentali fanno capire che i dati sperimentali non sembrano analizzabili con il modello proposto.

Il modello che stiamo considerando è infatti relativo ad una cinetica semplice di ordine n:



In realtà sono possibili altre ipotesi.

1. La decomposizione termica del metil-etil-chetone perossido può essere descritta da un modello di due reazioni indipendenti:

la prima è la decomposizione di un isomero meno stabile del metil-etil-chetone perossido:

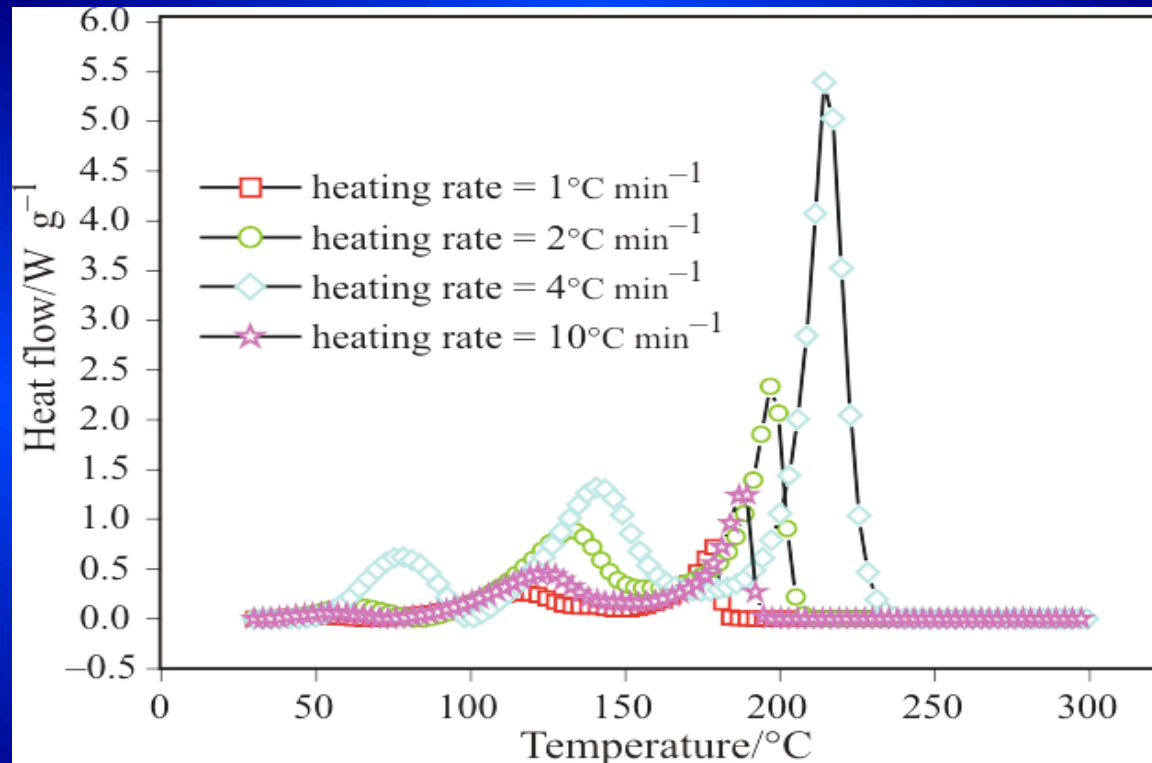


seguita da decomposizione dell'isomero principale: $C \rightarrow D \rightarrow E$

Analisi dei dati

2. Da modelli più complessi, con riferimento alla figura tratta dalla prova DSC, ciascun picco è da mettere in relazione con lo svolgimento di una singola reazione:

- A → B picco 1
- B → C picco 2
- C → D picco 3



Conclusioni

L'analisi effettuata dagli autori risulta essere molto approssimata tale da non dare affidabilità nel momento in cui volessimo andare ad utilizzare questi dati per prevenire gli incidenti.

Il modello proposto dagli autori non sembra essere quello più adatto a descrivere il comportamento del sistema, perché troppo semplice.

Pertanto risulta necessaria un'analisi più dettagliata della cinetica di decomposizione termica del metil – etil – chetone perossido.

Grazie per l'attenzione