

Università degli Studi di Napoli "Federico II"

Facoltà di Ingegneria



Corso di Laurea in Ingegneria per l'ambiente ed il Territorio

**"SVILUPPO DI UN METODO PREDITTIVO
PER I LIMITI DI INFIAMMABILITA'
DI SOSTANZE ORGANICHE"**

Relatore : prof. Roberto Andreozzi

Candidato : Fabio Sposito

Matr. : 518/616

Anno Accademico 2010/2011

Prevenire il fenomeno incidentale nell'industria di processo

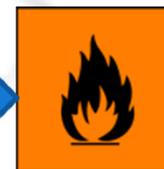
Trattamento delle sostanze tossiche ed infiammabili nei processi industriali (stoccaggio, manipolazione)



Rischi legati ai fenomeni quali esplosioni o rilascio di sostanze tossiche



Necessità di catalogare le sostanze pericolose



Nasce l'esigenza, all'atto della realizzazione di un progetto relativo allo stoccaggio o all'utilizzazione di sostanze chimiche, di preparare un opportuno rapporto di sicurezza, che conterrà l'elenco dettagliato delle sostanze pericolose e dei principali scenari incidentali possibili

Esplosioni di miscele infiammabili

Esplosioni Eterogenee



La miscela per esplodere ha bisogno di una fonte di innesco

Affinché possa verificarsi il fenomeno esplosivo, una miscela infiammabile deve essere caratterizzata da:

1. Contemporanea presenza all'interno della miscela di:

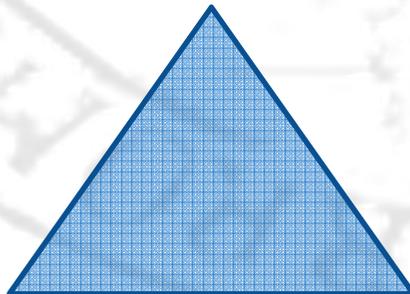
- Combustibile
- Comburente
- Innesco

Triangolo di Fuoco



Combustibile

Innesco



Comburente

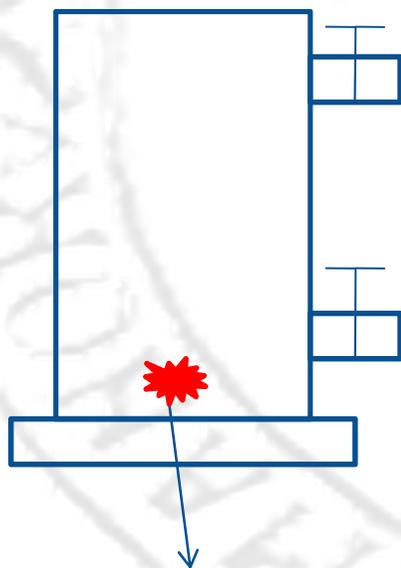
2. La concentrazione di combustibile nella miscela deve essere contenuta all'interno di un "intervallo di infiammabilità", definito da due concentrazioni limiti del combustibile:

- Lower Flammability Limit (LFL)
- Upper Flammability Limit (UFL)

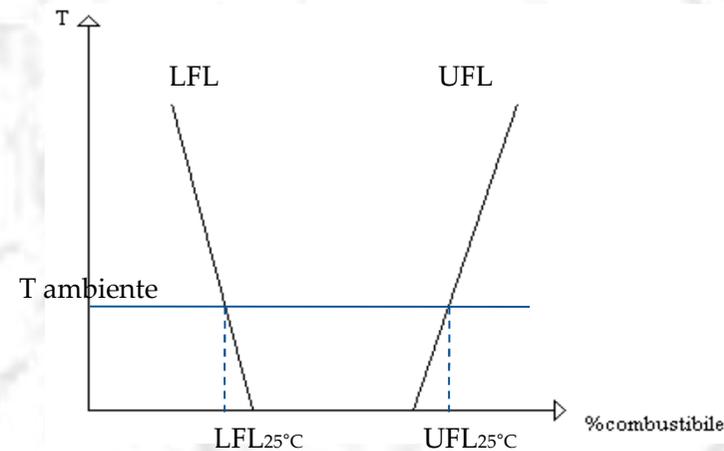
Tali che, se la sostanza infiammabile ha una concentrazione nella miscela interna al dato intervallo, se innescata, la miscela può esplodere

Determinazione sperimentale dei limiti di infiammabilità

La determinazione dei limiti di infiammabilità viene effettuata in laboratorio, attraverso **misure sperimentali**, mediante l'impiego di un **tubo di prova**



*Innesco dal basso
(modalità Upward)*



Si necessita, pertanto, di individuare un metodo che permetta di calcolare i limiti di infiammabilità in maniera più diretta



Metodi Predittivi

Metodi Predittivi proposti in letteratura

- **Shimy** → i Limiti Inferiori di Infiammabilità degli idrocarburi dipendono solo dal numero di atomi di carbonio presenti nella catena, mentre i Limiti Superiori di Infiammabilità degli idrocarburi dipendono principalmente dal numero di atomi di idrogeno

Compound	LFL (%)	UFL (%)
Paraffin HC and olefins	$LFL = \frac{6}{nC} + 0.2$	$UFL = \frac{60}{nH} + \frac{nC}{20} + 2.2$
Isomers	$LFL = \frac{6}{nC} + 0.1$	$UFL = \frac{60}{nH} + 2.3$
Benzene series	$LFL = \frac{8}{nC}$	$UFL = \frac{86}{2nH_r + nH_f}$
Alcohols	$LFL = \frac{8}{nC} - 0.7$	$UFL = \frac{80 - 2nH}{2nC} + 3$

- **Britton** → Calcolo del limite inferiore di infiammabilità in funzione del calore di ossidazione

$$LFL = c_o \cdot \frac{S}{\Delta H_c^2}$$

con:

$$\begin{cases} c_o = 9,216 \cdot 10^4 & \text{(per gli idrocarburi)} \\ c_o = 1,032 \cdot 10^5 & \text{(per altri composti CHON)} \end{cases}$$

- **Hanley** → $LFL_{mix} = \frac{11,2}{\Delta H_c^{eff}}$ dove $\Delta H_c^{eff} = \frac{p_i}{\sum_i p_i} \cdot \Delta H_c^i$

In cui p_i è la pressione di vapore dell'i-esimo componente puro calcola in funzione della frazione molare dell'i-esimo componente



Necessità di dover definire un metodo predittivo dell'UFL

Scopo della tesi

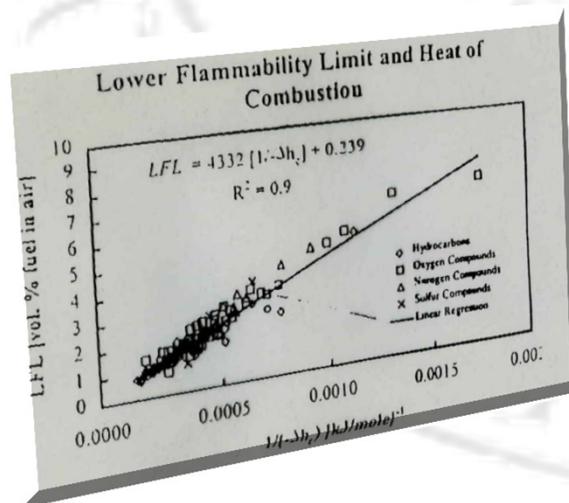


**Definire un metodo predittivo per
l'individuazione dell'UFL**

Ipotesi assunte

Le ipotesi per lo sviluppo del metodo proposto sono:

- **Pressione costante durante il processo di combustione**
- **Medesimo valore della temperatura adiabatica di fiamma in corrispondenza dell'LFL e dell'UFL (temperatura ad. di soglia)**
- **Esistenza di una relazione biunivoca tra l'LFL ed il calore di combustione**



che, analiticamente, vale :

$$LFL = 4332 \cdot \left[\frac{1}{(-\Delta H_c)} \right] + 0,239$$

Il percorso che andiamo a contestualizzare si articola in 5 passaggi :

1. Si calcola il calore di combustione della miscela, utilizzando, per il calcolo dei calori di formazioni delle sostanze organiche, il metodo di contributo dei gruppi
2. sfruttando la relazione lineare tra LFL e il calore di combustione, si individua il limite inferiore di infiammabilità
3. Utilizzando i programmi di calcolo per la temperatura adiabatica di fiamma, si traccia la curva caratteristica della sostanza, nella quale si riporta la temperatura adiabatica di fiamma, al variare della composizione
4. Basandoci sul criterio della temperatura adiabatica di soglia, tracciando la retta passante per l'LFL individuato e corrispondente proprio al valore della T_{ad} di soglia, ricaviamo l'UFL
5. Confrontiamo l'UFL misurato con l'UFL sperimentale, fornito dalle schede di sicurezza (on-line sul sito del ministero della salute) e verifichiamo l'affidabilità del metodo attuato

Calcolo della temperatura adiabatca di fiamma

Gaseq

Reactants

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	0,79000	0,71493	
O2	0,21000	0,19005	
CH4	0,10500	0,09502	

Products

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	0,78890	0,70866	
H2O	0,20410	0,18334	
CO2	0,09503	0,08536	
CO	0,00997	0,00896	
O2	0,00508	4,56e-03	
OH	0,00325	2,92e-03	
H	4,340e-04	3,90e-04	
O	2,371e-04	2,13e-04	
H2	0,00403	3,62e-03	
NO	0,00220	1,98e-03	

Stoichiometry, Phi: 1,000 Set.. Uniform T

Calculate (F10)

Temperature, K: 300
 Pressure, atm: 1,0
 Volume Products/Reactants: 7,4753
 Moles Products/Reactants: 1,00745
 HO, kcal/mol: -1,688

Temperature, K: 2226
 Pressure, atm: 1,0
 Volume Products/Reactants: 7,4753
 Moles Products/Reactants: 1,00745
 HO, kcal/mol: -1,674

Composizione dei reagenti

Temperatura e pressione iniziale

Temperatura finale del sistema

Prodotti della reazione

Temperatura e pressione iniziale

Scelte del combustibile

Rapporto equivalente

Temperatura finale = T_{ad}

e-Learning@cerfacs

Adiabatic Flame Temperature Calculator

Abstract
 Adiabatic flame temperature calculator using Cantera, an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes.

Content

Pressure: 1 atm
 Initial Temperature: 273,15 °K
 Fuel species: CH4
 Air molar ratio nitrogene / oxygene: 3,76
 Equivalence ratio: 1
 Chemistry: GRI-MECH 3.0

Calculate

Adiabatic temperature (°K):

Gaseq Consente lo studio solo delle sostanze :Metano, Propano, Idrogeno, Isoottano.
 Per allargare lo studio ad altre sostanze, utilizziamo un programma di calcolo on-line

Interfaccia on-line di un programma di calcolo chiamato "Cantera"

Sostanze sottoposte ad analisi

Sottoponiamo al metodo di previsione dell'UFL alcune tra le sostanze più comuni nell'industria di processo



Metano
 CH_4

Propano
 C_3H_8

Iso-ottano
 C_8H_{18}

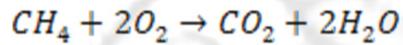
Etano
 C_2H_6

Acetilene
 C_2H_2

Etilene
 C_2H_4

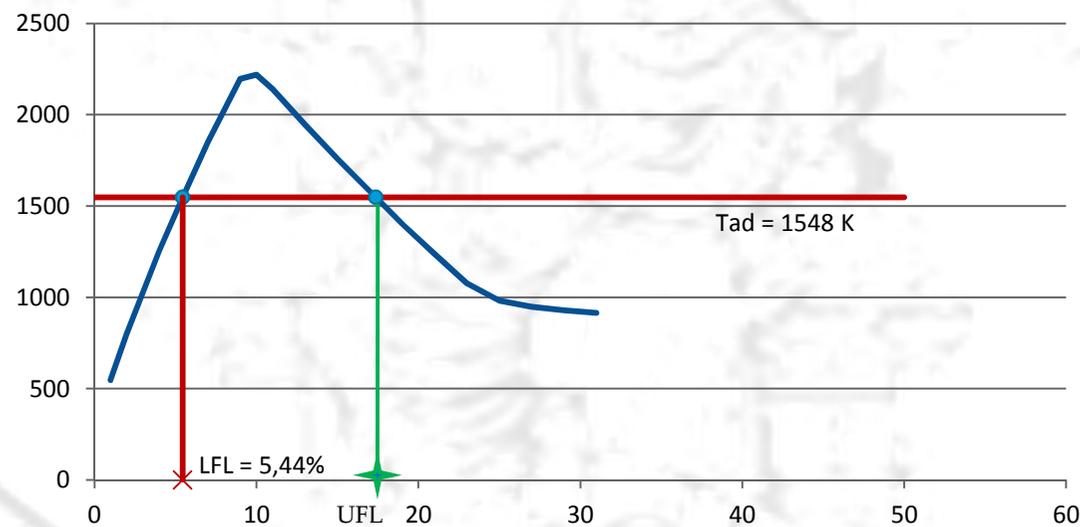
Applicazione del metodo predittivo

Metano



↓

$$\Delta H_c = -94 + 2 \cdot (-58) + 10,12 = -199,88 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} = -836,7 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \quad \longleftrightarrow \quad \text{LFL} = 4332 \cdot \left[\frac{1}{836,7} \right] + 0,239 = 5,44 \quad (\text{LFL}_{\text{spez}} = 5,0 \%)$$

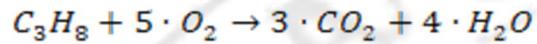


$$\text{UFL} = 17,37 \%$$

$$(\text{UFL}_{\text{spez}} = 15,0 \%)$$

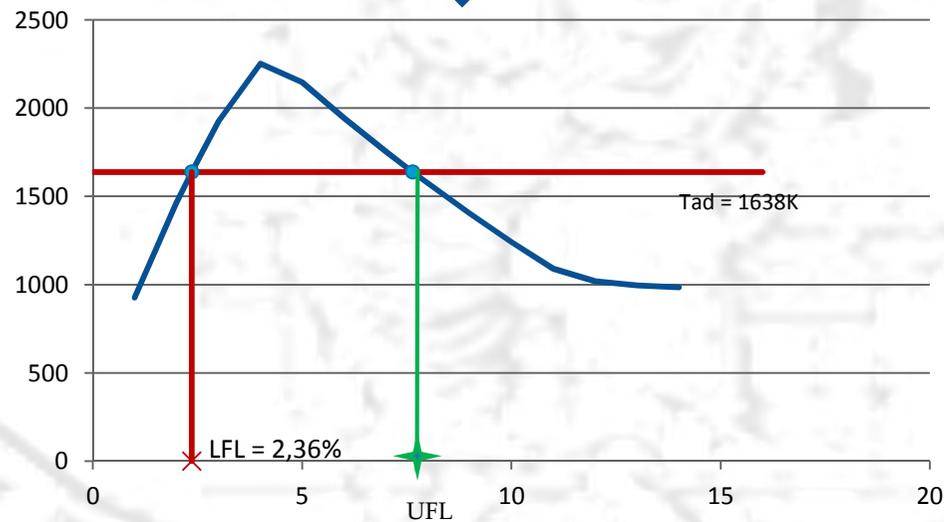
Applicazione del metodo predittivo

Propano



$$\Delta H_c = 3 \cdot (-94) + 4 \cdot (-58) + 25,17 = -488,83 \frac{Kcal}{mol} = -2046,24 \frac{KJ}{mol}$$

$$\frac{1}{(-\Delta H_c)} = 0,000489 \quad \longleftrightarrow \quad LFL (\%) = 2,36 \quad (LFL_{spez} = 2,2 \%)$$

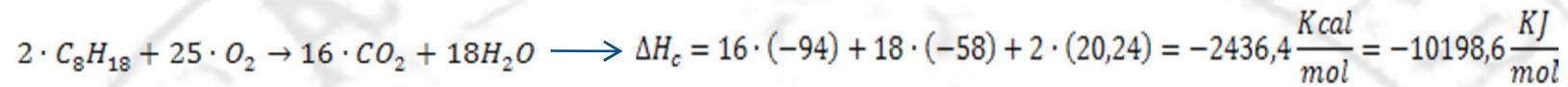


$$UFL_{mis} = 7,64 \%$$

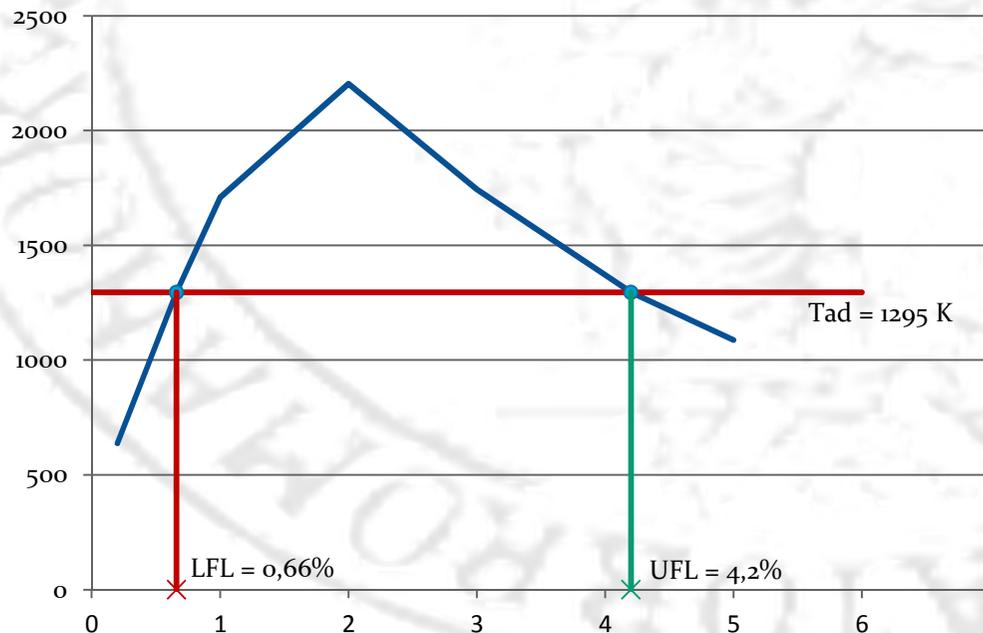
$$(UFL_{spez} = 9,5 \%)$$

Applicazione del metodo predittivo

Iso-ottano



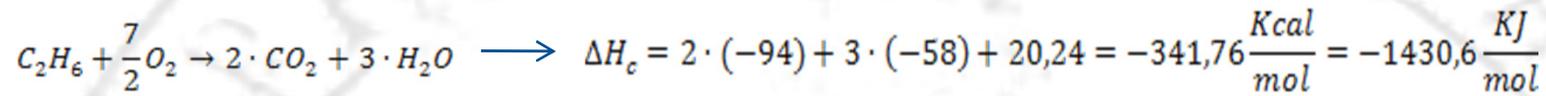
$$\frac{1}{(-\Delta H_c)} = 0,000098 \quad \longleftrightarrow \quad LFL = 0,66\% \quad (LFL_{spez} = 1,0\%)$$



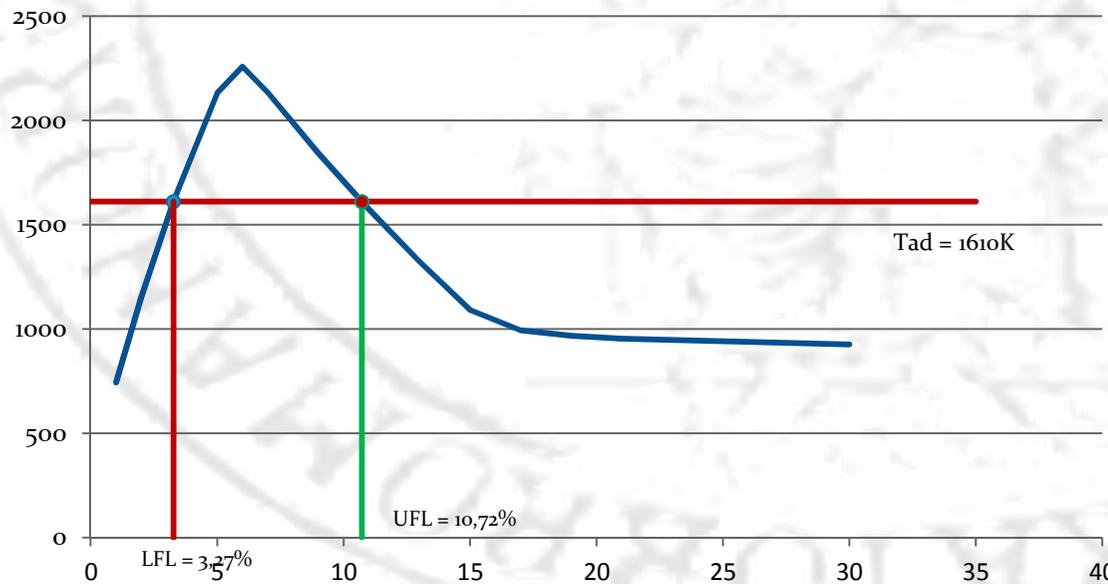
$$\rightarrow UFL = 4,2\% \quad (UFL_{spez} = 6,0\%)$$

Applicazione del metodo predittivo

Etano



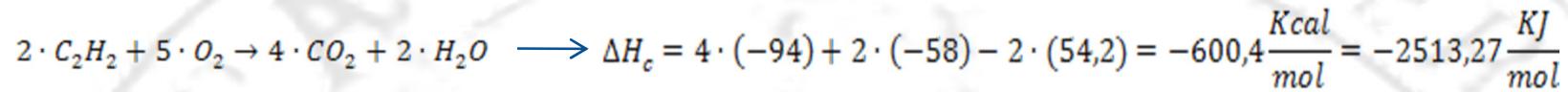
$$\frac{1}{(-\Delta H_c)} = 0,000699 \quad \longleftrightarrow \quad LFL = 3,27\% \quad (LFL_{sper} = 3,0\%)$$



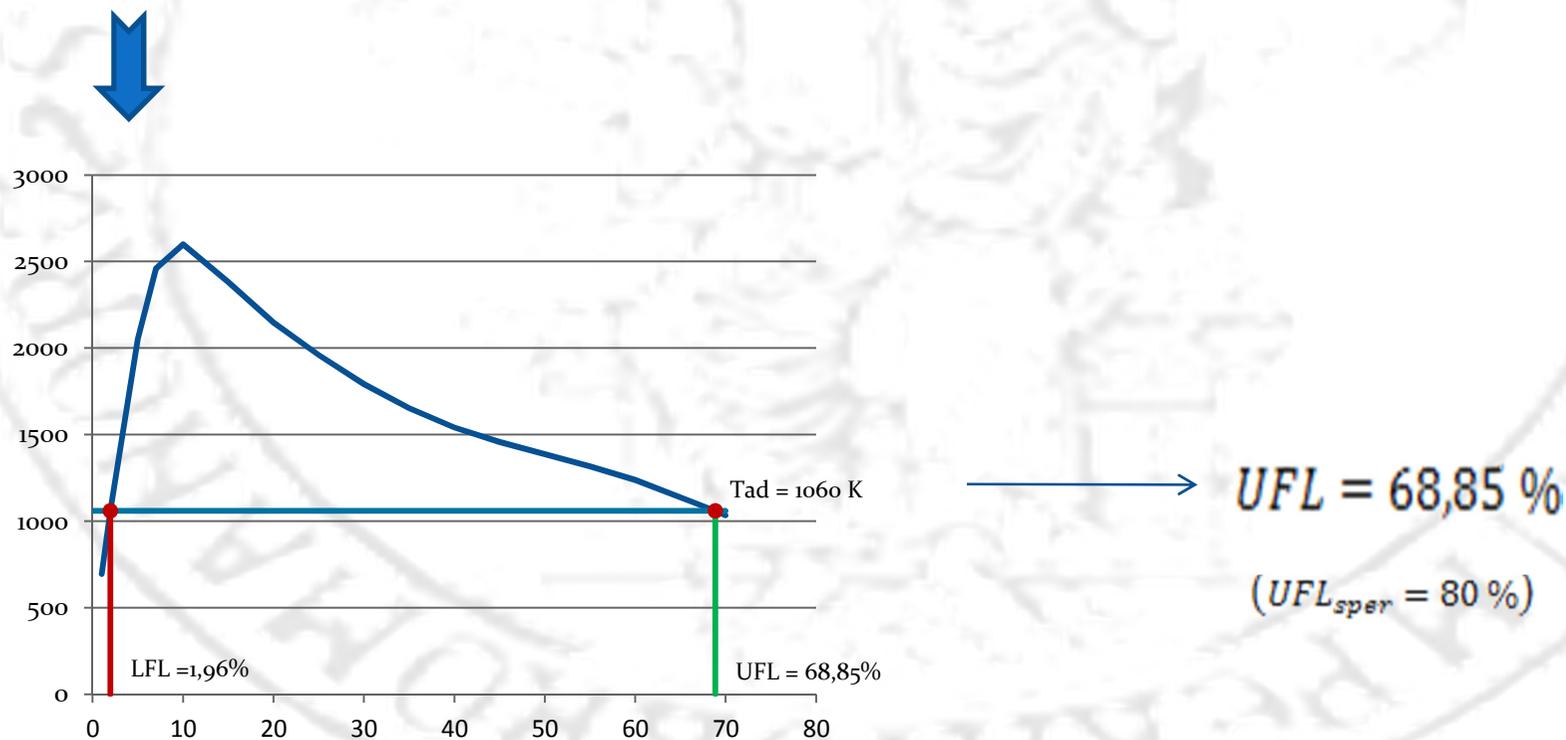
$$UFL_{mis} = 10,27\% \\ (UFL_{sper} = 12,5\%)$$

Applicazione del metodo predittivo

Acetilene

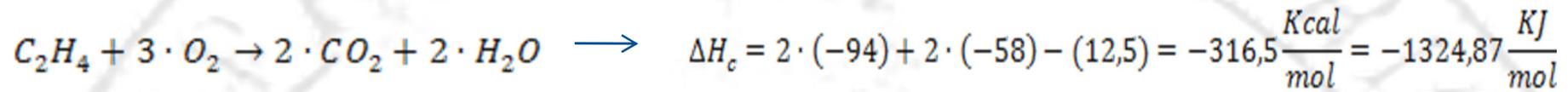


$$\frac{1}{(-\Delta H_c)} = 0,000398 \Rightarrow LFL = 2,13 \% \quad (LFL_{sper} = 2,5 \%)$$

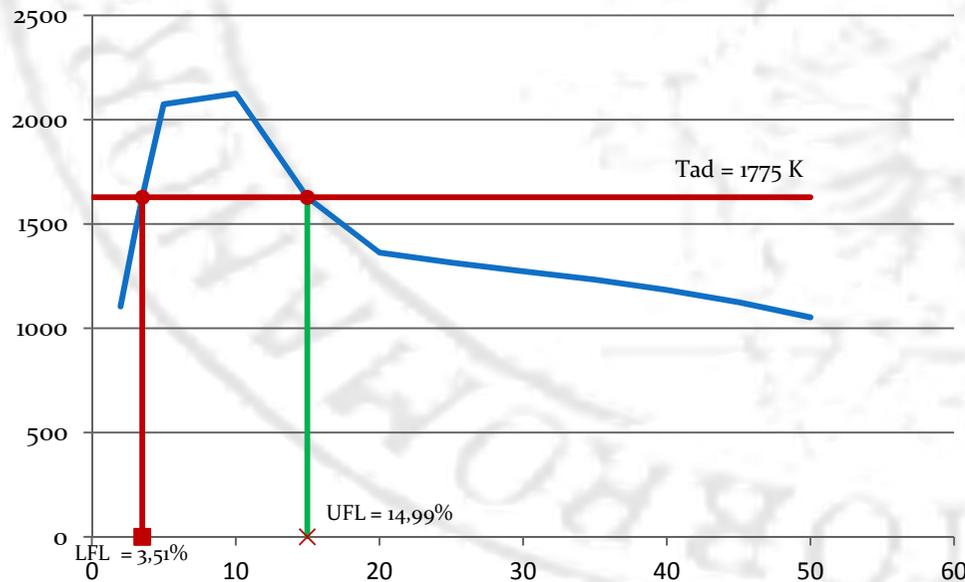


Applicazione del metodo predittivo

Etilene



$$\frac{1}{(-\Delta H_c)} = 0,000755 \quad \longleftrightarrow \quad LFL = 3,51\% \quad (LFL_{sper} = 2,7\%)$$



$$UFL = 14,99\%$$

$$(UFL_{sper} = 36\%)$$

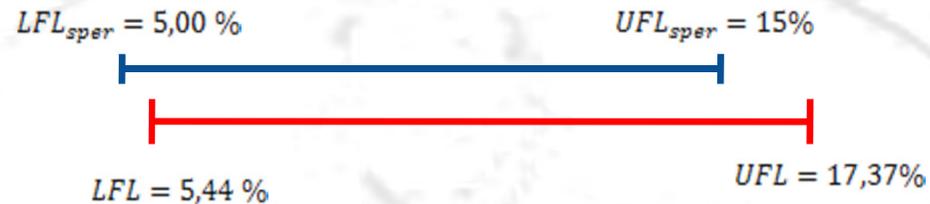
Risultati del metodo predittivo adottato

Confrontiamo i limiti superiori misurati con quelli sperimentali riportati sulle schede di sicurezza (on-line sul sito del ministero della salute), e misuriamo lo scarto percentuale rispetto ad questi e l'errore sperimentale commesso col metodo predittivo adottato

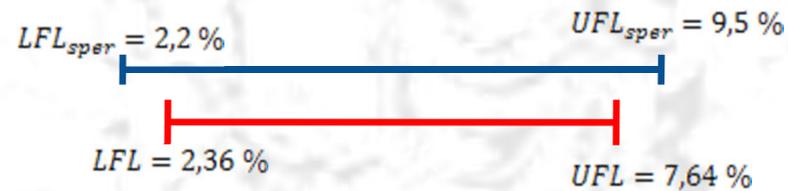
Sostanza	UFL Sper. (%)	UFL Mis. (%)	Differenza percentuale	Errore sperimentale
Metano	15	17,37	11,40 %	0,0171
Propano	9,5	7,64	-19,58 %	-0,0186
Isoottano	6	4,2	-30,0 %	-0,018
Etano	12,5	10,72	-14,24 %	-0,0178
Acetilene	80	68,85	-13,94	-0,1115
Etilene	36	14,99	-55,91	-0,1901

Campi di infiammabilità ridotti

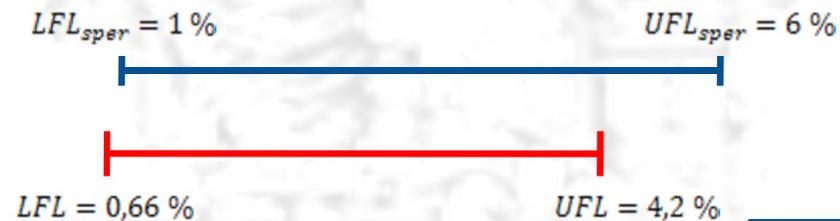
- Metano



- Propano



- Iso-ottano



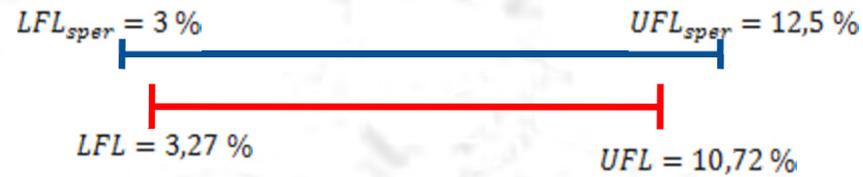
Intervallo di infiammabilità misurato



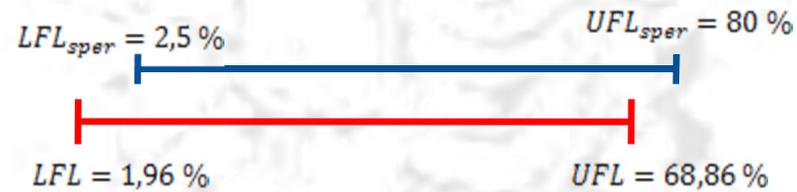
Intervallo di infiammabilità sperimentale

Campi di infiammabilità ridotti

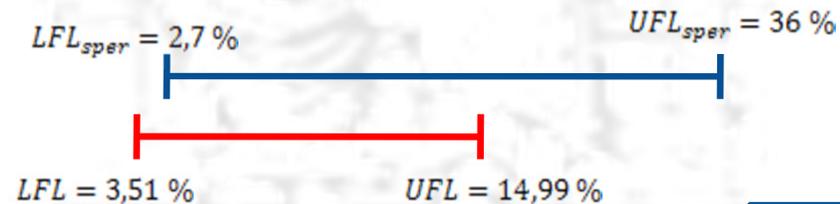
- Etano



- Acetilene



- Etilene



Intervallo di infiammabilità misurato



Intervallo di infiammabilità sperimentale

Conclusioni

E' evidente come, in tutti i casi esaminati, con l'eccezione del metano, il metodo porta a sottostimare il valore dell'UFL



L'applicazione del metodo predittivo conduce all'individuazione di un campo di infiammabilità più contenuto di quello reale.

Questo tipo di stima risulta non cautelativa



Il problema della stima affidabile dell'UFL di sostanze nuove, rimane, tutt'ora, senza soluzione



Grazie