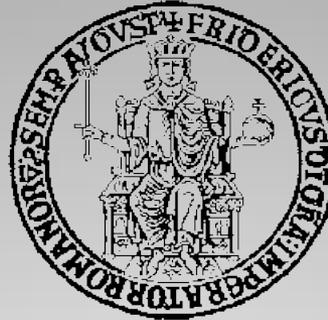


Università degli studi di Napoli “Federico II”

Facoltà di Ingegneria



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

“ CONFRONTO TRA METODI PREDITTIVI PER LA STIMA DELLA
TEMPERATURA DI FLASH POINT ”

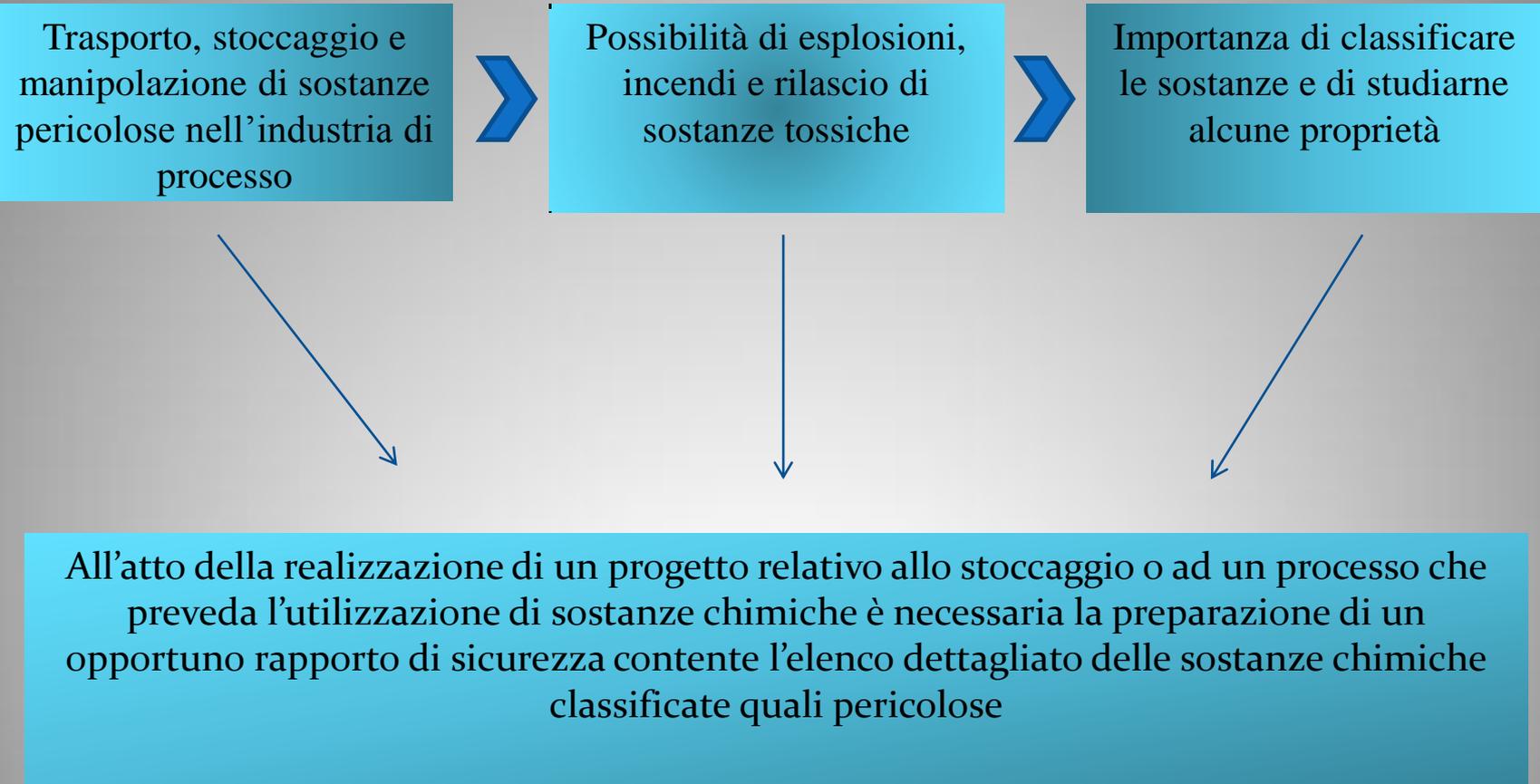
Relatore : prof. Roberto Andreozzi

Candidata : Raffaella Muoio

Matr. : 518/676

Anno Accademico 2010/2011

Prevenire il fenomeno incidentale nelle industrie di processo



Esplosioni di miscele infiammabili eterogenee (o innescate)



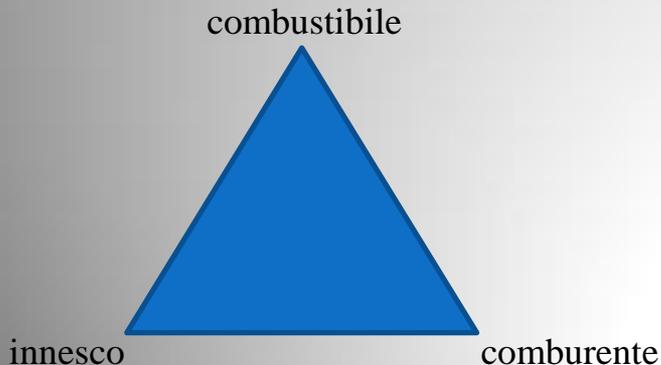
Per fare esplodere la miscela è necessaria una fonte di innesco

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

1. Contemporanea presenza di:

- **innesco**
- **combustibile**
- **comburente**

TRIANGOLO DEL FUOCO

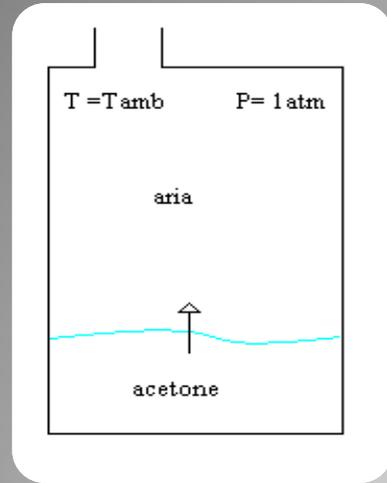


2. La concentrazione di combustibile nella miscela deve essere contenuta all'interno di un "intervallo di infiammabilità", definito da due concentrazioni limite del combustibile:

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

3. Raggiungimento della **temperatura di flash point:** definita come la temperatura minima alla quale il vapore presente su un liquido forma una miscela infiammabile quando si miscela con l'aria.

Determinazione della temperatura di flash point



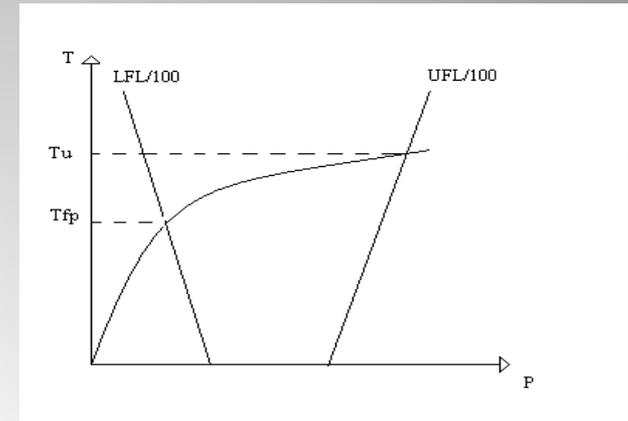
Nel serbatoio si stabilirà un equilibrio liquido-vapore, e dunque una condizione di saturazione.
Dalla legge di Raoult si ricava che:

$$P_{\text{tot}} \cdot y_{\text{acetone}} = P_{\text{acetone}}$$

Per una pressione esterna pari a $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$ si avrà:

$$y_{\text{acetone}} = P_{\text{acetone}}$$

In tal caso è possibile sovrapporre il diagramma (T,P) al diagramma (T,%combustibile)



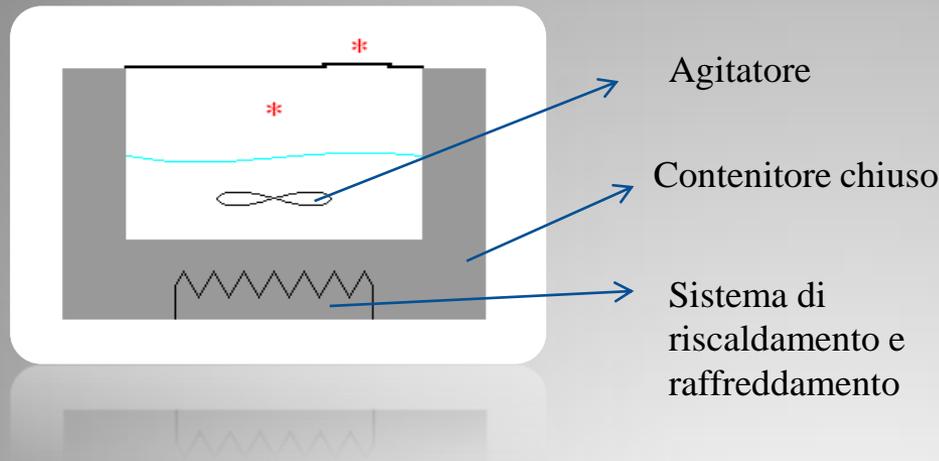
T_{fp} → *Temperatura di flash point*

T_{u} → *Upper Temperature*

$$\ln P^{\circ} = A + \frac{B}{T}$$

Determinazione sperimentale della temperatura di flash point

La temperatura di flash point può essere determinata anche sperimentalmente utilizzando un apparato molto semplice:



Il liquido in esame viene posto ad una determinata temperatura. Dopo un tempo sufficiente a stabilire l'equilibrio liquido-vapore si fornisce un innesco. Se la miscela si infiamma, la temperatura è compresa tra T_{fp} e T_u . Procedendo in maniera sistematica, testando il sistema dapprima per bassi valori di T e in seguito a temperature crescenti, sarà possibile individuare la prima temperatura alla quale si osserva esplosione come quella di flash-point.

Si necessita, pertanto, di individuare un metodo che permetta di calcolare la temperatura di flash point in maniera più diretta



METODI PREDITTIVI

Scopo della tesi



- Calcolare la temperatura di flash-point, di diversi componenti puri, applicando alcune formule predittive proposte in letteratura.
- Confrontare i risultati ottenuti con i rispettivi valori della temperatura di flash-point riportati sulle schede di sicurezza
- Valutare l'eventuale errore sperimentale conseguito



Metodi Predittivi proposti in letteratura

- ◆ F.Hshieh → Relazona le temperature di flash-point, calcolate in condizioni di “closed cup”, e le temperature di ebollizione normali per i composti del silicio e per i composti organici in generale.
- Composti del silicio:
- $$T_F = -51.2385 + 0.4994T_b + 0.00047T_b^2,$$
- Composti organici in generale:
- $$T_F = -54.5377 + 0.5883T_b + 0.00022T_b^2,$$
- ◆ Factory mutual engineering corporation → Relazona le temperature di flash-point di composti organici in funzione delle loro temperature di ebollizione normali
- $$T_F = 0,683 * T_b - 71,7$$
- ◆ Prugh → Relazona le temperature di flash-point di composti organici in funzione delle loro temperature di ebollizione normali
1. Calcolare la concentrazione stechiometrica, χ_{st} , del vapore nell'aria con l'equazione:
- $$\chi_{st} = \frac{83.8\%}{4(C) + 4(S) + H - X - 2(O) + 0.84} \text{ vol}\%,$$
2. Calcolare la temperatura di flash-point partendo dal valore della temperatura di ebollizione come:
- $$\frac{T_b}{T_F} = 1.3611 - 0.0697 \ln(\chi_{st}) \quad \text{alcohols}$$
- $$\frac{T_b}{T_F} = 1.4420 - 0.08512 \ln(\chi_{st}) \quad \text{all others}$$

Formula teorica

$$T_F = \frac{T_b}{1 - \left[\frac{1}{4,6} \log_{10} \left(\frac{0,55}{4,76m + 1,19x - 2,38y + 1} \right) \right]}$$

Affinché si presenti la temperatura di flash-point, la tensione di vapore della sostanza (P) deve essere uguale alla frazione molare della stessa (y) che deve coincidere con il limite inferiore d'infiammabilità

$$\longrightarrow P = y = \frac{LFL}{100}$$

Espressione della tensione di vapore sfruttando la regola di Trouton

$$\longrightarrow P = 10^{4,6 \left(1 - \frac{T_b}{T_F} \right)}$$

Espressione della frazione molare

$$\longrightarrow \frac{LFL}{100} = \frac{0,55 * Cst}{100} = \frac{0,55}{4,76m + 1,19x - 2,38y + 1}$$

Dall'uguaglianza delle due espressioni precedenti si può estrapolare la temperatura di flash point cercata

$$\longrightarrow 10^{4,6 \left(1 - \frac{T_b}{T_F} \right)} = \frac{0,55}{4,76m + 1,19x - 2,38y + 1}$$

Tale relazione può essere usata per gli idrocarburi semplici o quelli ossigenati, $C_mH_xO_y$ da qui si comprende il significato delle lettere m , x e y nella relazione, che rappresentano rispettivamente il numero di atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno che compongono la sostanza in esame.

Il lavoro svolto si articola in 5 passaggi

1. calcolo della temperatura di flash-point di tutti i componenti utilizzando le formule sopra elencate
2. confronto delle temperature di flash-point ottenute con le quattro formule con quelle riportate nelle schede di sicurezza e rappresentazione su un diagramma dei valori ottenuti rispetto alla diagonale di riferimento
3. suddivisione degli elementi analizzati in classi e calcolo della differenza di temperatura per ogni classe rispetto ai valori delle schede di sicurezza e per ogni formula predittiva
4. elaborazione di istogrammi relativi alle differenze di temperatura per ogni formula
5. confronto dei risultati ottenuti.

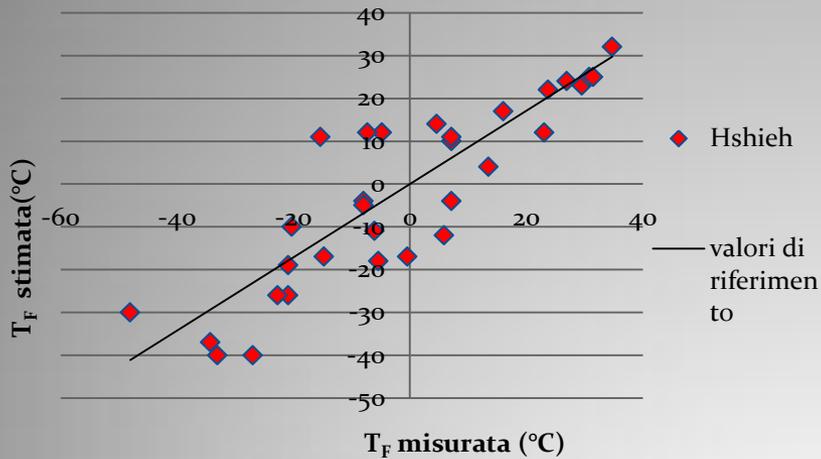
Elementi sottoposti ad analisi

IDROCARBURI	T _F (°C) schede di sicurezza	AMMINE	T _F (°C) schede di sicurezza
Pentano	-40	dietilammina	-26
Cicloesano	-18	Trietilammina	-17
Benzene	-11	CHETONI	errore misurato
Isottano	-12	Acetone	-19
Metilcicloesano	-4	ALCOOL	errore misurato
Toluene	4	Alcool isopropilico	12
Ottano	12	Alcool metilico	11
Cloro benzene	24	Alcool etilico	12
Etilbenzene	23	Alcool propilico	14
p-xilene	25	ALDEIDI	T _F (°C) schede di sicurezza
m-xilene	25	Acroleina	-26
o-xilene	32	SOLFURI	T _F (°C) schede di sicurezza
ETERI	T _F (°C) schede di sicurezza	Disolfuro di carbonio	-40
Ossido di etilene	-30	ESTERI	T _F (°C) schede di sicurezza
1,2-epossipropano	-37	Acetato di metile	-10
Tetraidrofurano	-17	Acetato di etile	-4
Piridina	17	Acetato di n-butile	22
Diossano	11		
AZOTATI	T _F (°C) schede di sicurezza		
Acrinonitrile	-5		

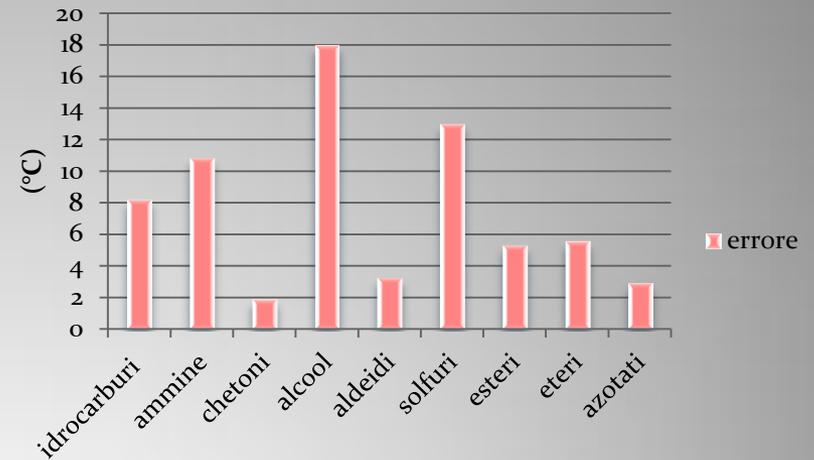
Applicazione delle quattro applicazioni predittive

Formula di Hshieh

Temperature di flash point



Classi componenti

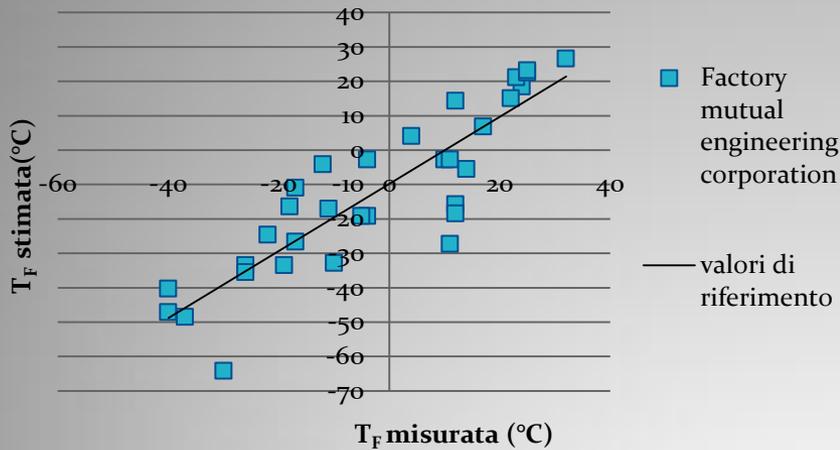


CLASSI	ERRORE (°C)
idrocarburi	8,20
ammine	10,83
chetoni	1,90
alcool	17,97
aldeidi	3,26
solfuri	12,98
esteri	5,31
eteri	5,57
azotati	2,93

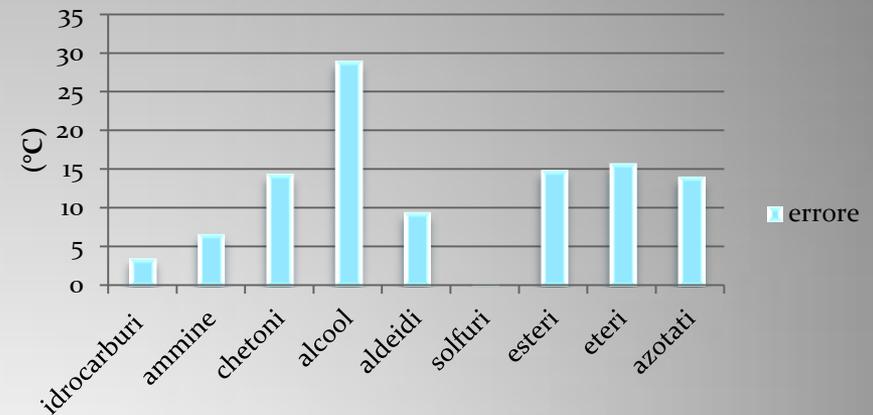
Applicazione delle quattro applicazioni predittive

Factory mutual engineering corporation

Temperature di flash point



Classi componenti

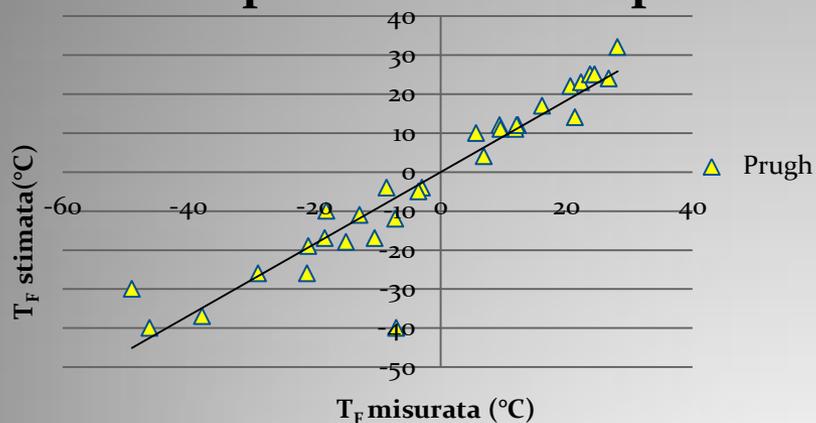


CLASSI	ERRORE (°C)
idrocarburi	3,61
ammine	6,77
chetoni	14,45
alcool	28,97
aldeidi	9,50
solfuri	0,28
esteri	14,94
eteri	15,83
azotati	14,11

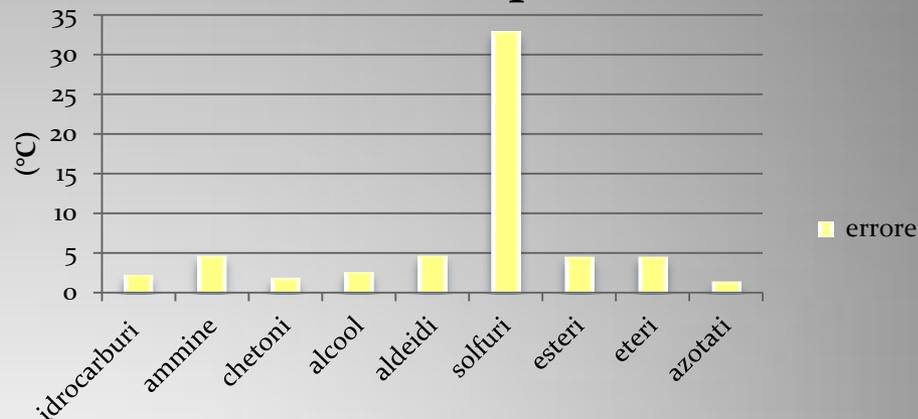
Applicazione delle quattro applicazioni predittive

Prugh

Temperature di flash point



Classi componenti

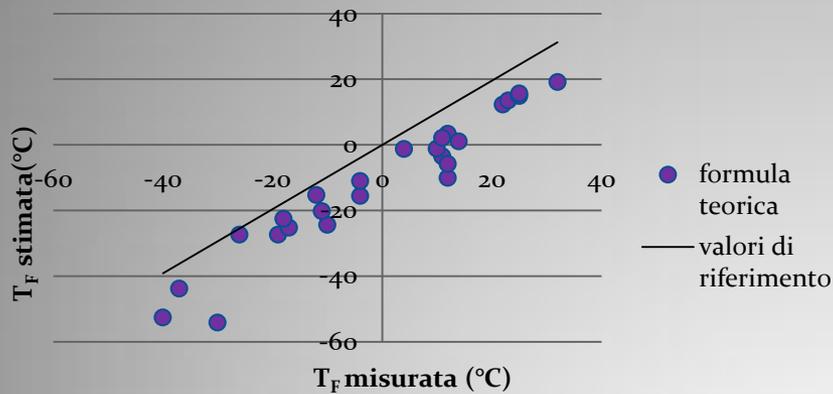


CLASSI	ERRORE (°C)
idrocarburi	2,41
ammine	4,77
chetoni	1,97
alcool	2,77
aldeidi	4,80
solfuri	32,99
esteri	4,68
eteri	4,70
azotati	1,53

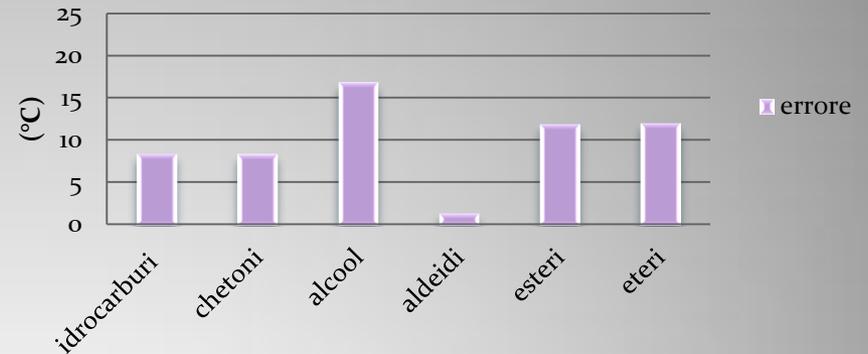
Applicazione delle quattro applicazioni predittive

Formula teorica

Temperature di flash point



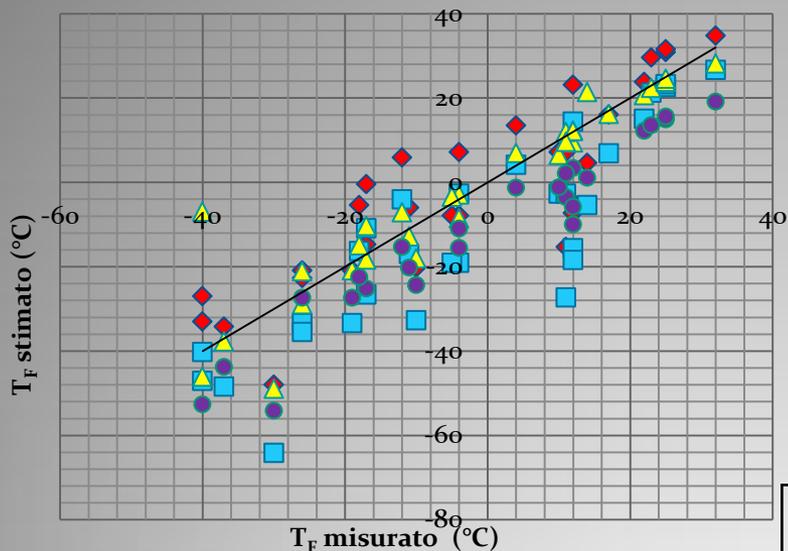
Classi componenti



CLASSI	ERRORE (°C)
idrocarburi	8,43
chetoni	8,38
alcool	16,85
aldeidi	1,43
esteri	11,93
eteri	12,03

Confronto dei risultati ottenuti

Temperatura di flash point



- ◆ Hshieh
- Factory mutual engineering corporation
- ▲ Prugh
- formula teorica

Risultati ottenuti applicando i quattro metodi predittivi proposti per la stima della temperatura di flash-point dei componenti puri

Sintesi differenze di temperatura rispetto alle schede di sicurezza

classi componenti	Errore (°C)			
	Hshieh	Factory mutual engineering corporation	Prugh	formula teorica
idrocarburi	8,20	3,61	2,41	8,43
ammine	10,83	6,77	4,77	
chetoni	1,90	14,45	1,97	8,38
alcool	17,97	28,97	2,77	16,85
aldeidi	3,26	9,50	4,80	1,43
solfuri	12,98	0,28	32,99	
esteri	5,31	14,94	4,68	11,93
eteri	5,57	15,83	4,70	12,03
azotati	2,93	14,11	1,53	

Conclusioni



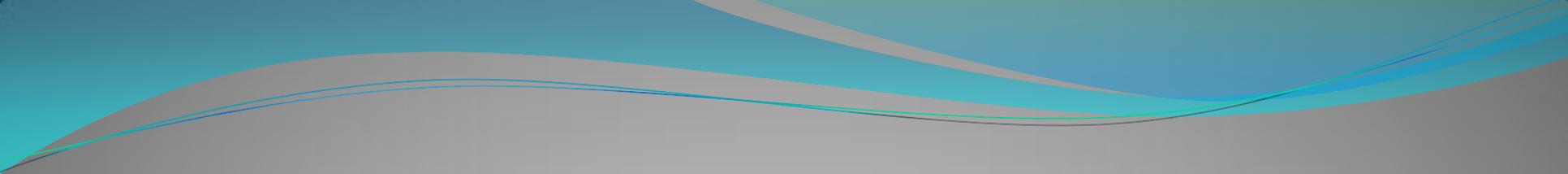
Dal confronto di tutte le relazioni, non è difficile notare come quella di Prugh risulti essere quella più idonea a predire il valore della temperatura di flash point



Ponendo l'attenzione sulle classi di componenti da noi prese in considerazione, si evince come la classe degli idrocarburi sia quella che ha evidenziato una differenza tra la temperatura calcolata e quella stimata sempre tendenzialmente bassa.



Indipendentemente dalla relazione impiegata la Temperatura di flash point degli alcool e degli esteri sono stimate sempre con difficoltà.



**GRAZIE
PER
L'ATTENZIONE**