



# Università degli studi di Napoli Federico II



FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA

## Analisi dei dati di prove calorimetriche relative al sistema perossido di idrogeno/acetone

**Relatore**

Ch.mo Prof. Roberto Andreozzi

**Candidato**

Sebastiano Esposito

matr. 518/719

ANNO ACCADEMICO 2012/2013



## INCIDENTI INDUSTRIALI

Nell'industria chimica la gestione della sicurezza è prevista dalla Direttiva Seveso per la prevenzione degli incidenti rilevanti.



**I pericoli maggiori sono:**

- i danni alla salute causati dalla tossicità dei prodotti chimici;
- gli incendi e le esplosioni causati dall' utilizzo di sostanze altamente infiammabili ed esplosive.



## I PEROSSIDI

Si definiscono come sostanze che contengono il gruppo caratteristico formato da due atomi di ossigeno legati da un legame covalente semplice (legame O-O) .

Possono essere considerati come derivati dell' acqua ossigenata nei quali uno o entrambi gli idrogeni sono stati sostituiti da radicali organici.

Sono soggetti a processi di decomposizione fortemente esotermici iniziati:

- dall'apporto di calore al sistema;
- dalla presenza di impurezze (acidi, ammine, composti metallici o altro);
- dall'attrito o da impatti violenti.

Pertanto, essi rappresentano un interessante oggetto di studio nell'ambito della sicurezza.



## Perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ )

Prodotto, ad esempio, dalla reazione:



### Caratteristiche:

- molecola non lineare;
- odore pungente;
- liquido incolore e acquoso;
- corrosivo;
- si decompone in acqua o in ossigeno;
- ossidante estremamente ecologico.

### Usi:

- disinfettante;
- lavorazione di tessuti;
- produzione di carta e detersivi e prodotti semilavorati;
- controllo dell'inquinamento delle acque reflue municipali.

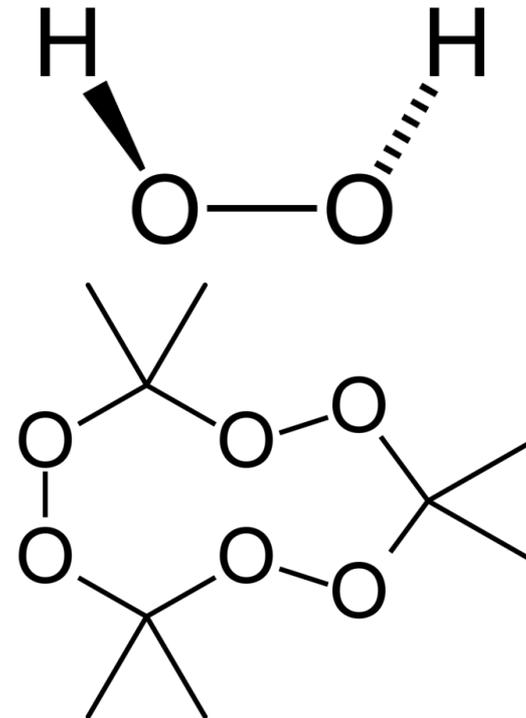
### Pericolosità:

- Tossico e mortale se ingerito.

## Perossido di Acetone

### Caratteristiche:

- bianco;
- inodore;
- sensibile al calore, all'attrito e agli urti;
- estremamente esplosivo.





## SCOPO TESI:

Valutare l'affidabilità dei principali parametri cinetici e termodinamici della decomposizione del perossido di idrogeno e del perossido di acetone ottenuti attraverso un modello sperimentale semplificato.

In particolare si valuta il fenomeno di runaway causa di incidenti rilevanti per l'ambiente ed anche per la salute dei lavoratori e degli abitanti delle zone limitrofe.

**I dati sono ricavati dalla rivista "Journal of loss prevention in the process industries" e pubblicati, nel 2012, nel lavoro "Thermal hazard accident investigation of hydrogen peroxide mixing with propanone employing calorimetric approaches" di due chimici della Wufung University in Taiwan.**

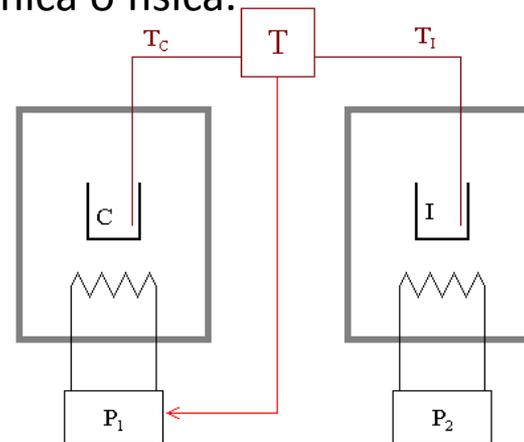


## TECNICHE CALORIMETRICHE

Con il termine calorimetria s' intende l'insieme delle tecniche di misurazione della quantità di calore scambiato tra un sistema e l'ambiente circostante durante una trasformazione chimica o fisica.

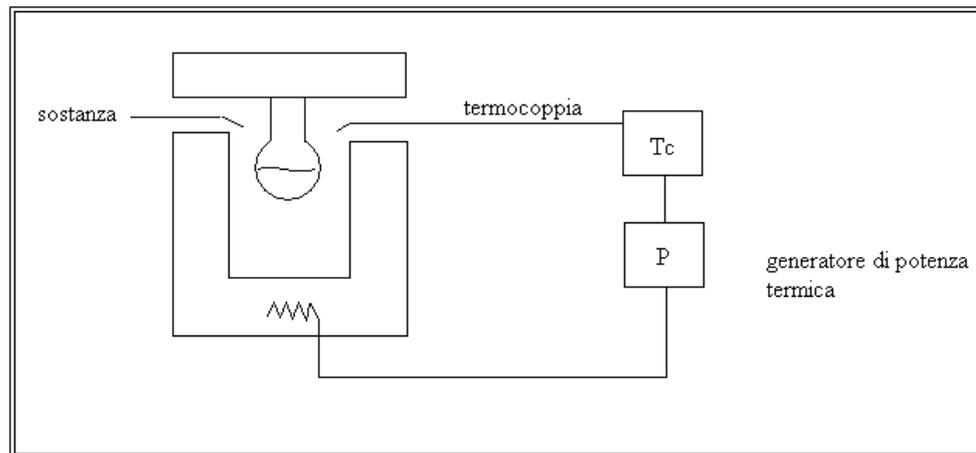
### Calorimetria in scansione:

**DSC** : si impone al sistema una determinata velocità di riscaldamento.



### Calorimetria adiabatica:

- Calorimetro Phitec;
- Calorimetro Arc.





## SPERIMENTAZIONE

Per la prova sono stati utilizzati dei campioni di acqua ossigenata al **10,20,31 e 45 %** in massa e dell'acetone al **100 %** in massa con una velocità di riscaldamento pari a **4 °C/min.**

I parametri cinetici di una reazione di ordine “n” possono essere valutati attraverso l'equazione di Townsend e Tou (1980) per un processo in condizioni adiabatiche:

$$\begin{aligned} \ln k^* &= \ln A - \frac{Ea}{RT} \\ &= \ln \frac{\frac{dT}{dt}}{Co^{n-1}(T_{max} - T_0) \left(\frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_0}\right)^n} \\ &= \ln \frac{\frac{dT}{dt}}{1(T_{max} - T_0) \left(\frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_0}\right)^1} \\ &= \ln \frac{\frac{dT}{dt}}{(T_{max} - T)} \end{aligned}$$

La costante è rappresentata dalla legge di Arrhenius :

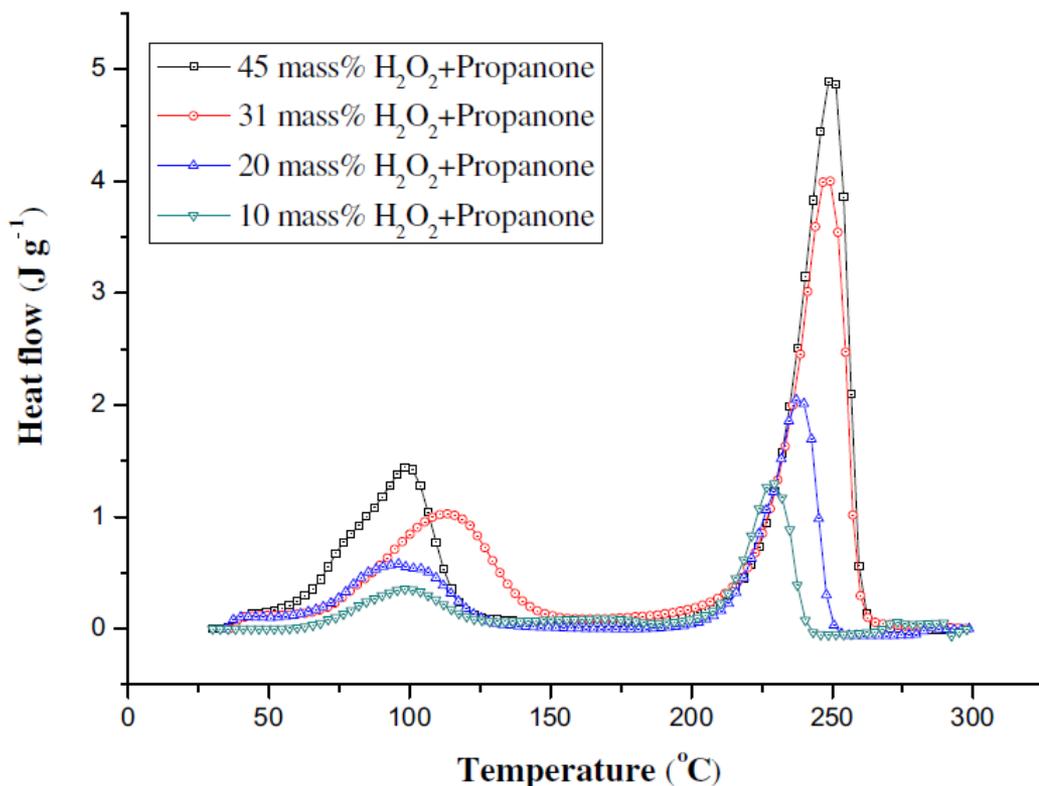
$$k^* = A e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Abbiamo assunto una cinetica di ordine  
**n=1.**



L'analisi dei dati condotta sui risultati ottenuti per il perossido di idrogeno attraverso la calorimetria in scansione ha permesso di ricavare informazioni termocinetiche.

### Informazioni termocinetiche dell' $\text{H}_2\text{O}_2$ e della miscela con la calorimetria in scansione.



$\text{H}_2\text{O}_2$ (mass%)	m (mg)	$T_o$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta\text{Hd}$ (J/g)
10	3	70	75	270
20	4	72	77	400
31	3	60	65	880
45	3	43	70	975

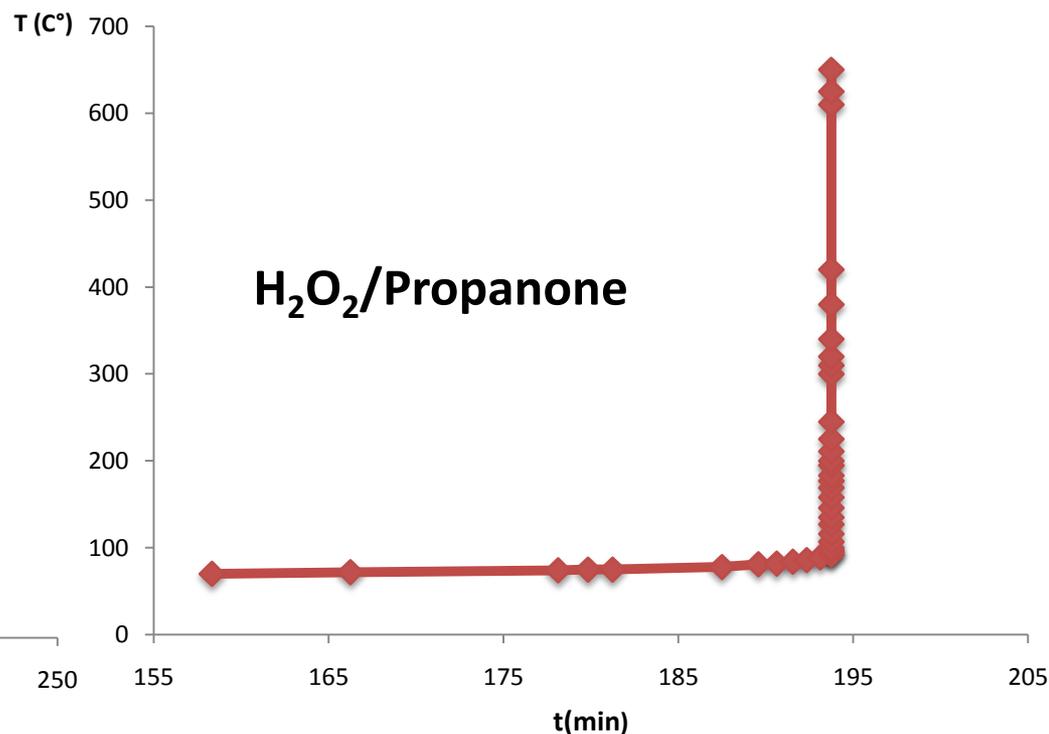
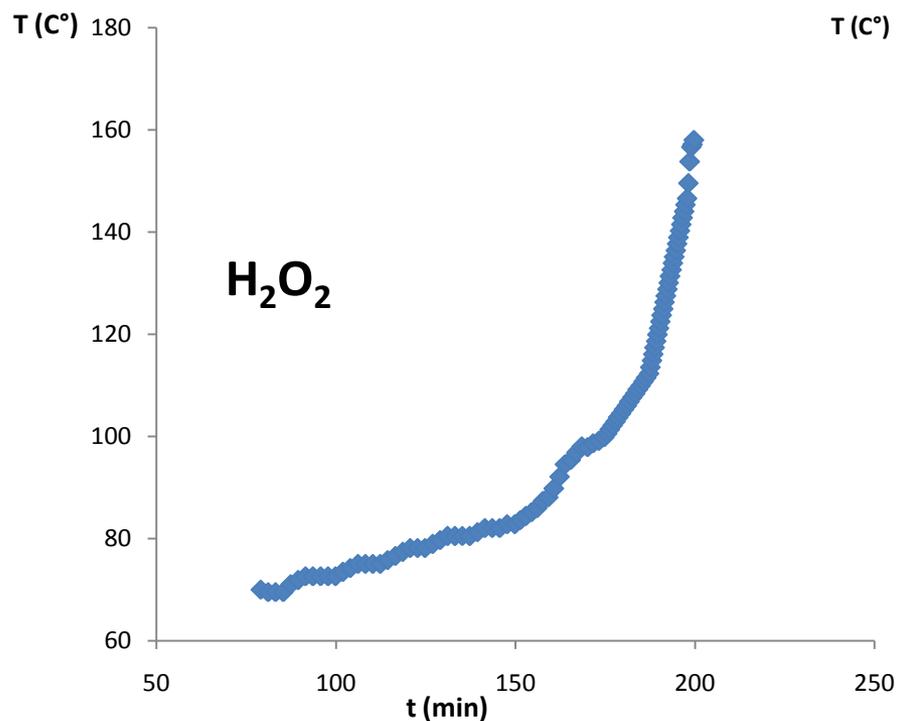
$\text{H}_2\text{O}_2$ (mass%)	Propanone (mass%)	m (mg)	$T_o$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta\text{Hd}$ (J g $^{-1}$ )
10	100	2	63	88	88
20	100	3	63	90	90
31	100	2	60	100	100
45	100	3	50	105	105

$\text{H}_2\text{O}_2$ (mass%)	Propanone (mass%)	m (mg)	$T_o$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta\text{Hd}$ (J g $^{-1}$ )
10	100	2	200	230	1209
20	100	3	202	240	1322
31	100	2	205	250	1491
45	100	3	205	250	1633



In condizioni adiabatiche, per il perossido di idrogeno al 20% in massa e per il perossido di acetone si ottengono i seguenti risultati:

Materiali	To (°C)	Tmax (°C)	(dT/dt)max (°C/min)	$\Delta t_{ad}$ (°C)	A (s <sup>-1</sup> )	Ea (KJ/mol)	TMRad (min)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80	158	7,8	78	9,13*10 <sup>15</sup>	128,9	70
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Propanone	70	650	620	580	1,6*10 <sup>48</sup>	316,3	27





## METODO NUMERICO

Ora, viene proposta un'analisi numerica per cercare di simulare i sistemi indagati.

Si ricavano:

- l'adiabatic time to maximum rate (TMRadiabatic);
- l'energia di attivazione Eatt;
- il fattore pre-esponenziale A .

**Si fissa l'ordine di reazione "n" pari ad 1.**

Viene integrata la seguente legge cinetica :

$$\frac{dT}{dt} = A * \exp\left(\frac{-E_{att}}{RT}\right) * (T_{max} - T)$$

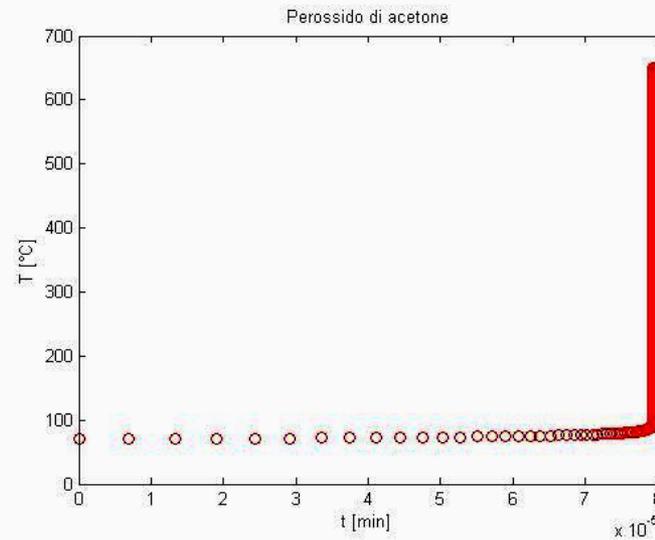
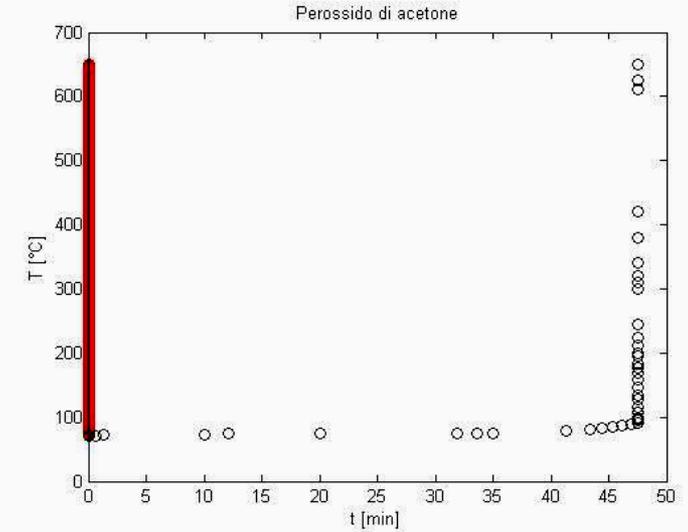
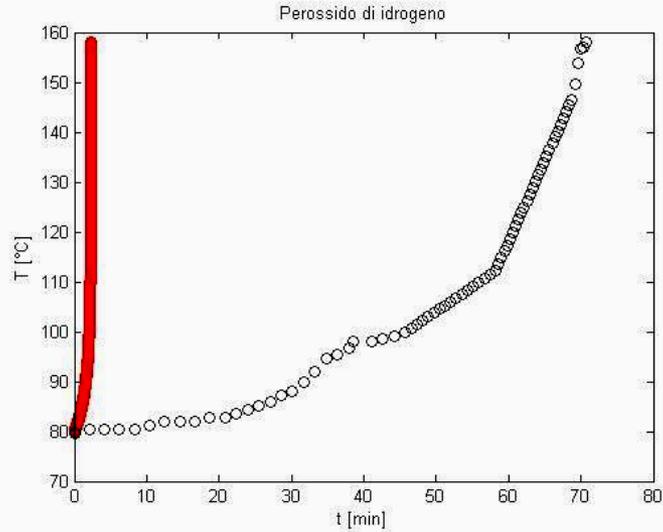
**Condizioni iniziali:**

- 1)  $T = T_0$ ;
- 2)  $t = 0$ .

Si utilizzano i parametri cinetici A ed E stimati dagli autori.



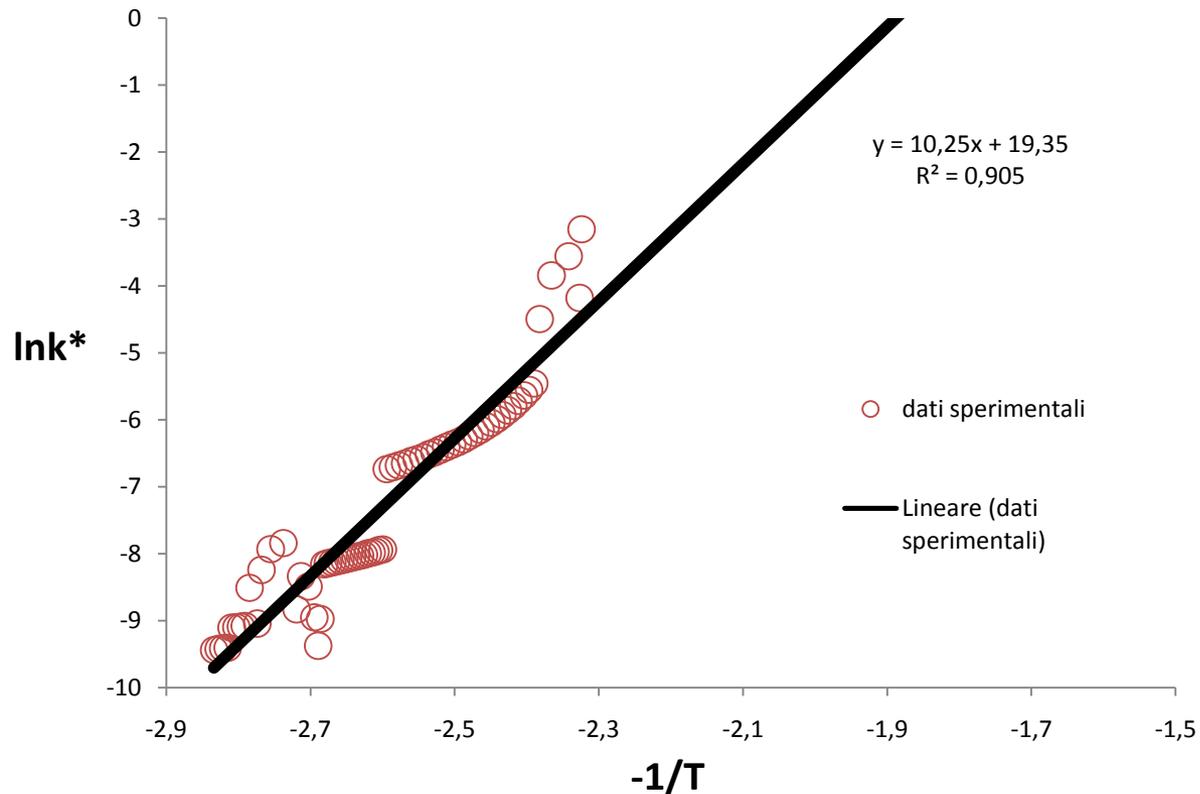
# CONFRONTO DATI SPERIMENTALI/MODELLO NUMERICO





## REVISIONE DEI DATI SPERIMENTALI RELATIVI AL PEROSSIDO DI IDROGENO

- 1) la retta risulta essere molto forzata;
- 2) I parametri cinetici A ed  $E_a$  ricavabili sono molto approssimati.





# CONCLUSIONI

- Queste tecniche semplificate appaiono molto interessanti perché si riescono ad ottenere dei dati senza andare a studiare in maniera approfondita il processo di decomposizione.
- I parametri cinetici ottenuti possono essere utilizzati per calcolare altre grandezze come la temperatura di non ritorno ( $T_{NR}$ ) e la self-accelerating decomposition temperature ( $T_{SADT}$ ).
- Si deve capire che affidabilità possano avere i dati ottenuti. In alcuni casi, non sono utili per descrivere il comportamento reale del sistema .
- Questi dati potrebbero essere cautelativi come si dimostra dai risultati ottenuti nella simulazione numerica per il TMR e se tali risultati sono troppo cautelativi si possono avere dei costi eccessivi.
- Se lo schema è più complesso, il modello semplificato non è più valido mettendo in dubbio i risultati ottenuti che, non solo, sono troppo cautelativi ma addirittura completamente errati.