

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Relazione per la prova finale

«Indagine sperimentale della stabilità termica di soluzioni di idrossilammina»

Tutor universitario:

Ing. Vianello Chiara

Laureando:

Dolcet Andrea

Sommario:

- 1) Idrossilamina ed il suo sale derivato;
- 2) Apparecchiatura e procedura operativa;
- 3) Analisi dei dati sperimentali;
- 4) Osservazioni generali e conclusioni.

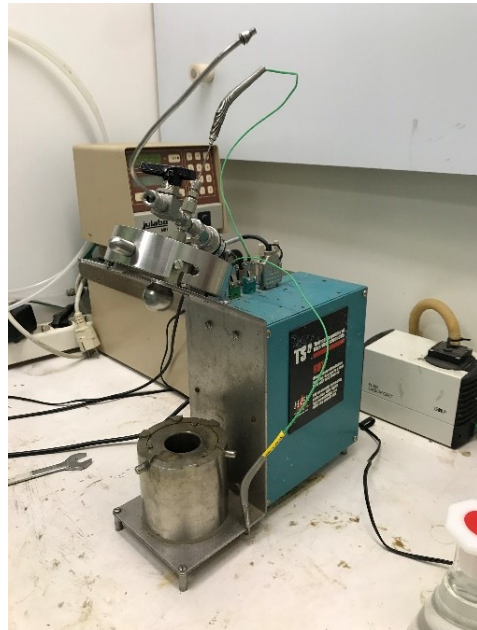


Figura 2: l'apparecchiatura sperimentale TSU.

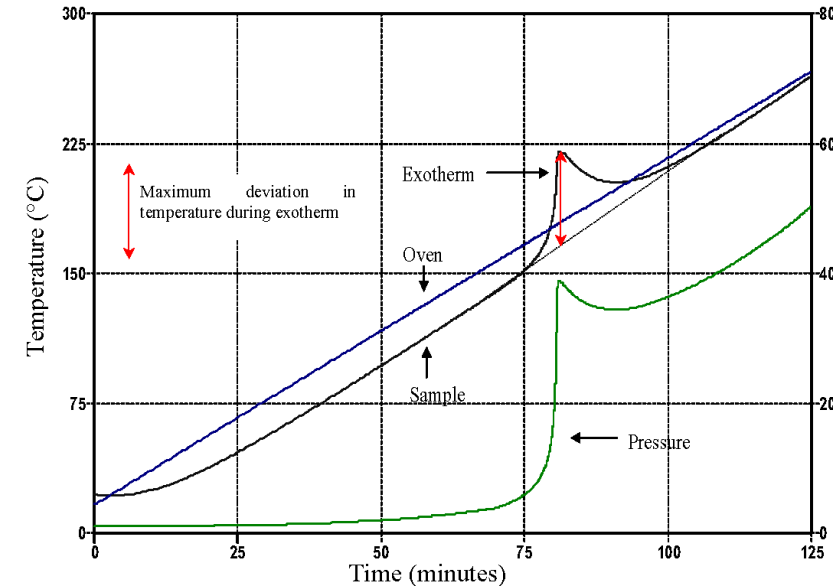


Figura 1: grafico generale di una reazione fuggitiva.

Obiettivo:

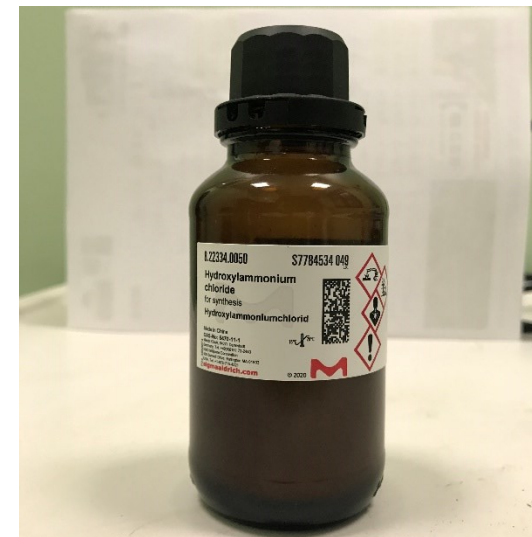
Analisi calorimetrica di soluzioni di idrossilamina a diverse concentrazioni e differenze all'aggiunta di un suo sale derivato.



IDROSSILAMMINA
50% WT
(NH_2OH)

Figura 3: campione di idrossilammina 50% wt.

- Sale igroscopico a temperatura ambiente, ma commercializzata in soluzione acquosa per ridurre la reattività;
- Bianco, inodore.



IDROSSILAMMINA
CLORURO
($\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$)

Figura 4: sale di cloruro di idrossilammina.

- Sale igroscopico a temperatura ambiente;
- Bianco, inodore.

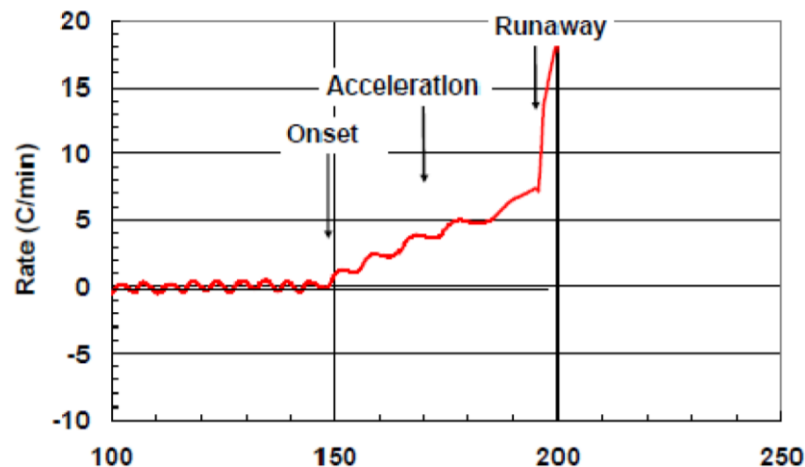


Figura 5: diagramma portata di calore-temperatura di una reazione runaway.

Le principali cause dovute allo sviluppo di reazioni fuggitive sono: una mancata conoscenza della termochimica, l'errato smaltimento di calore, gli errori nella progettazione ed errori operativi.

Il *runaway* o reazione fuggitiva:

- Causa la degradazione della sostanza;
- Può portare alla formazione di reazioni secondarie che possono causare l'esplosione del reattore.

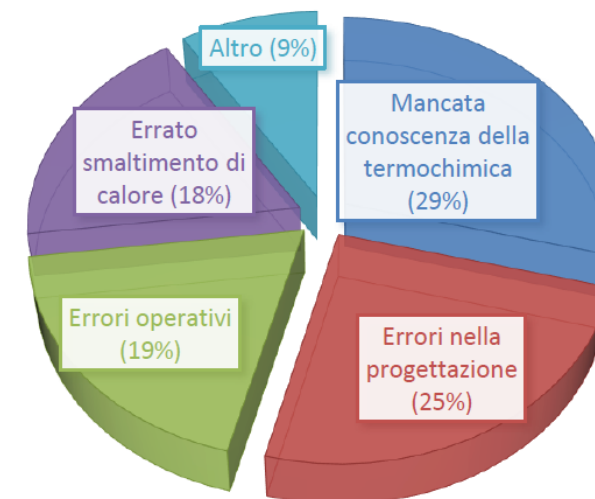


Figura 6: diagramma a torta che descrive le principali cause dovute alla formazione di reazioni fuggitive.

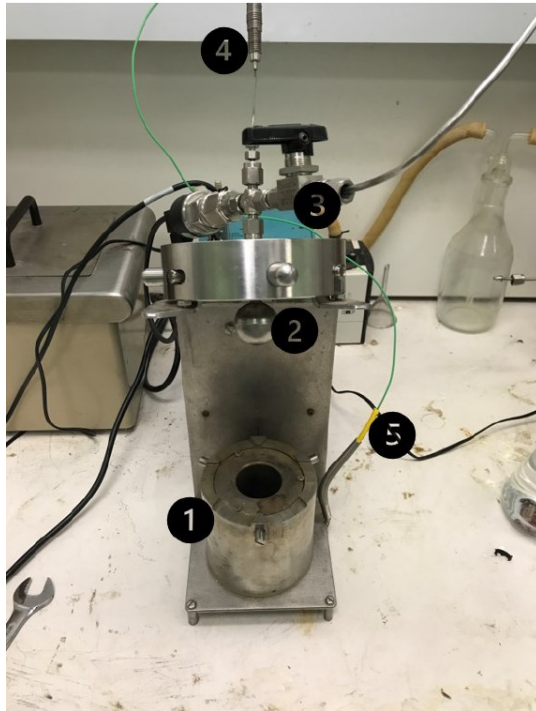


Figura 7: l'unità di screening termico utilizzata in laboratorio.

L'apparecchiatura sperimentale TS^U è composta da:

- (1) Forno;
- (2) Cella porta-campione;
- (3) Valvola di sfiato;
- Termocoppie allo scopo di:
 - (4) Misurazione temperatura campione;
 - (5) Misurazione temperatura forno.

Le celle porta-campione sono costituite da:

- Corpo principale della cella;
- Setto metallico.

(Per l'esperienza sono state utilizzate le celle FS-2-NC e HEL-HC-4)



Figura 8: celle porta-campione (H.E.L. Group).

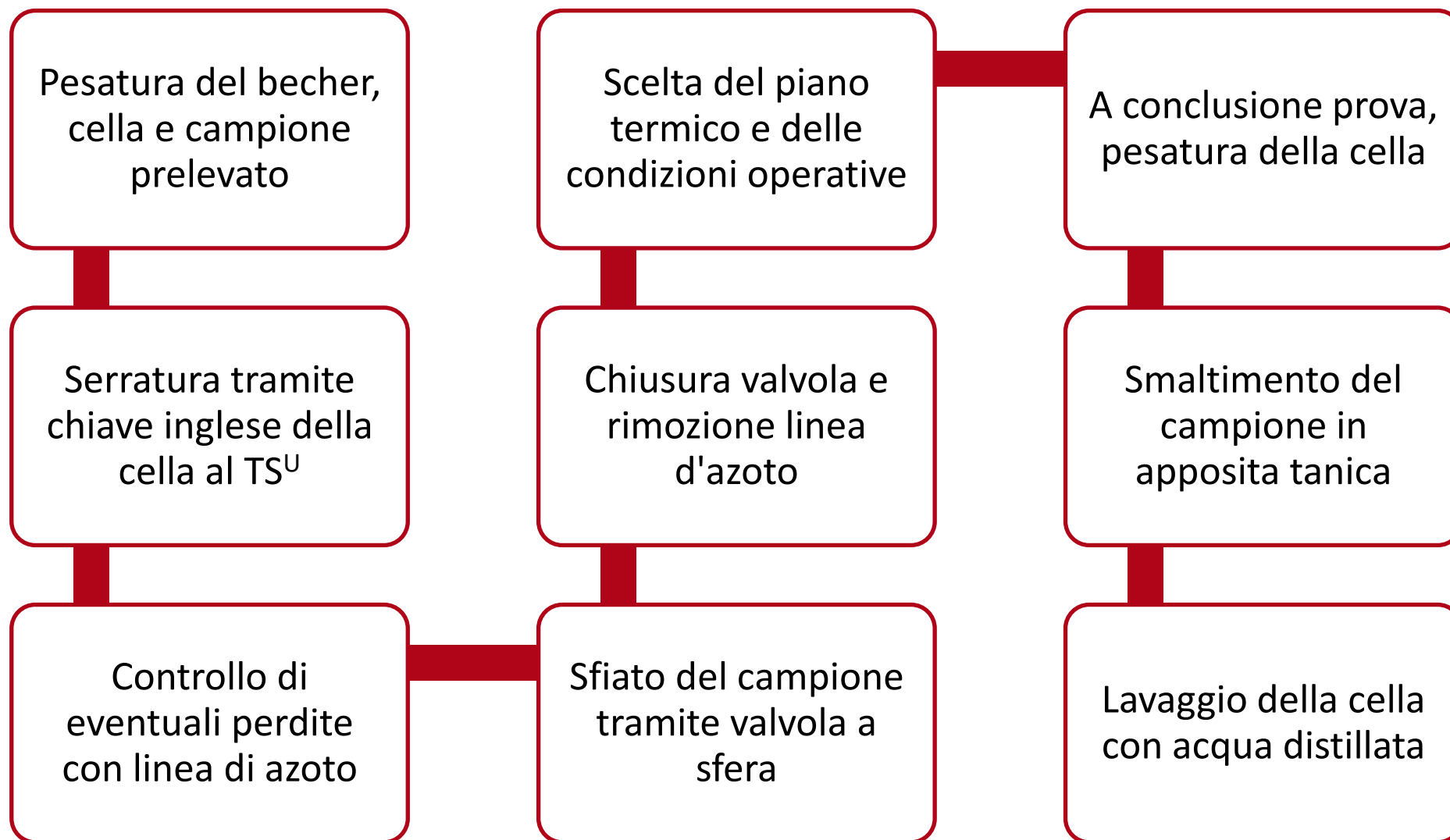


Figura 9: diagramma riassuntivo del procedimento operativo effettuato in laboratorio.

Nella sezione apposita del programma WinISO® è stato scelto come piano termico un test in rampa a 2 °C/min, con le seguenti condizioni operative:

- Temperatura massima del forno ($T_{\text{oven,max}}$): 250 °C;
- Pressione massima (P_{max}): 80 bar.

Per ogni prova è stato adottato lo stesso piano termico e condizioni operative.

Allo scopo dell'esperienza, sono stati analizzati:

- Grafici generali;
- Grafici comparativi per pressione e temperatura;
- Tabelle riassuntive delle masse prima e dopo l'analisi calorimetrica.

HA 50% wt - Grafico generale

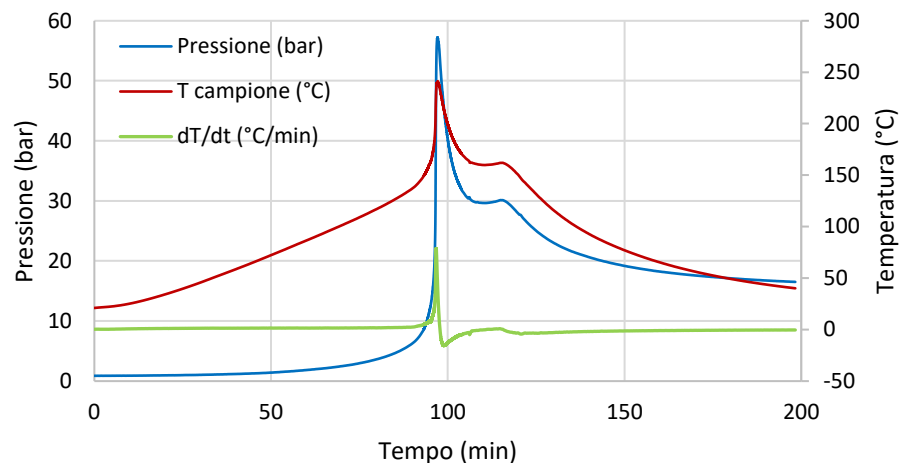


Figura 10: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 50% wt. Riferimento HA50_rampa1.

Tabella 1: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 50% wt di idrossilammina e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA50_rampa1	1,5030	1,2727	0,2303
HA50_rampa2	1,5043	1,2751	0,2292
HA50_rampa3	1,5018	1,2823	0,2195

Tabella 2: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA50_rampa1	96,702	230,361	240,621	57,187	78,560
HA50_rampa2	96,626	236,266	241,674	56,248	91,192
HA50_rampa3	94,349	242,339	247,899	57,316	100,942

HA 50% wt - Confronto rampe

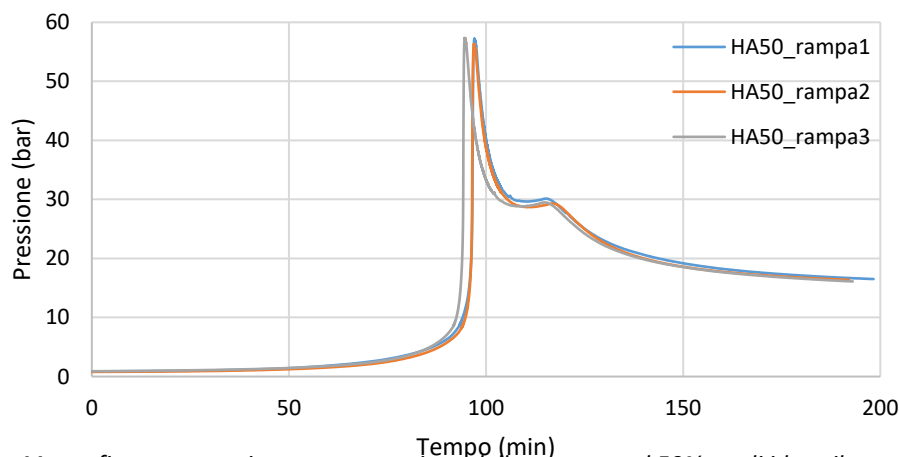


Figura 11: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 50% wt di idrossilammina.

HA 50% wt - Confronto rampe

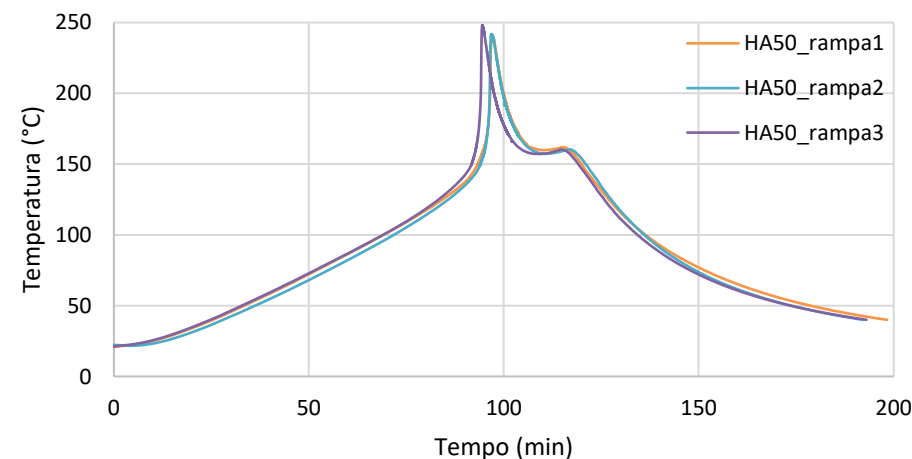


Figura 12: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 50% wt di idrossilammina.

HA 50% wt + HA Cloruro 1% wt - Grafico generale

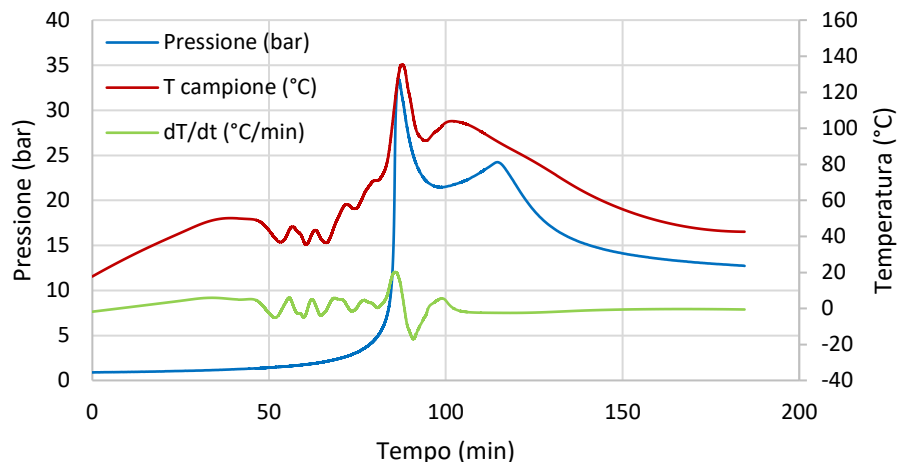


Figura 13: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 50% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale. Riferimento HA50+1%_rampa1.

Tabella 3: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 50% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA50+1%_rampa1	1,5005	1,2205	0,2800
HA50+1%_rampa2	1,5033	1,1598	0,3435
HA50+1%_rampa3	1,5047	1,1715	0,3332

Tabella 4: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA50+1%_rampa1	85,717	116,428	135,243	33,422	20,210
HA50+1%_rampa2	85,863	130,680	149,661	37,589	12,228
HA50+1%_rampa3	84,877	142,129	178,016	38,388	26,109

HA 50% wt + HA Cloruro 1% wt - Confronto rampe

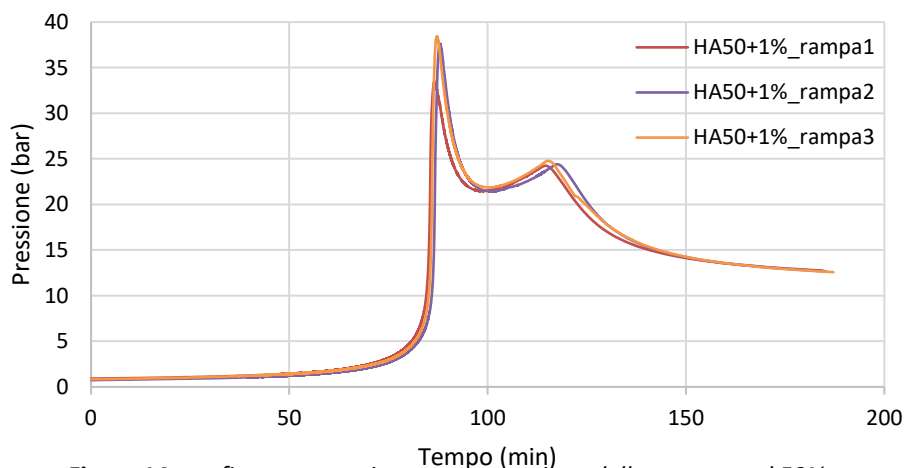


Figura 14: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 50% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale.

HA 50% wt + HA Cloruro 1% wt - Confronto rampe

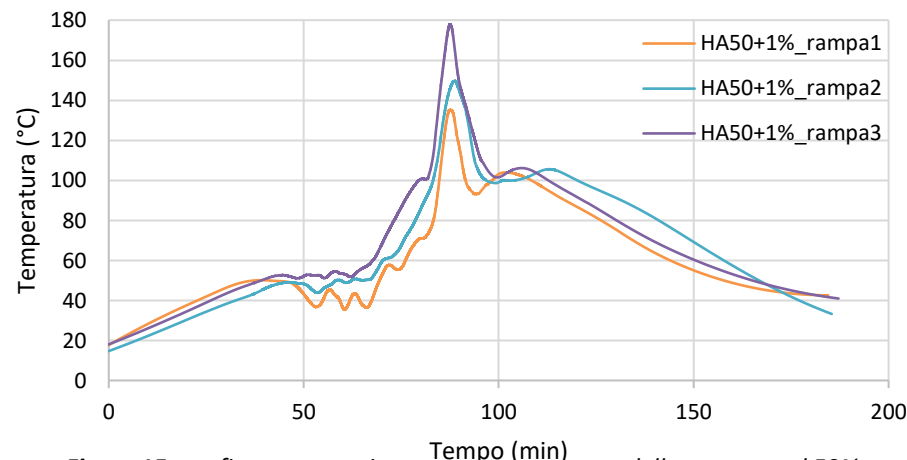


Figura 15: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 50% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale.

Tabella 5: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 50% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	Massa _{in} (g)	Massa _{fin} (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA50+2%_rampa1	1,5020	-	-

Tabella 6: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispettiva temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA50+2%_rampa1	86,829	209,692	239,105	47,544	169,663

HA 50% wt + HA Cloruro 2% wt - Grafico generale

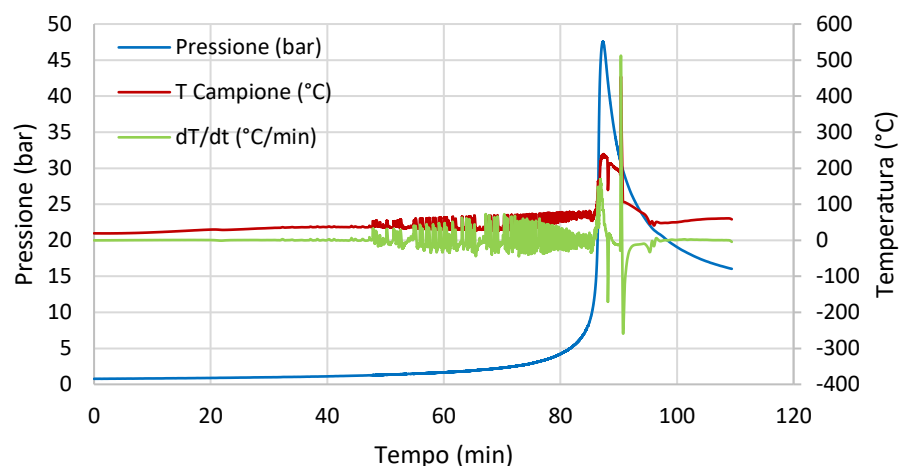


Figura 16: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 50% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale. Riferimento HA50+2%_rampa1.

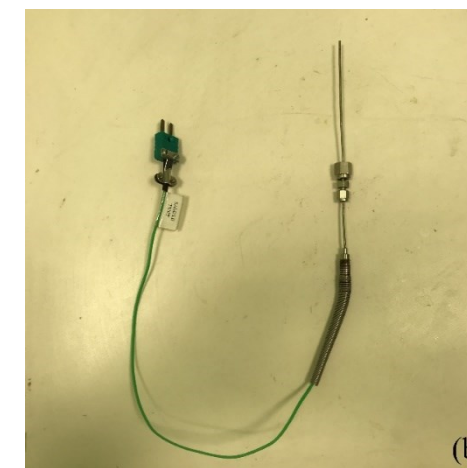


Figura 17: in figura (a), la visione di una cella HEL-HC-4. Il punto nero evidenzia la corrosione della cella porta-campione. In figura (b), la termocoppia legata alla misurazione della temperatura del campione corrosa dalla soluzione al 50% wt di idrossilammina al 2% wt di cloruro di idrossilammina.

HA 30% wt - Grafico generale

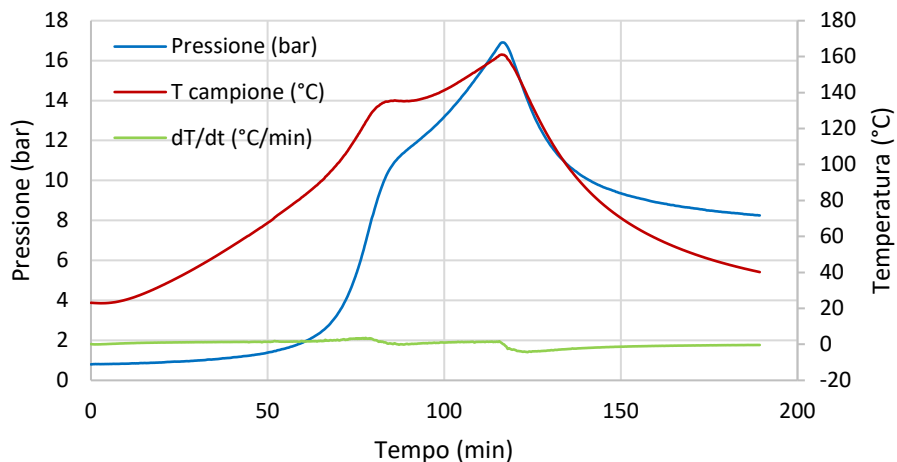


Figura 18: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 30% wt. Riferimento HA30_rampa1.

Tabella 7: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 30% wt di idrossilammina e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	Massa _{in} (g)	Massa _{fin} (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA30_rampa1	1,5005	1,4040	0,0965
HA30_rampa2	1,5032	1,4143	0,0889
HA30_rampa3	1,5002	1,3972	0,1030

Tabella 8: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA30_rampa1	77,698	123,240	161,049	16,906	3,5186
HA30_rampa2	80,024	145,557	162,446	17,380	5,7203
HA30_rampa3	96,239	159,73	169,199	17,601	4,7728

HA 30% wt - Confronto rampe

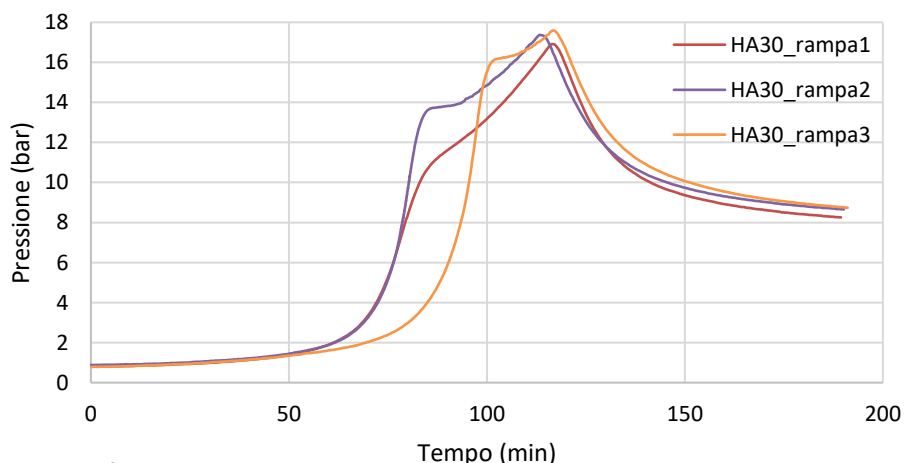


Figura 19: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 30% wt di idrossilammina.

HA 30% wt - Confronto rampe

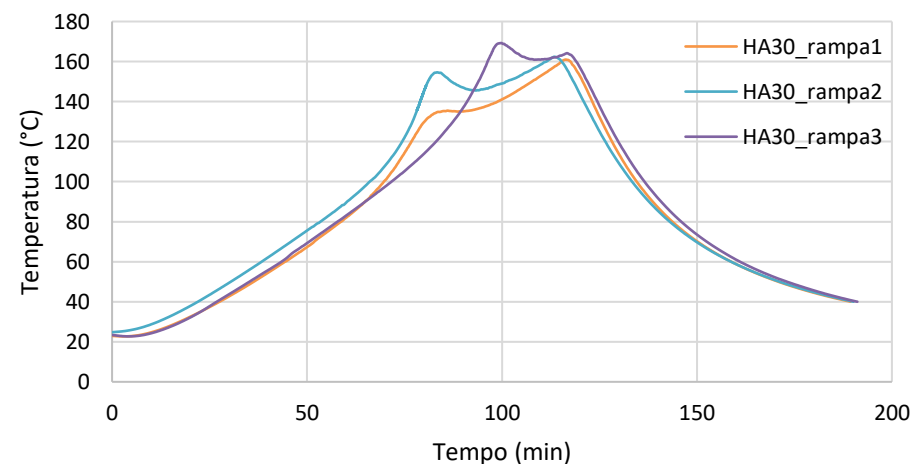


Figura 20: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 30% wt di idrossilammina.

HA 30% wt + HA Cloruro 1% wt - Grafico generale

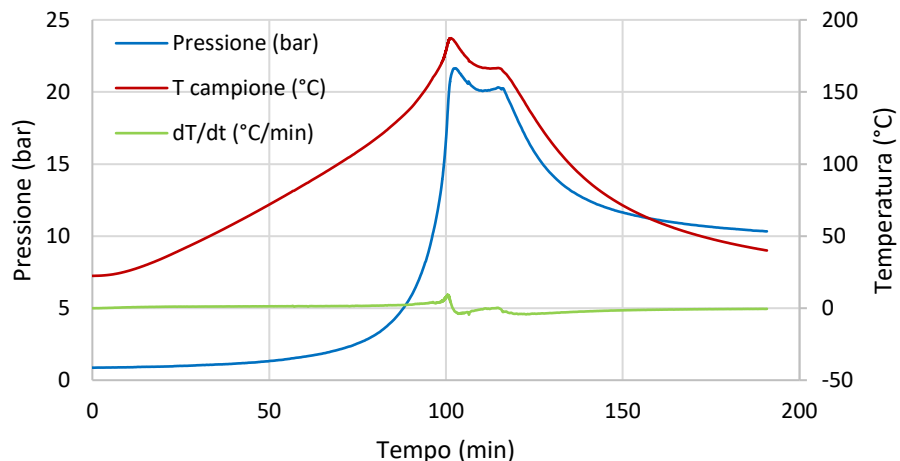


Figura 21: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 30% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale. Riferimento HA30+1%_rampa1.

Tabella 9: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 30% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA30+1%_rampa1	1,5033	1,3563	0,1470
HA30+1%_rampa2	1,5036	1,3618	0,1418
HA30+1%_rampa3	1,5002	1,3556	0,1446

Tabella 10: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA30+1%_rampa1	100,537	183,740	187,401	21,643	9,4000
HA30+1%_rampa2	104,129	182,179	186,363	20,845	11,248
HA30+1%_rampa3	102,867	187,474	191,691	22,773	13,814

HA 30% wt + HA Cloruro 1% wt - Confronto rampe

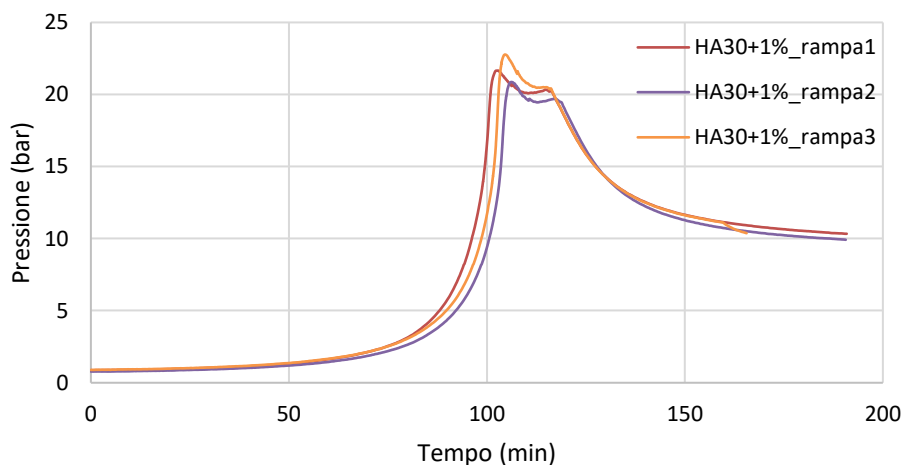


Figura 22: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 30% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale.

HA 30% wt + HA Cloruro 1% wt - Confronto rampe

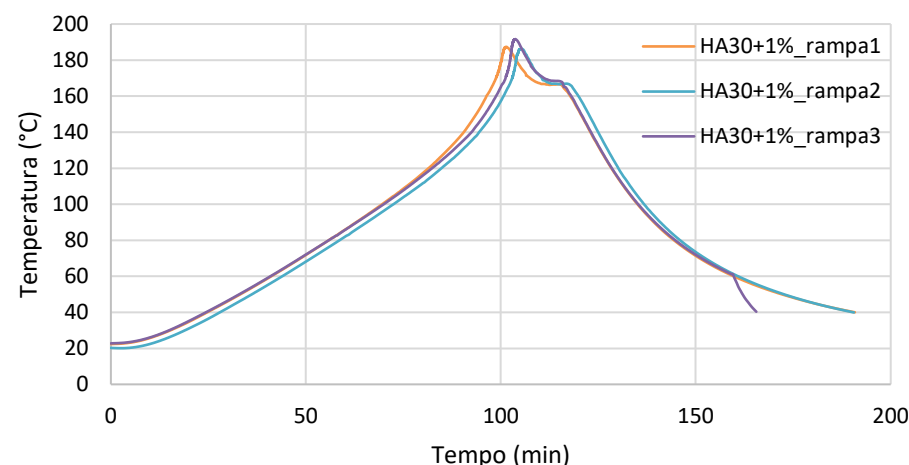


Figura 23: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 30% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale.

HA 30% wt + HA Cloruro 2% wt - Grafico generale

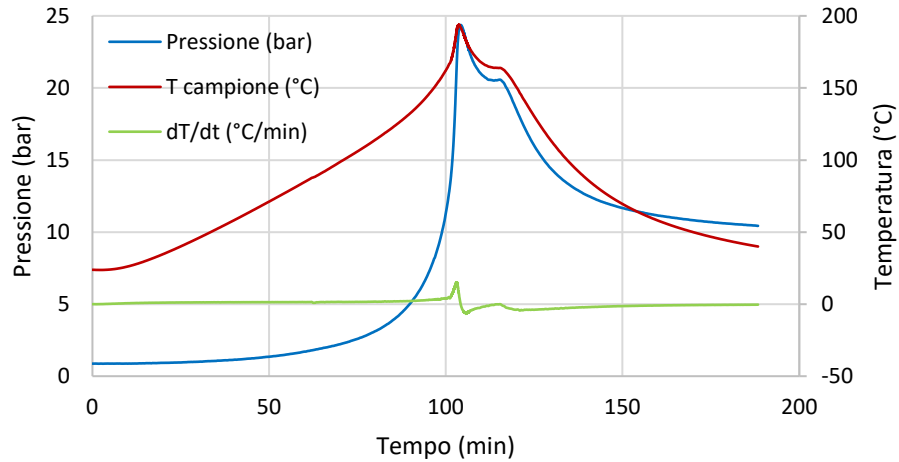


Figura 24: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 30% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale. Riferimento HA30+2%_rampa1.

Tabella 11: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 30% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA30+2%_rampa1	1,5030	1,3793	0,1237
HA30+2%_rampa2	1,5008	1,3517	0,1491
HA30+2%_rampa3	1,5078	1,3477	0,1601

Tabella 12: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA30+2%_rampa1	102,969	188,649	193,827	24,470	15,036
HA30+2%_rampa2	101,061	189,366	194,831	25,243	18,405
HA30+2%_rampa3	105,224	186,195	190,600	24,518	15,695

HA 30% wt + HA Cloruro 2% wt - Confronto rampe

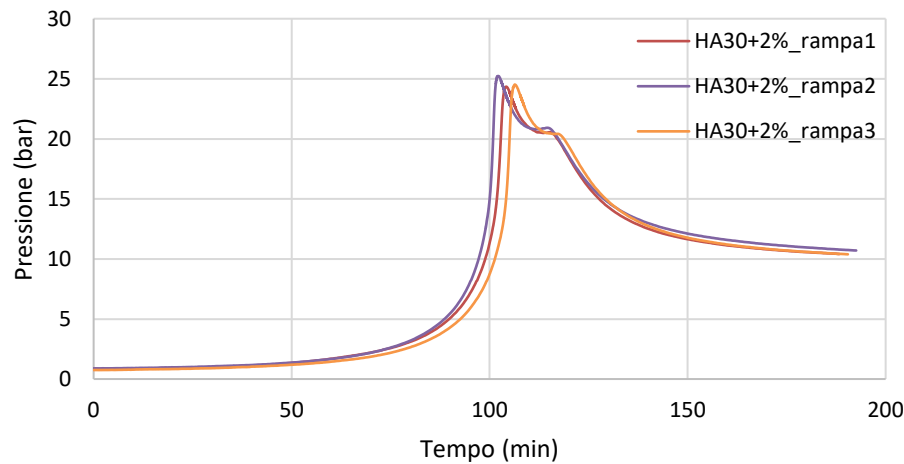


Figura 25: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 30% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale.

HA 30% wt + HA Cloruro 2% wt - Confronto rampe

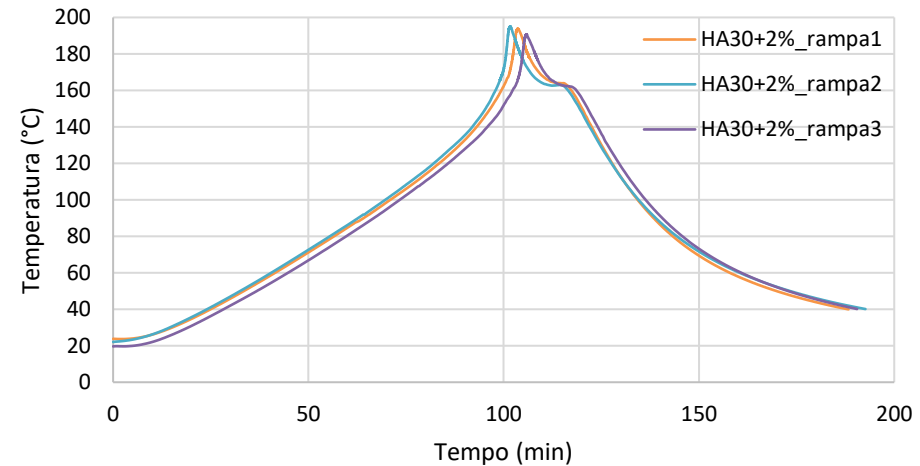


Figura 26: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 30% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale.

HA 10% wt - Grafico generale

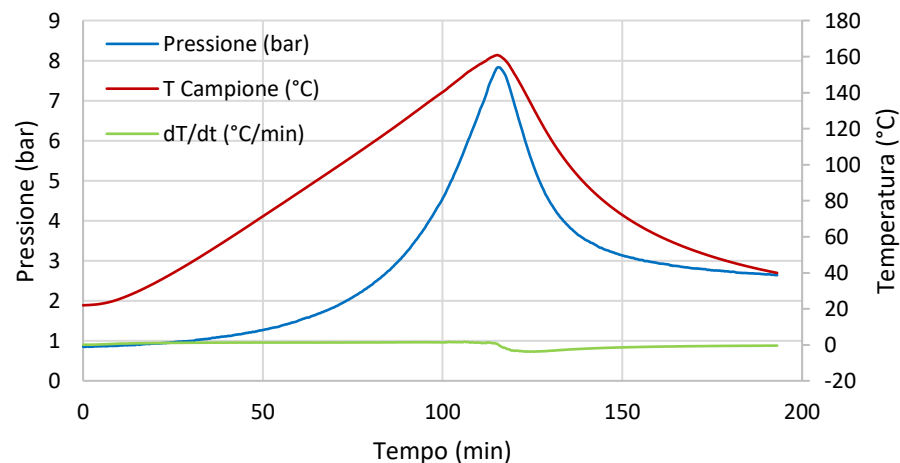


Figura 27: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 10% wt. Riferimento HA10_rampa1.

Tabella 13: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 10% wt di idrossilammina e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA10_rampa1	1,5042	1,4583	0,0459
HA10_rampa2	1,5029	1,4487	0,0542
HA10_rampa3	1,5028	1,4670	0,0358

Tabella 14: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA10_rampa1	-	-	160,835	7,8325	-
HA10_rampa2	-	-	160,509	7,5687	-
HA10_rampa3	-	-	162,349	7,5687	-

HA 10% wt - Confronto rampe

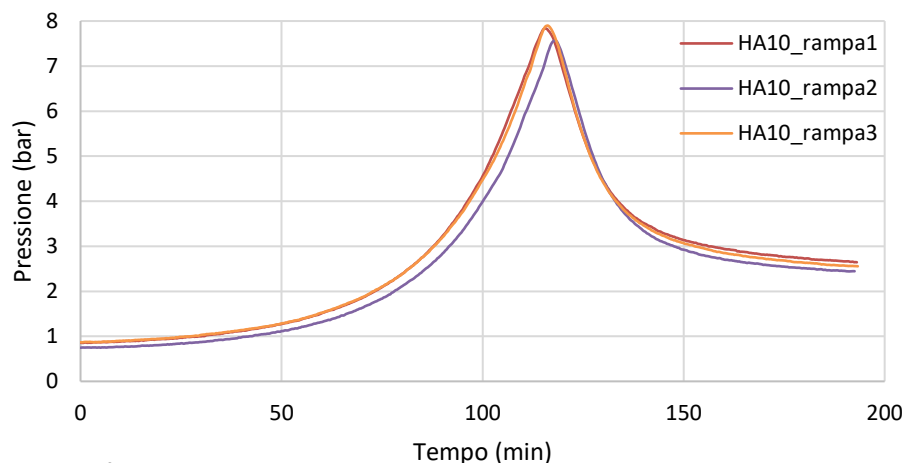


Figura 28: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 10% wt di idrossilammina.

HA 10% wt - Confronto rampe

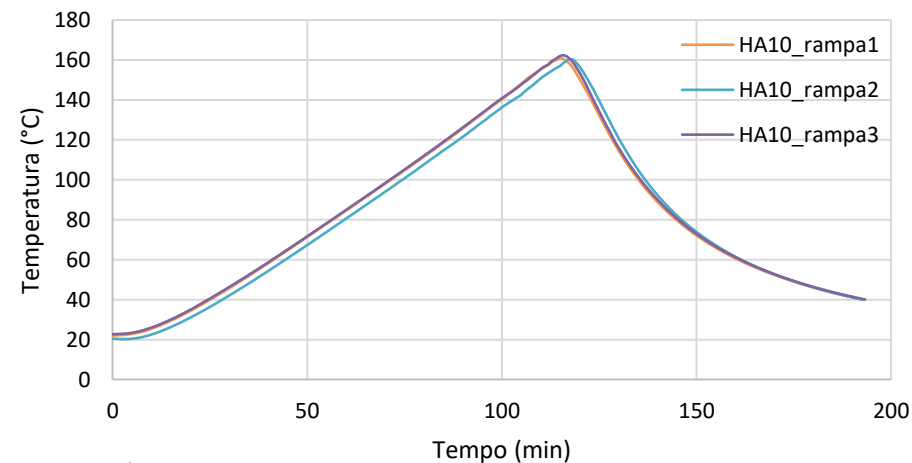


Figura 29: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 10% wt di idrossilammina.

Tabella 15: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 10% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA10+1%_rampa1	1,5011	1,4523	0,0488
HA10+1%_rampa2	1,5030	1,4487	0,0543
HA10+1%_rampa3	1,5051	1,4563	0,0488

Tabella 16: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispettiva temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA10+1%_rampa1	-	-	160,858	8,7908	-
HA10+1%_rampa2	-	-	161,909	8,8586	-
HA10+1%_rampa3	-	-	164,061	9,3247	-

HA 10% wt + HA Cloruro 1% wt - Grafico generale

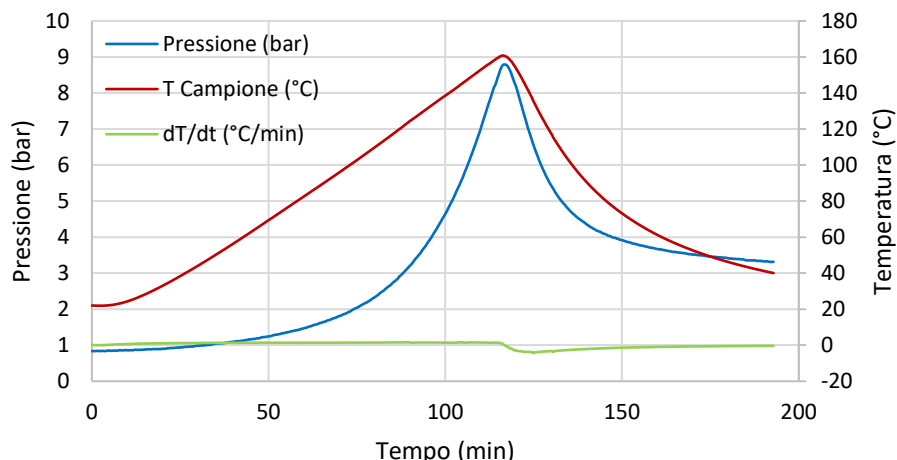


Figura 30: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 10% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale. Riferimento HA10+1%_rampa1.

HA 10% wt + HA Cloruro 1% wt - Confronto rampe

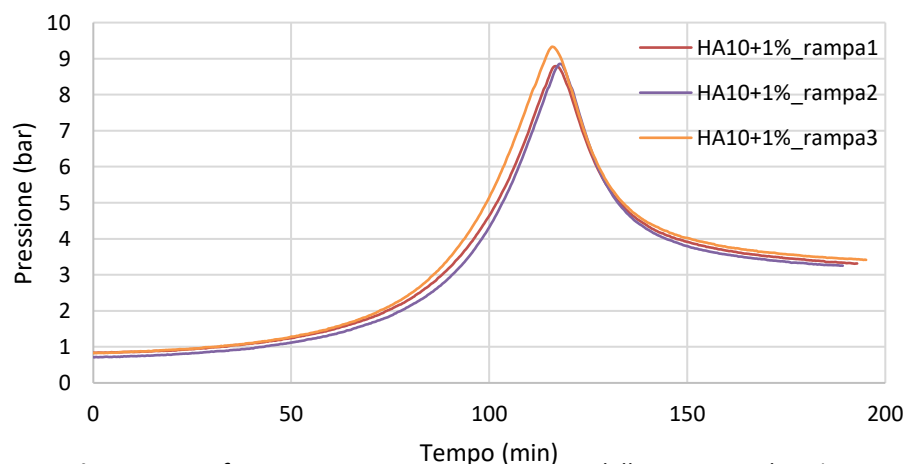


Figura 31: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 10% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale.

HA 10% wt + HA Cloruro 1% wt - Confronto rampe

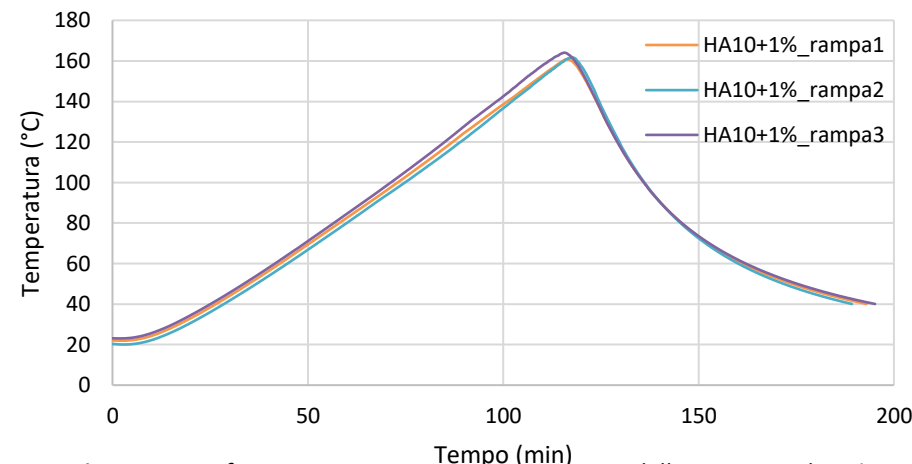


Figura 32: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 10% wt e cloruro di idrossilammina all'1% wt del totale.

HA 10% wt + HA Cloruro 2% wt - Grafico generale

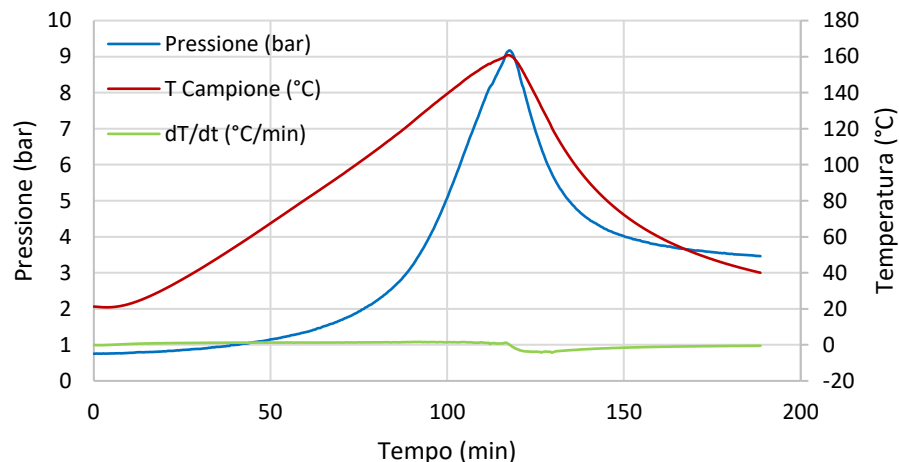


Figura 33: grafico qualitativo generale di una soluzione di idrossilammina al 10% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale. Riferimento HA10+2%_rampa1.

Tabella 17: massa del campione ad inizio prova ($Massa_{in}$) al 10% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale e la sua massa finale al termine dell'analisi ($Massa_{fin}$). Inoltre è presente la differenza tra i due valori ($\Delta Massa$).

Prova	$Massa_{in}$ (g)	$Massa_{fin}$ (g)	$\Delta Massa$ (g)
HA10+2%_rampa1	1,5076	1,4620	0,0456
HA10+2%_rampa2	1,5021	1,4452	0,0569
HA10+2%_rampa3	1,5022	1,4500	0,0522

Tabella 18: risultati delle prove sperimentali alle condizioni operative e piano termico descritti in §3. Sono indicate il tempo di inizio degradazione (t_{onset}), la corrispondente temperatura (T_{onset}) ed il valore della derivata prima in tal punto (dT/dt_{onset}), la temperatura massima raggiunta dal campione (T_{max}) e la pressione massima raggiunta dall'apparecchiatura (P_{max}).

Prova	t_{onset} (min)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	P_{max} (bar)	dT/dt_{onset} (°C/min)
HA10+2%_rampa1	-	-	160,760	9,1709	-
HA10+2%_rampa2	-	-	161,315	9,3628	-
HA10+2%_rampa3	-	-	161,094	8,9404	-

HA 10% wt + HA Cloruro 2% wt - Confronto rampe

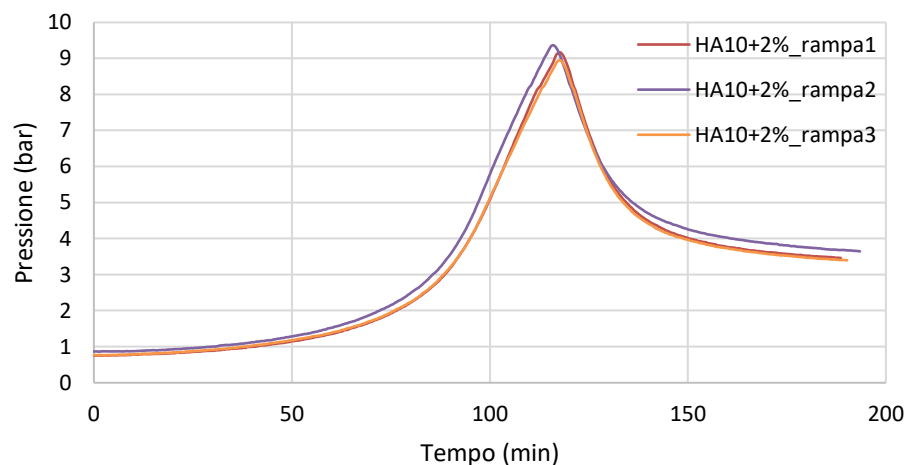


Figura 34: grafico comparativo tempo-pressione delle tre prove al 10% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale.

HA 10% wt + HA Cloruro 2% wt - Confronto rampe

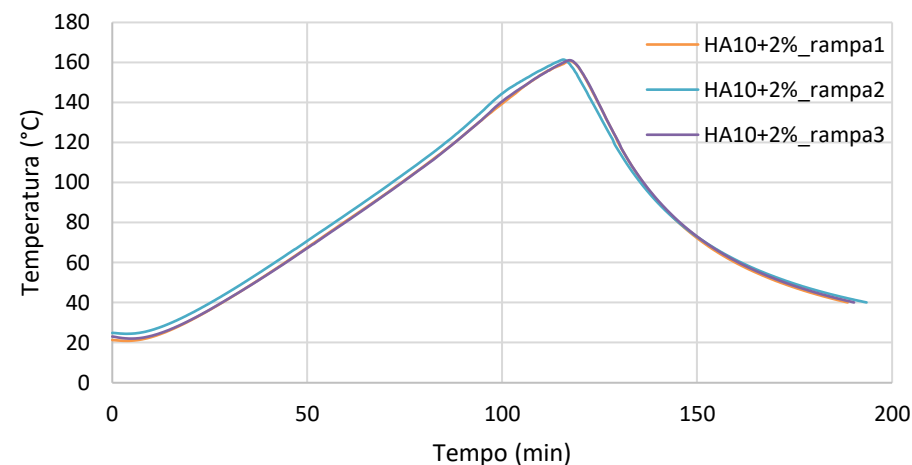
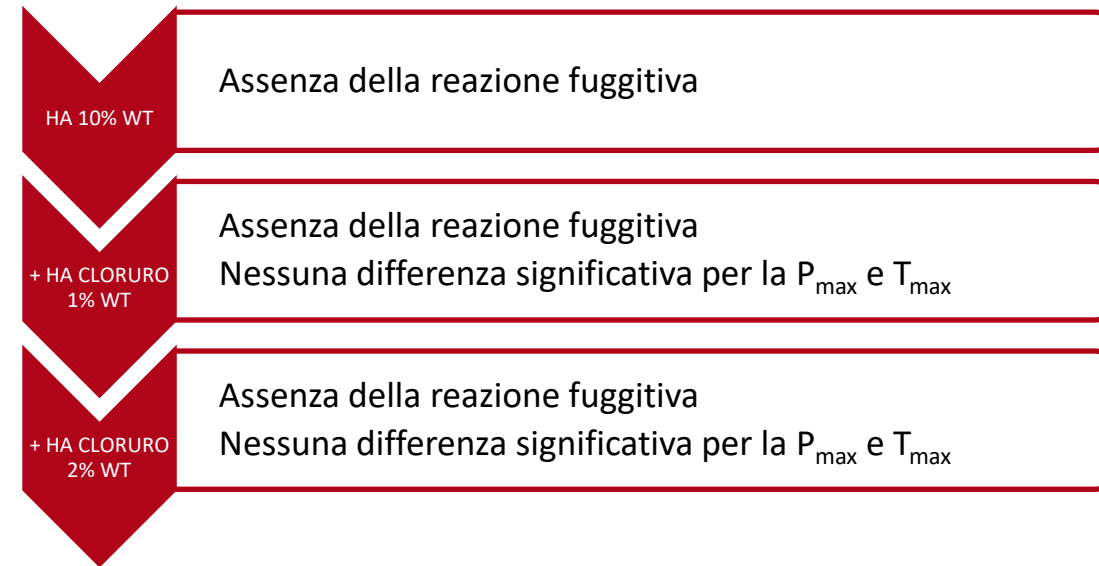
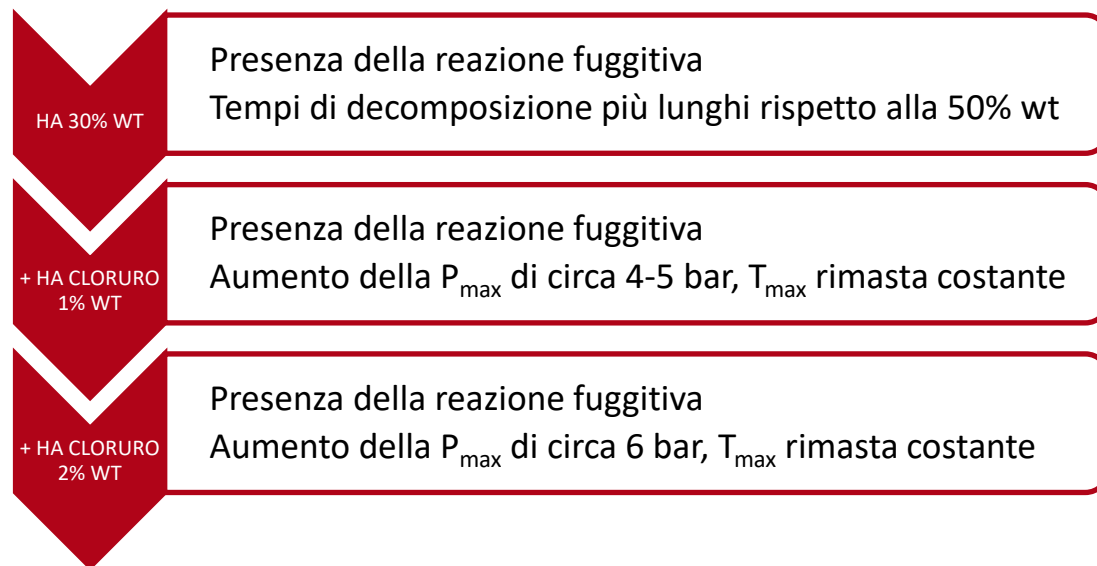
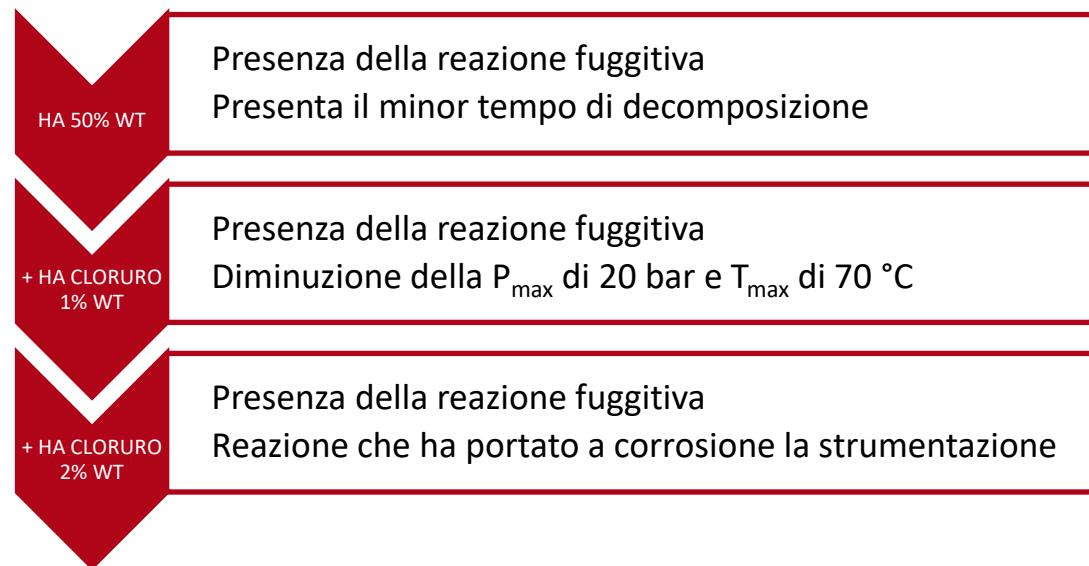


Figura 35: grafico comparativo tempo-temperatura delle tre prove al 10% wt e cloruro di idrossilammina al 2% wt del totale.



Grazie per l'attenzione

Contatti
andrea.dolcet@studenti.unipd.it