



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA 'I. SORGATO'**

**TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA CHIMICA  
PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE**

**ANALISI DI SICUREZZA SULLA DECOMPOSIZIONE  
DEL PEROSSIDO DI IDROGENO ATTRAVERSO  
SCREENING CALORIMETRICO**

*Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Giuseppe Maschio*

*Correlatore: Ing. Valeria Casson*

*Laureanda: ELISABETTA BATTAGLIA*

ANNO ACCADEMICO 2009 – 2010



La conoscenza scientifica non gode di un accesso immediato alla realtà di cui parla,  
non è come aprire gli occhi e constatare che si è fatto giorno.

(A. Einstein)



# Riassunto

In questo studio viene proposta l'analisi della decomposizione del perossido di idrogeno principalmente attraverso tecniche di screening calorimetrico.

Lo scopo è quello di valutare dal punto di vista cinetico e termodinamico il processo di decomposizione ed i suoi effetti, in particolare quando questo assume un comportamento *runaway* (perdita del controllo termico della reazione) e può quindi essere causa di incidenti rilevanti per l'ambiente ma anche per la salute dei lavoratori e degli abitanti delle zone limitrofe.

Le tecniche di calorimetria di screening consentono di affrontare questi studi in sicurezza, in quanto la quantità di campione utilizzata non risulta sufficiente a causare effettivi danni per l'operatore, ma consente comunque di ottenere dei risultati utili; questi andrebbero comunque convalidati tramite utilizzo di calorimetri più complessi e simili ai reattori industriali (calorimetria di reazione ed adiabatica).

Vengono successivamente analizzati sistemi di prevenzione degli effetti negativi delle reazioni *runaway* per situazioni di emergenza, come il caso del metodo EWDS.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 – Le reazioni fuggitive</b> .....	3
1.1 LE REAZIONI FUGGITIVE. ....	3
1.2 STATISTICHE SUGLI INCIDENTI PROVOCATI DA ESPLOSIONI TERMICHE.....	5
1.3 SOSTANZE INSTABILI E REATTIVE .....	5
1.4 TEORIA DELL'ESPLOSIONE TERMICA .....	6
1.4.1 Teoria di Semenov.....	6
1.4.2 Teoria di Frank-Kamenetskii.....	8
1.5 REALIZZAZIONE DI MISURE DI SICUREZZA .....	9
1.5.1 Sistemi di venting .....	9
1.5.2 Sistemi di containment .....	10
1.5.3 Inibizione chimica .....	11
<b>NOMENCLATURA</b> .....	13
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	14
<b>CAPITOLO 2 – Tecniche calorimetriche</b> .....	15
2.1 DEFINIZIONE DEI PARAMETRI RILEVANTI IN ANALISI DEL RISCHIO .....	15
2.2 CLASSIFICAZIONE DEI CALORIMETRI .....	16
2.3 CRITERI DI MISURA IN CALORIMETRIA.....	17
2.3.1 Flusso di calore.....	17
2.3.2 Bilancio di calore.....	17
2.3.3 Calvet.....	17
2.3.4 Compensazione di calore.....	17
2.3.5 Bilancio isoperibolico.....	18
2.3.6 Bilancio adiabatico .....	18
2.4 MODALITA' OPERATIVE .....	18
2.5 SCREENING TERMICO.....	19
2.5.1 Apparecchiatura sperimentale: il DSC .....	20
2.5.2 Apparecchiatura sperimentale: il TSu .....	23
2.6 CALORIMETRIA DI REAZIONE.....	27
2.6.1 Calorimetria isoterma .....	29
2.6.2 Calorimetria isoperibolica .....	29
2.6.3 Calorimetria adiabatica.....	29

<b>NOMENCLATURA</b> .....	31
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	32
<b>CAPITOLO 3 – Sistemi di rilevamento precoce di reazioni fuggitive</b> .....	33
3.1 EARLY WARNING DETECTION SYSTEM.....	33
3.2 CRITERIO DI HUB E JONES.....	34
3.3 CRITERIO BASATO SULLA TEORIA DEL CAOS .....	35
3.3.1 Spazio dinamico delle fasi.....	36
3.3.2 Sistemi dissipativi e contrazione di volume dello spazio delle fasi.....	36
3.3.3 Ricostruzione dello spazio delle fasi .....	37
3.3.4 Calcolo della divergenza .....	38
3.3.5 Descrizione del software utilizzato.....	39
<b>NOMENCLATURA</b> .....	41
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	42
<b>CAPITOLO 4 – Analisi della decomposizione del perossido di idrogeno</b> .....	43
4.1 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE.....	43
4.2 TEST DI RISCALDAMENTO IN RAMPA .....	48
4.3 TEST DI RISCALDAMENTO ISOTERMI .....	50
<b>NOMENCLATURA</b> .....	58
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	59
<b>CAPITOLO 5 – Applicazione del metodo EWDS per la prevenzione dei fenomeni fuggitivi</b> .....	61
5.1 RISULTATI OTTENUTI DALL’ APPLICAZIONE DEL METODO.....	61
5.1.1 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C, closed cell, 1 bar .....	61
5.1.2 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C, open cell, 1 bar .....	64
5.1.3 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C, closed cell, 6.5 bar .....	67
5.1.4 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C, open cell, 6.5 bar .....	70
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	74
<b>CAPITOLO 6 – Applicazione dell’ algoritmo per la determinazione di cinetica e termodinamica</b> .....	75
6.1 INTERPOLAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI .....	75
6.2 CALCOLO DEL CALORE ACCUMULATO.....	76
6.3 CALCOLO DEI ETRMINI DEL BILANCIO TERMICO .....	77
6.4 CALCOLO DEL $\Delta H$ DI REAZIONE .....	78
6.5 CALCOLO DELLA RESA DI REAZIONE .....	79
6.6 REGRESSIONE DEI PARAMETRI CALCOLATI.....	80
6.7 VALIDITA’ DEI CALCOLI PER LE REAZIONI OPEN CELL.....	82

<b>NOMENCLATURA</b> .....	87
<b>CONCLUSIONI</b> .....	89
<b>APPENDICE I: Trasformate SigmaPlot 11.0</b> .....	91



# Introduzione

L'*European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road* (ovvero A.D.R., l'accordo europeo relativo ai trasporti internazionali di merci pericolose su strada, firmato a Ginevra il 30 settembre 1957 e ratificato in Italia con legge 12 agosto 1962 n. 1839) definisce i perossidi organici come sostanze che contengono il gruppo O-O e che possono essere considerate come derivati dell'acqua ossigenata nei quali uno o entrambi gli idrogeni sono stati sostituiti da radicali organici. Queste sostanze sono soggette a processi di decomposizione fortemente esotermici a qualsiasi temperatura; queste decomposizioni possono essere iniziate a causa dell'apporto di calore al sistema, a causa della presenza di impurezze (acidi, ammine, composti metallici o altro), dall'attrito o da impatti violenti, possono inoltre comportare lo sviluppo di sostanze tossiche o infiammabili o un aumento della pressione interna al sistema tale da causare il collasso fisico del contenitore. Proprio per i suddetti motivi i perossidi rappresentano un interessante oggetto di studio nell'ambito della sicurezza; in questa tesi si è studiata in particolare la decomposizione del perossido di idrogeno (acqua ossigenata), per evidenziare quando questa assume comportamento fuggitivo, causando la perdita di controllo termico del sistema.

Il primo capitolo tratta quindi le reazioni fuggitive (*runaway reactions*), le principali teorie che sono alla base del loro studio e i metodi maggiormente usati nell'industria come mitigazione delle situazioni di emergenza.

Nel secondo capitolo vengono trattate le diverse tecniche di calorimetria, in particolare quella di screening calorimetrico che rappresenta quella utilizzata per l'analisi durante la tesi; viene inoltre descritto l'apparecchio TSu, utilizzato per ottenere i risultati presentati.

Il capitolo terzo contiene la trattazione teorica che sta alla base dei sistemi di rilevamento precoce, quindi l'*Early Warning Detection System*, il criterio di Hub e Jones e la teoria del caos; si definiscono i concetti di divergenza, di contrazione di volume e di sistema dissipativo e si mostra come questi concetti possono essere estesi ai reattori chimici per il rilevamento anticipato delle reazioni fuggitive.

I capitoli quattro e cinque riportano i risultati degli esperimenti svolti. In particolare il quarto descrive lo studio effettuato con il TSu allo scopo di ricavare dai dati dei test condotti in rampa o in modalità isoterma una correlazione che permetta di valutare anticipatamente la pressione finale della cella partendo dalla pressione iniziale del sistema. Il quinto mostra invece i risultati dell'applicazione della metodologia EWDS, con i relativi calcoli effettuati per ricavare il volume

limite di warning per anticipare la reazione di mitigazione nei confronti degli effetti più negativi delle decomposizioni runaway.

Il sesto capitolo infine riporta i calcoli effettuati tramite trasformate contenenti i bilanci per ricavare la cinetica e la termodinamica di ogni singola prova; tramite passaggi matematici vengono ricavati i valori del fattore pre-esponenziale A, dell'energia di attivazione  $E_{att}$  e dell'ordine di reazione n.

# Capitolo 1

## Le reazioni fuggitive

Nell'industria chimica vengono effettuate frequentemente operazioni come il processo, lo stoccaggio e il trasporto di sostanze che possono rivelarsi essere altamente reattive, tossiche o infiammabili.

Per migliorare la sicurezza di un processo chimico è necessario individuare i potenziali pericoli di incidente, stabilirne la probabilità di accadimento e valutare per ciascun evento incidentale le possibili conseguenze.

Nei casi in cui risultano coinvolte reazioni esotermiche esiste la possibilità che, nel corso del processo, la velocità di generazione del calore risulti maggiore di quella scambiata con l'ambiente esterno e che, di conseguenza, la temperatura interna al reattore inizi ad aumentare.

La dipendenza esponenziale della velocità di reazione dalla temperatura fa sì che si manifesti in queste condizioni un fenomeno di autoaccelerazione e che la reazione possa così sfuggire al controllo; questo rappresenta il tipico scenario per il verificarsi di un'esplosione. Infatti, qualora si verifichi quella che viene definita esplosione termica, o reazione fuggitiva (runaway), si può avere un repentino aumento della pressione all'interno del serbatoio o del reattore tale da indurre un cedimento strutturale.

### 1.1 Le reazioni runaway

Una reazione fuggitiva (o runaway reaction) è la conseguenza della perdita di controllo della temperatura in un reattore.

Questo fenomeno è anche chiamato esplosione termica e comporta un aumento della velocità di reazione, talvolta un aumento di pressione e il possibile raggiungimento di una temperatura caratteristica per ogni composto in cui iniziano reazioni secondarie di decomposizione.

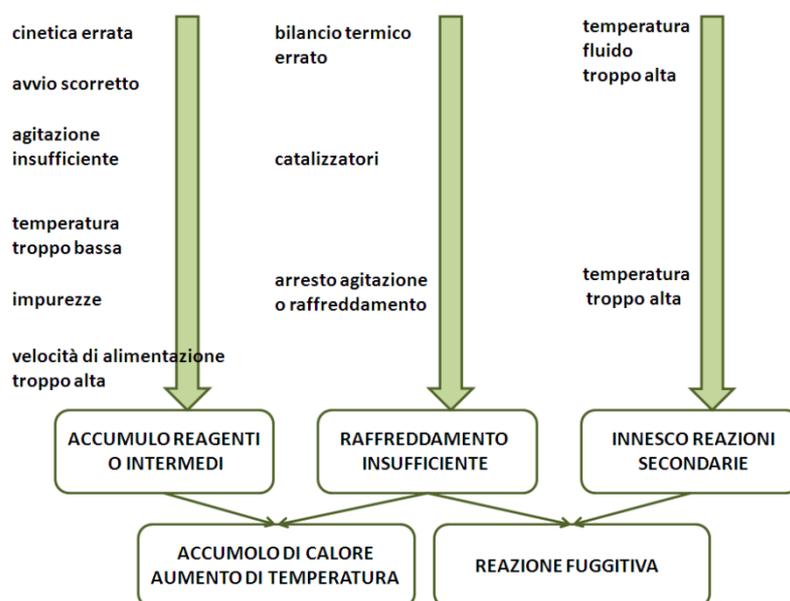
A differenza delle combustioni in questo processo esiste un periodo di induzione dovuto al processo di autoriscaldamento; quando nel sistema la velocità di smaltimento del calore è minore della velocità di liberazione dello stesso, la massa si surriscalda in modo indesiderato.

La correlazione esponenziale tra temperatura e velocità di reazione fa sì che l'aumento dell'una comporti l'aumento dell'altra, dunque il calore accumulato nel tempo diventa sempre più

difficile da smaltire in un modo sufficientemente rapido per contenere la decomposizione dei composti. Il conseguente aumento di pressione dipende dalla formazione di sottoprodotti gassosi, dalla loro quantità e dal  $\Delta H$  di reazione.

Le principali cause di reazioni fuggitive sono mostrate in figura 1.1: quelle più comuni sono una valutazione errata della cinetica, un'eccessiva velocità di alimentazione dei reagenti, un'agitazione inadeguata e la presenza di impurezze che portano all'accumulo di sostanze estranee al processo.

Nel 2001 la U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board ha redatto un rapporto su 127 incidenti accaduti negli Stati Uniti tra il 1980 e il 2001; ne è risultato che ben il 35% di questi è stato provocato da reazioni fuggitive.



**Figura 1.1:** Principali cause di reazioni fuggitive

Le esplosioni, dovute ad aumenti rapidi di pressione, possono essere causate da molteplici cause, raggruppabili in tre categorie:

1. Reazioni chimiche interne all'apparecchiatura;
2. Rapida evaporazione di liquidi o espansione di gas nelle apparecchiature causata dall'innalzamento di temperatura;
3. Esplosioni generate dalla decomposizione del sistema reagente.

È quindi necessario sviluppare dei metodi accurati di controllo atti ad impedire l'insorgere di situazioni potenzialmente pericolose anche per la vita dei lavoratori o delle persone eventualmente coinvolte.

## 1.2 Statistiche sugli incidenti provocati da reazioni fuggitive

Nel corso degli anni molti studiosi hanno analizzato numerosi incidenti causati da reazioni fuggitive al fine di comprenderli e prevenirli. Tali incidenti sono stati catalogati in base a diversi metodi di classificazione a seconda della tipologia di prodotti coinvolti, delle reazioni desiderate, di quelle secondarie e delle operazioni eseguite.

In figura 5 è riportata una classificazione effettuata da Nolan e Barton nel 1987. I risultati hanno evidenziato che su 134 incidenti accaduti in UK tra il 1962 e il 1987 il maggior numero si riferisce a polimerizzazioni.

Una conclusione generale derivata da questa analisi è che, in molti casi, l'incorrere in incidenti è dovuto a:

1. Mancanza di comprensione del processo chimico e termodinamico;
2. Design inadeguato del reattore;
3. Dispositivi di controllo inadatti;
4. Inadeguate procedure di funzionamento.

Per evitare l'instaurarsi di condizioni che possono portare ad una esplosione termica è necessaria quindi una completa conoscenza della chimica, della cinetica e della termodinamica del processo, delle possibili reazioni secondarie oltre che della stabilità termica di reagenti, intermedi e prodotti di reazione.

## 1.3 Sostanze instabili e reattive

L'AIChe (American Institute of Chemical Engineers) definisce un materiale instabile come *'una sostanza che nello stato puro o sottoforma di prodotto commerciale potrebbe polimerizzare violentemente, decomporre, condensare, diventare reattivo verso sé stesso, o reagire violentemente se sottoposto a urti, variazioni di pressione o di temperatura'*.

La pratica con sostanze instabili mostra che certi gruppi e strutture sono alla base della pericolosità: in molti casi quindi è la struttura chimica a rivelare l'attitudine all'instabilità di un composto.

Solitamente queste sostanze possiedono doppi o tripli legami; è questo il caso anche dei perossidi, oggetto di studio della prima parte di questa tesi.

Anche il calore di formazione è spesso indice della stabilità di un composto e della sua tendenza a decomporre; le sostanze che si formano con processo endotermico sono instabili e tendono a dare reazioni esotermiche per trasformarsi in specie più stabili.

In definitiva la pericolosità è attribuibile alla struttura chimica e allo stato fisico della sostanza, alla presenza di legami nella molecola, la loro disposizione, la tendenza a dare perossidi.

## 1.4 Teoria dell'esplosione termica

Essendo le reazioni fuggitive la conseguenza di una insufficiente rimozione del calore, lo studio del bilancio termico nel reattore diventa la fonte primaria di informazioni necessarie al dimensionamento più corretto del sistema di raffreddamento.

Questa teoria ha diversi scopi riassunti come segue:

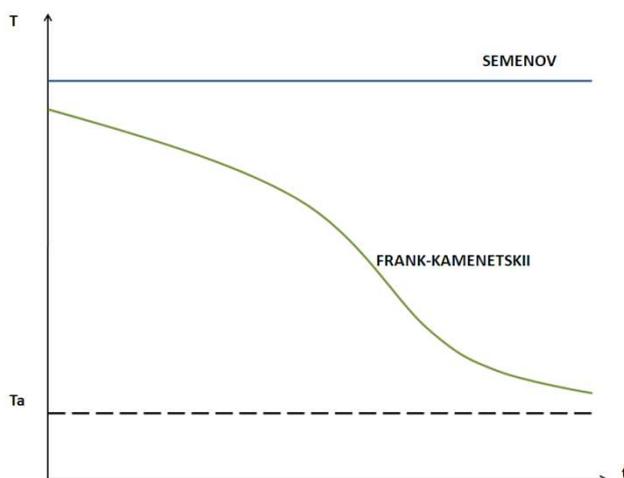
1. Accertare se avrà luogo l'esplosione o se si avrà un decorso normale;
2. Determinare la distribuzione della temperatura nel reagente;
3. Determinare la dipendenza della temperatura dal tempo;
4. Determinare il corso degli eventi nel caso di decorso non-stazionario.

Per riassumere la teoria dell'esplosione termica conviene considerare due casi estremi.

Nel primo caso (teoria di Semenov) si ammette una distribuzione uniforme della temperatura entro i reagenti; si tratta quindi di autoriscaldamento omogeneo dipendente dalle pareti del reattore.

Nel secondo caso (teoria di Frank-Kamenetskii) la distribuzione di temperatura non è uniforme; si tratta di autoriscaldamento non omogeneo, dipendente dalla conducibilità.

Un confronto schematico dei profili di temperatura secondo le due teorie è rappresentato in figura 1.2.



**Figura 1.2:** Profili di temperatura secondo i modelli di Semenov e Frank-Kamenetskii

### 1.4.1 Teoria di Semenov

Si consideri una reazione esotermica di ordine pseudo-zero condotta in un reattore munito di dispositivo di raffreddamento.

Se la temperatura della massa di reazione  $T$  è inizialmente uguale a quella dell'ambiente  $T_a$ , la massa inizierà ad autoriscaldarsi.

La velocità di produzione del calore (e quindi quella di autoriscaldamento) è funzione esponenziale della temperatura e vale:

$$r_{prodQ} = m \cdot \Delta H_{REAZ} \cdot r = m \cdot \Delta H_{REAZ} \cdot A e^{-\frac{E_{ATT}}{RT}}$$

dove  $m$  è la massa del reagente,  $A$  è il fattore pre-esponenziale di Arrhenius,  $E_{att}$  è l'energia di attivazione e  $R$  la costante universale dei gas.

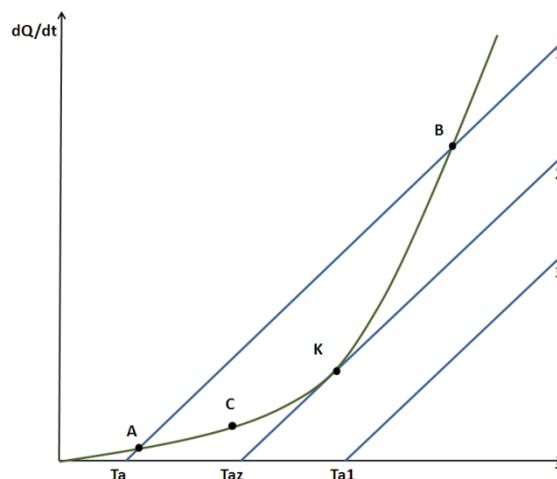
La velocità di smaltimento del calore verso l'ambiente ha invece andamento lineare, ed è espressa dalla relazione:

$$r_{smQ} = U \cdot S \cdot (T - T_A)$$

dove  $U$  è il coefficiente globale di scambio termico e  $S$  la superficie di scambio.

In figura 1.3 è rappresentato il bilancio di calore e l'influenza del mezzo refrigerante:

1. Il punto A è un punto di equilibrio stabile, la velocità di smaltimento è uguale a quella di produzione del calore;
2. Il punto B è un punto di equilibrio instabile, per un piccolo aumento di temperatura la velocità di produzione è maggiore di quella di smaltimento; il sistema tende all'esplosione;
3. Al punto K corrisponde la temperatura critica di non-ritorno, cioè la temperatura più alta alla quale si può condurre la reazione in condizioni di controllo termico
4. A  $T_{az}$  corrisponde la temperatura più alta ammissibile per il fluido refrigerante;
5. Il punto C è un punto di fluttuazione: non è da considerarsi pericoloso in quanto dopo un certo tempo il sistema tenderà a raffreddare.



**Figura 1.3:** Profili di temperatura secondo il modello di Semenov: in nero è segnata la velocità di produzione del calore, in blu quella di smaltimento

Il criterio che stabilisce il comportamento fuggitivo si basa sulla regola:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{prod} > \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{sm} ,$$

quindi la reazione fuggitiva inizia quando la velocità di incremento del calore diventa maggiore di quella di smaltimento.

### 1.4.2 Teoria di Frank-Kamenetskii

In questo caso la temperatura che permette di descrivere il sistema reagente non è più una soltanto, ma è funzione delle coordinate spaziali. Proprio per questo motivo definire i limiti di sicurezza diventa più complicato rispetto al modello precedente.

Se la geometria della massa reagente presenta qualche tipo di simmetria (lastra piana infinita, sfera, cilindro...) si può pensare la distribuzione come dipendente da una sola coordinata spaziale.

Si definisce il parametro di Frank-Kamenetskii il rapporto tra velocità di liberazione del calore in un dato volume e quello di smaltimento ad una certa temperatura:

$$\delta_{CR} = \frac{r_{prodQ}(T_A)}{r_{smQ}(T_0 - T_A)}$$

dove  $T_0$  è la temperatura del centro di massa e  $T_a$  quella ambiente. Si avrà esplosione termica per ogni valore

$$\delta > \delta_{CR}.$$

Il parametro cambia in base alla forma, alle dimensioni e alle condizioni al contorno del materiale e consente di estrapolare la temperatura di decomposizione per una data sostanza; assumendo nuovamente una cinetica di ordine pseudo-zero la condizione critica si esprime attraverso la seguente equazione:

$$\ln\left(\frac{\delta_{CR} \cdot T_d^2}{r^2}\right) = \ln\left(\frac{-\Delta H_{REAZ} \cdot \rho \cdot E_{ATT} \cdot A}{\beta \cdot R}\right) - \frac{E_{ATT}}{RT_d}$$

dove  $T_d$  è la temperatura di decomposizione,  $r$  il raggio,  $\rho$  la densità,  $\beta$  la conducibilità termica.

Sperimentalmente si considerano condizioni di sicurezza quelle in cui una reazione genera un aumento di temperatura di al più 10°C al di sopra di quello del fluido refrigerante.

## 1.5 Realizzazione di misure di sicurezza

Le reazioni fuggitive sono sostanzialmente caratterizzate dalla tendenza all'autoriscaldamento, dunque il monitoraggio della temperatura in diversi punti all'interno del reattore serve a controllare l'insorgere di gradienti anomali. Anche la misura di pressione è fondamentale in quanto la formazione di vapori e gas può portare al cedimento strutturale dell'apparecchiatura.

Essendo le cause scatenanti svariate, non è possibile ricorrere ad una procedura standard valida per ogni processo, è possibile tuttavia fare delle considerazioni di carattere generale per focalizzare gli aspetti più importanti.

Per garantire elevati standard di sicurezza un primo approccio consiste nel condurre in maniera discontinua i processi industriali esotermici, in modo da isolare facilmente le diverse unità in caso di situazioni di pericolo.

Per ogni reattore esiste un intervallo di lavoro e un limite massimo per il rilascio del calore che dipendono dalle dimensioni, dai coefficienti di trasmissione del calore e dalle caratteristiche del fluido di raffreddamento.

Un'altra caratteristica di notevole importanza è la massa reagente: se durante una reazione aumenta infatti la viscosità del sistema, come nelle polimerizzazioni, o si formano dei depositi sulle pareti la capacità di raffreddamento può essere notevolmente ridotta. In questo caso semplici precauzioni come l'analisi di campioni di reagenti può essere fondamentale per ridurre la possibilità di incidenti.

Le misure di emergenza da attuare dipendono quindi dal singolo processo. In generale quelle usate più comunemente sono:

1. Raffreddamento con ghiaccio;
2. Scarico del contenuto del reattore in un altro contenente diluenti freddi;
3. Arresto o rallentamento della reazione tramite introduzione di diluente freddo;
4. Uso di mezzi di sfiato e dischi di rottura;
5. Sistemi di venting;
6. Sistemi di containment;
7. Inibizione chimica.

### 1.5.1 Sistemi di venting

Il venting è una misura di sicurezza che consiste nello sfiatare dal reattore il gas sviluppato dalla reazione attraverso condotti opportunamente dimensionati, in modo da proteggere gli impianti

dalla sovrappressione. Questi gas vengono perciò scaricati in atmosfera esterna o in vessel appositi, o bruciati in torce.

La protezione dell'impianto è quindi assicurata da dischi di rottura, valvole di sicurezza, pannelli contenitivi e altro.

L'apertura di tali dispositivi deve essere tarata in modo tale da permettere lo sfiato del reattore prima di raggiungere pressioni pericolose per le strutture dell'impianto.

Una struttura di venting correttamente dimensionata deve riuscire a contenere la pressione massima causata dall'esplosione termica. Spesso il problema del dimensionamento è complicato dalla presenza di un condotto che modifica l'andamento della pressione interna all'apparecchiatura; questo si rivela essere necessario in quanto lo scarico in atmosfera non è quasi mai consentito per legge. La diretta emissione in atmosfera ha causato in passato tragici incidenti come quelli di Bhopal (India) e Seveso (Italia), che hanno avuto disastrose conseguenze.

Dal punto di vista ingegneristico non esistono delle procedure di dimensionamento affidabili; alcuni gruppi, come il DIERS (Design Institute for Emergency Relief) cercano di implementare e aggiornare delle metodologie per la progettazione di sistemi di emergenza in caso di reazioni runaway. Un'indagine ha messo in luce che la maggior parte degli incidenti dovuti a sovrappressioni sono causati proprio dall'inadeguato dimensionamento dei condotti di venting e da un'errata scelta del tipo di sistema, spesso pensato per un sistema monofasico.

La commissione DIERS ha cercato di dare indicazioni precise sugli scarichi bifasici individuando diversi sistemi di trattamento come camini di sfiato, separatori di fase, vessel di raffreddamento, scrubbers, usati spesso in cascata per aumentarne l'efficienza.

I camini servono semplicemente a rilasciare la corrente in zone alte dell'atmosfera, in modo da disperdere l'emissione e non avere concentrazioni pericolose al suolo; possono essere usati solo nel caso di correnti non tossiche e non infiammabili, quindi è l'ultimo passaggio dopo altri trattamenti.

I separatori di fase sono basati sulla forza di gravità o su quella centrifuga. Alla prima categoria appartengono i flash con volume maggiore di quello del condotto; questo permette la precipitazione delle gocce di liquido. Alla seconda categoria appartengono i cicloni, che sono più efficienti anche se più costosi, e adatti a trattare grandi portate ad alte velocità di ingresso.

I vessel di raffreddamento hanno lo scopo di separare le due fasi: la corrente dispersa in un fluido freddo permette di arrestare eventuali fenomeni fuggitivi.

Gli scrubbers sono necessari al trattamento di correnti gassose con dispersioni di liquido di piccole dimensioni; in coda si pone poi un bruciatore che distrugge le particelle non trattate precedentemente e le sostanze pericolose.

### *1.5.2 Sistemi di containment*

Questo sistema passivo di mitigazione consiste nel contenere gli aumenti di pressione attraverso le pareti del reattore stesso.

Le pareti sono costruite in modo da poter sostenere la temperatura e la pressione massima sviluppate dai reagenti; è evidente che questo metodo implica una profonda conoscenza della termodinamica del processo, dell'incremento di temperatura e pressione e della liberazione di gas dalla massa reagente.

Nella pratica il reattore viene dimensionato per sopportare una pressione tra le sette e le dieci volte maggiore di quella normale di esercizio: ma a volte le reazioni che portano alla formazione di vapori possono generare valori di pressione così elevati che richiederebbero spessori di pareti impossibili da realizzare sia dal punto di vista progettuale che economico. In tale situazione possono attuarsi diverse soluzioni: può essere associato un sistema di venting o possono essere rinforzate le pareti tramite rivestimenti di acciaio o cemento.

Uno sviluppo molto interessante di questo sistema è rappresentato dal total containment vessel in cui la fase gassosa del reattore viene ventata in un grande contenitore chiuso ad esso collegato. L'incremento di volume riduce la pressione del sistema: se la reazione continua il suo corso con sviluppo di gas l'incremento di volume risulterà in un abbassamento di pressione, se invece si generano vapori il raffreddamento può essere usato per rallentare la reazione e i vapori vengono condensati.

Quando i sistemi constano di più reattori in serie o di lunghe condutture la procedura utilizzata per la determinazione della pressione massima per il singolo reattore non è più applicabile; in questi casi avviene il fenomeno del pressure-piling, i cui effetti possono generare pressioni superiori a quelle stimate in condizioni atmosferiche. Pertanto se l'impianto è formato da più apparecchiature interconnesse tra loro devono essere effettuate le opportune modifiche al fine di isolare le singole unità per prevenire il propagarsi di un'esplosione innescata da una nube precompressa.

### *1.5.3 Inibizione chimica*

L'utilizzo di inibitori per il controllo di reazioni fuggitive è ancora poco diffuso per via della complessità e della pericolosità in ambito sperimentale.

Questo metodo consiste nell'iniettare durante la reazione, nelle prime fasi dello sviluppo della runaway, piccole quantità di una particolare sostanza capace di agire come inibitore bloccando completamente la reazione o abbassandone la velocità.

Affinché il metodo sia applicabile, condizione necessaria è l'ottenimento di una completa e omogenea miscelazione della specie inibente con la massa reagente; se così non è si creano all'interno del reattore delle zone che presentano locali aumenti di temperatura e pressione. Un altro fattore determinante è la tipologia dell'iniettore: deve garantire insieme all'agitatore una buona e rapida dispersione dell'inibitore all'interno del reattore.

Il metodo di iniezione e la sua efficienza sono le maggiori incognite nella progettazione di un sistema di inibizione. L'inibitore può essere iniettato in diversi modi:

- 1) Polvere solida dispersa in un gas pressurizzato;
- 2) Polvere solida in un liquido immiscibile;
- 3) Polvere dissolta in un solvente;
- 4) Liquido;
- 5) Miscela di due fasi gas-liquido.

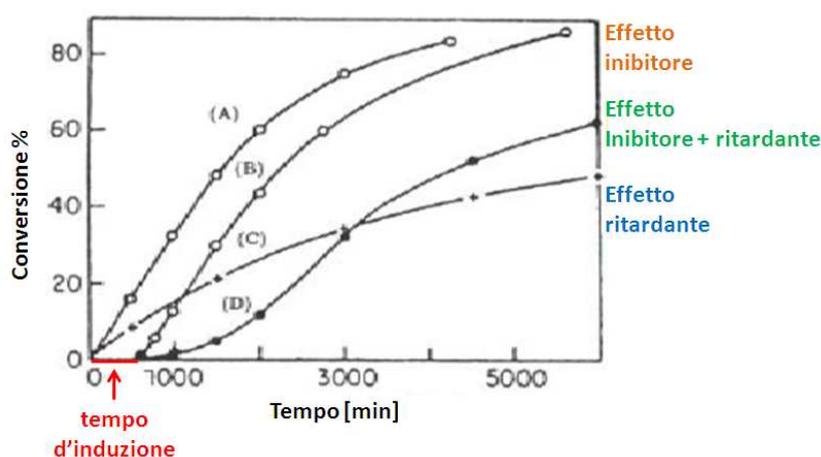
La scelta tra queste possibilità deve ricadere su quella che meglio si adatta al sistema reagente. Lo scopo è sempre quello di garantire una migliore efficienza di miscelazione.

A livello chimico interessa il meccanismo con cui la sostanza introdotta nel sistema agisce su di esso. Gli inibitori sono sostanze che mostrano un'alta reattività nei confronti dei radicali: legandosi a questi bloccano il decorso della reazione.

I ritardanti sono invece sostanze meno reattive, che competono nella reazione con i radicali: in particolare nelle polimerizzazioni essi si legano ai radicali polimerici in crescita formando prodotti inattivi, con il risultato di una maggiore velocità di terminazione.

La figura 1.4 riporta i dati sperimentali rilevati da studi di polimerizzazione e mette in evidenza come l'effetto dell'inibitore non modifichi la cinetica di reazione (curva B): l'andamento della conversione è del tutto identico a quello della curva senza inibitore (curva A). Nelle polimerizzazioni gli inibitori reagiscono infatti con i radicali primari, impedendo loro di attivare i monomeri per il processo di propagazione. L'azione del ritardante invece non comporta un tempo di induzione, perché agisce rendendo inattive le catene in accrescimento. La curva di conversione (curva C) ha un andamento diverso, in quanto cambia la velocità di propagazione.

La curva D mostra un andamento intermedio tra i due effetti.



**Figura 1.4:** Comportamento di ritardanti ed inibitori applicati ad un processo di polimerizzazione

# Nomenclatura

$r_{\text{prodQ}}$  = velocità di produzione del calore

$m$  = massa di reagente (g)

$\Delta H_{\text{REAZ}}$  = calore sviluppato dalla reazione (kcal/kmol, J/kg)

$r$  = velocità di reazione ( $\text{mol/s m}^3$ )

$A$  = fattore pre-esponenziale di Arrhenius

$E_{\text{att}}$  = energia di attivazione

$R$  = costante universale dei gas (l atm/K mol)

$T$  = temperatura interna al reattore ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$r_{\text{smQ}}$  = velocità di smaltimento del calore

$U$  = coefficiente globale di scambio termico ( $\text{W/m}^2 \text{K}$ )

$S$  = superficie di scambio ( $\text{m}^2$ )

$T_A$  = temperatura ambiente esterno

# Bibliografia

1. C. Ampelli, D. Di Bella, A. Russo, G. Maschio, Calorimetric study of the inhibition of runaway reaction during methylmethacrylate polymerization processes, *Journal of loss Prevention in the Process Industries*, **19**, 419-424, 2006.
2. P. Cardillo, *Incidenti in ambiente chimico, guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, Stazione Sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 1998.
3. Casson, V. (2006-2007), Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova.
4. Dakshinamoorthy D., Khopkar A. R., Louvar J. F., Ranade V. V., CFD simulation to study runaway reaction in a stirred vessel, *Journal of loss Prevention in the process Industries*, **17**, 355-364, 2004.
5. P. F. Nolan, J. A. Barton, Some lessons from thermal-runaway incident, *Journal of Hazardous Materials*, **14**, 233-239, 1987.
6. Russo, A. (2005-2006), Analisi di sicurezza industriale e protezione ambientale di processi di polimerizzazione, *Tesi di Dottorato di Sicurezza Nucleare ed Industriale*, Scuola di dottorato "L. da Vinci", Università di Pisa.
7. S. Zanelli, *Rischio industriale. Appunti su: runaway reaction. Sistemi di protezione delle apparecchiature*, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università di Pisa, Ispra, 1984.

# Capitolo 2

## Tecniche calorimetriche

Con il termine calorimetria si 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.

Le ricerche in campo calorimetrico ebbero inizio già alla fine del Diciottesimo secolo, e nel corso del Diciannovesimo vennero approfondite per migliorare le tecniche di analisi. L'approccio dell'analisi del rischio serve a fornire dati per prevedere il comportamento del sistema in modo da studiare l'adeguatezza del processo scelto, evitare reazioni secondarie indesiderate e decomposizioni di sostanze pericolose, nonché a progettare sistemi di sicurezza e svolgere altri calcoli di interesse ingegneristico.

In questo capitolo verranno descritte le principali tecniche calorimetriche, con particolare attenzione per quelle di screening termico che sono state quelle maggiormente usate per ottenere i risultati che verranno presentati successivamente.

### 2.1 Definizione dei parametri rilevanti in analisi del rischio

In ogni analisi di processo ci sono principalmente quattro parametri che è necessario monitorare costantemente: temperatura, pressione, calore sviluppato e tempo.

La temperatura (insieme al calore) viene considerata un'indicazione dell'entità del fenomeno fuggitivo, anche se è la pressione il parametro più importante e più pericoloso per gli impianti in caso di repentino aumento. In linea generale si può dire che al crescere di questi parametri cresce anche il rischio di incidente.

Per quanto riguarda la temperatura, alcuni esempi di parametri rilevanti sono:

- a) Temperatura di processo (T);
- b) Massima temperatura dovuta alla reazione (MSTR): questa indica la massima temperatura raggiungibile dal reattore in condizioni adiabatiche considerando la sola reazione desiderata.

Può essere espressa dalla seguente equazione:

$$MSTR = T - \frac{\Delta H_R}{C_p}$$

dove  $\Delta H_R$  è il calore di reazione e il  $c_p$  il calore specifico a pressione costante;

- c) Aumento adiabatico di temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ): quello complessivo dovuto alla reazione nel sistema reagente in condizioni adiabatiche;
- d) Temperatura di inizio esotermia ( $T_{onset}$ ): è la temperatura minima alla quale si osserva il fenomeno esotermico, il valore dipende dalla sensibilità dello strumento;
- e) Temperatura di inizio autoaccelerazione (SADT): è la temperatura alla quale la velocità di generazione del calore diventa uguale alla capacità dispersiva del sistema. Dipende dalla costante di raffreddamento e dai parametri cinetici della reazione;
- f) Massima velocità di autoriscaldamento: massimo rateo di crescita di T in condizioni adiabatiche.

I parametri appartenenti alla categoria calore e potenza sono:

- a) Potenza rilasciata ( $Q_R$ ): calore rilasciato in un certo periodo di tempo dal sistema;
- b) Massima potenza rilasciata ( $Q_{Rmax}$ ): valore massimo raggiunto da  $Q_R$ ;
- c) Calore sviluppato ( $\Delta Q_R$ ): integrale del calore nel tempo, per un processo a conversione totale rappresenta il calore di reazione nelle condizioni di processo.

Infine per la categoria del tempo si ricordano:

- a) Tempo per raggiungere la massima velocità ( $TMR_{ad}$ ): tempo necessario al raggiungimento della massima velocità di autoriscaldamento in condizioni adiabatiche;
- b) Tempo d'induzione: tempo dopo il quale si sviluppa un fenomeno esotermico in condizioni isoterme.

## 2.2 Classificazione dei calorimetri

I calorimetri possono essere classificati in base a:

- 1) Volume di reazione;
- 2) Modalità operative (isoterme, adiabatiche, isoperiboliche);
- 3) Sistema di controllo (attivo o passivo);
- 4) Caratteristiche di costruzione (singoli o doppi);
- 5) Caratteristiche di funzionamento (calorimetri differenziali, di reazione, di combustione, etc.).

Per quanto riguarda il volume di reazione (V) è possibile suddividerli in:

- 1) Microcalorimetri, se  $V < 1\text{ml}$ : alcuni esempi sono il DSC e il DTA;
- 2) Minicalorimetri, se  $V < 0.1\text{l}$ : esempi sono il calorimetro di Calvet e quello di Tian;
- 3) Calorimetri di reazione, se  $0.3\text{l} < V < 10\text{l}$ .

Lo studio su quantità ridotte di reagenti consente di effettuare in maniera precisa un'analisi cinetica e termodinamica della reazione, e di analizzare la stabilità delle specie coinvolte nella reazione. Le condizioni di reazione sono però notevolmente diverse da quelle presenti in un reattore di dimensioni industriali, in particolare l'analisi non tiene conto degli effetti dello scambio termico e dell'agitazione. Solamente la calorimetria di reazione, prendendo in

considerazione gli effetti dovuti al mescolamento permette l'ottenimento di dati simili ai processi industriali.

## 2.3 Criteri di misura in calorimetria

I diversi criteri dipendono dall'apparecchiatura utilizzata, e spesso possono anche essere combinati per superare eventuali limiti che presentano singolarmente.

### 2.3.1 Flusso di calore

La potenza sviluppata dal campione viene quantificata grazie alla seguente equazione:

$$\dot{Q} = (U \cdot S) \cdot \Delta T,$$

dove  $\Delta T$  è la variabile misurata dallo strumento, mentre il prodotto del coefficiente globale di scambio termico e della superficie di scambio si ottiene attraverso un'opportuna calibrazione, effettuata ad inizio e termine prova.

### 2.3.2 Bilancio di calore

Questo criterio è quello maggiormente usato in calorimetria di reazione e qui la potenza sviluppata viene calcolata attraverso il bilancio di energia sulla camicia del reattore:

$$\dot{Q} = \dot{m}_J \cdot c_{pJ} \cdot (T_{jIN} - T_{jOUT}).$$

Il prodotto  $\dot{m}_J \cdot c_{pJ}$  viene determinato tramite calibrazione.

Lo strumento è molto complesso e spesso il suo utilizzo è limitato dalla precisione delle misure di flusso e temperatura.

### 2.3.3 Calvet

Questo metodo è tipico della microcalorimetria, ad esempio DSC, ma viene spesso utilizzato anche in calorimetria di reazione. Gli strumenti di questo tipo sono i più sensibili, anche se utilizzabili in un range di temperatura e rateo di riscaldamento più ristretto. Il portacampione è circondato da una seconda parete, e tramite termocoppie viene misurata la differenza di temperatura tra lato interno e lato esterno. La potenza generata si calcola attraverso il bilancio di energia fatto sulla seconda parete della quale si conoscono geometria, spessore e conducibilità termica.

### 2.3.4 Compensazione di calore

Questo criterio si applica sia ai DSC che ai calorimetri di reazione. Nel primo caso il campione e il riferimento sono posti in forni gemelli. Si misura la differenza di temperatura tra i due crogioli e si cerca di mantenerla uguale a zero controllando la potenza dei forni. Nel secondo caso invece viene mantenuto costante il trasferimento di calore tra il campione e ciò che lo circonda; la temperatura del campione viene mantenuta più possibile vicino al set point.

### 2.3.5 Bilancio isoperibolico

Usato prevalentemente nella calorimetria di reazione. È possibile ottenere informazioni molto simili alla calorimetria isoterma, a differenza di questi però è la temperatura del sistema di termostatazione esterno ad essere mantenuta costante. Il coefficiente di trasferimento del calore è da considerarsi circa costante, e deve essere alto per mantenere le condizioni di quasi isotermità. L'apparecchiatura è semplice e richiede una strumentazione non eccessivamente costosa, tuttavia il metodo risulta limitato dalla non isotermità del sistema reagente e dalla necessità di usare modelli matematici complessi per eliminare l'effetto della variazione della temperatura di reazione sui dati cinetici.

### 2.3.6 Bilancio adiabatico

Tipico della calorimetria adiabatica, in cui si misura il  $\Delta T_{ad}$ . La differenza di precisione dell'analisi tra strumenti diversi è data dal Phi Factor ( $\Phi$ ), ovvero dal rapporto tra la capacità termica totale del sistema e quella del campione: questo deve essere il più possibile pari ad uno per avere un maggior grado di adiabaticità del sistema. Il Phi Factor è definito dalla seguente equazione:

$$\Phi = \frac{\Delta T_{ad,teo}}{\Delta T_{ad,sper}} = \frac{m_s c_{ps} + m_c c_{pc}}{m_s c_{ps}}$$

## 2.4 Modalità operative

I calorimetri, a seconda delle loro caratteristiche costruttive, possono condurre prove sperimentali con profili di temperatura diversi impostati dall'utente:

- 1) Rampa di temperatura: il campione viene sottoposto ad un rateo di riscaldamento costante nel tempo. Questo metodo viene utilizzato solitamente in test preliminari per calcolare le cinetiche di reazione.
- 2) Condizioni isoterme: viene monitorato il comportamento del campione sottoposto a temperatura costante. Questo test viene utilizzato per ottenere un set di dati di

completamento a quelli ottenuti in rampa, oltre alla durata del picco di reazione fondamentale per conoscere la cinetica di reazione.

- 3) Condizioni isoperiboliche: viene mantenuta costante la temperatura dell'ambiente esterno al campione; i dati che si ottengono sono di difficile interpretazione e vengono utilizzati per simulare particolari condizioni industriali.
- 4) Condizioni adiabatiche: il sistema deve disperdere meno calore possibile, per simulare eventuali guasti al sistema di raffreddamento. I dati più importanti che si ottengono da questa simulazione sono i profili di temperatura e pressione nel tempo, la temperatura di onset, la MTSR e il TMR dai quali si ricavano dati cinetici.
- 5) Condizioni di temperatura oscillante: la variazione della temperatura della camicia ha andamento sinusoidale, sia in modalità di rampa che isoterma; operando in queste condizioni si riescono a calcolare on-line i valori di capacità termica del sistema e il suo coefficiente globale di scambio termico evitando così la calibrazione e valutando la risposta del reattore all'oscillazione.

Solitamente le tecniche termometriche e quelle calorimetriche vengono accoppiate per riuscire ad avere tutte le principali misure del sistema. Se a queste informazioni si aggiungono anche dei dati spettrofotometrici si è in grado di elaborare modelli cinetici molto completi.

## 2.5 Screening termico

Lo screening termico di componenti e miscele serve ad identificare le condizioni alle quali si verifica un processo esotermico e il range di temperatura entro cui questo si sviluppa, con lo scopo di avere informazioni preliminari sul potenziale rischio chimico.

Questi tipi di calorimetri sono utili per analizzare molti campioni in tempo relativamente breve; inoltre sono particolarmente adatti a trattare sostanze instabili o presenti in piccole quantità come ad esempio reagenti, intermedi o prodotti di reazione isolati in laboratorio o ancora sostanze indesiderate come contaminanti.

In tabella 2.1 vengono riportate le caratteristiche più importanti di alcuni calorimetri di questo tipo, tra cui il TSu e il DSC utilizzati per ottenere i dati che verranno presentati successivamente.

Calorimetro	Dimensione campione	Range di T (°C)	Modalità operative	Agitatore	Dati vs tempo	Prezzo (kEuro)
<i>DSC</i> Flusso di calore	2-10 mg	-50-700	Isoterma Rampa	no	T,q	35
Compensazione di calore <i>Twin DTA</i>	2-10 mg	-50-700	Isoterma Rampa	no	T,q	35
<i>TAM</i>	0.5-2 g	20-80	Isoterma	si	q	70

C80	0.5-1.5 g	20–300	Isoterma Rampa Rampa	si*	T,q,P	60
IET <i>Single DTA</i>					T, $\Delta$ T	
Carius tube DTP Sikarex	5-20 g	20–400	Rampa Rampa	no	T, $\Delta$ T,p T,p	
Radex Sedex	1-3 g 2-100 g	20–400 0–400	Rampa Isoterma Rampa Adiabatico	no si	T, $\Delta$ T T, $\Delta$ T,p	80
TSu	2-10 g	0–500	Isoterma Rampe	no	T, $\Delta$ T,p	26

**Tabella 2.1:** Principali caratteristiche delle diverse apparecchiature usate per lo screening termico

### 2.5.1 Apparecchiatura sperimentale: il DSC

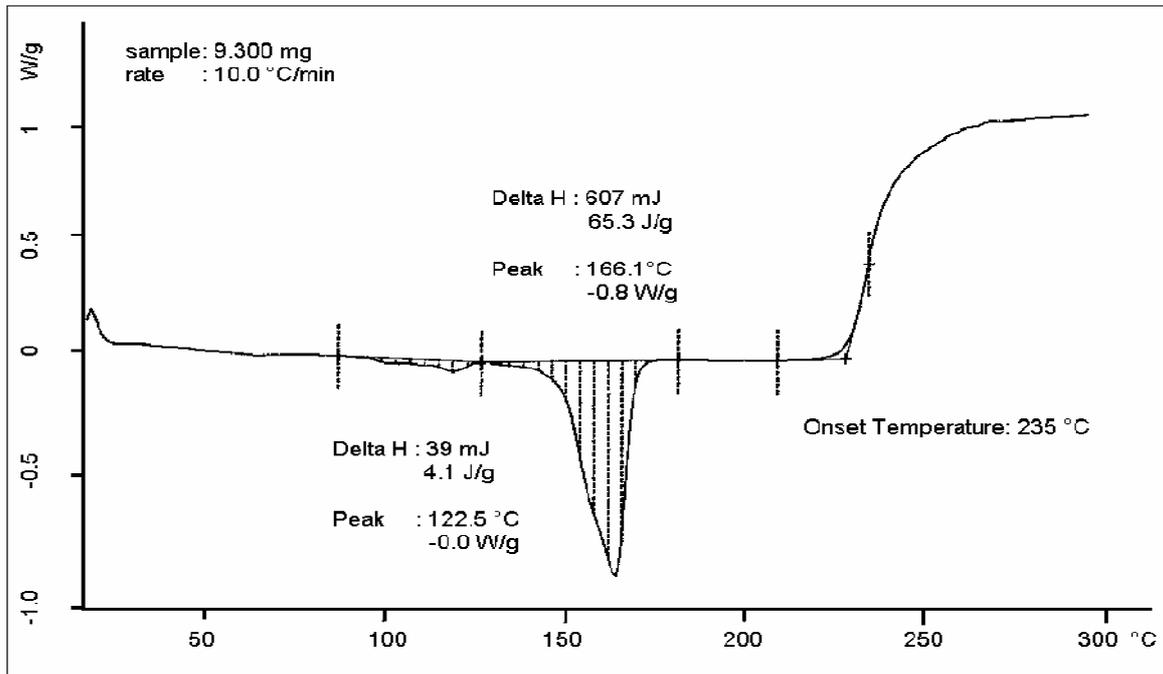
La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un metodo di indagine particolarmente utile nel determinare i parametri termodinamici e cinetici di reazioni chimiche che sono accompagnate da effetti termici.

Con la DSC è possibile eseguire analisi cinetiche preliminari in modo da determinare i potenziali pericoli associati a reazioni fortemente esotermiche; è un metodo rapido e relativamente poco costoso, esclusa la spesa iniziale di acquisto dello strumento.

La DSC è anche una delle tecniche più utilizzate per caratterizzare le proprietà dei materiali: viene in genere eseguita per lo screening preliminare di materie prime e prodotti per evidenziare la temperatura di inizio e l'entità dei fenomeni, con la stima dell'energia termica scambiata durante una trasformazione chimica o fisica.

La prova può essere eseguita in atmosfera ossidante (aria) o inerte (azoto) con qualche complicazione operativa per l'eliminazione dell'aria statica.

L'output di una prova DSC è una curva del tipo rappresentato in figura 2.1.



**Figura 2.1:** andamento tipico di un output di una prova DSC

Sottoponendo il campione ad una prova di riscaldamento programmato, la prima informazione che si ottiene da un'analisi DSC è la temperatura di onset, cioè quella temperatura alla quale lo strumento riesce a percepire l'inizio di un fenomeno esotermico. La presenza di impurezze o di catalizzatori può far scendere significativamente il valore della temperatura di inizio decomposizione; molto importante è anche la scelta del materiale dei crogioli che deve essere chimicamente inerte nei confronti della sostanza sottoposta ad indagine, per non influire sull'andamento del termogramma.

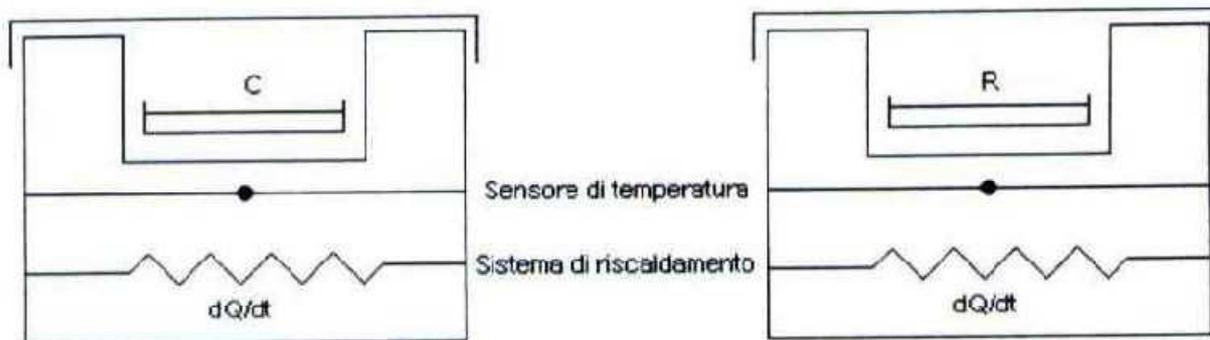
Il tracciato ottenuto nel corso della prova registra l'andamento della produzione di calore in funzione della temperatura e la stima dell'area di un eventuale picco dà un'indicazione quantitativa del calore coinvolto nella trasformazione. Anche la pendenza del tracciato è importante per definire la pericolosità della reazione: a parità di area del picco globale, una salita repentina della curva è indice di pericolosità maggiore e può essere provocato da un forte incremento della costante di velocità con la temperatura o da un alto valore dell'entalpia di reazione.

Dalla forma dei tracciati si ottengono anche informazioni qualitative sul tipo di reazione: un andamento gaussiano corrisponde a reazioni con cinetica secondo Arrhenius, un andamento asimmetrico suggerisce meccanismi di reazione autocatalitici o di polimerizzazione radicalica a catena, mentre curve che hanno più di un picco si riferiscono a reazioni complesse.

La tecnica si basa sulla misura della differenza del flusso di calore tra il campione in esame e un riferimento inerte quando questi vengono sottoposti ad un ciclo termico prestabilito. Esistono due tipi di strumenti:

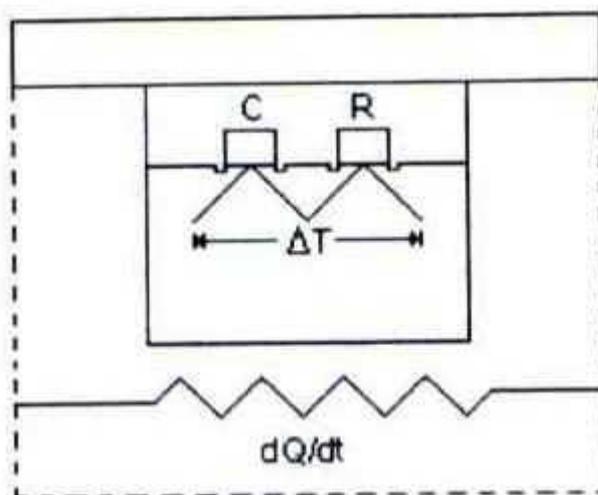
- a) A compensazione di calore;
- b) A flusso di calore.

Nel primo caso, come mostrato in figura 2.2 le temperature di campione e riferimento vengono mantenute allo stesso valore tramite elementi riscaldanti separati, e viene misurata la differenza di potenza necessaria a mantenere identiche le due temperature:



**Figura 2.2:** Schema di un DSC a compensazione di calore

Nel secondo caso, come mostrato in figura 2.3, il campione e il riferimento ricevono calore dallo stesso elemento riscaldante e la differenza di temperatura misurata viene convertita in un flusso di calore differenziale usando la sensibilità calorimetrica:



**Figura 2.3:** Schema di un DSC a flusso di calore

Generalmente le misure vengono condotte in modo statico, imponendo una temperatura costante (isoterma), o in modo dinamico impostando una rampa di temperatura (scansione) ed osservando il comportamento del campione al variare di questa.

La tecnica DSC permette di determinare non solo le variazioni di entalpia  $\Delta H_R$ , ma anche la capacità termica del campione e la sua variazione con la temperatura. In particolare può essere utilizzata per determinare le variazioni del flusso di calore associato ad una reazione chimica permettendone lo studio cinetico sulla base di modelli interpretativi. I diagrammi DSC sono grafici nei quali la velocità differenziale di riscaldamento (in mW) viene riportata in funzione della temperatura (scansione) o del tempo di reazione (isoterma); dopo la scelta di un'adeguata linea base, l'area sottesa dalla curva è uguale al calore totale sviluppato durante la reazione.

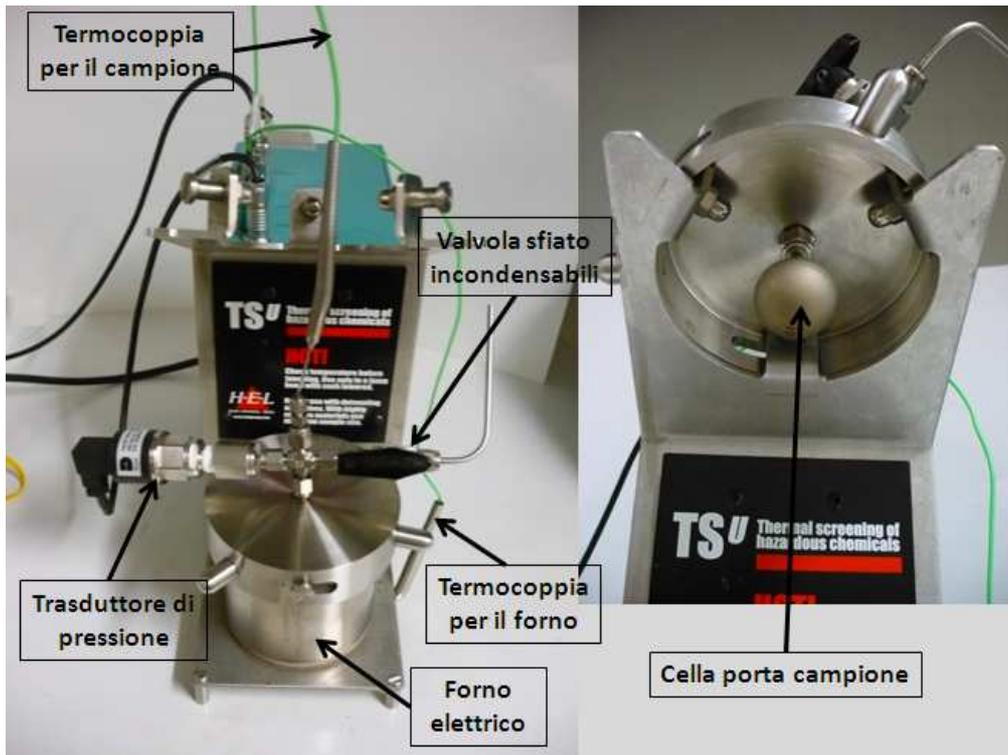
Manipolare pochi milligrammi di sostanza è un grande vantaggio, soprattutto per l'esame preliminare di sostanze dalle caratteristiche non note che potrebbero decomporsi o esplodere violentemente, ma l'estrapolazione dei dati ottenuti dalle prove DSC è molto difficile poiché si opera in condizioni profondamente differenti da quelle operative normali, cioè ad esempio senza scambio termico e senza agitazione.

Tecniche di questo tipo non forniscono informazioni sull'andamento della pressione all'interno del sistema. Un'ulteriore complicazione è connessa con lo sviluppo di prodotti gassosi durante la reazione di decomposizione con conseguente aumento della pressione, che può portare alla rottura della cella portacampione e fuoriuscita di sostanza. La temperatura di onset e l'intervallo di temperatura in cui si rileva la reazione esotermica sono sempre influenzati dalle condizioni sperimentali (velocità di riscaldamento del campione, sensibilità di soglia dell'apparecchiatura e massa del campione).

Tali aspetti hanno ovviamente ricadute sull'affidabilità dei risultati e solo l'esperienza dell'analista può darne una corretta interpretazione per l'utilizzo in campo industriale.

### *2.5.2 Apparecchiatura sperimentale: il TSu*

L'unità di screening termico utilizzata nel primo set di prove è prodotta dalla HEL ed è raffigurata in figura 2.4.



**Figura 2.4:** TSu e particolare della cella porta campione

L'apparecchiatura è costituita da un elemento riscaldante (forno elettrico) munito di coperchio, al quale viene fissata la cella porta campione. Il fissaggio avviene con il metodo Svagelok, come mostrato in figura 2.5, solitamente impiegato nel campo dei gas: i dadi filettati sono concepiti in modo da deformare contro il tubo passante una sferula conica, che si adatta alla superficie di contatto ed alla svasatura ricavata nel giunto a croce, assicurando così la tenuta della pressione. Il coperchio è progettato in modo che il contenuto della cella sia in contatto con la termocoppia, il trasduttore di pressione e la valvola di sfiato. La cella così fissata viene poi introdotta nel forno, che si chiude grazie a tre viti a galletto; non è perciò in pressione, solo la cella lo è.



**Figura 2.5:** Schema di funzionamento dei giunti Svagelok

Lo strumento TSu (Thermal Screening Unit) è stato ideato per effettuare prevalentemente prove di stabilità termica di sostanze liquide o solide con campioni di massa significativa. Può essere considerato una miniautoclave (o mini-closed pressure vessel): disponendo di alcuni grammi di campione, consente di ottenere informazioni attendibili e precise relativamente alla temperatura di onset ed alla pressione raggiunta. Il TSu è stato collocato sotto una cappa aspirante in modo da poter eliminare eventuali gas nocivi che potrebbero originarsi in caso di decomposizione e contemporaneo malfunzionamento della valvola di sfiato che quindi libera i gas prodotti durante la reazione; in una situazione di pericolo inoltre le pareti del forno servono da sistema di contenimento degli eventuali frammenti che potrebbero generarsi in seguito ad un'esplosione, con l'aggiunta di un'addizionale protezione per l'operatore costituita da uno schermo in plexiglass.

La cella con il campione vanno pesati prima e dopo la prova per constatare eventuali perdite; esistono diversi tipi di celle, tutte sferiche dal volume di circa 8 ml, che possono avere il collo da 1/4" o da 1/8", in modo da consentire l'introduzione di sostanze sia liquide che solide, tramite una siringa in vetro borosilicato. Lo strumento è quindi dotato di due diversi coperchi per le due grandezze delle celle, disponibili in hastelloy, acciaio, vetro o titanio in base alle esigenze sperimentali e ai campi di pressione in cui si prevedere di lavorare.

Nel caso di cella in metallo, la termocoppia è immersa direttamente dentro al campione, mentre nel caso di quelle in vetro, essa può essere inserita in un'apposita tasca, per cui rimane a contatto con il vetro e non con il campione. L'uso delle celle in vetro è infatti indicato per evitare la contaminazione del campione con particelle metalliche: si evita pertanto di immergervi la termocoppia, essendo in metallo anch'essa. Per migliorare lo scambio termico, si possono mettere nella tasca alcune gocce di glicerina o di altre sostanze poco volatili (il liquido viene scelto in funzione della temperatura massima raggiunta nel corso della prova).

Il sistema sottoposto a test è chiuso, per cui durante la prova il campione non è soggetto a consistenti fenomeni di evaporazione del solvente e quindi a variazione totale della massa. Ciò è

importante, ad esempio quando si eseguono analisi su campioni di perossido, o di altre sostanze molto reattive, a composizione variabile diluiti in solvente. Se quest'ultimo iniziasse ad evaporare prima di innescare la decomposizione, in un sistema aperto, il perossido organico si concentrerebbe e il risultato dell'analisi a rigore non sarebbe più riconducibile alla composizione iniziale.

Lo strumento si interfaccia all'utente tramite un PC: l'impostazione dei parametri ed il controllo del forno avvengono grazie ad un software preciso (WinIso) che permette di scegliere le condizioni operative e consente di seguire on-line tutti i parametri del processo, nonché visualizzare i profili di temperatura, pressione, derivata della temperatura del campione nel tempo e potenza termica per tutta la durata della prova. Il TSu è progettato per lavorare fino a 500°C e 250 bar.

La modalità isoterma serve a valutare il comportamento di una sostanza che è portata ad un livello termico predefinito e che vi permane per un tempo stabilito, ovvero ad evidenziare dopo quanto tempo, essendo la sostanza rimasta ad una certa temperatura, insorgono i primi segni di instabilità. I risultati delle analisi forniscono indicazioni utili sulle condizioni ambientali che devono essere rispettate per lo stoccaggio di sostanze chimiche che possono essere soggette a processi di deterioramento.

La modalità rampa di temperatura invece ha l'obiettivo di evidenziare a quale temperatura iniziano a manifestarsi effetti esotermici, quantificandone l'entità. In questo caso, le pareti del forno sono riscaldate dalla resistenza elettrica con una velocità costante e impostata all'inizio della prova (ad esempio 1.5 °C/min, oppure 2 °C/min): il calore è trasmesso alla parete della cella portacampione, e di conseguenza al campione stesso, attraverso l'intercapedine di aria all'interno del forno.

La velocità di riscaldamento è un parametro importante. Infatti, se vengono impostati valori troppo elevati (ad esempio 10 °C/min o più), la sensibilità dello strumento diminuisce notevolmente e i fenomeni esotermici vengono rilevati con un certo ritardo; questo potrebbe impedire una corretta progettazione dei sistemi di sicurezza durante l'analisi dei rischi.

Viceversa, scegliendo valori molto bassi (ad esempio 0.5 °C/min), la durata della prova potrebbe allungarsi eccessivamente. Al riguardo, bisogna sempre considerare le caratteristiche tecniche dello strumento e quindi la capacità delle resistenze elettriche del forno di fornire aliquote di calore molto piccole oppure troppo consistenti.

La doppia rampa di temperatura è utile nei casi in cui si voglia combinare una durata contenuta della prova con una migliore accuratezza, come approfondimento di un'analisi già svolta.

La combinazione della modalità isoterma con la rampa di temperatura ha l'obiettivo di studiare l'effetto di "invecchiamento termico" si mantiene ad esempio il campione per un tempo stabilito ad un certo livello termico e in seguito si procede con il riscaldamento attraverso l'applicazione di una rampa di temperatura, oppure viceversa si riscalda con una certa velocità e poi si mantiene alla temperatura di interesse. Conducendo più di una prova ad isoterme diverse, è

possibile studiare la relazione tra livello termico e tempo di invecchiamento e sostanzialmente valutare in quale misura la temperatura di onset, vale a dire l'innescò di fenomeni degradativi, sia influenzata da temperature di stoccaggio diverse o da cicli di riscaldamento/raffreddamento che è possibile condurre nel processo su scala industriale.

Per ulteriori prove in configurazione a cella aperta è stato accoppiato al TSu un cilindro di volume pari a  $107.54 \text{ cm}^3$ , in modo da ottenere risultati anche sulle decomposizioni in ambiente non confinato, che risultano essere meno pericolose di quelle che avvengono in recipienti in pressione.

Ai dati ottenuti on-line durante la prova viene applicato il criterio preventivo di Hub e Jones già trattato teoricamente nel Capitolo 1; in questo caso però si considerano la derivata prima e la derivata seconda della sola temperatura del reattore rispetto al tempo, in modo da rilevare la temperatura di onset quando queste superano il rateo di riscaldamento impostato per il forno.

Per il calcolo della derivata seconda si utilizza il software fornito da HEL (iQ 1.2.9.7); questo procede filtrando i dati rilevati durante il processo e calcolando le derivate. In alternativa si può usare un foglio di calcolo scientifico, come il Sigma Plot, che esegue i calcoli mediante delle trasformate inserite dall'utente.

## 2.6 Calorimetria di reazione

Questa tecnica calorimetrica è diventata negli ultimi anni un metodo standard per lo studio della sicurezza, lo scale-up e l'ottimizzazione dei processi chimici. Grazie a questa metodologia è possibile determinare parametri quali la velocità globale di reazione, il flusso di calore, il coefficiente di scambio termico; consente inoltre di valutare i range di sicurezza nell'operare con processi chimici.

I calorimetri di reazione sono dei veri e propri reattori agitati e incamiciati, geometricamente simili ai reattori su scala industriale, dunque la calorimetria di reazione si basa sulla risoluzione del bilancio di energia per reattori agitati:

$$\dot{Q}_{ACC} = \dot{Q}_{CHEM} + \dot{Q}_{SC} + \dot{Q}_{LOSS} + \dot{P}_{STIRR} + \dot{Q}_C$$

dove il termine a sinistra rappresenta l'accumulo di calore

$$\dot{Q}_{ACC} = Cp \cdot \frac{dT_R}{dt},$$

in cui  $c_p$  è la capacità termica del sistema e  $T_R$  la temperatura del reattore; i termini a destra della prima uguaglianza rappresentano rispettivamente:

il flusso di calore prodotto dalla reazione

$$\dot{Q}_{CHEM} = rV \cdot (-\Delta H_R)$$

dove  $r$  è la velocità di reazione,  $V$  il volume della massa reagente e  $\Delta H_R$  il calore di reazione; il flusso di calore scambiato tra il reattore e la camicia termoregolatrice

$$Q_{SC} = US \cdot (T_j - T_R) = m_J \cdot c_{pj} \cdot (T_{jIN} - T_{jOUT});$$

il flusso di calore disperso

$$Q_{LOSS} = (US)_{ext} \cdot (T_{amb} - T_j) ,$$

dato dal prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico e differenza di temperatura tra ambiente esterno e camicia; infine gli ultimi due termini rappresentano la potenza sviluppata dall'agitazione ( $P_{stirr}$ ) e il flusso di calore di compensazione ( $Q_c$ ).

A seconda del criterio utilizzato certi termini dell'equazione generale vengono semplificati e considerati trascurabili; la tabella 2.2 riporta vantaggi e svantaggi nell'utilizzo delle diverse tipologie di apparecchiature.

Tipo di calorimetro	Vantaggi	Svantaggi
Adiabatico	<p>Le variazioni di temperatura sono proporzionali alla conversione.</p> <p>Apparecchiatura relativamente semplice.</p> <p>Monitoraggio veloce.</p>	<p>La variazione di temperatura influenza la cinetica delle reazioni (insorgono reazioni secondarie). Si necessita perciò di modelli matematici ad hoc per non falsare i risultati.</p> <p>Rischio di reazioni molto esotermiche.</p> <p>Non applicabile a reazioni endotermiche.</p> <p>Non applicabile ai reattori industriali.</p>
Isotermo	<p>La velocità di reazione è proporzionale al flusso di calore.</p> <p>Simula bene il comportamento di reattori in scala pilota ed industriale.</p> <p>E' possibile determinare il coefficiente globale di scambio termico.</p>	<p>E' necessario un monitoraggio della temperatura molto preciso.</p> <p>Il coefficiente globale di scambio termico deve essere determinato attraverso una calibrazione.</p> <p>Apparecchiatura complessa.</p>
Isoperibolico	Apparecchiatura molto semplice,	La temperatura influenza la

	formata da un termostato e da un termometro.	cinetica di reazione, dunque anche in questo caso è necessario un modello matematico per determinare i parametri cinetici.
--	--	--

**Tabella 2.2:** Confronto tra calorimetri di reazione operanti in regime adiabatico, isoterma e isoperibolico

### 2.6.1 Calorimetria isoterma

I calorimetri isoterma sono i più usati in quanto i risultati che si ottengono sono direttamente applicabili ai reattori industriali; questi possono lavorare in modalità di bilancio di calore o flusso di calore. I primi hanno un impiego limitato dal fatto che la risoluzione del bilancio di energia si fa imponendo costante il flusso di calore scambiato tra reattore e camicia: questo significa considerare costante il prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico e la superficie di scambio, cosa non verosimile nelle condizioni industriali di processo.

Quelli a flusso di calore si basano invece sul controllo del flusso tra il reattore e il fluido circolante nella camicia, come avviene per il controllo termico nei reattori industriali ad esempio nelle polimerizzazioni dove la viscosità varia molto durante il processo.

### 2.6.2 Calorimetria isoperibolica

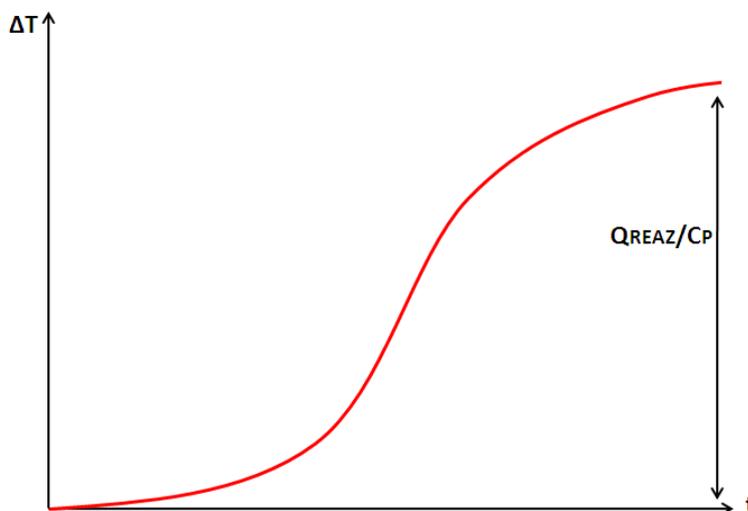
I calorimetri isoperibolici consentono di ottenere risultati molto simili a quelli dei calorimetri isoterma, senza necessitare di complessi sistemi di regolazione e monitoraggio della temperatura. Il sistema di termostatazione viene mantenuto a temperatura costante, ma sono richiesti modelli matematici per eliminare l'effetto della stessa sui parametri cinetici.

### 2.6.3 Calorimetria adiabatica

Questo ramo della calorimetria è fondamentale negli studi di sicurezza e analisi del rischio, in quanto consente di simulare in laboratorio il comportamento di un processo in situazione runaway, quando cioè il calore sviluppato dalla reazione non riesce ad essere smaltito dal sistema di raffreddamento. Il difetto principale di queste apparecchiature consiste nel dover applicare modelli matematici per valutare l'effetto della temperatura sui parametri cinetici e quindi sulla velocità di reazione. Il mancato controllo della temperatura comporta anche il rischio di innesco di reazioni secondarie e il rischio di esplosioni.

I calorimetri adiabatici sono formati da un vaso Dewar isolato in modo da non scambiare calore con l'esterno, che è sede della reazione, ed uno o più misuratori di temperatura (termocoppie). Tipicamente durante una reazione esotermica adiabatica si riscontra un profilo sigmoidale di

temperatura nel tempo, come quello riportato in figura 2.6. Dalla conoscenza dell'aumento finale di temperatura si può risalire al rapporto tra calore di reazione e calore specifico della massa reagente.



**Figura 2.6:** Tipico profilo di temperatura nel tempo all'interno di un calorimetro adiabatico, sede di una reazione esotermica.

Dai dati raccolti durante il test adiabatico si possono calcolare  $\Delta T_{ad}$ , il rateo di crescita della temperatura e della pressione, i picchi massimi di questi due parametri, la velocità di reazione globale e la resa di conversione. Il  $\Delta T_{ad}$  si calcola come:

$$\Delta T_{ad} = \frac{n(-\Delta H_R)}{mC_p}$$

Questo calcolo può essere inficiato dall'inerzia chimica del porta campione, che assorbe parte del calore generato; per quantificare questo effetto si usa il Phi Factor ( $\Phi$ ). L'equazione che lo descrive è la seguente:

$$\Phi = \frac{\Delta T_{ad,teo}}{\Delta T_{ad,sper}} = \frac{m_s C_{ps} + m_c C_{pc}}{m_s C_{ps}}$$

Uno dei principali vantaggi di tali calorimetri è la capacità di rilevare la presenza di reazioni secondarie e di decomposizioni che possono aggravare il rischio del processo studiato.

La calorimetria è quindi uno strumento fondamentale per il rilevamento dei dati riguardanti ogni tipo di processo, necessari a rendere più sicuro ingegneristicamente l'impianto stesso ma anche a rendere in generale più sicuro l'ambiente evitando incidenti che coinvolgano i lavoratori.

# Nomenclatura

$T$  = temperatura di processo ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$\Delta H_R$  = calore di reazione (kcal/kmol, J/kg)

$c_p$  = calore specifico a pressione costante (kcal/kmol  $^{\circ}\text{C}$ , J/kg K)

$T_R$  = temperatura interna al reattore ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$\Delta T_{ad}$  = differenza di temperatura adiabatica ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$T_{onset}$  = temperatura di inizio isoterma ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$Q$  = potenza sviluppata (W)

$U$  = coefficiente globale di scambio termico ( $\text{W}/\text{m}^2 \text{K}$ )

$S$  = superficie di scambio termico ( $\text{m}^2$ )

$m_j$  = massa del fluido in camicia (kg)

$c_{pj}$  = calore specifico a pressione costante del fluido in camicia (kcal/kmol  $^{\circ}\text{C}$ , J/kg K)

$T_{jIN}$  = temperatura di ingresso del fluido refrigerante ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$T_{jOUT}$  = temperatura di uscita del fluido refrigerante ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$r$  = velocità di reazione ( $\text{mol}/\text{s m}^3$ )

$V$  = volume della massa reagente ( $\text{m}^3$ )

$T_{amb}$  = temperatura ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ )

$n$  = quantità di reagente (mol)

$m_s$  = massa del campione (g)

$m_c$  = massa del portacampione (g)

# Bibliografia

1. Casson, V. (2006-2007), Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova.
2. Ferrara, I. (1998-1999), Utilizzo di tecniche calorimetriche integrate per lo studio di processi di polimerizzazione, *Tesi di Dottorato di Tecnologie ed Economia dei Processi e dei Prodotti per la salvaguardia dell'Ambiente*, Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, Università di Messina.
3. HEL, *Manuale operativo TSu*.
4. Russo, A. (2005-2008), Analisi di sicurezza industriale e protezione ambientale di processi di polimerizzazione, *Tesi di Dottorato di Sicurezza Nucleare ed Industriale*, Scuola di dottorato "L. da Vinci", Università di Pisa.
5. TA Instruments, *Basic theory and Application Training for Differential Scanning Calorimetry*.

# Capitolo 3

## Sistemi di rilevamento precoce di reazioni fuggitive

In questo capitolo verranno analizzate le condizioni di sicurezza che è necessario mantenere durante un processo industriale, questione di primaria importanza al fine di evitare danni agli impianti stessi, ma anche alle persone e all'ambiente.

Come già detto, se la velocità di generazione del calore nel sistema supera quella di smaltimento dello stesso, la temperatura della massa reagente inizia a crescere fino ad assumere un comportamento auto-accelerante (o self-accelerating). Le conseguenze sono l'accumulo di calore in breve tempo e il possibile innesco di reazioni secondarie fuggitive che possono provocare incidenti. Soprattutto in reattori in cui si sviluppano processi isotermi è fondamentale quindi disporre di sistemi di controllo che rilevino situazioni di pericolo fin dal loro insorgere, in modo da dare il tempo all'operatore di adottare le contromisure di sicurezza previste.

### 3.1 Early Warning Detection System (EWDS)

Allo scopo di prevenire situazioni di pericolo fin dal loro insorgere sono stati studiati e sviluppati gli *early warning detection system* (EWDS). Un efficace sistema di questo tipo è caratterizzato da un buon compromesso tra sensibilità ed affidabilità, in modo da distinguere tra situazioni pericolose e non, nonché evitare falsi allarmi. Il sistema deve essere inoltre indipendente dal processo, basandosi sul minor numero possibile di variabili per poter essere usato in più casi senza la necessità di costruire volta per volta un modello ad hoc.

Un modello EWDS si sviluppa in tre fasi:

1. Un'interfaccia con il processo per l'acquisizione dei dati (monitoraggio);
2. Un criterio che distingua le situazioni di pericolo da quelle che non lo sono (rilevamento);
3. Una procedura di innesco di allarmi (diagnosi e valutazione).

Gli EWDSs si possono distinguere in tre categorie:

1. Quelli che usano solo dati misurati nel sistema, ovvero per i reattori chimici le temperature, le loro derivate o entrambe, come ad esempio il criterio di Hub e Jones; in alcuni studi sono stati usati anche dati di pressione o concentrazione;
2. Quelli che usano un modello del sistema, delle misure sperimentali disponibili e solitamente un filtro Kalman o uno equivalente per stimare le variabili non misurabili;
3. Quelli che non usano un modello matematico, ma che derivano informazioni sul comportamento dello stesso dalla ricostruzione dello spazio delle fasi usando misure di variabili del sistema. Questo approccio prende spunto dalla teoria del caos, in cui la caratterizzazione del sistema avviene attraverso la divergenza.

Di seguito verranno meglio descritti i criteri di Hub e Jones e della teoria del caos, in quanto utilizzati per l'elaborazione dei dati sperimentali ottenuti durante il lavoro svolto in laboratorio.

### 3.2 Criterio di Hub e Jones

Quello di Hub e Jones fu il primo criterio on-line con caratteristiche di indipendenza dal processo (1986). Esso, usato anche in ambito industriale, considera che lo stato di pericolo per il sistema inizi quando sia la derivata prima della differenza di temperatura tra reattore e camicia, che la derivata seconda della temperatura del reattore fatte entrambe rispetto al tempo diventino positive:

$$\frac{d(T_R - T_J)}{dt} > 0$$

e

$$\frac{d^2(T_R)}{dt^2} > 0$$

ovvero quando il sistema comincia a riscaldarsi più rapidamente rispetto alla sua velocità di dissipazione del calore.

Questo criterio deriva dall'equazione di bilancio per l'energia:

$$Q_{\text{chem}} = C_p \frac{dT_R}{dt} + US(T_R - T_J)$$

che derivata permette di isolare i due termini riferiti alle derivate in modo da studiarne la positività.

Teoricamente i vantaggi nell'utilizzo di questo criterio stanno nel fatto che non richiede alcuna impostazione o informazione preliminare sul sistema in particolare, e che le uniche due misure necessarie sono la temperatura del reattore e quella esterna. Lo svantaggio principale è dato dal disturbo che presentano i segnali sulle misure: nella derivazione questo viene amplificato e può inficiare considerevolmente il risultato della valutazione.

Per evitare l'insorgere di falsi allarmi ed attenuare l'effetto di amplificazione del disturbo bisogna quindi inserire filtri digitali di alto ordine ed utilizzare vari algoritmi; nelle applicazioni pratiche sono ammessi piccoli valori positivi delle derivate entro certi limiti stabiliti in base al sistema studiato.

Per adattare il criterio a reattori non incamiciati, come nel nostro caso, si considerano semplicemente la derivata prima e seconda della temperatura del campione rispetto al tempo. Quando il valore della derivata prima è maggiore del rateo di riscaldamento del forno si pone l'inizio del fenomeno fuggitivo. Per valutare più precisamente il valore della  $T_{\text{onset}}$  si guarda la derivata seconda, dove questa è maggiore di zero.

Il valore della derivata prima della temperatura rispetto al tempo è dato on-line dallo strumento stesso. Per calcolare la derivata seconda si può utilizzare il software fornito da HEL (iQ 1.2.9.7): questo procede a filtrare i dati rilevati durante il processo e calcolare le derivate. In alternativa è stato usato un foglio di calcolo scientifico (SigmaPlot 9.0) che, attraverso delle trasformate scritte dall'operatore, calcola le derivate.

### 3.3 Criterio basato sulla teoria del caos

Con questo approccio si assume che per un tempo tendente all'infinito (ovvero quando la reazione è terminata), la traiettoria del sistema tende ad un punto fisso; questo significa che traiettorie di punti diversi convergono nello stesso punto finale pur percorrendo orbite differenti, le quali orbite durante il processo possono divergere. Si tratta perciò di studiare la dinamica di collasso delle orbite.

Se i parametri del processo sono prossimi alla condizione di runaway, un piccolo cambiamento di questi comporta un drastico cambiamento nel comportamento delle traiettorie nello spazio delle fasi. Tale cambiamento può essere quantificato attraverso lo studio della divergenza delle traiettorie stesse.

Allo stesso modo, nel caso di reattori chimici, la caratterizzazione della sensitività si basa sul calcolo della divergenza, che non è altro che la somma delle derivate parziali dei bilanci di materia ed energia fatte rispetto a temperatura e conversione.

L'applicazione on-line di questo criterio richiede la costruzione dello spazio delle fasi nel tempo a partire dai dati sperimentali di temperatura e pressione e poi di compararlo con quello iniziale. Dall'evoluzione della divergenza nel tempo si possono distinguere le condizioni di pericolo: se questa diventa positiva il sistema può degenerare in un processo fuggitivo.

I risultati ottenuti dall'applicazione di questo metodo dimostrano che questo è in grado di distinguere tra situazioni pericolose e non, senza produrre falsi allarmi per vari tipi di reattori, operanti in diverse condizioni, durante processi che coinvolgono diversi tipi di reazioni, permettendo di definire i limiti di sicurezza e anche l'ottimo di esercizio del reattore.

La determinazione dell'inizio di un fenomeno fuggitivo si può fare attraverso un monitoraggio di temperatura e pressione; studi hanno dimostrato che la temperatura permette di captare prima l'insorgere della reazione fuggitiva, ma non risulta sempre affidabile specialmente nel caso della presenza di incondensabili che porta ad elevati aumenti di pressione anche per differenziali aumenti di temperatura. Essendo poi la sovrappressione il fattore più pericoloso in un reattore, spesso si sceglie di usare la pressione come parametro di rilevamento delle runaway, con lo svantaggio che spesso i sensori di pressione sono soggetti a depositi che ne determinano il malfunzionamento.

### *3.3.1 Stato dinamico e spazio delle fasi*

Lo stato dinamico è un concetto che nasce dall'esigenza di costruire modelli per sistemi che evolvono secondo una regola che lega lo stato presente agli stati precedenti. Se l'evoluzione è continua, la regola sarà un'equazione differenziale.

Gli stati dinamici sono definiti da:

1. Lo spazio delle fasi, cioè un insieme i cui elementi rappresentano tutti gli stati possibili che il sistema può assumere. Nel nostro caso la struttura dello spazio delle fasi è quella di uno spazio topologico, cioè l'oggetto base della topologia: si tratta di un concetto molto generale di spazio, accompagnato da una nozione di "vicinanza" definita nel modo più debole possibile dal punto di vista matematico.
2. L'insieme dei tempi, che nel nostro caso è l'insieme dei numeri reali  $\mathbb{R}$  perché il sistema dinamico è continuo.
3. L'evoluzione, ovvero il cambiamento degli stati del sistema nel tempo, che viene rappresentata tramite un insieme di funzioni che nel caso dello spazio topologico sono omeomorfismi, cioè un'applicazione tra due strutture algebriche dello stesso tipo che conserva le operazioni in esse definite.

La ricostruzione dello spazio delle fasi serve a descrivere il comportamento dinamico del sistema attraverso un'analogia geometrica: a ciascuno stato del sistema corrisponde un punto nello spazio delle fasi e la sua evoluzione è rappresentabile da una traiettoria. In un reattore chimico questo è rappresentato da concentrazioni di specie chimiche e dalla temperatura; le traiettorie durante la reazione convergono ad un punto finale, ma nel caso di una reazione fuggitiva si rileva una divergenza.

### *3.3.2 Sistemi dissipativi e contrazione di volume dello spazio delle fasi*

Si consideri un sistema di equazioni differenziali ordinarie che consiste nei bilanci di materia ed energia:

$$\frac{dx(t)}{dt} = F[x(t)]$$

dove  $x(t)$  è una funzione non lineare e continua di  $x$  solitamente non nota.

Al tempo  $t > 0$  si passa dalla condizione iniziale  $x(0)$  alla condizione  $x(t)$ . Allo stesso modo tutti i punti iniziali che stanno in una certa regione  $\Gamma(0)$  si ritrovano in un'altra regione  $\Gamma(t)$ . Sia  $V(t)$  il volume della regione  $\Gamma(t)$ ; questo si può esprimere attraverso il teorema di Liouville:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \int_{\Gamma(t)} \text{div}F[x(t)] dx_1(t) \dots dx_d(t),$$

Dove

$$\text{div}F[x(t)] = \frac{\partial F_1[x(t)]}{\partial x_1(t)} + \dots + \frac{\partial F_d[x(t)]}{\partial x_d(t)}.$$

Assumendo che questo volume  $d$ -dimensionale sia piccolo abbastanza da poter considerare la divergenza costante su di esso, allora si ha:

$$\frac{dV(t)}{dt} = V(t) \cdot \text{div}F[x(t)],$$

e dunque

$$\int_0^t \frac{dV(\tau)}{d\tau} = \int_0^t \text{div}F[x(\tau)] d\tau,$$

che significa che lo spazio delle fasi iniziale  $V(0)$  si restringe o si dilata nel tempo in  $\mathbb{R}^d$  secondo la seguente

$$V(t) = V(0) e^{\int_0^t V(\tau) \cdot \text{div}F[x(\tau)] d\tau},$$

quindi per un sistema come quello descritto sopra la velocità di cambiamento del volume infinitesimo  $V(t)$  che segue un'orbita  $x(t)$  è data dalla divergenza del flusso, che localmente equivale alla traccia della matrice Jacobiana di  $F$ . Siccome l'integrale di una funzione strettamente positiva (o negativa) è a sua volta strettamente positivo (o negativo) e quello di una funzione identicamente nulla è zero, se la  $\text{div}F(x) < 0$  per ogni  $x$  nello spazio delle fasi, allora il flusso delle traiettorie si contrae (sistemi dissipativi); altrimenti se  $\text{div}F(x) > 0$  si espande e se  $\text{div}F(x) = 0$  si conserva.

### 3.3.3 Ricostruzione dello spazio delle fasi

Un metodo che permette di calcolare la divergenza on-line senza dover risolvere le equazioni differenziali è la teoria dell'*embedding* (immersione): questa descrive una serie di misure nel tempo attraverso uno stato delle fasi topologicamente simile a quello dinamico di interesse.

Sia

$$s(t) = h[x(t)]$$

una serie di misure sperimentali (nel tempo) di una variabile del sistema denominata  $s(t)$ , in cui  $h$  generalmente non è nota.

Il problema della ricostruzione dello spazio delle fasi è quello di dover usare un numero finito di variabili. Tekens ha dimostrato che, in certe condizioni, la ricostruzione dello spazio delle fasi di un sistema dinamico  $d$ -dimensionale si può fare attraverso un numero limitato di variabili.

I metodi per la ricostruzione dello spazio delle fasi si diversificano in base ai parametri coordinativi utilizzati:

- vettori di *embedding* a ritardo di tempo ( $\{s(t), s(t-\Delta t), s(t-2\Delta t), \dots, s(t-(d_E-1)\Delta t)\}$ );
- coordinate derivate ( $\{s(t), ds(t)/dt, \dots, d^{(d_E-1)}s(t)/dt^{(d_E-1)}\}$ );
- coordinate integrali ( $\{s(t), I_1[s(t)], \dots, I_{d_E-1}[s(t)]\}$ ).

Anche se a livello teorico tali metodi dovrebbero portare a risultati equivalenti, questo non accade sempre a causa della presenza di rumori nei dati sperimentali, per la loro lunghezza finita e per la non stazionarietà del sistema. Studi recenti hanno comparato i diversi metodi e hanno dimostrato che comunque i risultati sono simili tra loro. Il metodo applicato durante questo lavoro prevede l'uso di vettori di *embedding* a ritardo di tempo, che, pur essendo molto sensibili al rumore, hanno il vantaggio di avere un preciso significato fisico; è quindi necessario fissare il parametro  $\Delta t$  di ritardo temporale e la dimensione di embedding  $d_E$ .

Nel nostro sistema c'è una sola sonda di pressione e una sola sonda di temperatura, quindi le variabili per la ricostruzione sono  $[P(t), P(t-\Delta t)]$  e  $[T(t), T(t-\Delta t)]$ , inoltre  $d_E=2$ .

### 3.3.4 Calcolo della divergenza

Dopo aver ricostruito lo spazio delle fasi dai dati di temperatura e pressione, il secondo passaggio prevede il calcolo della divergenza del sistema. Dalle equazioni del paragrafo 3.2.2 si ricava che

$$divF(x) = \frac{V^\circ(t)}{V(t)}$$

dove  $V^\circ(t)$  è la variazione di volume dello spazio delle fasi nel tempo.

A causa della contrazione tipica dei sistemi dissipativi il denominatore di quest'ultima equazione tenderà velocemente a zero; siccome per definizione un volume è sempre positivo, dire che  $divF(x)>0$  equivale a verificare che  $\Delta V(t)>0$ , dove  $\Delta V(t)$  è la variazione infinitesima del volume nello spazio delle fasi. In questo modo si ovvia al problema di dividere tra loro due numeri molto piccoli come  $V^\circ(t)$  e  $V(t)$ , evitando errori numerici.

Il volume si calcola con la seguente equazione:

$$V(t) = \left| \det \begin{bmatrix} Q_1^x - Q_0^x & Q_2^x - Q_0^x \\ Q_1^y - Q_0^y & Q_{21}^y - Q_0^y \end{bmatrix} \right| =$$

$$= \det \begin{bmatrix} s(t) - s(t - \Delta t) & 0 \\ 0 & s(t) - s(t - 2\Delta t) \end{bmatrix};$$

dove  $(Q_i^x, Q_i^y)$  sono i componenti x e y del vettore  $Q_i$ ; si calcola poi  $\Delta V(t)$ :

$$\Delta V(t) = \frac{V(t) - V(t - \Delta t_1)}{\Delta t_2}$$

In figura 3.1 è illustrata l'evoluzione nel tempo del volume dello spazio delle fasi per un sistema con  $d_E$  pari a due ed utilizzando la traiettoria di temperatura del campione. In questo caso il volume è rappresentato da un'area. L'intervallo di tempo tra due operazioni di calcolo del volume è  $\Delta t_1$ , mentre  $\Delta t_2$  è l'intervallo di tempo tra due punti nello spazio delle fasi.

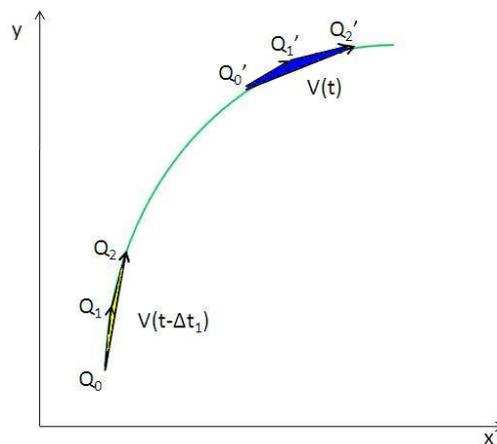


Figura 3.1: Evoluzione del volume dello spazio delle fasi.

Quando

$$\Delta V(t) > \Delta V(t)_{lim}$$

il sistema EWDS dà un segnale di allarme; il valore di  $\Delta V(t)_{lim}$  si determina attraverso dei dati di riscaldamento e raffreddamento del sistema.

### 3.3.5 Descrizione del software utilizzato

Per poter utilizzare il criterio della divergenza ed il calcolo della contrazione di volume per i dati rilevati con i calorimetri è necessario apportare delle modifiche, in quanto anche questi criteri nascono per esser applicati a reattori incamiciati. Innanzitutto non è possibile, a causa della configurazione del calorimetro TSu, applicarli on-line come invece è stato fatto in alcuni studi di calorimetria di reazione. Si lavora quindi su dati di temperatura e pressione raccolti durante la prova. Nel nostro caso valuteremo il massimo della divergenza e  $\Delta V$  per vedere con quanto anticipo i criteri riescono a rilevare il sopraggiungere del fenomeno fuggitivo, una volta noto dai profili sperimentali il tempo a cui corrisponde il massimo delle variabili di processo. Si è scelto

di applicare i criteri sia a dati di temperatura che di pressione per vedere dove questi danno i migliori risultati e sono più affidabili in termini di falsi allarmi. I risultati sui dati di temperatura verranno paragonati a quelli ottenuti con il criterio di Hub & Jones.

Gli algoritmi dei criteri sono scritti mediante delle trasformate di SigmaPlot, e necessitano di dati campionati a intervalli di tempo costanti. Il software dello strumento invece prevede intervalli di campionamento diversi in base al rateo di crescita dei parametri controllati: quando questi variano velocemente (nelle situazioni fuggitive) lo strumento abbassa il tempo di campionamento per fornire dei profili più possibile accurati. Questa opzione è in realtà modificabile dall'operatore, ma usare tempi di campionamento costanti durante la prova implicherebbe una perdita di dettaglio per tempi troppo alti, o la creazione di file troppo pesanti per tempi troppo bassi. Su questi profili è possibile applicare gli algoritmi dei criteri, con un ritardo temporale impostato a un secondo; le trasformate restituiscono quindi gli andamenti di divergenza e  $\Delta V$  durante tutto l'esperimento. Nel capitolo successivo saranno riportati tutti i risultati sperimentali.

# Nomenclatura

$T_R$  = temperatura interna al reattore ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$T_J$  = temperatura in ingresso del fluido refrigerante ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$T_{\text{onset}}$  = temperatura di inizio esotermia ( $^{\circ}\text{C}$ , K)

$Q$  = potenza sviluppata (W)

# Bibliografia

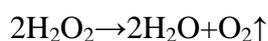
1. C. Ampelli, Monitoraggio e controllo di reattori per sistemi altamente reattivi, *Tesi di dottorato di Sicurezza Nucleare e Industriale*, Dipartimento di Chimica Industriale ed Ingegneria dei Materiali, Università di Pisa.
2. J. Bosch, F. Strozzi, T.J. Snee, F. Strozzi, J.A. Hare, J.M. Zaldivar, A comparative analysis between temperature and pressure measurement for early warning of runaway initiation, *Journal of Loss Prevention in the process industries*, **17**, 389-395, 2004.
3. D. Di Bella, Studio di reazioni fuggitive (runaway reactions) mediante l'uso di tecniche calorimetriche integrate, *Tesi di dottorato di Sicurezza Nucleare e Industriale*, Dipartimento di Chimica Industriale e d Ingegneria dei Materiali, Università di Pisa.
4. Casson, V. (2006-2007), Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova.
5. L. Hub, J.D. Jones, Early on-line Detection of Exothermic Reactions, *Plant/Operation Progress*, **5**, 221, 1986.
6. P. F. Nolan, J. A. Barton, Some lessons from thermal-runaway incident, *Journal of Hazardous Materials*, **14**, 233-239, 1987.
7. Russo, A. (2005-2006), Analisi di sicurezza industriale e protezione ambientale di processi di polimerizzazione, *Tesi di Dottorato di Sicurezza Nucleare ed Industriale*, Scuola di dottorato "L. da Vinci", Università di Pisa.
8. F. Tekens, Detecting strange attractors in fluid turbulence, *Dynamical Systems and Turbulence*, Springer, Berlin, 336-381, 1981.
9. J.M. Zaldivar, J. Cano, M.A. Alòs, J. Sempere, R. Nomen, D. Lister, G. Maschio, T. Obertopp, E.D. Gilles, J. Bosch, F. Strozzi, A general criterion to define runaway limits in chemical reactors, *Journal of Loss Prevention in the process industries*, **16**, 187-200, 2003.

# Capitolo 4

## Analisi della decomposizione del perossido di idrogeno

In questo capitolo verranno analizzati i dati riguardanti la prima parte delle prove effettuate in laboratorio: le decomposizioni del perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tramite screening calorimetrico effettuato con il TSu.

Il perossido utilizzato viene venduto al 35% in peso in acqua, e la reazione di decomposizione è la seguente:



quindi al termine della reazione ci si aspetta di avere un aumento di pressione dovuto alla produzione di ossigeno.

Lo scopo dell'analisi effettuata è di definire i campi runaway e non runaway in modo da rilevare le temperature a cui condurre le decomposizioni.

### 4.1 Preparazione del campione

La prima fase della procedura consiste nella preparazione del campione.

Prima di tutto viene pesata la cella vuota, che deve essere pulita e asciutta nel caso in cui la cella venga usata per più analisi dello stesso perossido, in modo da non inficiare i nuovi risultati. La cella utilizzata per il set di prove è stata unica, in stainless steel, dal peso di circa 15 g.

Dopo questa fase viene pesato il campione in un becher a parte; nel nostro caso il peso standard di perossido scelto è di 3 g. Tramite una siringa in vetro il campione viene iniettato nella cella, e il tutto viene nuovamente pesato per constatare eventuali perdite di reagente.

A questo punto la cella viene fissata al coperchio dell'apparecchiatura tramite un giunto di tipo Swagelok, il coperchio viene chiuso infilando la cella all'interno del forno (che non fa tenuta di pressione) e viene posizionata la copertura in plexiglass di sicurezza. Dopo aver controllato che

la valvola di sfiato sia chiusa (quando si lavora in modalità *closed cell*), è possibile inserire nel software i parametri richiesti e far iniziare l'esperimento.

Quando si decide di lavorare in modalità *open cell* alla valvola di sfiato viene collegato il vessel di espansione che fornisce quindi un volume aggiuntivo in modo da studiare anche il caso di decomposizioni in ambiente non confinato.

Le tipologie di analisi effettuate sono principalmente due:

1. Analisi in rampa con velocità di riscaldamento di 1.5°C/min, che forniscono una stima immediata della temperatura di onset;
2. Analisi isoterme a temperatura costante, per il calcolo dei parametri cinetici tramite foglio di calcolo di Sigma Plot grazie all'uso di trasformate implementate dall'utente.

Ogni prova è stata poi condotta secondo diverse modalità:

1. Rampe, in modalità *open cell*, *closed cell*, in pressione e a pressione ambiente;
2. Isotherme, in modalità *open cell* a pressione ambiente e in pressione per le quattro temperature monitorate di 45°C, 67.5°C, 90°C e 120°C, e in modalità *closed cell* con gli stessi accoppiamenti.

La varietà delle prove effettuate era necessaria per avere un set di dati completo che potesse tenere in considerazione tutti i possibili fenomeni; le prove a temperatura inferiore all'onset trovato dalle prove in rampa per cercare di tenere sotto controllo le runaway, cioè avere decomposizioni complete senza perdita di controllo della reazione, le prove a 90°C per avere dei fenomeni esotermici più repentini e quindi le prime rilevazioni della perdita di controllo, e le prove a 120°C per osservare dei fenomeni di evaporazione del solvente (in questo caso acqua).

In un foglio di calcolo Excel sono stati riportati tutti i dati relativi ad ogni prova, con relativi pesi, densità, temperature e pressioni a fine reazione per il calcolo immediato della resa: un esempio di questa tabulazione è riportato in tabella 4.1.

I dati della resa sono calcolati stechiometricamente a partire dalla reazione: non potendo conoscere la composizione del liquido residuo nella cella non disponendo di altre analisi, i calcoli vengono effettuati sul lato gas, partendo dalle moli iniziali di aria presenti nella cella. Conoscendo le moli finali di gas contenuto posso calcolare le moli di ossigeno prodotte dalla reazione, e quindi la resa.

Con i dati iniziali riguardanti il peso del perossido inserito e i dati finali del peso residuo estratto dalla cella dopo la decomposizione vengono calcolate:

- Le moli in ingresso di aria presente all'interno della cella dopo l'inserimento del liquido,

$$n_{IN} = \frac{P_{IN} * V_{free} * 10^{(-3)}}{0.0821 * T_{IN}},$$

- Le moli di gas finali presenti nella cella alla fine della decomposizione,

$$n_{FIN} = \frac{PFIN * V_{free} * 10^{(-3)}}{0.0821 * TFIN};$$

- Le moli finali di ossigeno presenti,

$$n_{O2FIN} = n_{FIN} - n_{IN};$$

- La resa quindi risulta essere

$$Resa = \frac{n_{O2FIN}}{n_{IN} \text{ campione}/2} * 100.$$

**Tabella 4.1:** Pesate prove e calcolo della resa di reazione tramite impiego di un foglio Excel.

Prova	Nome	Data	Peso cella [g]	Campione [g]	Peso HP [g]	Cella + Camp [g]
1	35%HP_CC_SS1.5C/min	3-dic	15.795	3.011	1.054	18.805
2	35%HP_CC_SS90C	15-dic	15.806	3.016	1.055	18.606
3	35%HP_CC_SS45C	16-dic	15.802	3.010	1.053	18.782
4	35%HP_CC_SS67.5C	17-dic	15.814	3.025	1.059	18.76
5	35%HP_CC_SS120C	25-feb	15.801	3.08	1.078	18.749

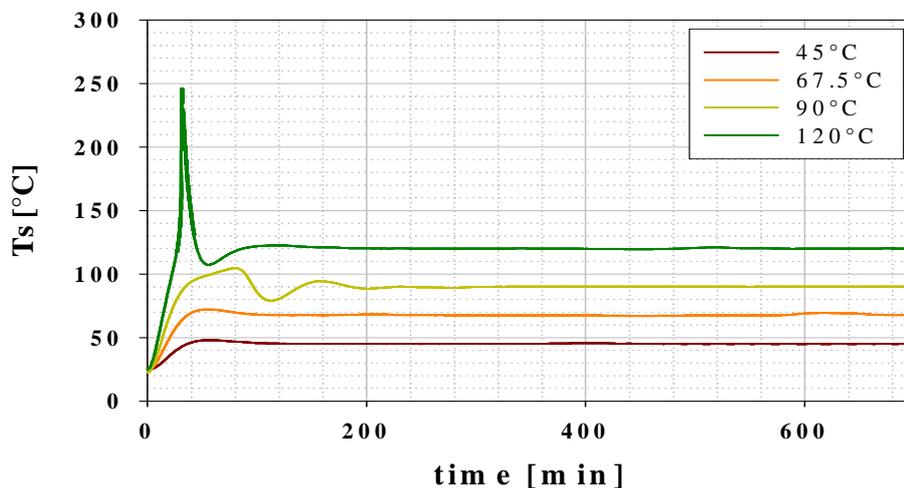
<b>Pin</b> [atm]	<b>Pfin</b> [atm]	<b>Tin</b> [K]	<b>V</b> camp	<b>V free</b> [ml]	<b>n in aria</b> [mol]	<b>n in</b> camp	<b>Peso</b> residuo	<b>Residuo</b> [ml]	<b>Vfree</b> fin [ml]	<b>n gas fin</b> tot	<b>n fin O2</b>
1.12	43.38	299.75	2.670	5.33	0.00024	0.04467	18.025	2.2301	5.7699	0.0101	0.00993
0.957	42.290	295.88	2.674	5.32	0.00021	0.04473	18.2601	2.4539	5.5461	0.0096	0.00966
0.996	2.548	300.85	2.668	5.332	0.00021	0.04464	18.7682	2.9680	5.0320	0.00052	0.00030
0.972	13.74	295.03	2.682	5.318	0.00021	0.04491	17.00	1.1858	6.8142	0.00387	0.00365
1.23	32.71	297.4	2.731	5.269	0.00027	0.0456	17.5197	1.7180	6.282	0.00842	0.00815

35.68	16.28	1.36	42.23	44.46	<b>Resa %</b>
-------	-------	------	-------	-------	---------------

La resa come si vede viene calcolata stechiometricamente; ciò significa che il calcolo dipende fortemente dalla pressione finale della cella dopo la decomposizione e dopo il raffreddamento, quindi basta una perdita nella pressurizzazione o nelle valvole presenti per rendere inattendibile il valore ottenuto. In modalità open cell la resa risulta sensibilmente minore rispetto alla modalità closed cell; questo è dovuto al fatto che le reazioni in modalità open cell sono più controllate e quindi anche la decomposizione avviene in maniera meno repentina.

I grafici 4.1 e 4.2 mostrano l'andamento della temperatura del campione nel tempo durante le prove eseguite di cui sono riportati i valori in tabella:

**Ts profile at Pamb, different T, closed cell**



**Grafico 4.1:** Andamento della temperatura del campione durante le prove isoterme per le diverse temperature.

**Ts profile at Pamb, 1.5°C/min, closed cell**

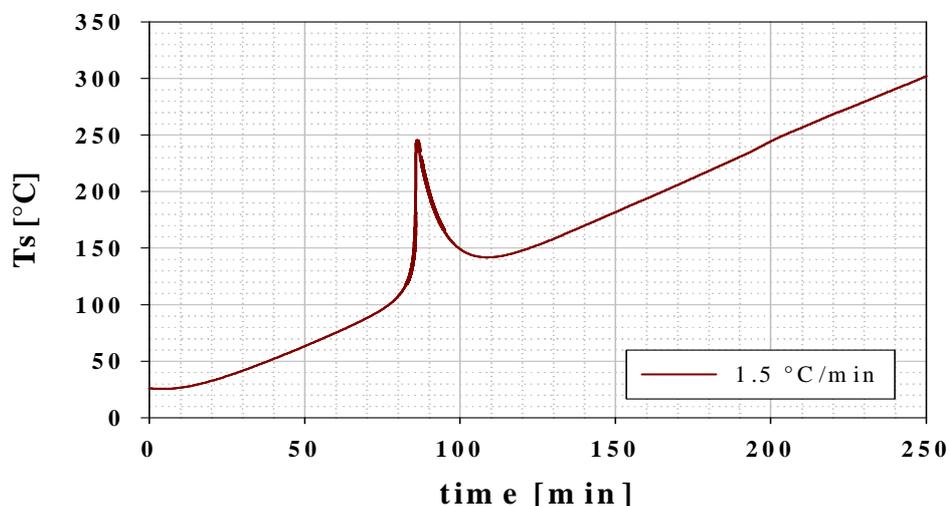


Grafico 4.2: Andamento della temperatura del campione durante la prova in rampa a 1.5 °C/min.

## 4.2 Test di riscaldamento in rampa

Per confrontare i dati ottenuti dalle prove a pressione ambiente e quelle in pressione è necessario processare il perossido nelle stesse condizioni; per questo motivo vengono condotte delle rampe di riscaldamento da 1.5 °C/min, riscaldamento relativamente lento che consente di osservare meglio i fenomeni di decomposizione.

**Ts/tim e ramped test 1.5 °C /m in, open cell**

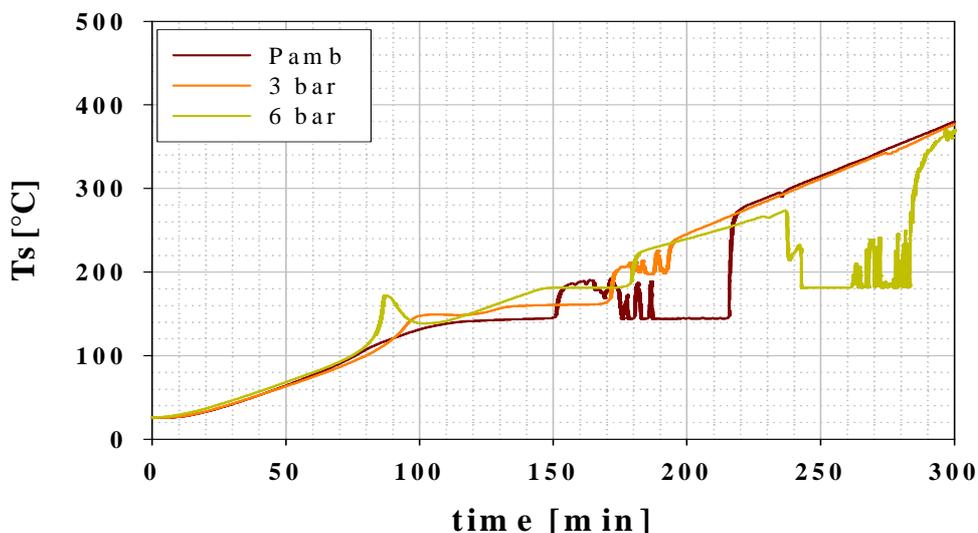


Grafico 4.3: Andamento della temperatura del campione durante le prove in rampa a 1.5 °C/min, open cell.

**dT/dt/tim e ramped test 1.5 °C /m in, open cell**

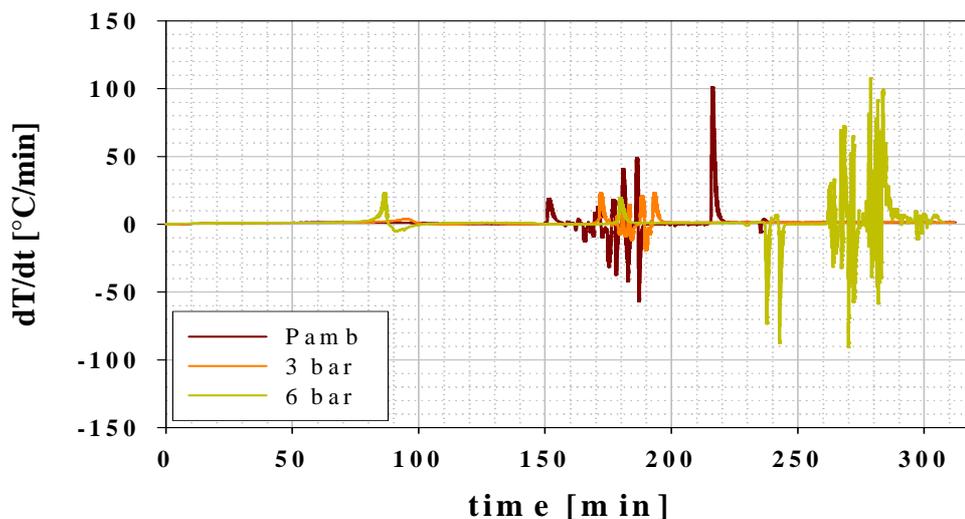
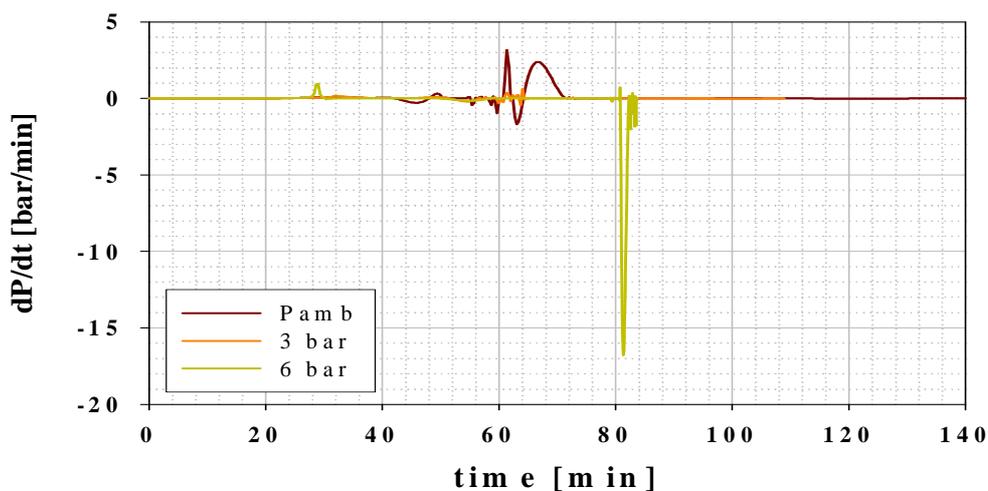


Grafico 4.4: Andamento della variazione di temperatura del campione durante le prove in rampa a 1.5 °C/min.

**dP/dt/time ramped test 1.5 °C/min, open cell**

**Grafico 4.5:** Andamento della variazione di pressione del campione durante le prove in rampa a 1.5°C/min.

I valori massimi assunti dai parametri sono riportati in tabella 4.2:

**Tabella 4.2:** Riassunto delle proprietà principali delle prove sperimentali, e relativo tempo.

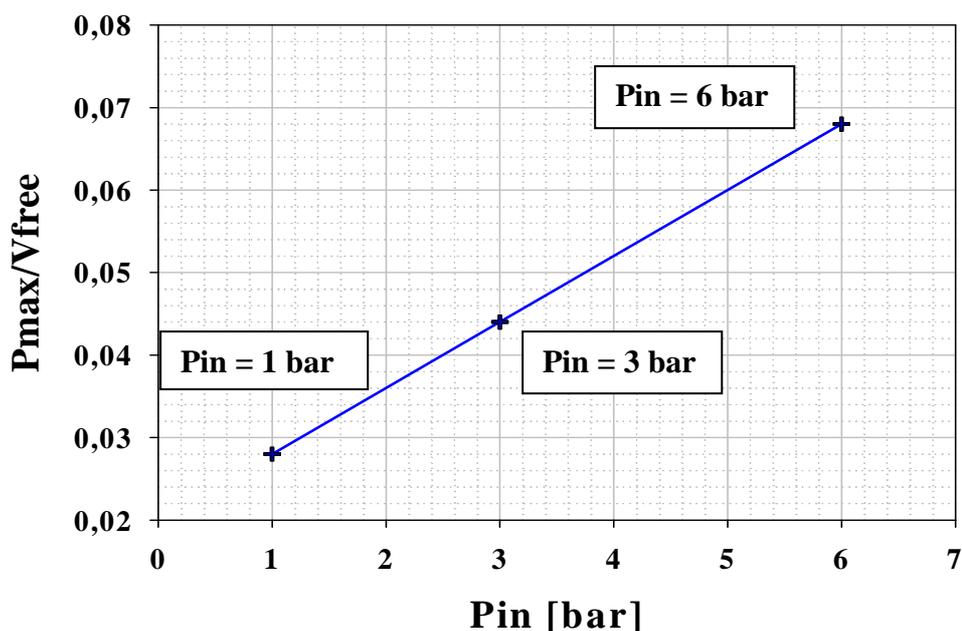
	<b>Tonset[°C]</b> (t/min)	<b>Tmax[°C]</b> (t/min)	<b>Pmax[bar]</b> (t/min)	<b>dT/dt max</b> (t/min)	<b>dP/dt max</b> (t/min)	<b>Pmax/Vfree</b> (t/min)
<b>Pamb closed cell</b>	91.671 (72.39)	245.093 (86.146)	100.431 (86.337)	134.351 (85.876)	1.6993 (82.064)	36.13982 (250.78)
<b>Pamb open cell</b>	90.945 (70.388)	192.269 (171.865)	4.723 (312.28)	100.956 (216.129)	2.3868 (66.719)	0.0428 (311.279)
<b>3 bar open cell</b>	101.712 (81.063)	210.72 (178.64)	6.8436 (311.901)	23.125 (171.958)	0.6038 (64.05)	0.0675 (309.566)
<b>6 bar open cell</b>	92.542 (70.055)	171.659 (87.4)	10.529 (305.069)	23.118 (86.423)	0.9339 (29.023)	0.103 (305.069)

Come si può notare, operando in cella chiusa, si hanno valori di picco di pressione e temperatura sensibilmente più alti rispetto ai valori ottenuti invece in cella aperta; il fenomeno fuggitivo si verifica tra i 70 e gli 80 minuti, dove viene localizzata la temperatura di onset.

Come si vede confrontando le tre prove condotte in modalità open cell, la temperatura di onset rimane praticamente costante per tutte le prove, mentre si nota un sensibile incremento del picco di pressione dovuto all'aumento della pressione iniziale a cui viene condotta la prova.

Un andamento significativo da rappresentare è quella di P/Vfree sulla pressione iniziale, come esplica il grafico seguente:

### **$P_{max}/V_{free}$ vs $P_{in}$ , ramped test open cell at different P**



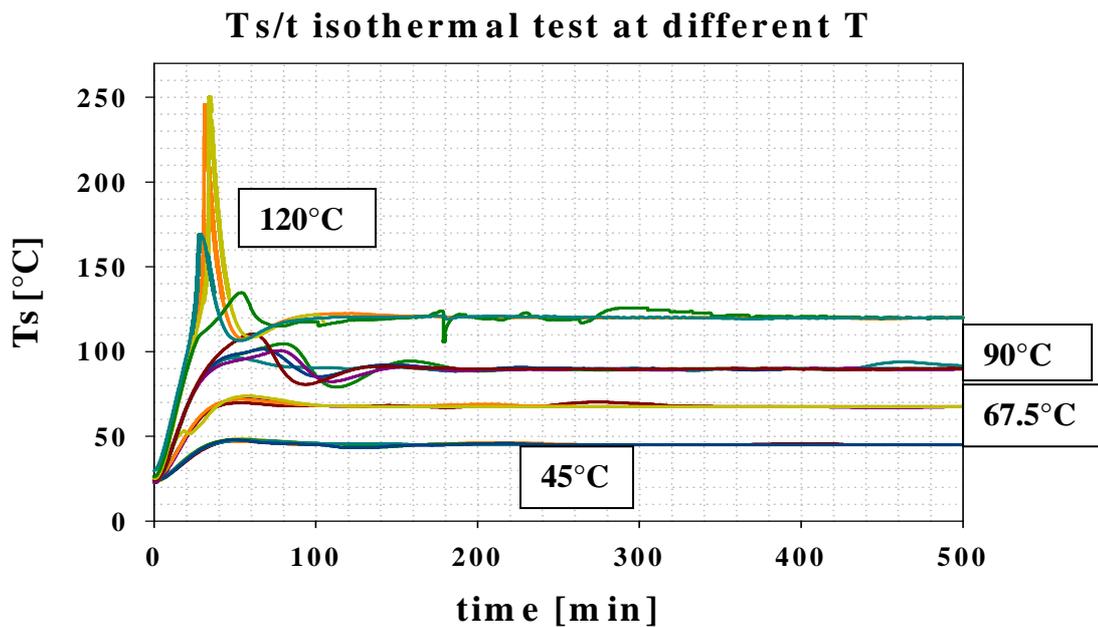
**Grafico 4.6:** Andamento della pressione massima valutata rispetto al volume libero della cella in confronto alla pressione iniziale.

Questo dato permette di prevedere il valore del picco di pressione per la decomposizione del perossido di idrogeno, semplicemente conoscendo il valore della pressione iniziale della cella.

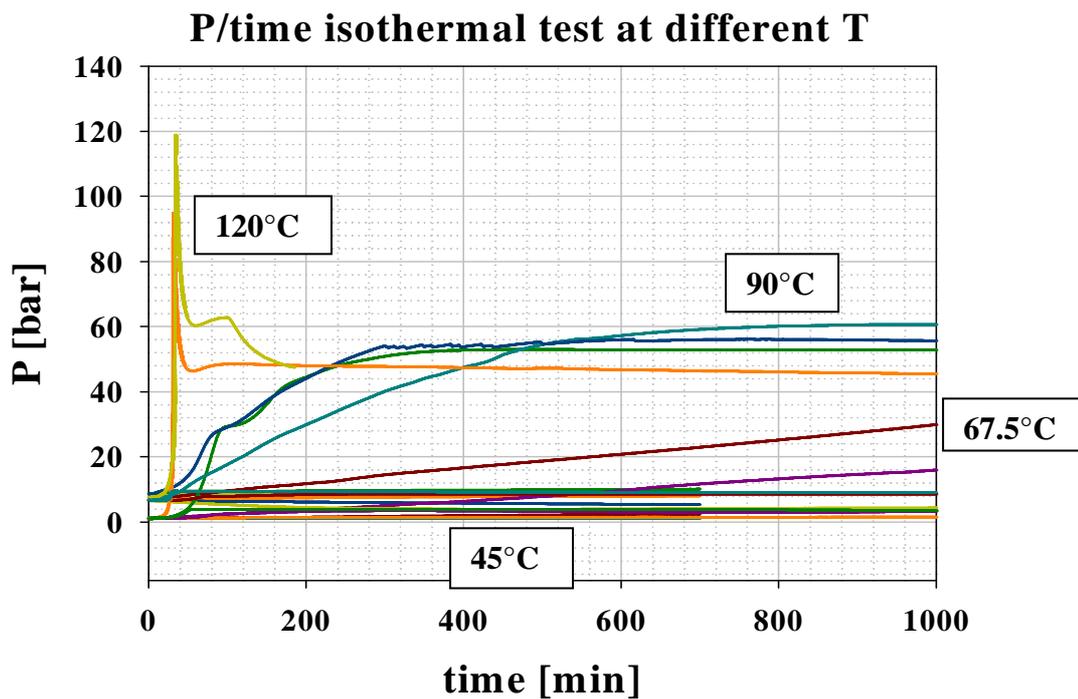
### **4.3 Test di riscaldamento isotermi**

Sulla base dei dati ottenuti dai test in rampa si ha che la temperatura di onset per il nostro campione si posiziona intorno ai 90-100°C, il primo test isoterma viene effettuato quindi a 90°C per rilevare l'andamento delle curve di decomposizione a questa temperatura. Dai dati isotermi sarà poi possibile ricavare la termodinamica di reazione.

Le prove successive sono state condotte rispettivamente a 45°C, 67.5°C e 120°C; di seguito vengono riportati i profili comparativi delle diverse prove e i valori dei principali parametri.



**Grafico 4.7:** Andamento della temperatura del campione per le prove isoterme condotte alle diverse T.



**Grafico 4.8:** Andamento della pressione del campione per le prove isoterme condotte alle diverse T.

Come si può vedere dal grafico riassuntivo 4.7, per le temperature più basse come 45°C e 67.5°C le condizioni operative non influenzano visibilmente l'andamento della curva che si mantiene infatti isoterma per tutta la prova. Questa valutazione non è più valida quando a temperature superiori la reazione diventa runaway; in questo caso infatti l'andamento non è più isoterma e il picco di temperatura raggiunto aumenta con la pressione iniziale presente nella cella.

**Tabella 4.3:** Set di prove effettuate in modalità isoterma.

	<b>Closed cell</b>	<b>Open cell</b>	<b>Pressured closed cell</b>	<b>Pressured open cell</b>
<b>45°C</b>	█	█	█	█
<b>67.5°C</b>	█	█	█	█
<b>90°C</b>	█	█	█	█
<b>120°C</b>	█	█	█	█

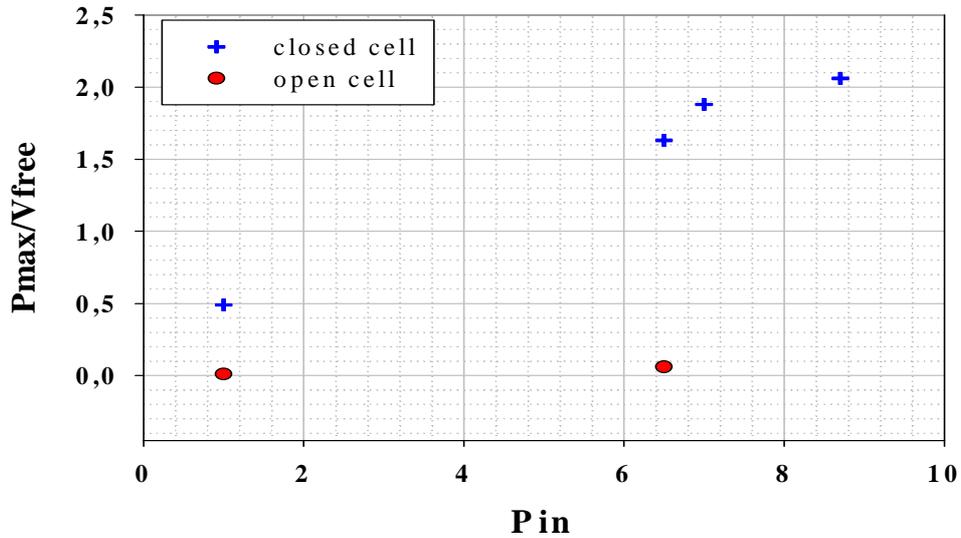
Le tabelle seguenti riassumono i valori dei principali parametri calcolati per le prove isoterme; tra parentesi è segnalato il relativo tempo in minuti a cui i valori massimi si riferiscono.

**Tabella 4.4:** Riassunto delle proprietà principali delle prove sperimentali isoterme a 45°C, e relativo tempo.

<b>Isothermal test at 45°C</b>	<b>Tmax[°C] (t/min)</b>	<b>Pmax[bar] (t/min)</b>	<b>dT/dt max (t/min)</b>	<b>dP/dt max (t/min)</b>	<b>Pmax/Vfree (t/min)</b>
<b>Pamb closed cell</b>	48.009 (57.378)	2.4034 (694.542)	0.8089 (18.348)	4.1e-3 (8.0063)	0.490149 (694.542)
<b>6.5 bar closed cell</b>	47.133 (53.375)	7.9932 (699.546)	0.8865 (15.345)	0.0187 (5.3375)	1.6305 (686.536)
<b>7 bar closed cell</b>	48.422 (54.042)	9.2476 (694.876)	0.9541 (15.012)	0.0223 (3.6695)	1.8859 (694.876)
<b>8.7 bar closed cell</b>	48.122 (54.042)	10.105 (698.212)	0.8839 (16.68)	0.0268 (3.3359)	2.060814 (698.212)
<b>P amb open cell</b>	47.685 (56.711)	1.1036 (338.931)	0.8688 (14.678)	1.25e-3 (14.345)	0.010714 (178.139)
<b>6.5 bar open cell</b>	47.912 (48.705)	6.5115 (10.341)	0.8608 (12.343)	1.4e-3 (3.3359)	0.06174 (10.341)

Come si può vedere dai dati tabulati i valori del picco della temperatura, della variazione di temperatura e della variazione di pressione nel tempo rimangono costanti durante le prove condotte nelle diverse modalità, open cell e closed cell. Il grafico seguente rappresenta la pressione massima normalizzata sul volume libero in funzione della pressione iniziale:

**P<sub>max</sub>/V<sub>free</sub> vs P<sub>in</sub>, isothermal test at 45 °C**



**Grafico 4.9:** Andamento di P<sub>max</sub>/V<sub>free</sub> rispetto alla pressione iniziale per le prove closed e open cell.

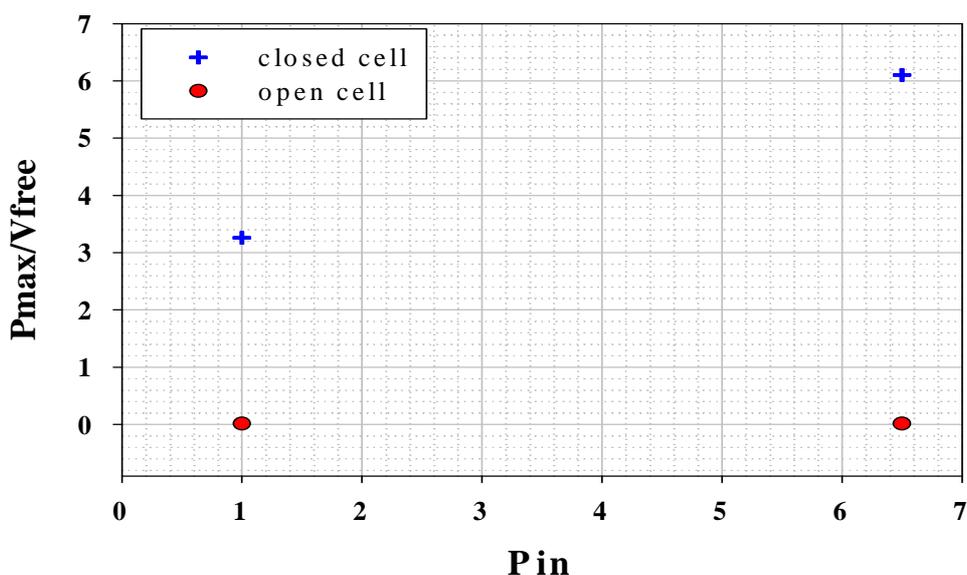
Come si evince dalla serie di dati composta da quattro punti, l'andamento è simile ai grafici discussi in precedenza, cioè normalizzando la pressione massima sul volume libero l'andamento è lineare anche per le prove condotte in modalità closed cell.

**Tabella 4.5:** Riassunto delle proprietà principali delle prove sperimentali isoterme a 67.5°C, e relativo tempo.

<b>Isothermal test at 67.5°C</b>	<b>T<sub>max</sub>[°C] (t/min)</b>	<b>P<sub>max</sub>[bar] (t/min)</b>	<b>dT/dt max (t/min)</b>	<b>dP/dt max (t/min)</b>	<b>P<sub>max</sub>/V<sub>free</sub> (t/min)</b>
<b>P<sub>amb</sub> closed cell</b>	72.118 (55.043)	15.988 (1001.004)	1.7041 (14.345)	0.0511 (1.0008)	3.26059 (1001.004)
<b>6.5 bar closed cell</b>	70.188 (55.043)	29.916 (1001.004)	1.6776 (14.678)	0.0368 (5.3375)	6.1010 (1001.004)
<b>P<sub>amb</sub> open cell</b>	71.828 (53.375)	1.5464 (1006.675)	1.7192 (14.678)	4.2941 (93.74)	0.014663 (1006.675)
<b>6.5 bar open cell</b>	71.828 (53.375)	1.505 (643.169)	1.7192 (14.678)	10.6744 (217.837)	0.01427 (643.169)

Come si può notare dai dati in tabella, i valori del picco della temperatura, della variazione di temperatura e della variazione di pressione rimangono costanti durante le prove condotte nelle stesse condizioni, open cell e closed cell. Il grafico seguente rappresenta la pressione massima normalizzata sul volume libero in funzione della pressione iniziale della cella:

**$P_{max}/V_{free}$  vs  $P_{in}$ , isothermal test at  $67.5^{\circ}C$**

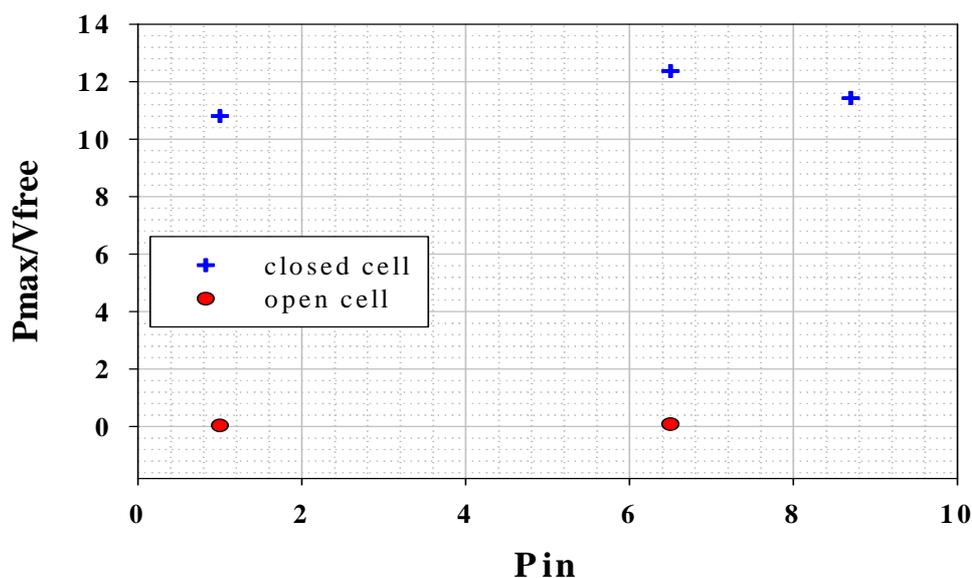


**Grafico 4.10:** Andamento di  $P_{max}/V_{free}$  rispetto alla pressione iniziale per le prove closed e open cell.

**Tabella 4.6:** Riassunto delle proprietà principali delle prove sperimentali isoterme a  $90^{\circ}C$ , e relativo tempo.

<b>Isothermal test at <math>90^{\circ}C</math></b>	<b><math>T_{max}[^{\circ}C]</math> (t/min)</b>	<b><math>P_{max}[bar]</math> (t/min)</b>	<b><math>dT/dt</math> max (t/min)</b>	<b><math>dP/dt</math> max (t/min)</b>	<b><math>P_{max}/V_{free}</math> (t/min)</b>
<b><math>P_{amb}</math> closed cell</b>	104.602 (80.396)	52.981 (460.693)	2.8457 (13.01)	0.7782 (26.02)	10.80495 (460.693)
<b>6.5 bar closed cell</b>	96.327 (50.706)	60.675 (989.773)	2.7702 (13.01)	0.1657 (16.68)	12.3704 (989.773)
<b>8.7 bar closed cell</b>	101.402 (66.719)	56.084 (788.282)	2.7875 (45.825)	0.4673 (22.017)	11.43818 (765.598)
<b><math>P_{amb}</math> open cell</b>	100.615 (78.395)	3.4836 (342.934)	2.8255 (12.677)	0.0365 (24.686)	0.033032 (342.934)
<b>6.5 bar open cell</b>	110.416 (60.047)	8.6212 (999.113)	2.8075 (14.345)	0.0472 (19.682)	0.081754 (993.109)

Come nei casi precedenti si rileva una costanza tra i valori della temperatura, della variazione di temperatura nel tempo e della variazione di pressione nel tempo, e di seguito viene riportato il grafico che esplica l'andamento della pressione massima normalizzata sul volume libero rispetto alla pressione iniziale:

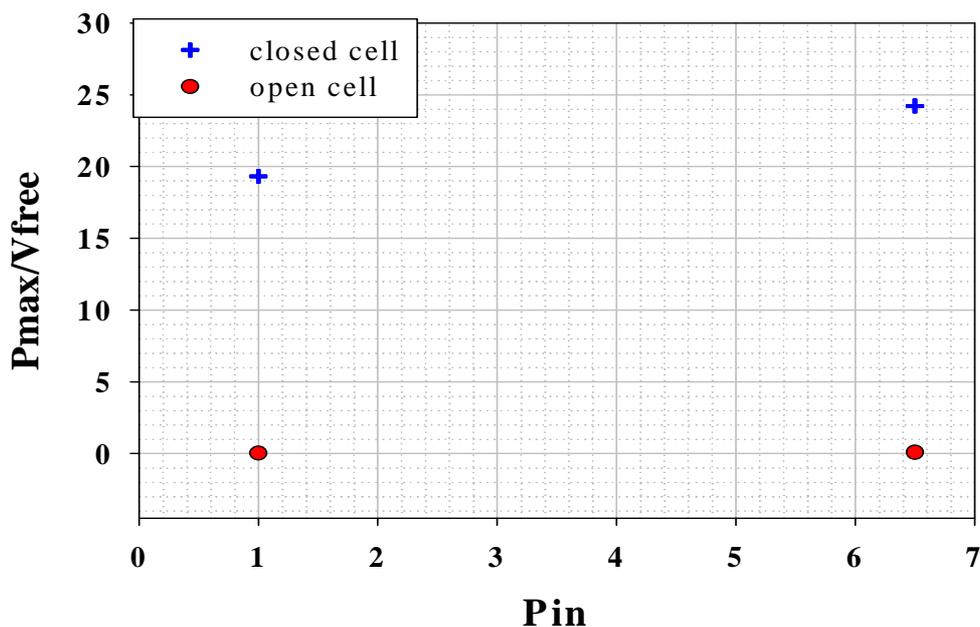
**$P_{max}/V_{free}$  vs  $P_{in}$ , isothermal test at 90°C**

**Grafico 4.11:** Andamento di  $P_{max}/V_{free}$  rispetto alla pressione iniziale per le prove closed e open cell.

Come si vede dal grafico, nel caso delle prove closed cell per cui si hanno più di due punti di paragone, si nota una certa linearità nella disposizione.

**Tabella 4.7:** Riassunto delle proprietà principali delle prove sperimentali isoterme a 120°C, e relativo tempo.

<b>Isothermal test at 120°C</b>	<b><math>T_{max}[^{\circ}C]</math> (t/min)</b>	<b><math>P_{max}[bar]</math> (t/min)</b>	<b><math>dT/dt</math> max (t/min)</b>	<b><math>dP/dt</math> max (t/min)</b>	<b><math>P/V_{free}</math> (t/min)</b>
<b><math>P_{amb}</math> closed cell</b>	245.831 (31.23)	94.745 (31.345)	120.811 (31.053)	198.6186 (7.0766)	19.3223 (31.245)
<b>6.5 bar closed cell</b>	250.319 (34.234)	118.745 (34.254)	101.197 (33.397)	91.5053 (7.5961)	24.21686 (34.254)
<b><math>P_{amb}</math> open cell</b>	134.854 (53.699)	3.9399 (356.419)	3.932 (13.302)	0.1358 (8.5221)	0.037358 (356.419)
<b>6.5 bar open cell</b>	169.374 (53.699)	9.4561 (32.84)	22.491 (27.473)	2.2565 (6.4276)	0.0893 (32.81)

### $P_{max}/V_{free}$ vs $P_{in}$ , isothermal test at 120°C



**Grafico 4.12:** Andamento di  $P_{max}/V_{free}$  rispetto alla pressione iniziale per le prove closed e open cell.

Per quanto riguarda le prove a 120°C, come si può osservare dai dati raccolti in tabella, anche se i valori massimi si hanno a pressioni inferiori, il valore della velocità di crescita dei parametri stessi nel tempo cala sia per la temperatura che per la pressione.

La decomposizione, come si vede dai calcoli effettuati per la resa e dal grafico che riassume tutte le temperature, avviene in tutti i campioni, ma ciò che cambia è la modalità con cui essa avviene:

- Per il caso a temperatura inferiore (45°C) si ha una decomposizione quasi completamente isoterma e dunque controllata. La temperatura del campione oscilla intorno ai 45°C per tutta la durata della prova, con la derivata che presenta un picco solo inizialmente, dovuto alla potenza impiegata dal forno per arrivare il prima possibile alla temperatura richiesta dall'utente. Le decomposizioni durano in genere 16 ore.
- L'esperimento condotto a 67.5°C mostra un comportamento intermedio tra quello controllato e quello runaway; la derivata si discosta dallo zero solo nei primi minuti della prova, mentre il forno fornisce potenza per raggiungere rapidamente la temperatura richiesta. Il profilo di temperatura non è completamente isoterma, ma mostra un leggero picco fino a circa 75°C, ma dopo l'assestamento del forno la prova procede sostanzialmente in modo isoterma.
- Le prove a 90°C e 120°C mostrano lo stesso tipo di andamento runaway; la temperatura raggiunge valori ben al di sopra del set point, e anche il rateo di riscaldamento del forno presenta un massimo molto alto, soprattutto nella prova a 120°C in cui raggiunge anche i 120°C/min. La differenza tra le due prove sta nel fatto che a 120°C i picchi sono maggiori e si manifestano prima. La tabella seguente evidenzia i minuti ai quali si verificano i picchi di temperatura:

**Tabella 4.8:** Minuti ai quali si manifestano i picchi di temperatura, prove isoterme a 90°C e 120°C.

	<b>Tmax [min] 90°C</b>	<b>Tmax [min] 120°C</b>	<b>anticipo</b>
<b>Pamb closed cell</b>	80.396	31.23	49.166
<b>6.5 bar closed cell</b>	50.706	34.234	16.472
<b>Pamb open cell</b>	78.395	53.699	24.696
<b>6.5 bar open cell</b>	60.047	53.699	6.348

Quello che si ricava quindi è che alle temperature posizionate al di sotto dell'onset calcolato tramite le prove in rampa, la reazione procede in maniera controllata e isoterma. Quando invece sopraggiungono le condizioni di runaway, i picchi di pressione e temperatura si presentano prima in proporzione alla temperatura di set point impostata all'inizio della prova, e più ripidi maggiore è la pressione iniziale della cella. Inoltre risultano essere più marcati nelle prove condotte in modalità closed cell, essendo il volume libero disponibile per l'espansione dei gas decomposti sensibilmente inferiore rispetto a quello del vessel utilizzato nella modalità open cell.

# Nomenclatura

$n_{\text{IN}}$  = moli di aria inizialmente presenti all'interno della cella (mol)

$n_{\text{FIN}}$  = moli finali di gas presenti nella cella dopo la decomposizione (mol)

$n_{\text{O}_2\text{FIN}}$  = moli di ossigeno stechiometrico presente nella cella dopo decomposizione (mol)

$P_{\text{max}}/V_{\text{free}}$  = valore della pressione massima normalizzato sul volume libero del sistema ( $\text{bar}/\text{m}^3$ )

# Bibliografia

1. Casson, V. (2006-2007), Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova.
2. [http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/it/Hydrogen\\_peroxide](http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/it/Hydrogen_peroxide).
3. <http://www.ica-net.it/pascal/materiale/chimica/acqox-finale/h2o2vol.html>.
4. <http://www.vialattea.net/esperti/chim/H2O2.htm>.
5. Perry, R.H., Green, D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition)*, 1997.



# Capitolo 5

## Applicazione del metodo EWDS per la prevenzione dei fenomeni fuggitivi

In questo paragrafo vengono evidenziati i risultati dell'applicazione del metodo EWDS (*Early Warning Detection System*), basato sul calcolo della contrazione di volume del sistema, ai dati ottenuti descritti nel capitolo 4. Il metodo viene applicato alle prove condotte isotermicamente a 90°C e a 120°C, in quanto queste rappresentano la categoria a rischio di runaway, e quindi sono quelle per cui è conveniente avere un metodo per la previsione della fuggitività. Viene successivamente graficato il profilo del  $\Delta V$  in modo da fissarne il valore limite; quest'ultimo si rivela essere necessario per fissare il  $(\Delta V)_{\text{warning}}$ , la soglia di pericolo, ovvero il valore al di sopra del quale si può verificare una perdita di controllo del sistema.

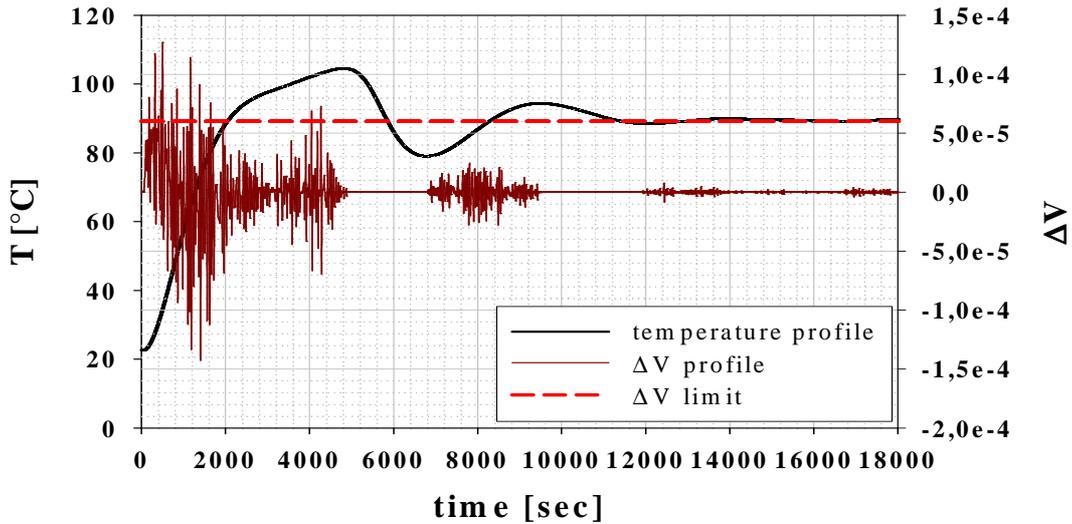
### 5.1 Risultati ottenuti dall'applicazione del metodo

Nei paragrafi seguenti verranno riportati i grafici e i valori ottenuti mediante l'applicazione del metodo alle prove isoterme a 90°C e 120°C.

#### 5.1.1 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C , closed cell, 1 bar

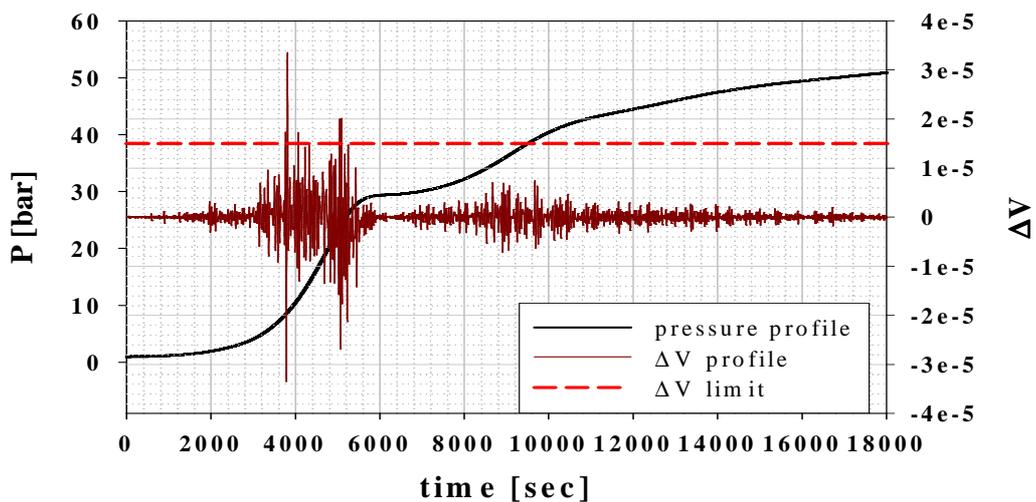
I grafici seguenti rappresentano l'applicazione dell'algoritmo per il calcolo della variazione di volume alla temperatura e alla pressione rilevate durante la prova per ogni intervallo di tempo. Per l'acquisizione dei dati si considera la cella senza pressurizzazione, quindi ad 1 bar, e senza il vessel esterno per l'espansione dei gas prodotti durante la reazione, quindi in modalità closed cell.

**T,  $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 1 bar**



**Grafico 5.1:** Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C.

**P,  $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 1 bar**



**Grafico 5.2:** Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C.

L'andamento della divergenza non viene riportato nei grafici in quanto molto disturbato rispetto a quello della variazione di volume, per via della definizione stessa di divergenza che è data dal rapporto tra due numeri molto piccoli. La valutazione precoce fatta sulla base di questo parametro non è dunque affidabile in quanto fornisce troppi 'falsi allarmi' e perciò non verrà applicata. Nella tabella sottostante vengono riportati i valori della variazione del volume limite trovati grazie all'applicazione del metodo.

**Tabella 5.1:** Calcolo dell'anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	picco del parametro	t picco (min)	$\Delta V$ limite	t $\Delta V$ (min)	anticipo (min)
<b>T(°C)</b>	104,6	80,4	6e-5	3	77,4
<b>P(bar)</b>	29,365	100,078	1,5e-5	62,7	37,38

**T,  $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 1 bar**

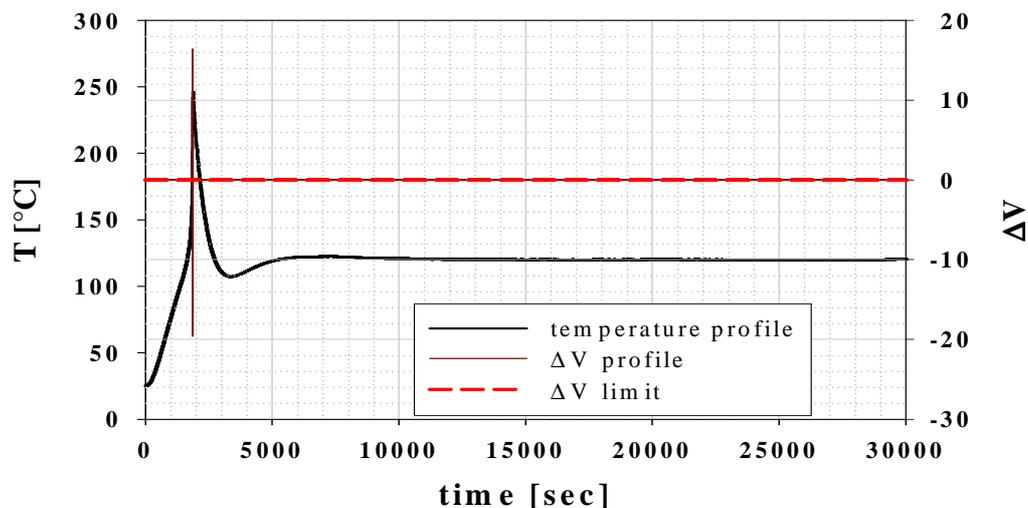


Grafico 5.3: Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C.

**P,  $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 1 bar**

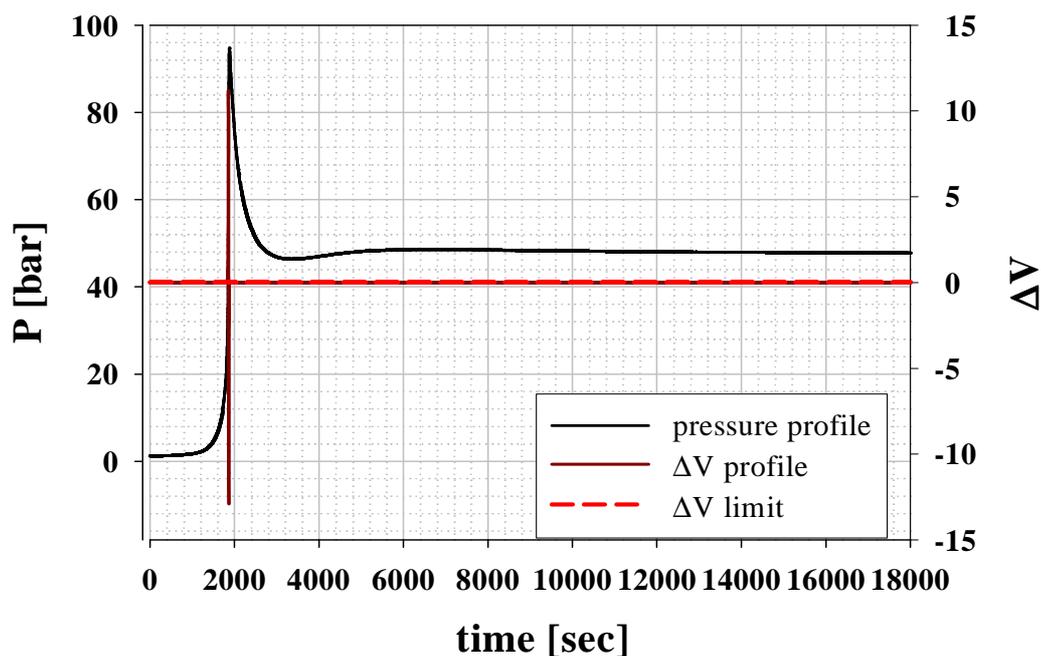


Grafico 5.4: Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C.

Nella tabella sottostante vengono riportati i valori della variazione di volume :

Tabella 5.2: Calcolo dell'anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	picco del parametro	t picco (min)	$\Delta V$ limite	t $\Delta V$ (min)	anticipo (min)
<b>T(°C)</b>	245,8	31,23	6e-5	1,05	30,18
<b>P(bar)</b>	94,7	31,4	0,138	30,01	1,37

5.1.2 Risultati per le prove isoterme a 90°C e 120°C, open cell, 1 bar

Di seguito vengono riportati i grafici ottenuti per le prove effettuate in modalità open cell, quindi con il vessel di espansione dei gas collegato alla cella tramite Swagelok; la pressione iniziale viene fissata ad 1 bar.

**T,  $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 1 bar**

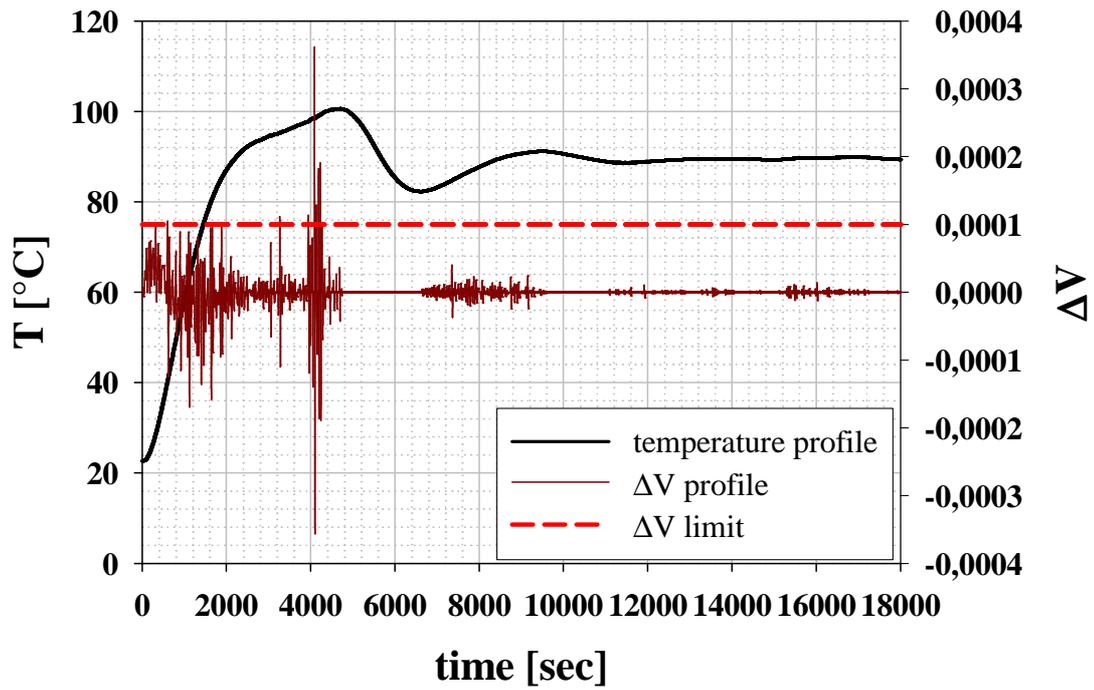
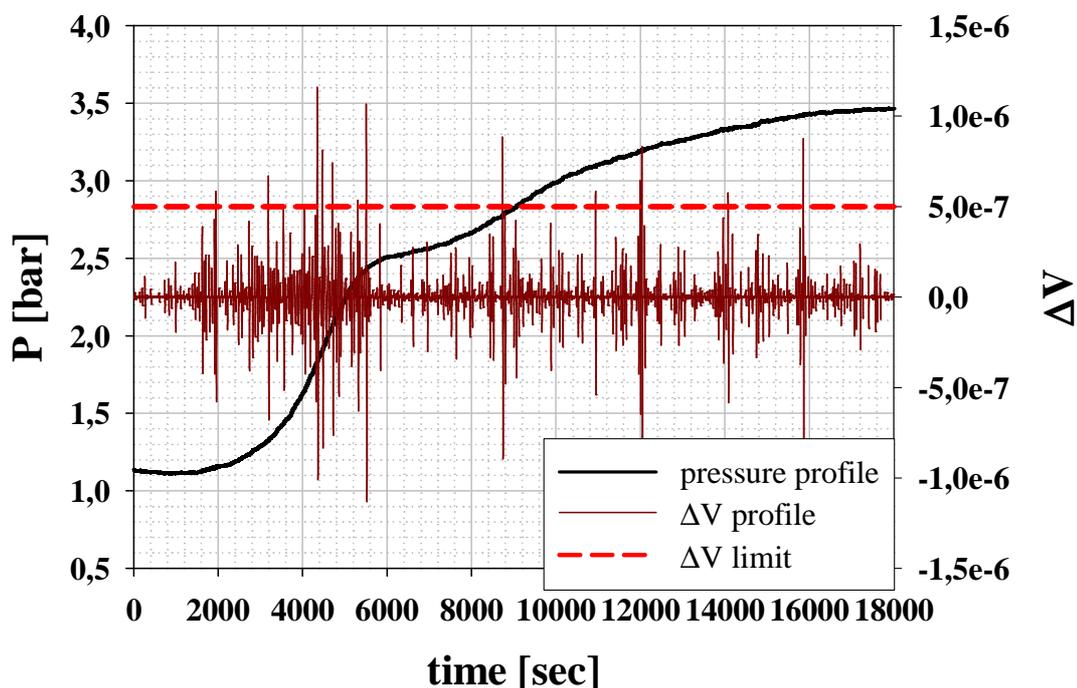


Grafico 5.5: Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C, open cell.

### P, $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 1bar



**Grafico 5.6:** Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C, open cell.

La tabella sottostante riporta i valori della variazione di volume limite riscontrata dall'applicazione dell'algoritmo, e il calcolo dell'anticipo con cui vengono rilevati i fenomeni fuggitivi:

**Tabella 5.3:** Calcolo dell'anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	picco del parametro	t picco (min)	$\Delta V$ limite	t $\Delta V$ (min)	anticipo (min)
<b>T(°C)</b>	100,615	78,395	1e-4	27,75	50,675
<b>P(bar)</b>	2,1	79,39	5e-7	32,45	46,94

Le stesse considerazioni vengono fatte per le prove condotte isotermicamente a 120°C con il vessel per l'espansione dei gas collegato alla cella:

**T,  $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 1 bar**

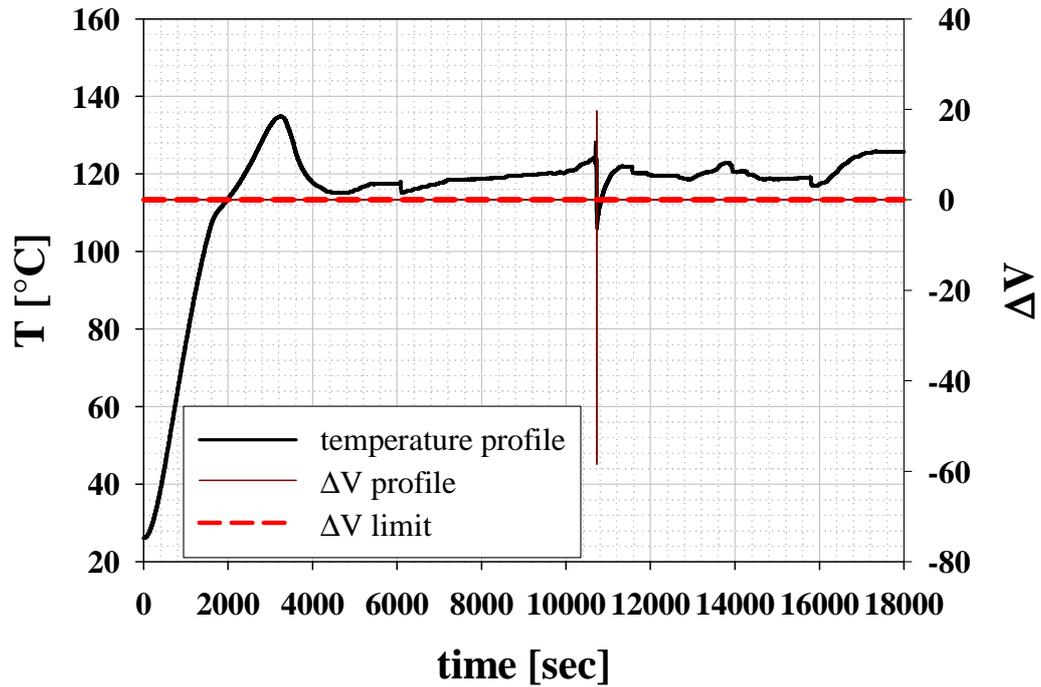


Grafico 5.7: Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C, open cell.

**P,  $\Delta V$  isothermal test 120°C, 1 bar**

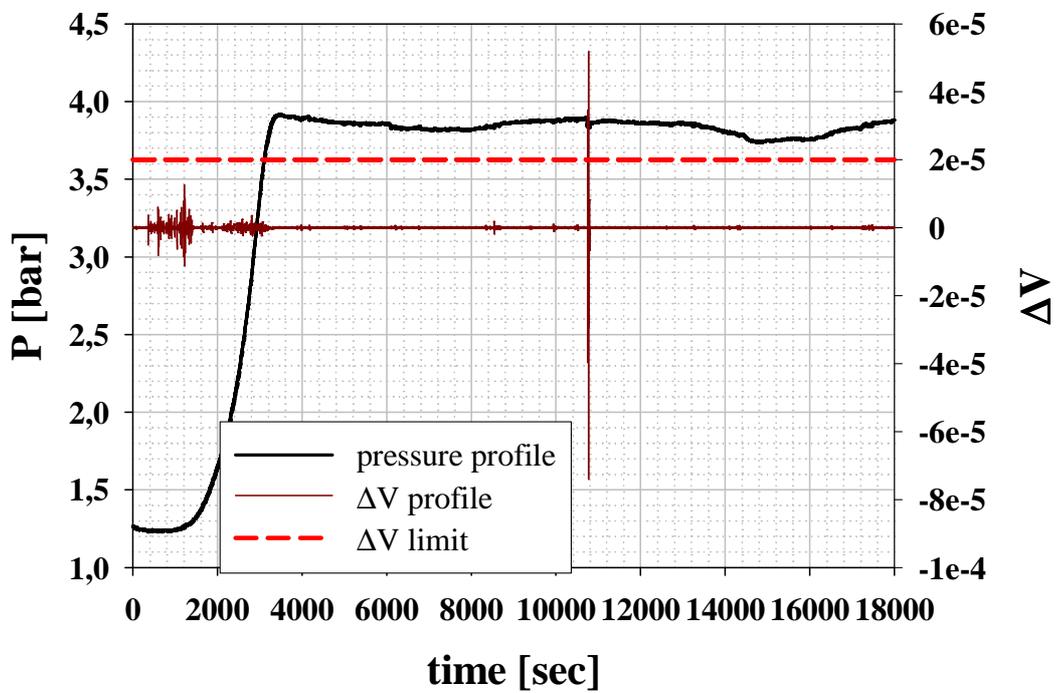


Grafico 5.8: Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C, open cell.

La tabella seguente riporta i valori delle variazioni di volume calcolate mediante l'algoritmo EWDS:

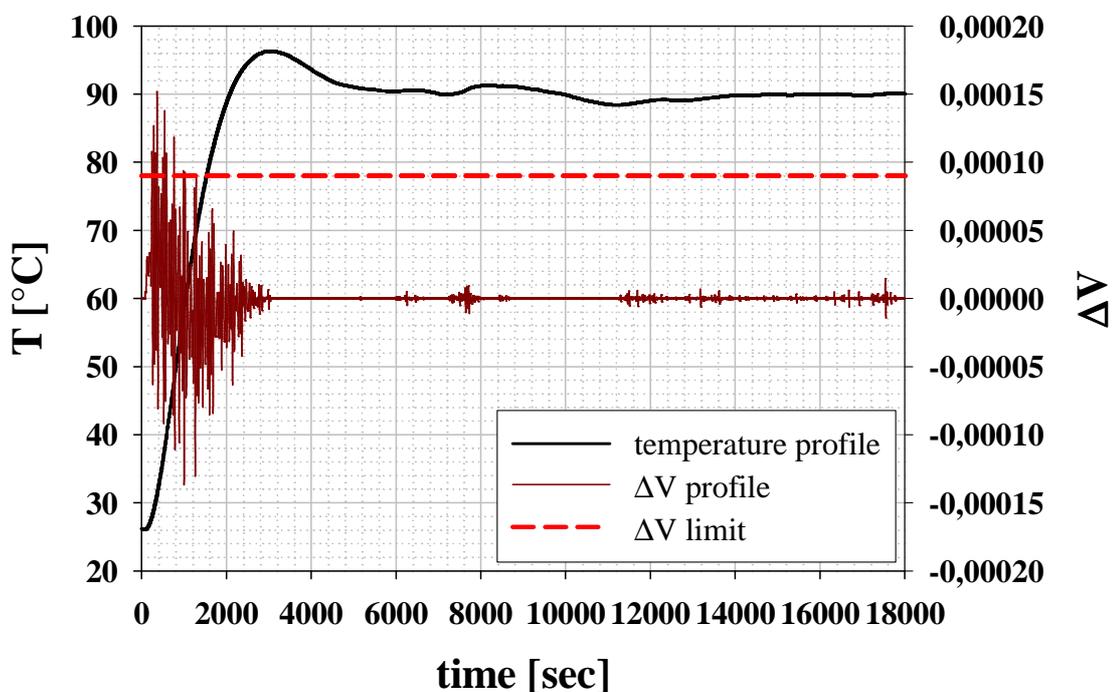
**Tabella 5.4:** Calcolo dell'anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	picco del parametro	t picco (min)	$\Delta V$ limite	t $\Delta V$ (min)	anticipo (min)
<b>T(°C)</b>	134,854	53,699	1e-4	2,3	51,39
<b>P(bar)</b>	3,87	196,9	2e-5	179,16	17,74

### 5.1.3 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C , closed cell, 6.5 bar

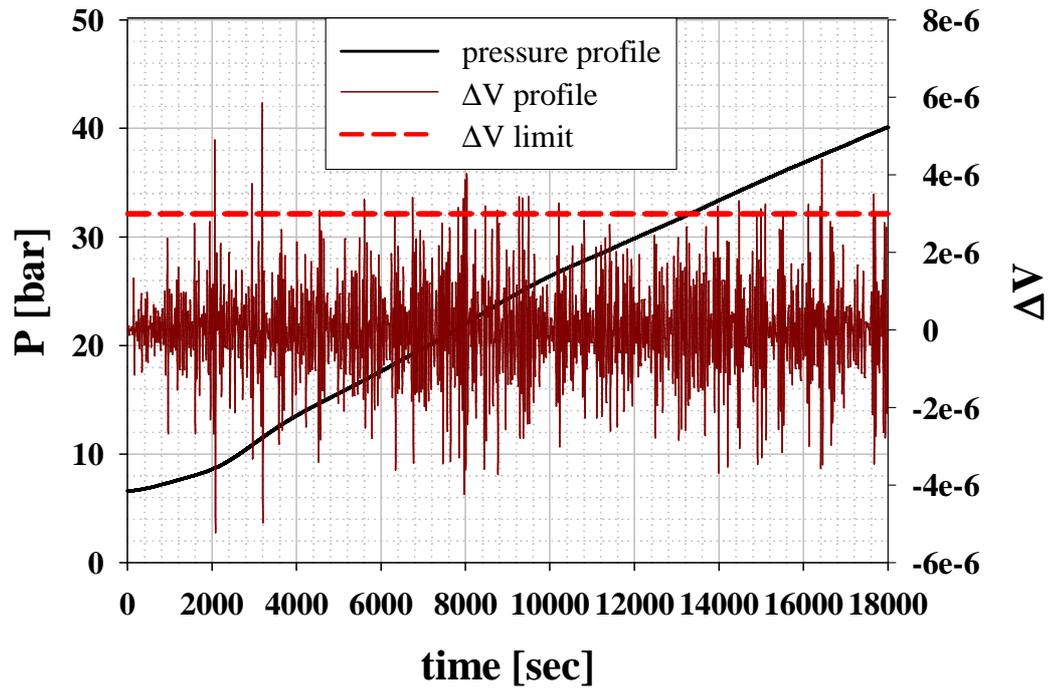
In questo paragrafo vengono riportati i grafici relativi alle prove isoterme condotte in modalità closed cell, a 90°C e a 120°C, con la cella pressurizzata tramite compressore fino a 6.5 bar.

#### T, $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 6.5 bar



**Grafico 5.9:** Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C, closed cell, 6.5 bar.

**P,  $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 6.5 bar**



**Grafico 5.10:** Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C, closed cell, 6.5 bar.

La tabella seguente riporta i valori delle variazioni di volume calcolate mediante l’algoritmo EWDS:

**Tabella 5.5:** Calcolo dell’anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	<b>picco del parametro</b>	<b>t picco (min)</b>	<b><math>\Delta V</math> limite</b>	<b>t <math>\Delta V</math> (min)</b>	<b>anticipo (min)</b>
<b>T(°C)</b>	96,327	50,706	9e-5	4,01	46,69
<b>P(bar)</b>	12	56,3770	3e-6	34,38	21,997

Le medesime considerazioni vengono fatte relativamente alle prove isoterme condotte in modalità closed cell, a 120°C, con la cella pressurizzata tramite compressore fino a 6.5 bar.

### T, $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 6.5 bar

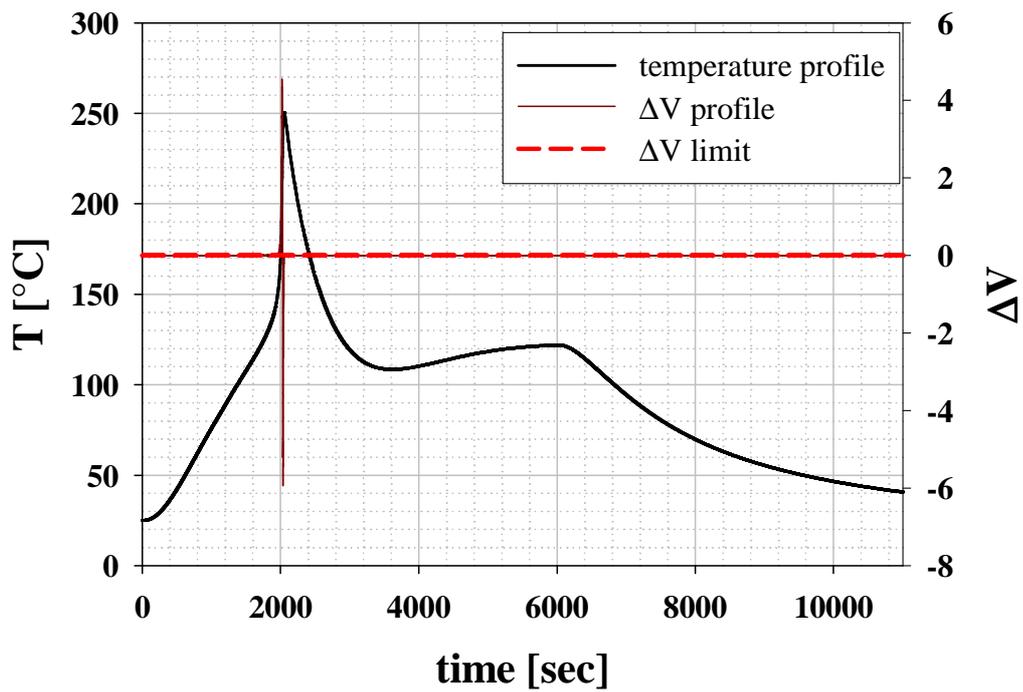


Grafico 5.11: Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C, closed cell, 6.5 bar.

### P, $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 6.5 bar

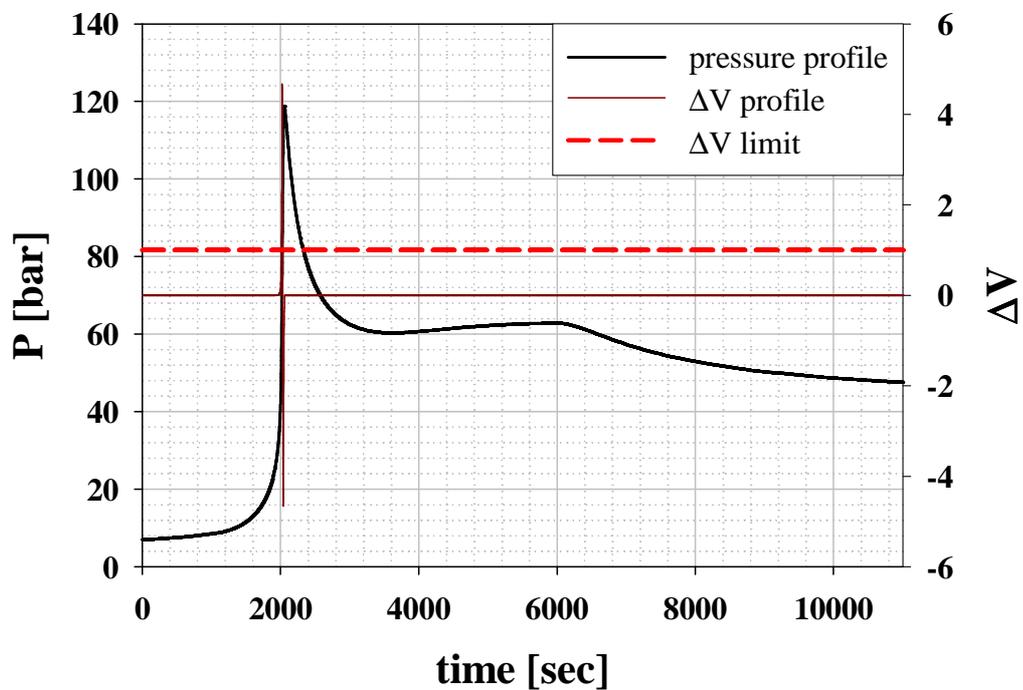


Grafico 5.12: Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C, closed cell, 6.5 bar.

Di seguito nella tabella vengono riportati i valori delle variabili calcolate mediante l’algoritmo EWDS:

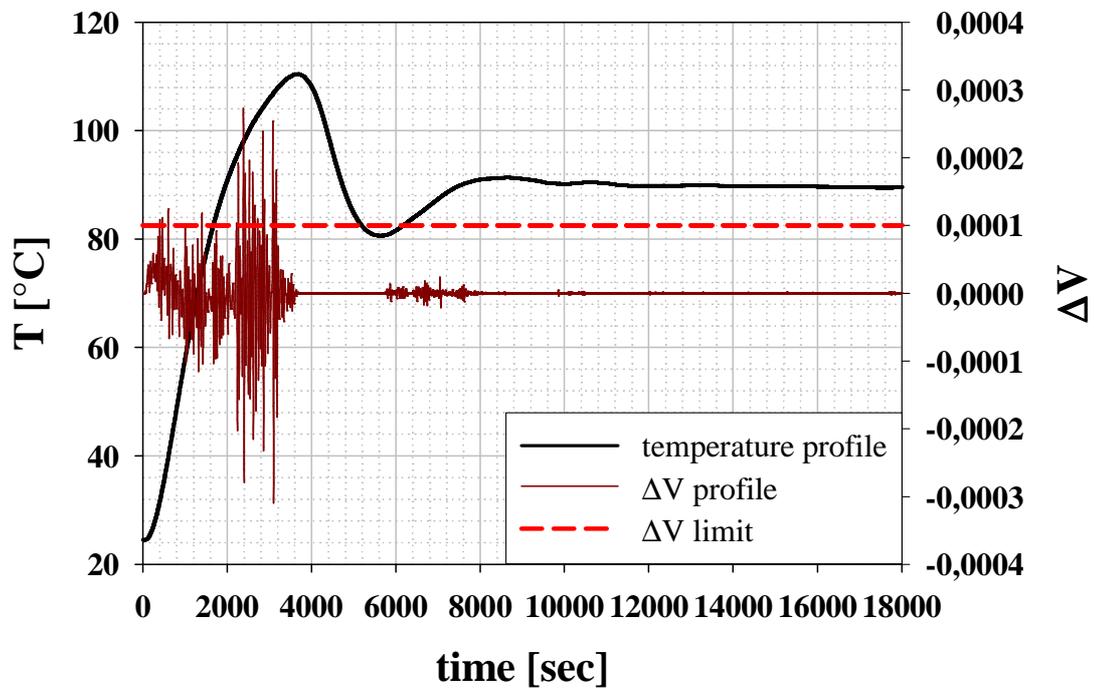
**Tabella 5.6:** Calcolo dell’anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	picco del parametro	t picco (min)	$\Delta V$ limite	t $\Delta V$ (min)	anticipo (min)
<b>T(°C)</b>	250,319	34,234	9e-5	2,28	31,95
<b>P(bar)</b>	118,745	34,254	1	33,58	0,6

### 5.1.4 Risultati delle prove isoterme a 90°C e 120°C , open cell, 6.5 bar

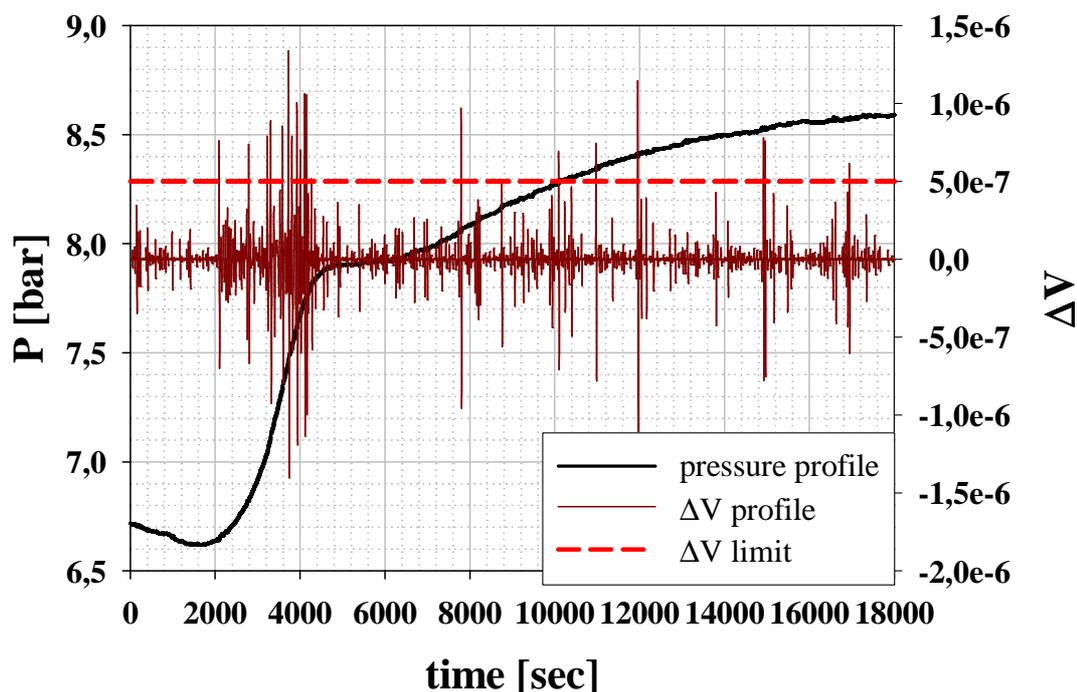
Di seguito vengono riportati i grafici relativi alle prove isoterme condotte in modalità open cell, a 90°C e 120°C, con la cella pressurizzata tramite compressore fino a 6.5 bar.

#### T, $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 6.5 bar



**Grafico 5.13:** Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C, open cell, 6.5 bar.

### P, $\Delta V$ /time isothermal test 90°C, 6.5 bar



**Grafico 5.14:** Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 90°C, open cell, 6.5 bar.

Di seguito, nella tabella, vengono evidenziati i valori delle variazioni di volume calcolate mediante l’algoritmo EWDS:

**Tabella 5.7:** Calcolo dell’anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	<b>Picco del parametro</b>	<b>t picco (min)</b>	<b><math>\Delta V</math> limite</b>	<b>t <math>\Delta V</math> (min)</b>	<b>anticipo (min)</b>
<b>T(°C)</b>	110,416	60,047	1e-4	37,7	22,34
<b>P(bar)</b>	7,41	61,0480	5e-7	34,76	26,28

Le stesse considerazioni valide per le prove a 90°C possono essere applicate alle prove condotte a 120°C, come si evince dai grafici seguenti:

### T, $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 6.5 bar

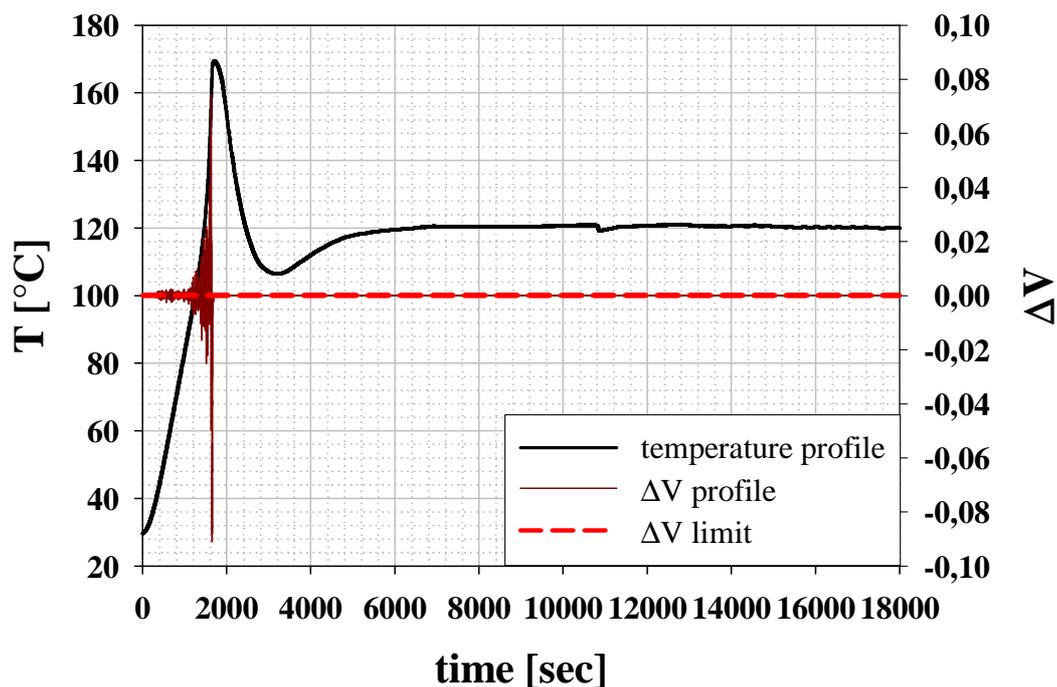


Grafico 5.15: Profili di temperatura e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C, open cell, 6.5 bar.

### P, $\Delta V$ /time isothermal test 120°C, 6.5 bar

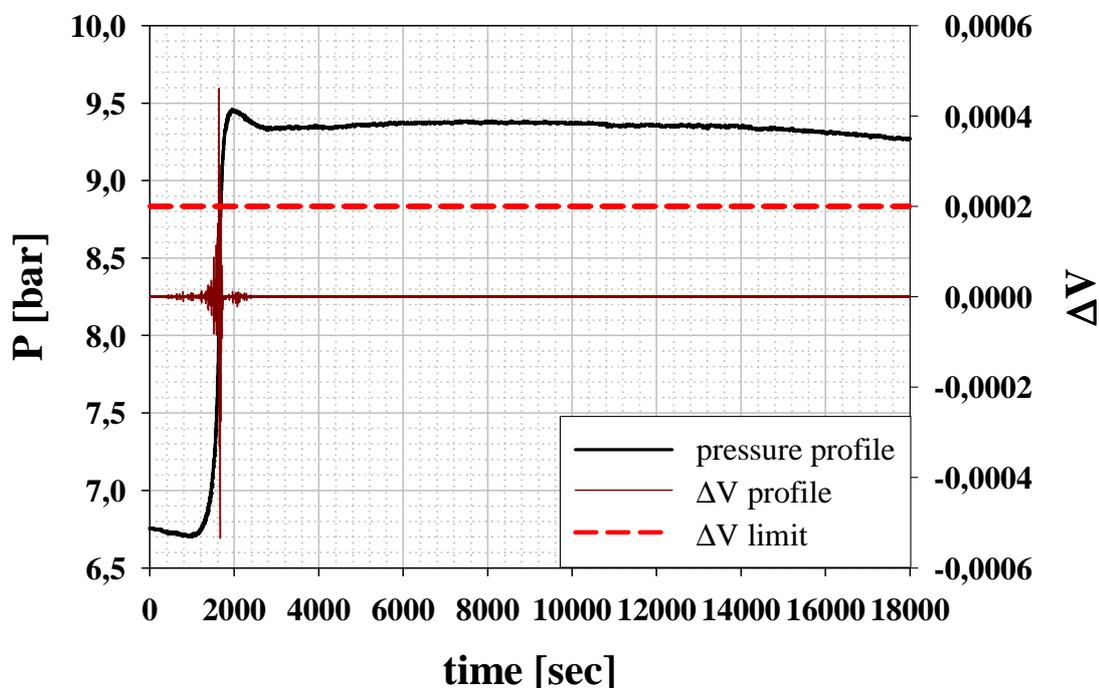


Grafico 5.16: Profili di pressione e variazione di volume per le prove isoterme a 120°C, open cell, 6.5 bar.

La tabella seguente riporta i valori delle variabili calcolate mediante l'algoritmo EWDS:

**Tabella 5.8:** Calcolo dell'anticipo con cui vengono rilevate le runaway.

	<b>picco del parametro</b>	<b>t picco (min)</b>	<b><math>\Delta V</math> limite</b>	<b>t <math>\Delta V</math> (min)</b>	<b>anticipo (min)</b>
<b>T(°C)</b>	169,374	28,3660	1e-4	2,7	25,66
<b>P(bar)</b>	9,4561	32,84	2e-4	27,3	5,54

Come viene evidenziato dai calcoli effettuati sul tempo a cui si verificano i picchi rispetto al tempo a cui la variazione di volume supera per la prima volta il valore limite, applicando il metodo EWDS si ha in effetti una notevole anticipazione nella previsione del fenomeno fuggitivo, e questo rappresenta quindi un ottimo modo per evitare l'insorgere di incidenti in ambito industriale; una buona calibrazione del sistema risulta quindi fondamentale per il successo dell'applicazione on-line del metodo, che con un anticipo sensato infatti dà modo di intraprendere delle manovre correttive prima di arrivare allo sviluppo della reazione runaway.

Si nota che l'anticipo è sensibilmente più rilevante se il metodo viene applicato alla temperatura, mentre per quanto riguarda la pressione in alcuni casi l'anticipo è talmente basso che comunque si rivela non essere utile ai fini della prevenzione.

Per quanto riguarda queste valutazioni è importante la scelta del valore limite della variazione di volume; se questo valore risulta troppo basso, l'anticipo rispetto ai picchi forniti dalla prova risulta essere molto elevato, quindi si rischia di attuare misure cautelative quando in effetti ancora non è necessario, con uno spreco inutile di risorse. Se il valore scelto risulta invece essere troppo alto, il rischio è quello di non rilevare la perdita di controllo della reazione, il che rende inutile l'applicazione del metodo.

# Bibliografia

1. J. Bosch, F. Strozzi, T. J. Snee, J. A. Hare, J. M. Zaldivar, A comparative analysis between temperature and pressure measurement for early warning of runaway initiation, *Journal of Loss Prevention in the process industries*, **17**, 389-395, 2004.
2. M. Casdagli, S. Eubank, J. D. Farmer, J. Gibson, State Space reconstruction in the presence of noise, *Physica D.*, **51**, 52, 1991.
3. Casson, V. (2006-2007), Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico, *Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica "I. Sorgato", Università degli studi di Padova.
4. L. Hub, J. D. Jones, Early On-line Detection of Exothermic Reactions, *Plant/Operation Progress*, **5**, 221, 1986.
5. F. Strozzi, J. M. Zaldivar, A. E. Kronberg, K. R. Westerterp, On-line Runaway Detection in Batch Reactors Using Chaos Theory Techniques, *AIChE Journal*, **45**,11, 1999.

# Capitolo 6

## Calcolo della termocinetica di reazione dai dati sperimentali

In questo capitolo viene evidenziata la procedura applicata allo scopo di calcolare la cinetica e la termodinamica della reazione sulla base dei dati ricavati sperimentalmente.

Tramite le trasformate riportate in Appendice I viene effettuata una serie di calcoli sui dati sperimentali in un foglio di calcolo di SigmaPlot 11.0, che permette per ogni prova di ricavare l'energia di attivazione  $E_{att}$ , il fattore pre-esponenziale  $A$  e l'ordine di reazione  $n$ .

### 6.1 Interpolazione dei dati sperimentali

Il primo passaggio necessario al calcolo dei parametri cinetici e termodinamici riguarda l'interpolazione dei dati sperimentali; come già anticipato, il computer collegato allo strumento non rileva i valori dei parametri di interesse ogni secondo, bensì in modo più o meno denso a seconda del valore della variazione della temperatura nel tempo. Quando questa variazione è contenuta i dati acquisiti vengono memorizzati con intervalli di tempo elevati tra uno e l'altro, quando invece il rateo di riscaldamento cresce l'acquisizione si fa sempre più frequente, in modo da aver un profilo del parametro più accurato. Ai fini dell'elaborazione i dati sperimentali devono essere però disponibili a tempi corrispondenti, perciò viene fatta un'interpolazione riguardante il valore della temperatura del campione, della temperatura del forno e della variazione di temperatura nel tempo. Le due trasformate che effettuano questa operazione sono, nell'ordine, la CBSPLN.1a che necessita dell'inserimento dell'ultimo valore presente nella colonna dei tempi, e la CBSPLN.1b, che invece viene fatta funzionare tal quale. I risultati ottenuti da queste trasformate sono delle colonne di dati con valori rilevati per ogni secondo e quindi confrontabili. Alla fine della procedura vengono disegnati dei grafici di controllo per verificare se i profili interpolati sono effettivamente sovrapponibili a quelli sperimentali.

### 6.2 Calcolo del calore accumulato

Il secondo passaggio consiste nel calcolo del calore accumulato dal sistema durante la reazione. Tramite i valori noti della massa di campione, del calore specifico della miscela, della variazione di temperatura nel tempo e del  $\Phi$  factor della prova posso calcolare:

$$Q_{acc} = m * c_p * \Phi * \frac{dT_s}{dt}$$

nel nostro caso la massa del campione vale circa 3 g, il  $c_p$  del campione vale 3,992 J/g\*K e il  $\Phi$  factor vale 1,6.

Il calore accumulato è necessario per la successiva regressione che porta ad ottenere un valore per i coefficienti di scambio termico. In questo caso non viene utilizzata una trasformata ma una interpolazione che utilizza la funzione Regression Wizard già esistente nel software SigmaPlot 11.0. L'equazione che descrive l'accumulo di calore nel sistema in assenza di reazione si può regredire attraverso una funzione bilineare nella temperatura:

$$Q_{acc} = (U*A)_{trasf} * (T_{oven} - T_{sample}) + (U*A)_{loss} * (T_{sample} - T_{amb});$$

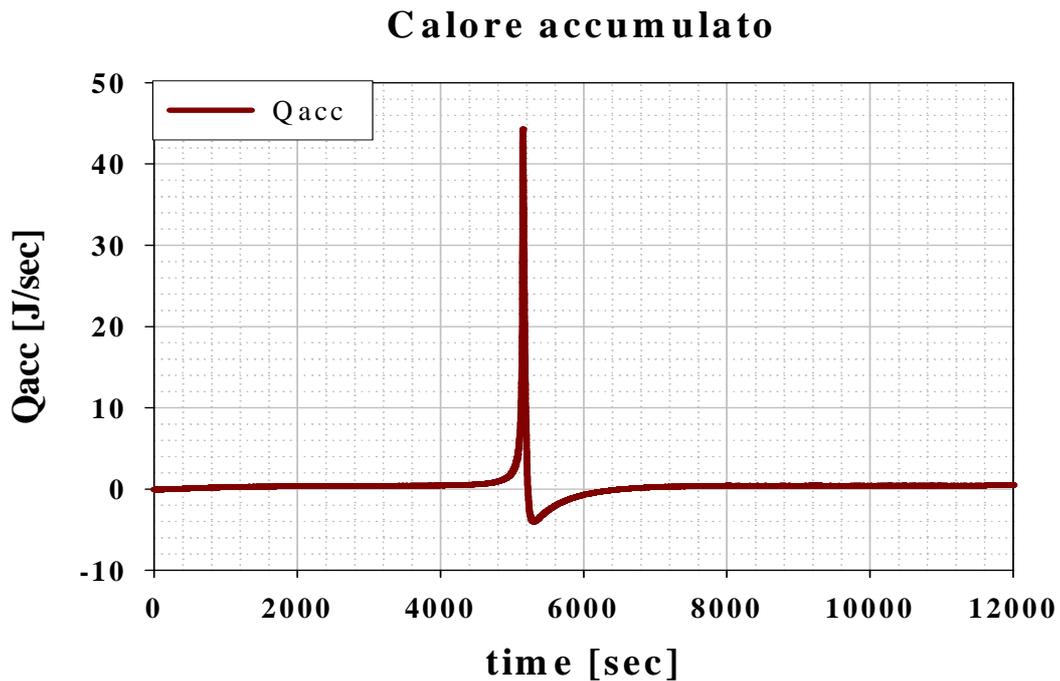
in questo modo si ottengono dei valori per i coefficienti di scambio termico tra il campione ed il forno e tra il campione ed il sistema circostante (si ricorda infatti che l'apparecchiatura non è adiabatica, ed il valore stesso del Phi Factor lo dimostra). Questa regressione va fatta sui due intervalli di dati (uno prima e uno dopo il picco di reazione) in cui si ha il valore della derivata della temperatura del campione circa costante, ovvero non c'è reazione ma solo trasferimento e perdita di calore.

Un esempio dei valori ottenuti per questi parametri è riportato nella tabella seguente:

**Tabella 6.1:** Valori ottenuti tramite regressione per i coefficienti di scambio termico.

	35%HP_CC_1.5°C/min
$(U*A)_{trasf}$	0.0183
$(U*A)_{loss}$	-5.223e-3

Per quanto riguarda il calore accumulato quello che si ottiene è un grafico come il seguente:



**Grafico 6.1:** Rappresentazione dell'andamento del calore accumulato durante la reazione.

### 6.3 Calcolo dei termini del bilancio termico

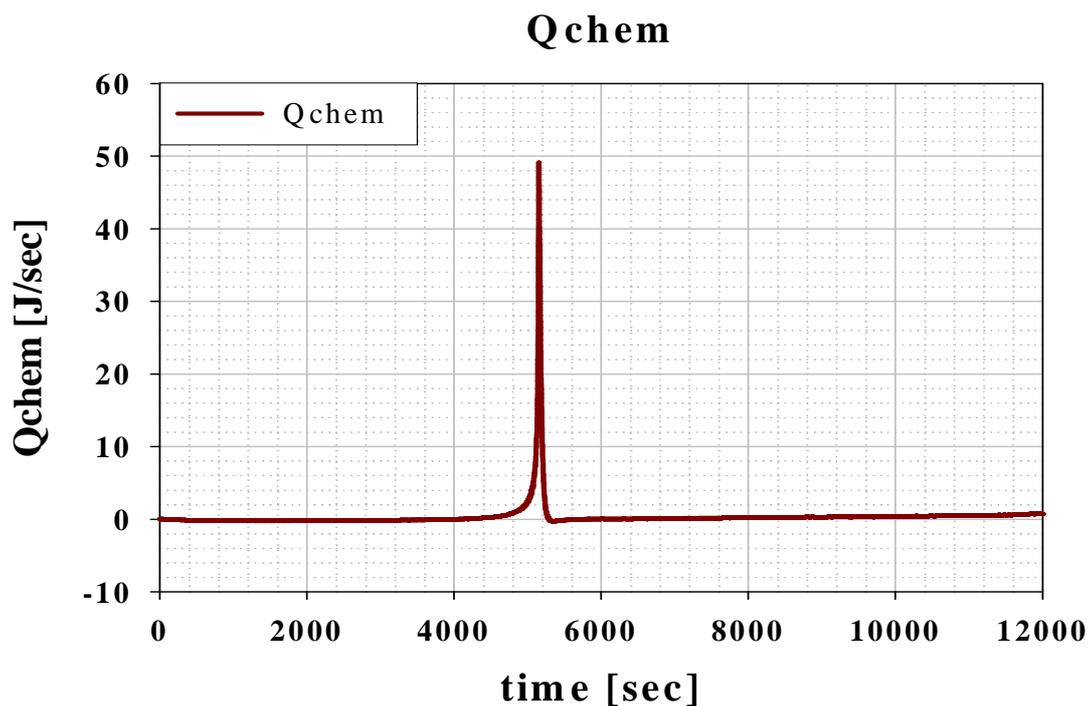
Tramite la trasformata scritta per il calcolo dei calori, vengono successivamente ricavati i termini del bilancio termico:

$$Q_{trasf} = (U \cdot A)_{trasf} \cdot (T_{oven} - T_{sample});$$

$$Q_{loss} = (U \cdot A)_{loss} \cdot (T_{sample} - T_{amb});$$

$$Q_{chem} = Q_{acc} - Q_{trasf} - Q_{loss};$$

in cui i termini sono in J/s. Come si vede per il calcolo dei calori di reazione è necessario inserire i valori dei coefficienti di scambio ottenuti nel passaggio precedente, misurati in  $J/s \cdot K$ , anche se in questo caso il calcolo si applica all'intero intervallo temporale, e non solo ai due segmenti di cui sopra. Questi passaggi servono appunto per il calcolo di  $Q_{chem}$ , che rappresenta il calore sviluppato dalla reazione, ed è rappresentato da un picco. Un esempio di grafico rappresentante  $Q_{chem}$  è riportato di seguito:



**Grafico 6.2:** Rappresentazione del calore di reazione calcolato tramite i dati sperimentali.

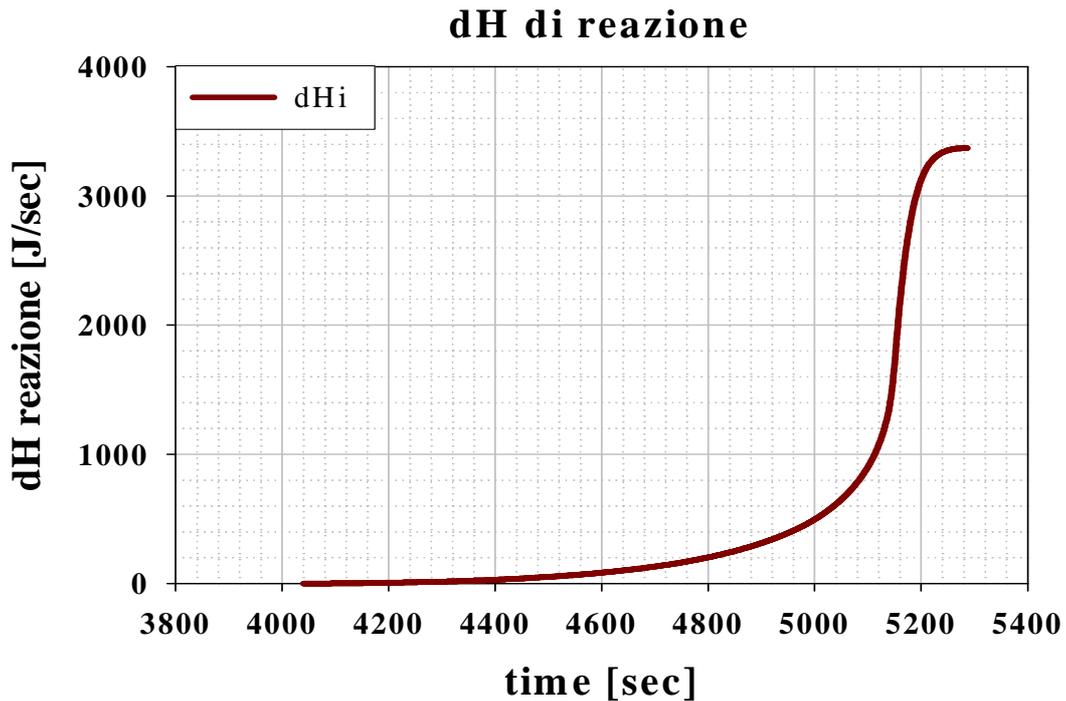
## 6.4 Calcolo del $\Delta H$ di reazione

Il passaggio successivo non può prescindere dal calcolo del calore  $Q_{chem}$ ; tramite questo viene infatti ricavato la variazione di entalpia della reazione ( $\Delta H$ ), che è l'integrale del calore nel tempo approssimato con le aree sottese alla curva del calore tramite il metodo di Eulero:

$$dH_i = \Sigma_i (Q_{chem})_i ;$$

$$\Delta H = \Sigma dH_i ;$$

che viene restituito in J. Questo calcolo viene effettuato nel solo intervallo di tempo che presenta  $Q_{chem}$  stabilmente positivo, ovvero dove c'è effettivamente produzione di calore a causa della reazione; l'estremo superiore per l'integrazione viene scelto qualche secondo prima del massimo del picco di  $Q_{chem}$ . L'andamento di  $dH_i$  è riportato nel grafico seguente:



**Grafico 6.3:** Andamento del  $dH_i$  di reazione nel tempo.

## 6.5 Calcolo della resa di reazione

Uno degli ultimi passaggi consiste nel ricavare la resa di reazione. Ricavando questo dato non solo da calcoli stechiometrici ma dai dati sperimentali è possibile avere una certa prevedibilità per quanto riguarda il decorso della reazione stessa. Nel medesimo intervallo temporale utilizzato per il calcolo del  $\Delta H$ , tramite l'equazione seguente viene calcolata la resa:

$$X = \frac{dH_i}{\Delta H},$$

ricavata in 1/s come unità di misura. Di seguito viene riportato un esempio di grafico che rappresenta l'andamento della resa percentuale nel tempo, ottenuta moltiplicando X per cento:

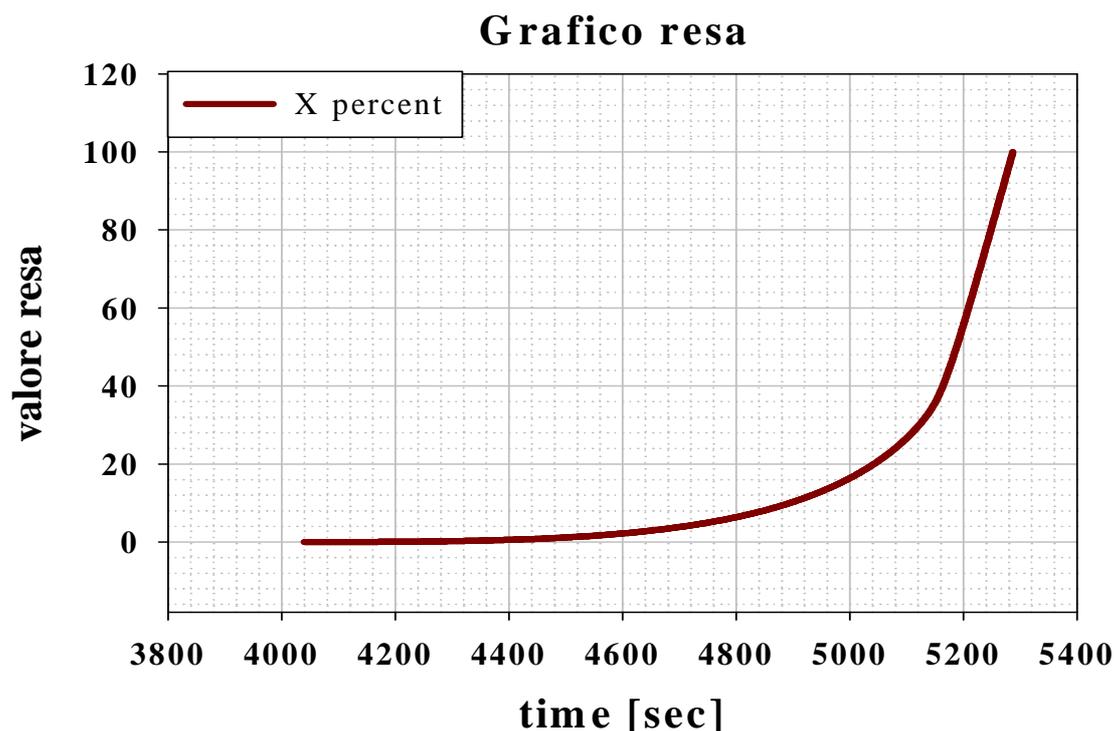


Grafico 6.4: Andamento della resa percentuale in funzione del tempo.

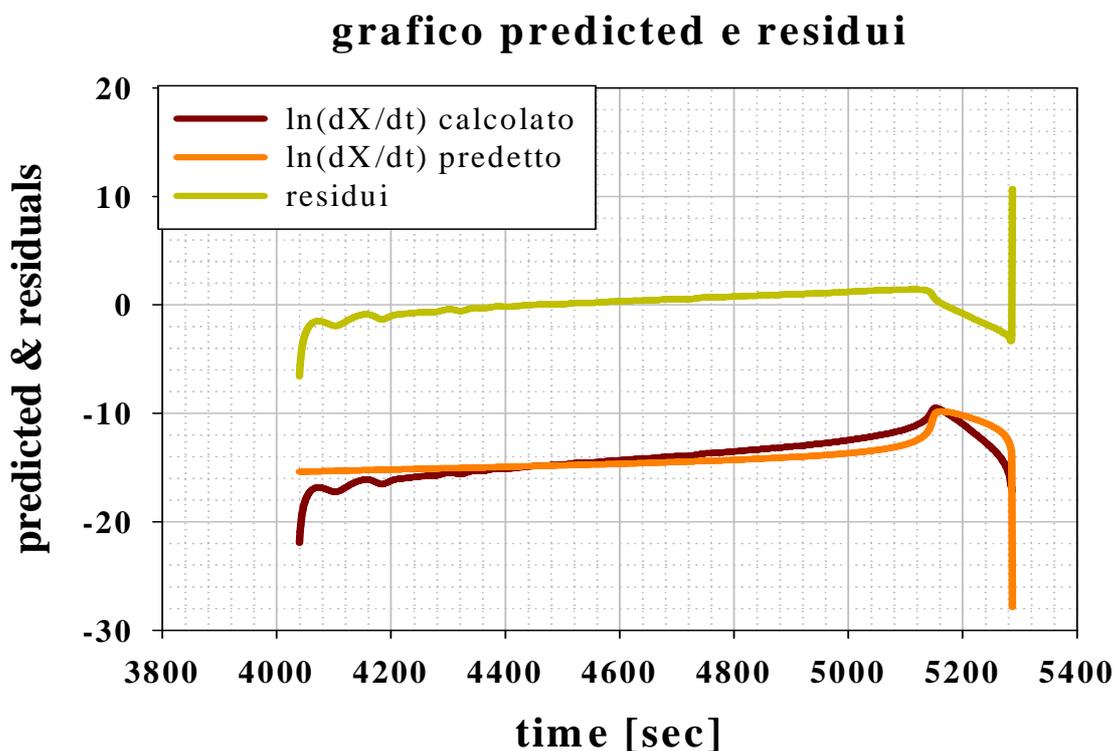
## 6.6 Regressione dei parametri calcolati

Questo passaggio rappresenta lo scopo finale di tutti i calcoli descritti in precedenza; tramite la funzione Regression Wizard presente nel software è possibile regredire un'equazione a tre parametri (quella di un piano) in modo da ottenere l'energia di attivazione  $E_{att}$ , il fattore pre-esponenziale  $A$  e l'ordine di reazione  $n$ , che servono a descrivere la cinetica del processo attraverso l'equazione di Arrhenius. L'equazione utilizzata deriva dal bilancio di materia scritto in termini logaritmici:

$$\ln \frac{dX}{dt} = \ln A - \frac{E_{att}}{RT} + n * \ln (1 - X)$$

che permette appunto di ottenere un valore per i tre parametri evidenziati in rosso.

Per avere una conferma dell'attendibilità dei valori ottenuti viene fatta una verifica sui valori del parametro predetto e sull'andamento dei residui; perché i valori siano utilizzabili è necessario che il valore predetto sia prossimo al valore sperimentale, e che i residui si assestino stabilmente intorno allo zero. I problemi maggiori nella veridicità di queste affermazioni si riscontrano all'inizio e alla fine dell'intervallo temporale considerato; in questi punti infatti non è ancora completamente iniziata o completamente finita la reazione e questo porta inevitabilmente ad avere dei disturbi nei calcoli effettuati. Un esempio di questo grafico di controllo è riportato di seguito:



**Grafico 6.5:** Andamento di valori predetti e residui nel tempo.

In tabella 6.2 vengono presentati i valori ottenuti per i tre parametri:

**Tabella 6.2:** Valori ricavati dalla regressione per i tre parametri.

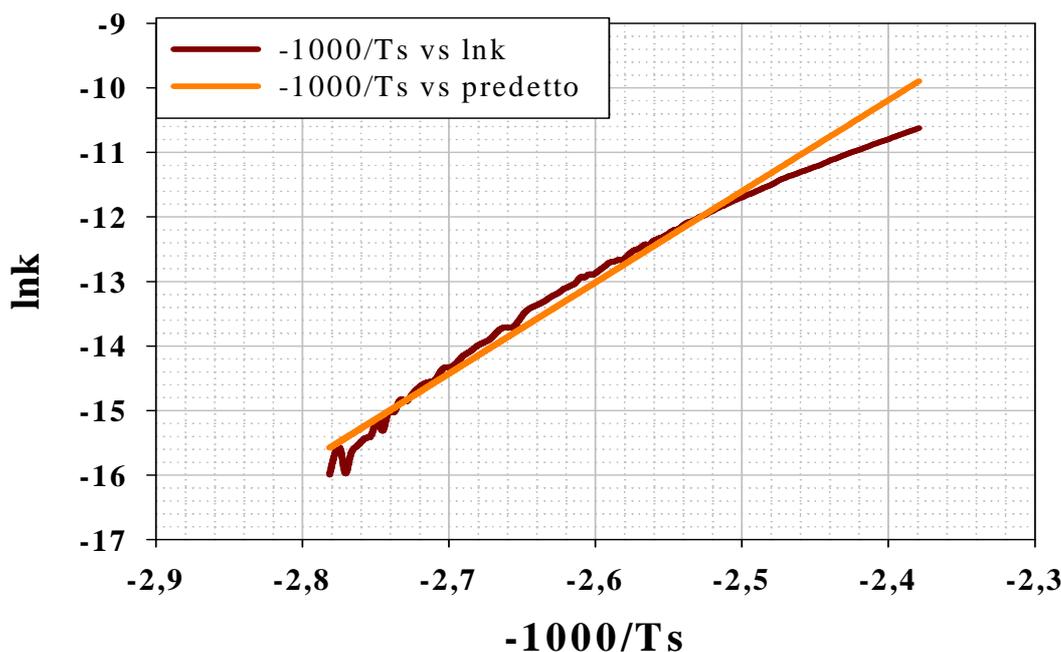
	35%HP_CC_1.5°C/min
fattore pre-esponenziale A	17661.8004
energia di attivazione Eatt	-75739.4778
ordine di reazione n	0.6651

Come si vede dal grafico è chiaro quello spiegato sopra a proposito dei disturbi presenti all'inizio e alla fine dell'intervallo temporale. Successivamente a questo vengono calcolati altri parametri cinetici, come  $k$  che rappresenta la velocità di reazione:

$$k = \frac{dX/dt}{1 - X}$$

Questo parametro viene graficato contro l'inverso della temperatura, per vedere se esiste una certa linearità nei dati ricavati:

### confronto tra $\ln k$ calcolato e valori predetti



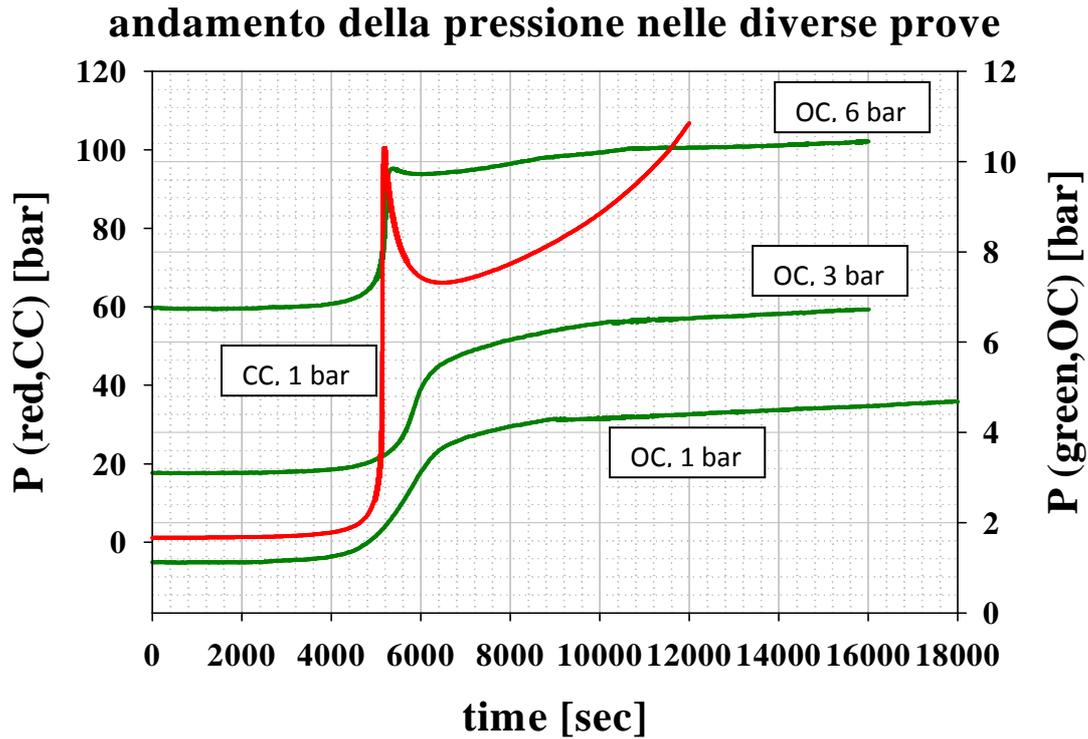
**Grafico 6.6:** Linearizzazione dei valori predetti rispetto a quelli sperimentali.

Anche in questo caso la sovrapposizione tra i dati sperimentali e i dati predetti è più marcata nella parte centrale dell'intervallo temporale, questo perché anche questo passaggio risente dei problemi di disturbi precedentemente illustrati.

## 6.7 Validità dei calcoli per le reazioni open cell

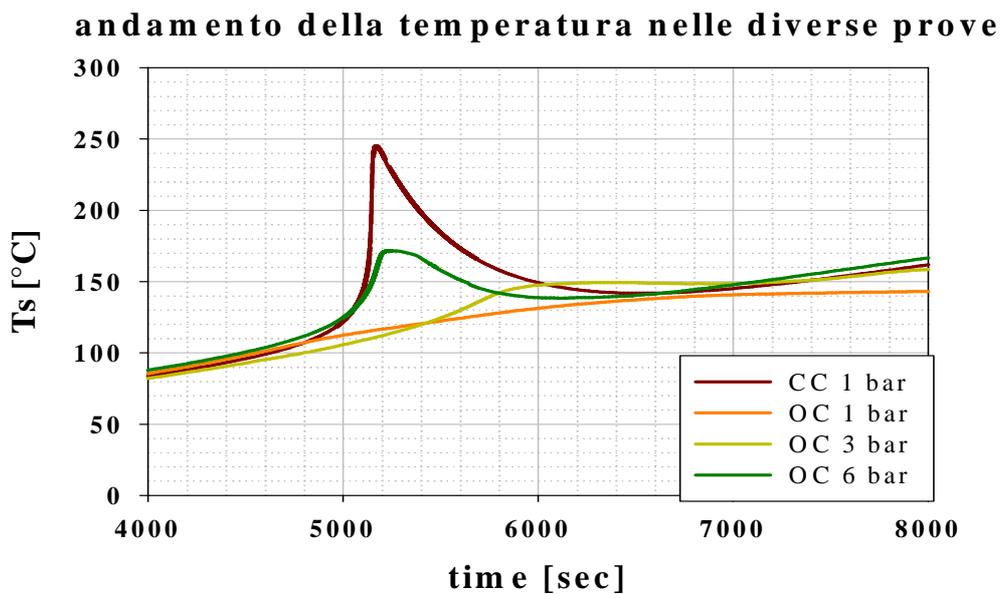
Per quanto riguarda le reazioni condotte in modalità open cell, il calcolo della cinetica e della termodinamica effettuato tramite il procedimento precedentemente illustrato risulta essere inefficace; questo perché il volume libero disponibile per i gas prodotti dalla reazione è notevolmente più grande rispetto a quello della cella, e quindi non si notano fenomeni di incremento della pressione tali da poter definire la reazione come fuggitiva.

La contropressione non risulta in questo caso essere sufficientemente elevata per mantenere in soluzione il solvente, e quindi è valutabile il fenomeno evaporativo che è invece impedito nelle reazioni closed cell. Dai grafici che verranno presentati di seguito si nota che l'aumentare la pressione iniziale di cella nelle prove open cell fa tendere l'andamento delle curve a quello delle prove closed cell; il fenomeno decompositivo infatti avviene sempre prima in termini temporali, fino a tendere proprio al valore assunto dalle variabili in cella chiusa.



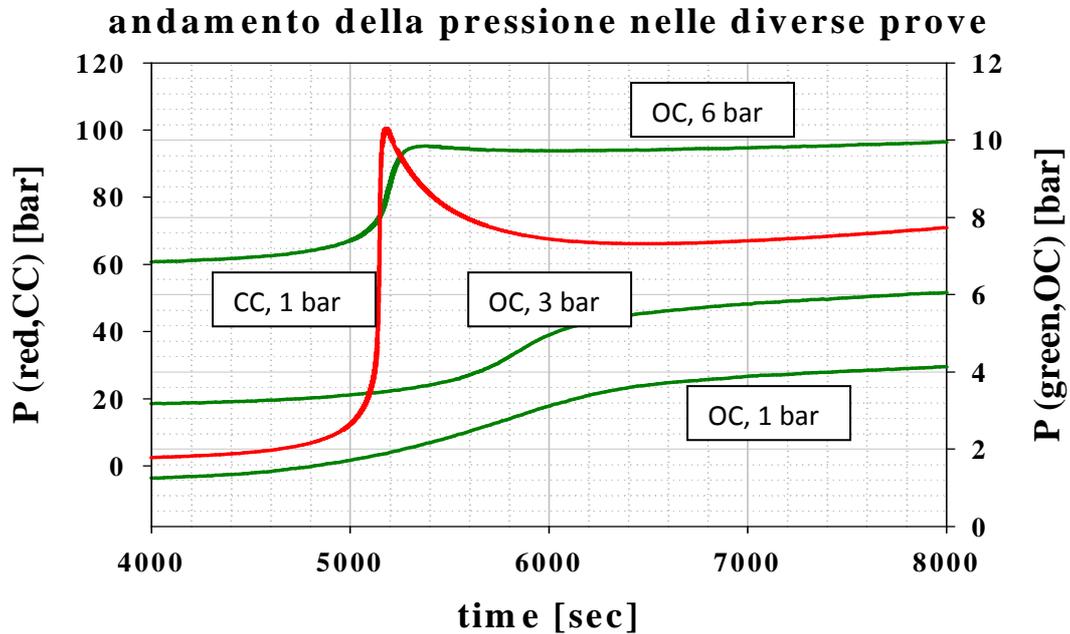
**Grafico 6.7:** Andamento delle pressioni rilevate nelle diverse prove; in verde le prove open cell a diverse pressioni, in rosso la closed cell a pressione ambiente.

Di seguito, nel grafico 6.8, è riportato l'andamento della temperatura rilevata per le stesse prove; escludendo i fenomeni evaporativi, presenti successivamente alla reazione, si nota che la decomposizione avviene nello stesso intervallo temporale per tutte le prove:



**Grafico 6.8:** Andamento del picco di temperatura rilevato nelle diverse prove.

Si può quindi notare come il valore temporale relativo all'onset è circa lo stesso per tutte le prove. Per confrontare i risultati dell'effetto termico con quelli del profilo di pressione, i dati del grafico 6.7 sono riportati nello stesso intervallo del precedente e rappresentati nel grafico 6.9:



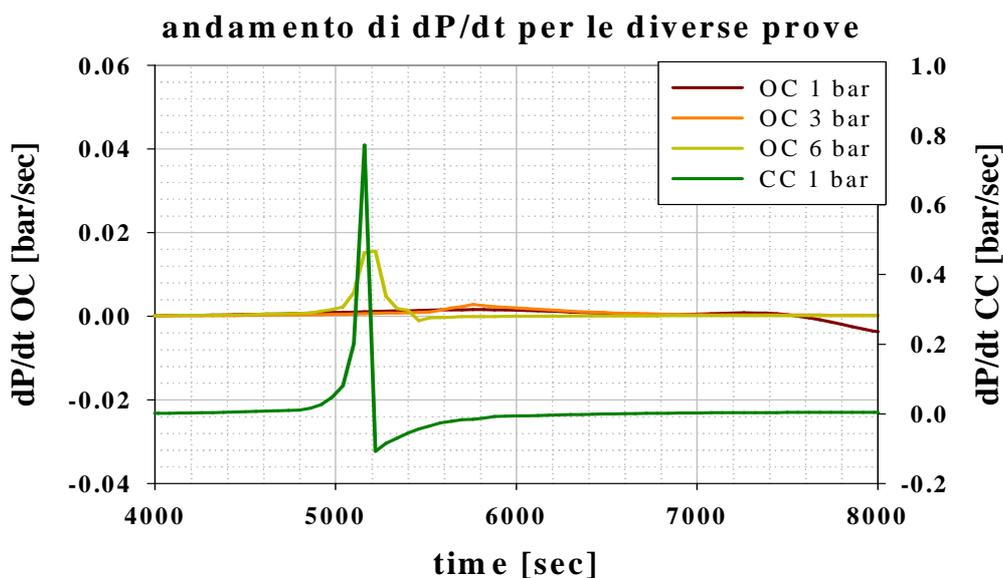
**Grafico 6.9:** Andamento della pressione nelle diverse prove; in verde le open cell a diverse pressioni, in rosso la closed cell a pressione ambiente.

Calcolando la variazione di pressione durante la prova e moltiplicandola per il volume libero si ricava anche in questo caso una certa linearità tra tutte le prove; il risultato infatti, almeno nell'ordine di grandezza, risulta uguale:

**Tabella 6.3:** Risultati ottenuti per il prodotto  $\Delta P \cdot V_{free}$ .

$P_{max}$	$V_{free}$	$\Delta P = P_{max} - P_{in}$	$\Delta P \cdot V_{free}$
100.43	5	99.43	497.15
4.72	170.54	3.72	634.41
6.84	170.54	3.84	654.87
10.52	170.54	4.52	770.84

Per avere un'ulteriore conferma che l'andamento tende ad essere uguale a quello delle prove closed cell aumentando la pressione iniziale nella cella viene di seguito riportato il grafico con gli andamenti della variazione di pressione nel tempo:



**Grafico 6.10:** Andamento della variazione di pressione nel tempo per le diverse prove.

I particolari andamenti che si rilevano nelle prove open cell sono dovuti, come detto prima, al fenomeno dell'evaporazione, che fa rilevare diversi picchi per il valore delle variabili e quindi non può essere studiata cinematicamente in modo preciso. Lo stesso andamento con diversi picchi si riscontra se si prova a calcolare il  $Q_{\text{chem}}$  e il  $dH$  di reazione.

Il fatto che nelle prove open cell non ci sia un vero e proprio picco di reazione come nelle closed cell non significa che la decomposizione non avvenga; la tabella seguente contiene i valori relativi al calcolo delle moli di ossigeno stechiometricamente prodotte durante la reazione, utili al calcolo della resa:

**Tabella 6.4:** Quantità di ossigeno finale presente secondo la stechiometria.

	n gas finali	n ossigeno finali
CC 1 bar	0.01	0.010
OC 1 bar	0.016	0.011
OC 3 bar	0.029	0.015
OC 6 bar	0.046	0.016

I valori riportati sopra si riferiscono all'evoluzione del gas svolto durante la decomposizione mediante la stechiometria della reazione; un confronto può essere fatto con i valori realmente ottenuti tramite i dati sperimentali precedentemente ottenuti.

**Tabella 6.5:** Valori di resa calcolati dai dati sperimentali.

	$\Delta P \cdot V_{\text{free}}$	$T_{\text{fin}}$ [K]	$R$ [cm <sup>3</sup> *bar/K*mol]	n ossigeno finali
CC 1 bar	497.15	299.75	82.1	0.019
OC 1 bar	634.41	296.77	82.1	0.025

OC 3 bar	654.87	297.27	82.1	0.026
OC 6 bar	770.84	298.48	82.1	0.031

che come si può vedere sono maggiori rispetto a quelli calcolati precedentemente.

Lo scopo principale di questo calcolo è quello di verificare che effettivamente anche senza l'aumento non controllato di temperatura e pressione durante la reazione, la decomposizione avviene anche con una resa rilevante.

Questa verifica è necessaria per un'eventuale utilizzo nello studio dei controlli della pressione nei serbatoi di stoccaggio o nei reattori protetti da valvole di sicurezza e dischi di rottura per il corretto dimensionamento dei sistemi di venting.

# Nomenclatura

$Q_{acc}$  = calore accumulato durante la reazione (J/s);

$Q_{loss}$  = calore ceduto durante la reazione (J/s);

$Q_{trasf}$  = calore trasferito dal campione al forno durante la reazione (J/s);

$Q_{chem}$  = calore prodotto dalla reazione (J/s);

$dH_i$  = variazione dell'entalpia di reazione durante la reazione stessa (J/s);

$\Delta H$  = entalpia di reazione (J);

$X$  = resa di reazione;

$k$  = velocità di reazione.



# Conclusioni

Questa tesi ha avuto come obiettivo principale l'analisi della decomposizione di una sostanza particolarmente instabile e reattiva quale il perossido di idrogeno.

Lo studio si è concentrato inizialmente sulla rilevazione dei decorsi *runaway* delle decomposizioni, in quanto maggiormente implicate negli studi sulla sicurezza e sull'analisi del rischio.

Lo scopo finale della rilevazione sperimentale è stato quello di valutare i principali parametri termodinamici e cinetici attraverso la calorimetria di screening per il perossido di idrogeno, in particolare mediante l'utilizzo del TSu (*Thermal Screening unit*); questo strumento consente di vedere on-line i profili di pressione e temperatura e rateo di crescita di quest'ultima (oltre ad altri parametri). Rielaborazioni off-line dei dati permettono successivamente la valutazione della temperatura di onset, i valori massimi dei picchi dei principali parametri, l'andamento dei ratei di crescita di temperatura e pressione, e successivamente di calcolare l'entalpia di reazione ed i parametri cinetici della decomposizione sulla base dell'equazione di Arrhenius.

Tutti questi dati risultano fondamentali nella comprensione della termocinetica del processo e rappresentano perciò un primo gradino necessario per gli studi di sicurezza ed analisi del rischio, proprio perché la maggior parte degli incidenti dovuti a reazioni *runaway* sono stati causati dalla scarsa conoscenza termodinamica e cinetica dei processi stessi.

E' comunque da evidenziare che i dati così ottenuti vanno sempre convalidati attraverso test condotti in calorimetri di reazione ed adiabatici, che meglio simulano le condizioni reali dei reattori industriali purtroppo non considerabili nell'apparecchiatura utilizzata, consentendo ad esempio di fornire agitazione alla massa reagente o lo scambio termico con un fluido di servizio; l'utilizzo della calorimetria di screening consente tuttavia una notevole riduzione dei test successivi con notevoli risparmi in termini di tempo e soprattutto di costi dello studio.

Nella seconda parte della tesi è stato analizzato un metodo per limitare i danni dovuti ai fenomeni fuggitivi tramite un sistema di rilevamento precoce dell'insorgere degli stessi, denominato *EWDS*.

Questo metodo per il rilevamento precoce è basato sulla teoria del caos, che calcola la divergenza e la contrazione di volume dello spazio delle fasi del sistema reagente (parametro utilizzato per discriminare le decomposizioni a decorso controllato da quelle *runaway*). Il metodo è stato applicato off-line a dati rilevati durante esperimenti isotermi su una soluzione al 35 % in peso di perossido di idrogeno, in modo da trovare il valore limite (detto di *warning*) della contrazione di volume con lo scopo di valutare con quanto anticipo l'algoritmo riesce effettivamente ad individuare una perdita di controllo termico del sistema senza produrre falsi

allarmi. Il vantaggio di questo metodo, rispetto al più classico Hub e Jones, è che richiede l'analisi solamente dei dati di temperatura o pressione del sistema e non il calcolo dei valori dalla derivata prima e seconda ed è quindi applicabile praticamente on-line ai reattori industriali.

Lo studio ha dimostrato che questo sistema *EWDS* riesce a prevedere l'insorgere di una reazione fuggitiva anche con un rilevante anticipo, che consente in un impianto di attuare le adeguate misure di mitigazione, come ad esempio l'aggiunta di un inibitore o l'apertura della valvola di sfiato. Il metodo, in questo caso, si è mostrato più affidabile se applicato ai dati di temperatura rispetto a quelli di pressione.

In conclusione, questo studio rappresenta un punto di partenza efficace per le ricerche relative all'analisi della previsione dell'insorgenza di reazioni fuggitive mediante anche la più profonda conoscenza della cinetica e della termodinamica del processo, e quindi un contributo significativo al miglioramento dell'affidabilità e della sicurezza dei processi chimici altamente reattivi.

# Appendice I

## Trasformate di SigmaPlot 11.0

### 1. Calcolo del Qacc

Questa trasformata permette di calcolare il calore accumulato durante la reazione inserendo i dati richiesti nelle colonne specificate all'interno del testo della trasformata stessa:

```
'calcolo Qacc
'col(1)= t [sec] interpol;
'col(2)= Ts [°C] interpol;
'col(3)= To [°C] interpol;
'col(4)= dTs [°C/sec] interpol;
col(5)=col(3)-col(2)      'Toven-Tsample
Tamb=23                  'T ambiente [°C]
col(6)=col(2)-Tamb      'Tsample-Tamb
m=3.1                    'massa del campione [g]
cp=3.992                 'capacità termica del campione [J/g*K]
phi=1.60                  'Φ factor della prova
col(7)=m*cp*phi*col(4)  'Q acc [J/s]
```

### 2. Calcolo dei termini del bilancio termico

Questa trasformata permette il calcolo dei termini del bilancio termico usando i valori dei coefficienti di scambio ricavati tramite regressione:

```
'calcolo dei termini del bilancio termico: Qacc = Qtrasf+Qloss+Qchem
(UA)trasf=0.0183        'coeff per la conduzione tramite regressione
(UA)loss=-5.223e-3      'coeff per la dispersione tramite regressione
col(8)=(UA)trasf*col(5)  'Qtrasf [J/s]
col(9)=(UA)loss*col(6)   'Qloss [J/s]
col(10)=col(7)-col(8)-col(9) 'Qchem=Qacc-Qtras-Qloss [J/s]
```

### 3. Calcolo del ΔH di reazione

Questa trasformata consente di calcolare la variazione dell'entalpia prodotta durante la reazione partendo dal calore generato dalla reazione:

'Calcolo di dH e  $\Delta H$  di reazione

'col(4)= Qchem [J/s]

col(5)= sum(Qchem) 'sommatoria dei Qchem [J/s]

col(6)= sum(col(5)) 'dH [J/s], differenziale del Qchem

col(7)= total(col(6)) ' $\Delta H$  di reazione [J], sommatoria dei valori differenziali

#### 4. Calcolo della cinetica e della resa

Questa trasformata permette il calcolo della resa di conversione partendo dai valori del calore prodotto durante la reazione:

'Calcolo della resa di conversione

'col(2)= Ts [°C] interpol;

'col(3)= Qchem [J/s] ;

'col(4)= dH [J/s], differenziale del Qchem

$\Delta H=447424.8689$  ' $\Delta H$  di reazione [J], valore inserito manualmente

col(6)=col(3)/ $\Delta H$  'dX/dt = Qchem/ $\Delta H$

col(7)=col(4)/ $\Delta H$  'dX = dH/ $\Delta H$

col(8)=ln(col(6)) 'ln(dX/dt)

col(9)=ln(1-col(7)) 'ln(1-X)

col(10)=1/(col(2)+273.15) '1/Ts [K]