

## **PRODOTTI PERICOLOSI FORMATI NEL RUNAWAY DI REATTORI INDUSTRIALI**

*Federica Barontini<sup>1</sup>, Stefano Calvani<sup>2</sup>, Katia Marsanich<sup>2</sup>, Giovanni Tatti<sup>2</sup>,  
Valerio Cozzani<sup>2</sup>, Luigi Petarca<sup>2</sup>, Severino Zanelli<sup>2</sup>*

- (1) Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici, Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Diotisalvi 2, 56126 Pisa
- (2) Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Pisa, via Diotisalvi 2, 56126 Pisa

### **1. SOMMARIO**

La deviazione di un processo chimico dalle normali condizioni operative può causare la formazione di sostanze molto più pericolose dei normali reagenti e prodotti del processo. È noto infatti come la presenza di condizioni anomale a seguito di eventi incidentali o semplicemente il verificarsi di condizioni di instabilità o di reazioni impreviste possa causare la generazione di composti altamente pericolosi o tossici non presenti in condizioni di normale funzionamento dell'impianto. L'analisi storica conferma che il problema della formazione indesiderata di sostanze pericolose risulta di entità non trascurabile. Infatti numerosi incidenti, a partire da quello di Seveso, hanno causato la formazione ed il rilascio di sostanze pericolose generate a seguito della perdita di controllo del processo.

I rischi dovuti alla formazione di sostanze pericolose a seguito di condizioni operative anomale sono presi in considerazione anche dalla normativa vigente. Sia la Direttiva Europea 96/82/EC (meglio nota come Direttiva "Seveso II") che il suo recepimento da parte della legislazione italiana (DL 334/99), definiscono infatti la presenza di sostanze pericolose come la presenza effettiva di queste sostanze o la loro generazione a seguito della perdita di controllo di processi chimici industriali.

Appare dunque evidente la necessità di disporre di dati sperimentali attendibili sulla possibile formazione indesiderata di prodotti pericolosi in condizioni di runaway, ossia in conseguenza del verificarsi di reazioni esotermiche fuggitive. Tuttavia, a fronte delle numerose tecniche calorimetriche attualmente disponibili per l'analisi e la simulazione delle condizioni operative che si possono verificare a seguito della perdita di controllo dei processi chimici, non altrettanta attenzione è stata dedicata finora allo sviluppo di tecniche sperimentali che permettano il campionamento, l'identificazione e la quantificazione dei prodotti formati.

Il presente lavoro riporta i risultati ottenuti nello sviluppo e nell'applicazione di tecniche sperimentali specifiche per l'acquisizione di dati sui prodotti pericolosi formati in condizioni di runaway. Sono stati studiati due sistemi chimici particolarmente significativi, uno contenente un perossido organico ed un secondo contenente un diazocomposto. Per la simulazione delle condizioni di runaway è stato utilizzato un calorimetro a basso fattore d'inerzia. La caratterizzazione dei prodotti generati ha richiesto l'impiego e la messa a punto di tecniche analitiche, quali tecniche cromatografiche, tecniche spettroscopiche e tecniche di spettrometria di massa. In particolare, la quantificazione dei prodotti ha richiesto la messa a punto di tecniche specifiche di calibrazione quantitativa. I risultati ottenuti hanno permesso di ottenere informazioni dettagliate sulla natura e sulle quantità relative dei prodotti pericolosi formati nei due sistemi campione considerati nello studio.

### **2. INTRODUZIONE**

Dall'incidente di Seveso (1976), che è stato uno degli eventi che hanno portato all'adozione delle Direttive Europee sul controllo dei grandi rischi industriali (82/501/EC e 96/82/EC), è nota la severità potenziale degli incidenti dovuti alla formazione imprevista e al rilascio di sostanze pericolose in seguito alla perdita di controllo di processi chimici industriali [1-4].

Allo stato attuale, però, nonostante siano trascorsi ormai più di 25 anni, non sono ancora disponibili metodologie specifiche di indagine sperimentale e di valutazione teorica del problema.

Il problema è reso di attualità anche dalla Direttiva Europea 96/82/EC. La Direttiva, recepita nella legislazione italiana con il DL 334/99, richiede esplicitamente di esaminare questa tipologia di rischi. L'esame delle potenzialità di rischio dovute a reazioni in condizioni diverse da quelle di normale funzionamento del processo è quindi riconosciuto anche dal punto di vista legislativo come un punto fondamentale e prioritario nell'analisi del rischio nell'industria di processo [5,6].

L'obiettivo del presente lavoro è di sviluppare e validare tecniche sperimentali per lo studio dei possibili prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici. Infatti, da una parte sono assenti tecniche sperimentali specifiche per l'individuazione e la quantificazione dei possibili prodotti pericolosi formati nella

perdita di controllo di un processo; dall'altra, sono disponibili numerose tecniche sperimentali, sia calorimetriche che analitiche, per la simulazione di condizioni operative anomale. Alcune importanti informazioni possono essere ricavate combinando le tecniche calorimetriche con tecniche analitiche quali la spettroscopia FTIR, la cromatografia e la spettrometria di massa.

Nel presente lavoro sono riportati i risultati ottenuti nell'applicazione di tecniche sperimentali specifiche per l'identificazione e quantificazione dei prodotti pericolosi generati in condizioni di runaway. In particolare, l'indagine sperimentale è stata orientata sullo studio di due sistemi chimici, uno costituito dal dicumil perossido e l'altro dall'etilidiazacetato.

Le prove effettuate hanno compreso la simulazione della reazione di runaway in un calorimetro adiabatico a basso fattore d'inerzia e la successiva caratterizzazione dei prodotti formati. Quest'ultima è stata condotta mediante l'impiego di tecniche analitiche quali la spettrometria infrarossa, la gas cromatografia e la spettrometria di massa. I risultati ottenuti hanno fornito informazioni di natura qualitativa e quantitativa sui prodotti pericolosi originati dai due sistemi esaminati.

### **3. PARTE SPERIMENTALE**

#### **3.1 Materiali**

Le prove sperimentali sono state eseguite su campioni di etilidiazacetato fornito dalla Fluka (Milano) e di dicumilperossido fornito dalla Aldrich (Milano). I reagenti sono stati impiegati sia puri che in soluzione di toluene (Carlo Erba, Milano).

#### **3.2 Analizzatore termico**

Prove di decomposizione sono state effettuate impiegando un analizzatore termico simultaneo TG/DSC Neuzstch STA 409 C. Le prove, in flusso di azoto, sono state eseguite a velocità costante di riscaldamento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) su campioni di peso compreso tra 10 e 20mg in crogiolo di alluminio.

#### **3.3 Calorimetro adiabatico Phi-Tec**

Condizioni di runaway sono state simulate mediante l'utilizzo di un calorimetro adiabatico a basso fattore di inerzia Phi-Tec II, sviluppato dalla Hazard Evaluation Laboratory (London, UK).

Per le prove sono stati impiegati reattori in vetro di volume pari a  $0.054\text{dm}^3$ , aventi una massa termica di  $23.25\text{J}/\text{K}$  ed un phi-factor pari a circa 1.35.

I campioni analizzati sono stati sottoposti a prove di tipo "heat-wait-search". Queste prevedono un riscaldamento iniziale del campione fino ad una temperatura fissata dall'operatore. Nella successiva fase di "wait" la temperatura viene lasciata stabilizzare per un periodo di 5-10min, quindi si passa al periodo di "search" durante il quale il campione è mantenuto in condizioni adiabatiche. Alla fine della fase di "search", se l'incremento di temperatura del campione supera un valore prestabilito, il sistema identifica la presenza di una reazione esotermica e mantiene le condizioni adiabatiche fino alla fine della reazione. In caso contrario la temperatura viene innalzata di un valore prefissato ed il ciclo sopra descritto viene ripetuto finché non viene riscontrato l'inizio della reazione esotermica.

Con questo metodo sono state ottenute informazioni riguardo alla temperatura di onset di fenomeni esotermici di decomposizione, ai valori massimi di temperatura e pressione raggiunti, ed al calore di reazione. Attraverso i metodi descritti successivamente è inoltre stato possibile campionare e quantificare i prodotti formati nel "runaway".

#### **3.4 Apparecchiature analitiche**

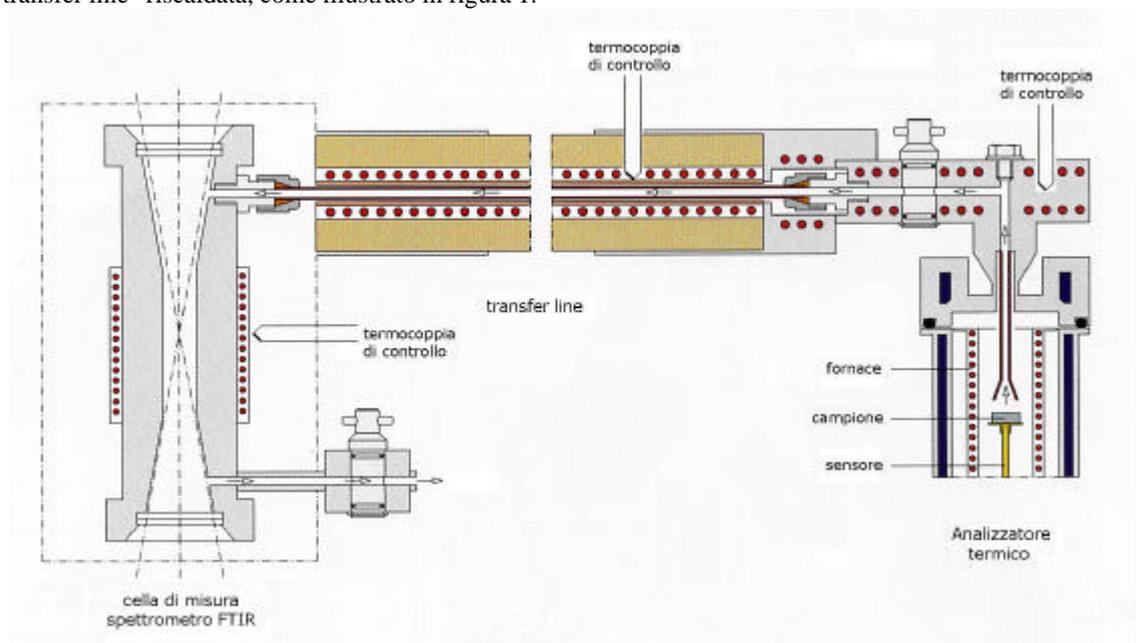
Le misure spettroscopiche nell'infrarosso sono state realizzate utilizzando uno spettrometro infrarosso Bruker Equinox 55. Le analisi off-line di campioni gassosi sono state effettuate mediante una cella da gas avente cammino ottico pari a 10 cm e un volume di 60 ml, collocata nel vano principale dello strumento, dotato di un detector DTGS. Per le analisi on-line di prodotti gassosi è stata utilizzata un'apposita cella, termostatabile e con cammino ottico di 12.3 cm e volume di 8.7 ml, collocata in un vano secondario dello strumento munito di un detector MCT.

Per le analisi dei prodotti condensabili sono state utilizzate tecniche GC, GC/MS ed HPLC. Le prove GC sono state effettuate utilizzando un gascromatografo ThermoQuest Trace GC 2000 dotato di un rivelatore FID. Per le analisi è stata utilizzata colonna gas-cromatografica di tipo capillare in silice fusa (lunghezza 25m, diametro interno 0.32mm) del tipo crossbond con fase stazionaria SE30 (spessore film  $0.25\mu\text{m}$ ). Le

analisi GC/MS sono state effettuate mediante un gascromatografo Fisons GC-8060 interfacciato con uno spettrometro di massa Fisons MD 800. La colonna e le condizioni operative impiegate sono le stesse delle prove GC. Per le analisi HPLC è stato utilizzato un cromatografo dotato di rivelatore UV a serie di diodi Jasco MD-1510 PDA e unità di pompaggio a gradiente ternario Jasco PU-580 GBP.

### 3.5 Accoppiamento TG-FTIR

Per la caratterizzazione dei prodotti di degradazione formati nelle prove TG/DSC, l'analizzatore TG è stato accoppiato allo spettrometro FTIR. Nel sistema combinato TG-FTIR la cella per le analisi on line dei composti gassosi dello spettrometro infrarosso è interfacciata con l'analizzatore termico mediante una "transfer line" riscaldata, come illustrato in figura 1.



**Figura 1:** Accoppiamento TG-FTIR.

Questo accoppiamento permette il monitoraggio simultaneo della perdita in peso di un campione sottoposto ad una determinata storia termica, dei relativi effetti termici e della composizione della fase gassosa generata. Le prove, in flusso di azoto, sono state condotte in scansione ad una velocità di 10°C/min su campioni aventi massa dell'ordine di 15-20 mg. La cella IR è termostata a 250°C. La risoluzione spettrale è stata fissata a 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.6 Correlazioni per l'analisi quantitativa di dati FTIR

Le determinazioni quantitative dei prodotti di degradazione gassosi formati nelle prove di calorimetria adiabatica sono state ottenute mediante misure di concentrazione effettuate con la spettrometria IR. Le misure sono state possibili previa calibrazione del sistema con miscele a concentrazione nota, effettuate secondo metodi convenzionali [7].

Sono stati inoltre ottenuti dati quantitativi per la composizione dei prodotti formati nelle prove TG/FTIR. La legge di Lambert-Beer offre infatti un'espressione che lega l'assorbanza ad uno specifico numero d'onda alla concentrazione della specie chimica responsabile dell'assorbimento. A causa della limitata risoluzione degli spettrometri FTIR, la legge di Lambert-Beer è normalmente utilizzata in forma integrata su un intervallo di numeri d'onda ( $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$ ):

$$I = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \tilde{\epsilon}(\tilde{\nu}) \cdot l \cdot c d\tilde{\nu} = K \cdot c \quad (1)$$

dove  $A$  è l'assorbanza,  $I$  il valore integrale,  $\tilde{\epsilon}$  il coefficiente di assorbimento molare,  $l$  il cammino ottico attraverso il campione,  $c$  la concentrazione molare e  $K$  una costante. La costante  $K$  dipende dalla sostanza analizzata, dall'intervallo di numeri d'onda su cui viene effettuata la misura, dalla temperatura, dal cammino ottico e dalla risoluzione dello strumento. Si può però considerare indipendente dalla concentrazione almeno

nella regione in cui le deviazioni dalla relazione lineare tra assorbanza e concentrazione sancita dalla legge di Lambert-Beer sono trascurabili.

Nelle prove TG-FTIR vengono acquisiti ad intervalli regolari di tempo spettri IR della corrente gassosa in uscita dall'analizzatore termico. Selezionando opportunamente gli intervalli di numeri d'onda  $(\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2)$  in modo da evitare interferenze tra i composti presenti ed applicando la (1) ad ogni spettro acquisito, è possibile ottenere profili qualitativi di concentrazione nel tempo per i composti generati durante le prove.

Utilizzando la (1) è possibile ottenere anche dati quantitativi. Infatti, integrando la (1) rispetto al tempo si ottiene:

$$D = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right] dt = \int_{t_1}^{t_2} K c dt \quad (2)$$

dove  $(t_1, t_2)$  è l'intervallo di tempo in cui il composto esaminato passa attraverso la cella IR.

La quantità in moli del composto di interesse sviluppat o nell'intervallo di tempo  $(t_1, t_2)$  può essere espressa come:

$$n = \int_{t_1}^{t_2} F \cdot c dt \quad (3)$$

dove  $F$  è la portata volumetrica totale di gas alla temperatura della cella di misura. Il valore dell'integrale  $D$  può essere facilmente correlato al numero di moli  $n$  utilizzando le equazioni (2) e (3):

$$D = \frac{\int_{t_1}^{t_2} K c dt}{\int_{t_1}^{t_2} F c dt} = K' n \quad (4)$$

dove  $K'$  è un parametro di correlazione dipendente da  $n$  e dalle condizioni operative della prova. I valori di  $K$  e  $K'$  sono stati ottenuti mediante procedure specifiche di calibrazione [8].

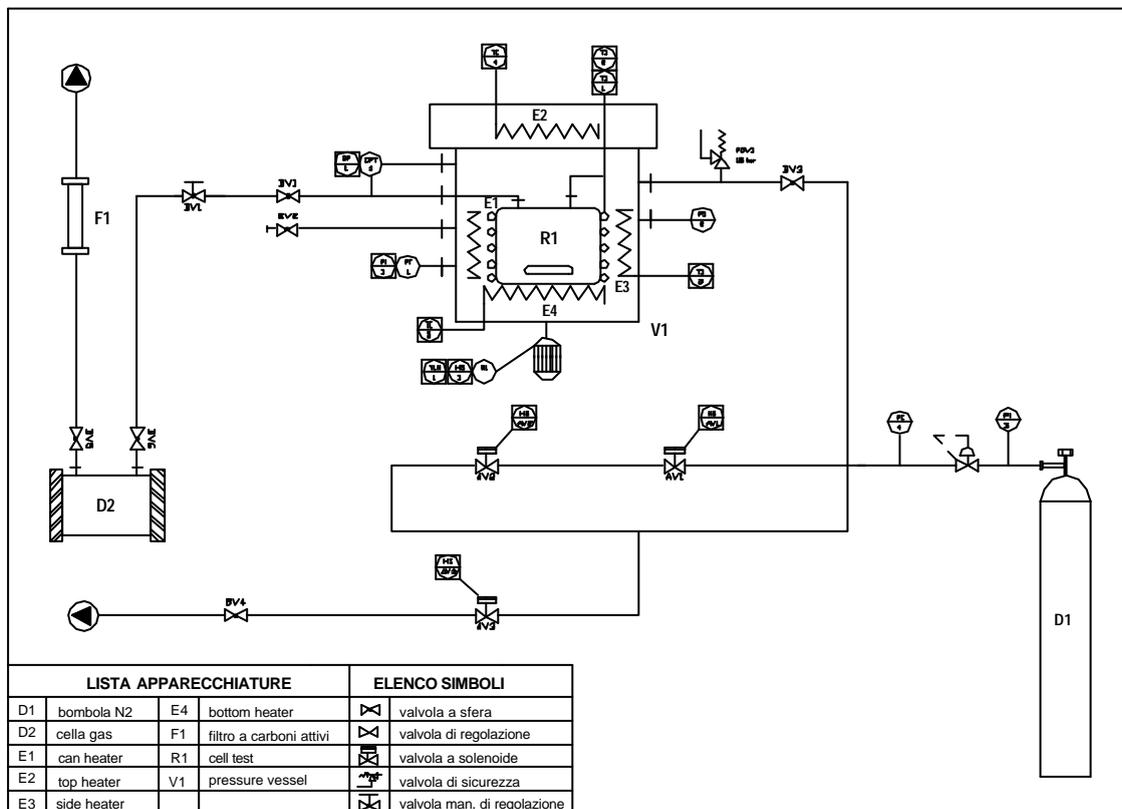


Figura 2: Sistema di campionamento dei prodotti gassosi e determinazione mediante FTIR.

## 4. SVILUPPO DI TECNICHE DI CAMPIONAMENTO PER L'ANALISI DEI PRODOTTI DI RUNAWAY

### 4.1 Tecniche sperimentali di campionamento

La prima parte del presente lavoro è stata dedicata alla messa a punto di metodologie per il campionamento dei prodotti formati durante il runaway di processi chimici e per l'identificazione e la quantificazione di questi. Le condizioni di runaway sono state simulate mediante calorimetria adiabatica. Sono stati messi a punto metodi per il campionamento di prodotti gassosi e per la loro determinazione quantitativa mediante analisi FTIR o mediante titolazione. Per l'analisi dei prodotti a più elevato peso molecolare sono state utilizzate tecniche GC, GC/MS e HPLC.

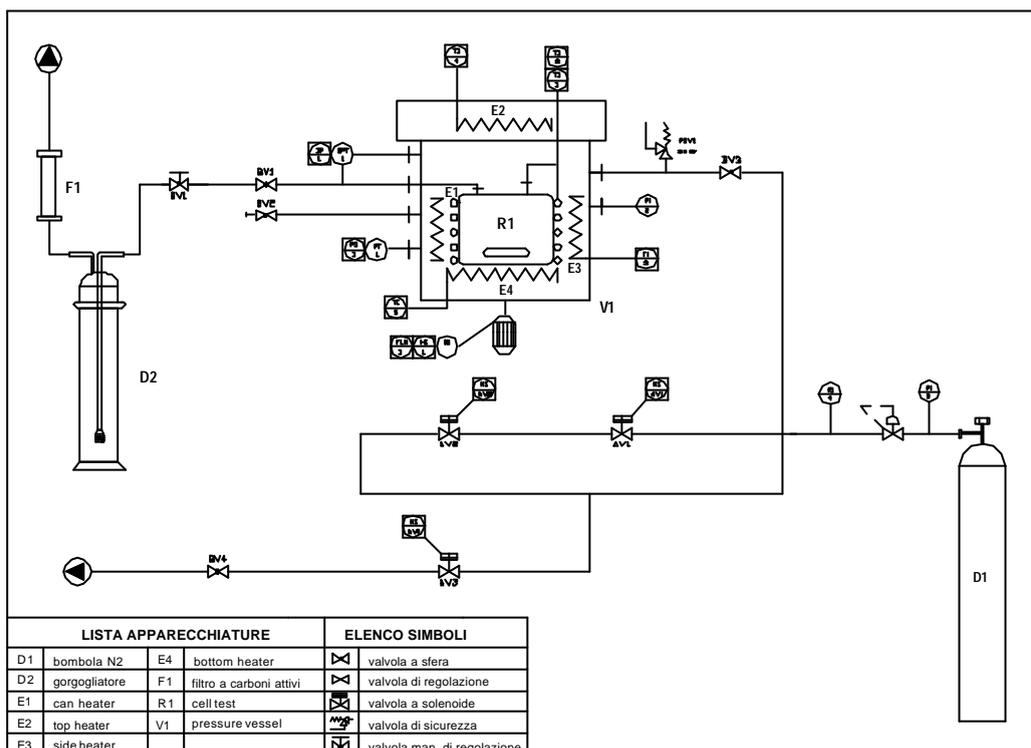


Figura 3: Sistema di campionamento dei prodotti gassosi e determinazione mediante titolazione.

### 4.2 Campionamento ed analisi dei prodotti gassosi mediante FTIR

La linea di alimentazione del calorimetro Phi-Tec II è stata collegata ad una cella da gas per analisi IR, secondo lo schema illustrato in figura 2. La linea di collegamento è stata munita di un'opportuna valvola di regolazione manuale per il controllo della pressione e del flusso gassoso durante la fase di campionamento, che comporta la depressurizzazione del reattore.

Al termine della reazione di "runaway" l'apparecchiatura viene lasciata raffreddare fino ad una temperatura tale da garantire che l'eventuale solvente impiegato si trovi al di sotto della temperatura di ebollizione a pressione atmosferica. Si procede quindi alla depressurizzazione del reattore ed al campionamento dei gas prodotti mediante apertura della valvola manuale. Le analisi FTIR sono effettuate in dis continuo, registrando contemporaneamente la caduta di pressione all'interno del reattore nell'intervallo di campionamento per la stima del numero di moli in uscita.

Per il calcolo del numero di moli dei diversi composti prodotti dalla reazione è stata impiegata la procedura di calcolo riportata di seguito.

Applicando l'equazione dei gas perfetti è possibile ricavare il numero di moli scaricate dal reattore in ogni intervallo di campionamento  $n_{sc,i}$  e da questo il corrispondente volume di gas a pressione atmosferica  $V_{sc,i}$ :

$$n_{sc,i} = (P_{0,i} - P_{f,i}) \cdot \frac{V_1}{R \cdot T_{sc}} \quad (5)$$

$$V_{sc,i} = \frac{n_{sc,i} \cdot R \cdot T_{sc}}{P_{atm}} \quad (6)$$

dove  $P_{0,i}$  e  $P_{f,i}$  sono la pressione nel reattore all'inizio e alla fine del campionamento,  $V_l$  è il volume libero nel reattore e  $T_{sc}$  la temperatura di campionamento.

Nota dall'analisi FTIR la concentrazione molare della specie in esame in ciascun campionamento, è possibile risalire al numero di moli del composto scaricate dal reattore in ogni campionamento.

Nel calcolo si è supposto che il tempo di scarico sia tale da permettere il raggiungimento delle condizioni di equilibrio, ossia che la pressione parziale nel gas dei composti volatili presenti in fase liquida si mantenga in ogni momento uguale alla pressione di vapore.

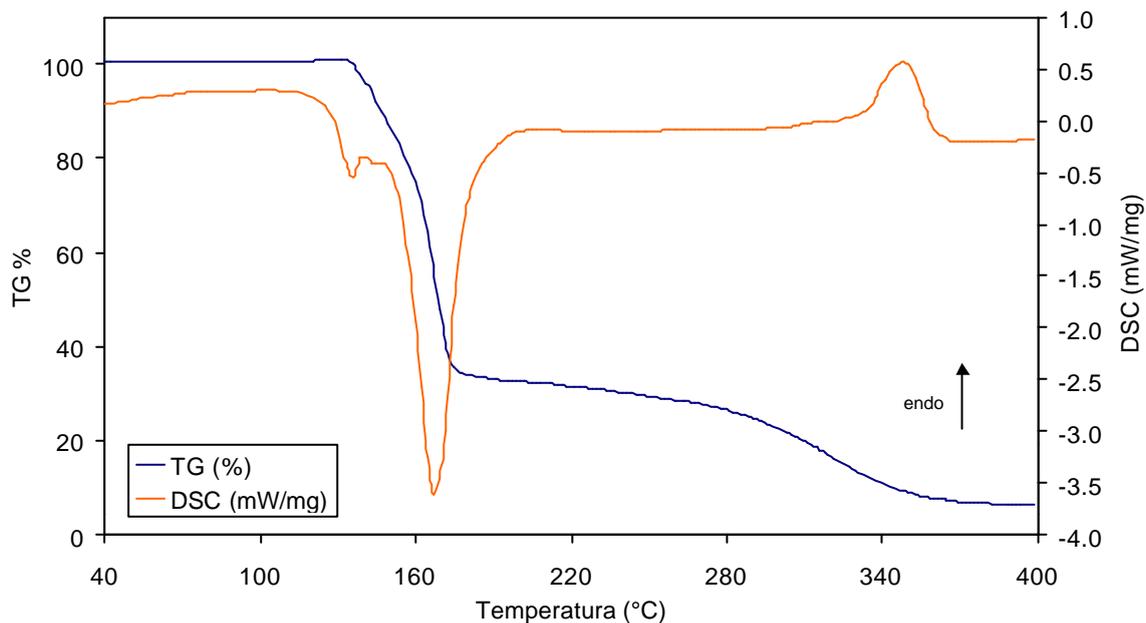
#### 4.3 Campionamento ed analisi dei prodotti gassosi mediante titolazione

Una alternativa alla tecnica IR per la determinazione quantitativa dei prodotti gassosi è rappresentata dall'assorbimento e successiva titolazione della corrente gassosa in uscita dal reattore.

La linea di alimentazione viene collegata ad un gorgogliatore, secondo lo schema riportato in figura 3. Nel gorgogliatore è contenuta un'opportuna soluzione a titolo noto costituita da reattivi specifici per l'assorbimento dei composti presenti nella fase gassosa. I gas scaricati in continuo vengono fatti gorgogliare nella soluzione e la successiva titolazione di quest'ultima permette la quantificazione dei composti assorbiti. In particolare l'impiego di soluzioni di idrossido di sodio permette l'assorbimento e la successiva determinazione di composti acidi (es.,  $CO_2$ ,  $HX$ ,...)

#### 4.4 Campionamento ed analisi dei prodotti condensabili

Il residuo liquido contenuto nel reattore al termine del "runaway" può essere analizzato mediante tecniche cromatografiche per determinare natura e quantità dei prodotti presenti. La caratterizzazione di questi è basata su tecniche GC, GC/MS e HPLC, con le apparecchiature descritte nella parte sperimentale.



**Figura 5.** Curve TG/DSC registrate durante una prova effettuata su campione di EDA puro.

## 5. APPLICAZIONE DELLA METODOLOGIA A SISTEMI CHIMICI DI INTERESSE INDUSTRIALE

### 5.1 Etilidiaoacetato

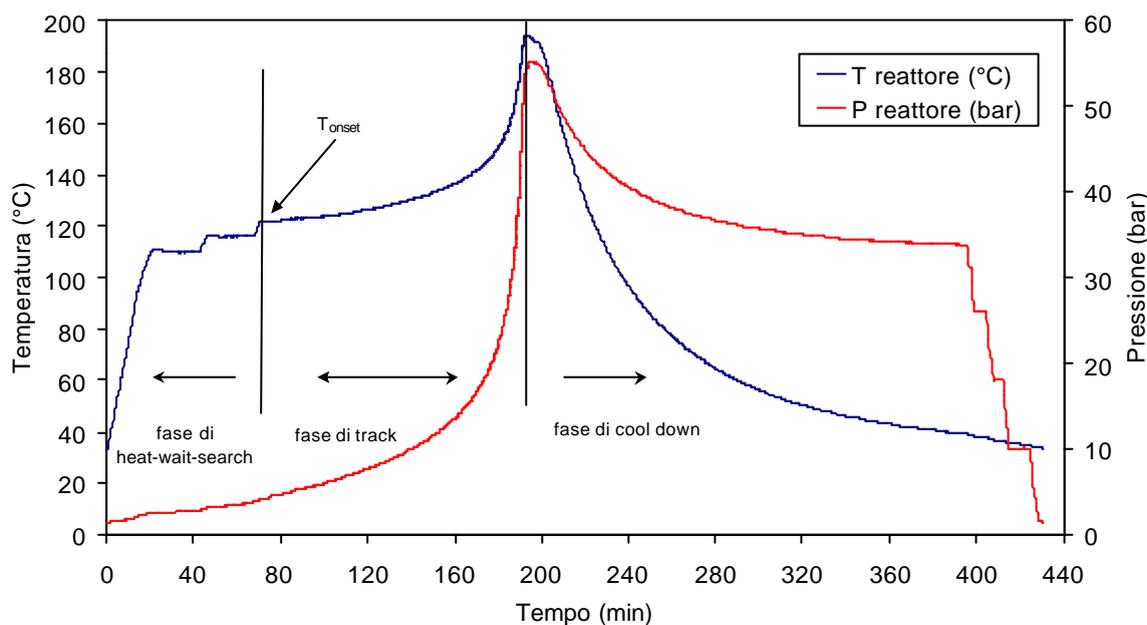
L'etilidiaoacetato (EDA) è un diazocomposto largamente impiegato come intermedio per la produzione di fertilizzanti e lo studio della sua stabilità termica ha ricevuto di recente grande attenzione [9,10]. E' quindi stato utilizzato come sistema campione per la messa a punto delle tecniche sperimentali sviluppate.

Il punto di partenza dello studio è stata l'acquisizione di dati sulla stabilità termica e sui prodotti di degradazione mediante analisi TG/DSC e TG-FTIR. La decomposizione del composto puro è stata effettuata sia in crogiolo aperto che in crogiolo chiuso, in quanto utilizzando crogioli aperti è possibile osservare solo l'evaporazione del composto; utilizzando crogioli chiusi è stato possibile invece indurre anche fenomeni degradativi.

Alcuni risultati ottenuti sono riportati in figura 5. Nella figura è possibile osservare le curve TG e DSC registrate durante il riscaldamento a 10°C/min in crogiolo chiuso. La curva TG mostra che il crogiolo cede a temperature intorno a 125°C, dando luogo ad una perdita in peso superiore al 60% del campione. Dalla curva DSC è possibile individuare la presenza di due fenomeni, il primo esotermico ed il secondo endotermico, corrispondenti a ciascuno dei due stadi di perdita di peso. Il primo picco, caratterizzato da un calore di reazione di circa -390 J/g, è accompagnato da una perdita in peso del 66%, mentre il secondo presenta un'entalpia di circa 100 J/g e una corrispondente perdita in peso del 20%. L'esotermicità del fenomeno degradativo è ridotta dalla presenza della componente evaporativa. Stimando il calore latente di evaporazione attorno ai 610 J/g, in base a dati di letteratura per composti analoghi, si ottiene un corrispondente valore del calore di reazione di circa -1000 J/g.

Per determinare il comportamento ed i prodotti formati nel runaway sono state effettuate analisi mediante calorimetria adiabatica su soluzioni di EDA in toluene, con percentuali in peso di azocomposto pari al 12, 17, 21 e 30%.

I profili di temperatura e pressione nel reattore nel corso della reazione condotta su una soluzione al 21% di EDA sono riportati in figura 6. Come è facile osservare la temperatura di onset risulta di circa 123°C, mentre la massima temperatura raggiunta è intorno ai 190°C. La pressione sale rapidamente, specie nella parte finale del track per raggiungere un valore massimo di circa 55 bar. Il profilo a gradino nella parte finale della curva è dovuto al campionamento discontinuo della fase gassosa.



**Figura 6:** Profili di temperatura e pressione nel reattore durante la prova condotta su una soluzione di EDA al 21% in toluene.

I risultati dell'analisi dei dati termici relativi alle prove effettuate sulle soluzioni a diverse concentrazioni di EDA sono riportati in tabella 1. In tabella sono mostrati i valori della temperatura di onset, dell'innalzamento adiabatico di temperatura e del calore di reazione stimati in base ai risultati delle prove effettuate.

Un esempio dell'andamento delle variazioni di temperatura e pressione nel reattore durante la fase esotermica della reazione è riportato in figura 7. I risultati sono relativi ad una prova effettuata su una soluzione di EDA al 20%. I valori massimi di  $dT/dt$  e  $dP/dt$  ottenuti nell'esempio riportato sono rispettivamente pari a 4.38 °C/min e 3.02 bar/min.

L'analisi mediante spettrometria FTIR della fase gas al termine delle prove ha permesso l'identificazione di alcuni composti formati nella decomposizione. Come mostrato in figura 8, i prodotti identificati sono anidride carbonica, monossido di carbonio ed etilene. I risultati dell'analisi quantitativa relativa ai prodotti

gassosi generati durante il runaway delle soluzioni a diversa concentrazione di EDA sono riportati in tabella 2.

% EDA	$T_{onset}$ (°C)	$DT_{ad}$ (°C)	$-DH_r$ (J/g EDA)
12.1	127	60.60	1086.83
12.3	128	67.57	1192.11
12.4	127	56.22	983.81
17	123	70.48	899.63
17.3	126	86.38	1053.04
21	123	103.24	1066.78
21.5	117	122.25	1233.82
21.6	123	104.81	1052.96
30	122	168.35	1217.72

Tabella 1: Parametri termici ottenuti dalle prove condotte mediante calorimetria adiabatica sull'EDA.

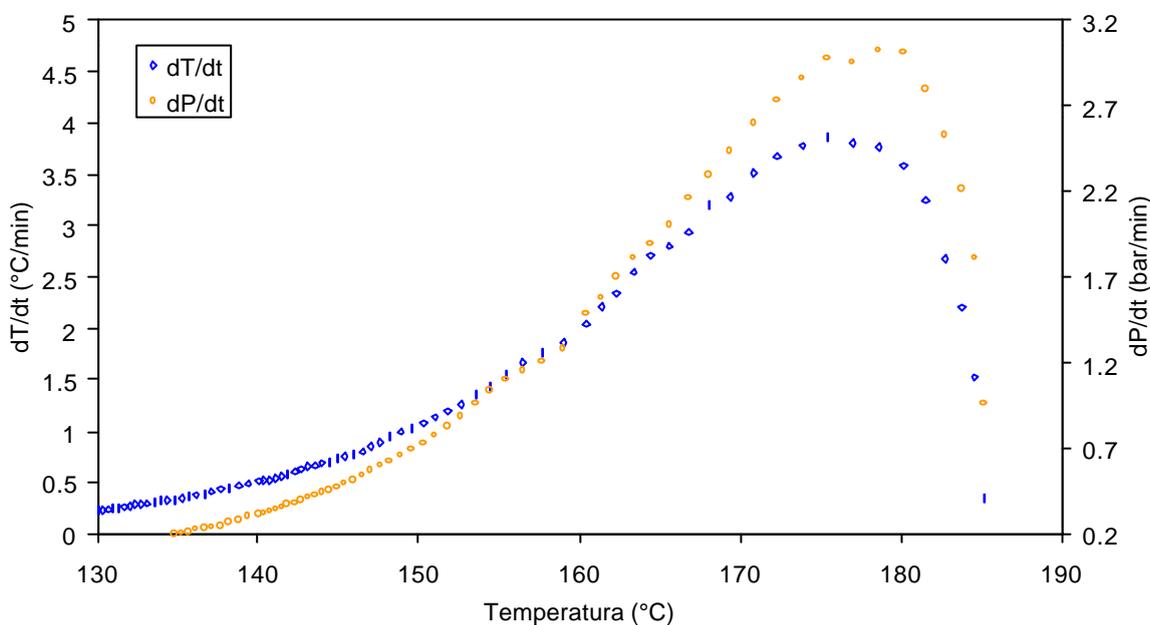


Figura 7: Andamento di  $dT/dt$  e  $dP/dt$  in funzione della temperatura nel reattore il runaway condotto su una soluzione di EDA al 21% in toluene.

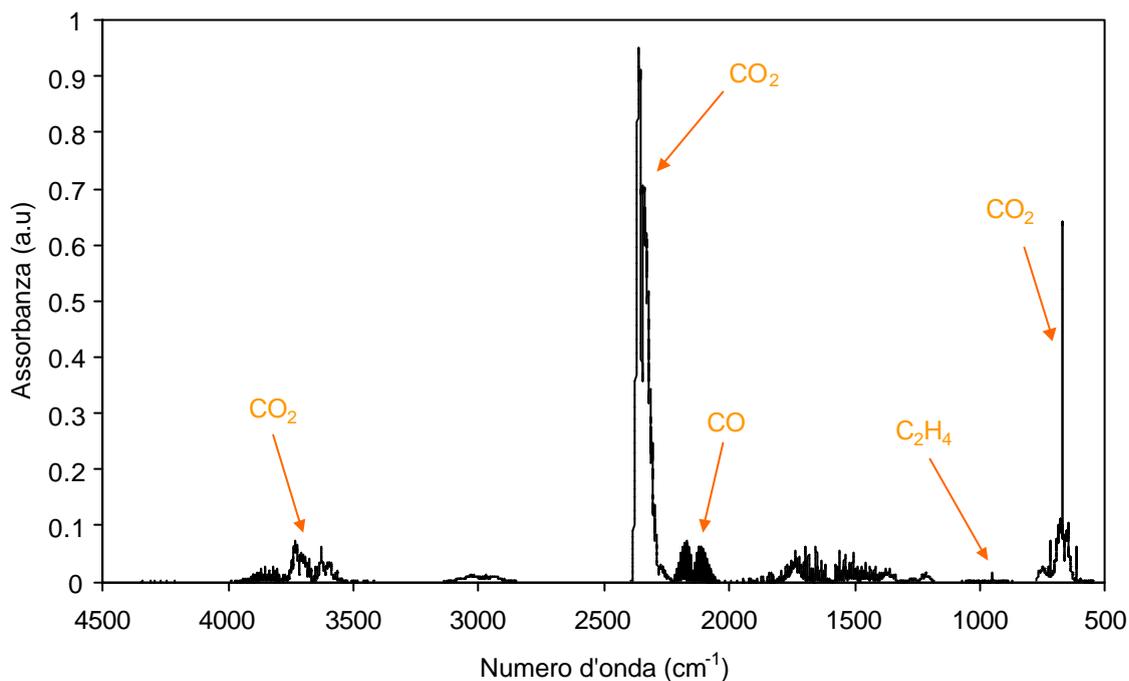
% EDA	Metodo campionamento	$g CO_2 / g EDA$	$g CO / g EDA$	$g C_2H_4 / g EDA$
12.1	titolazione	$3.3 \cdot 10^{-3}$	-	-
12.3	analisi IR	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
12.4	analisi IR	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
17	analisi IR	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$
17.3	analisi IR	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$
21.5	analisi IR	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
21.6	analisi IR	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
30	analisi IR	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Tabella 2: Risultati dell'analisi quantitativa relativa ai prodotti gassosi del runaway di su soluzioni di EDA in toluene.

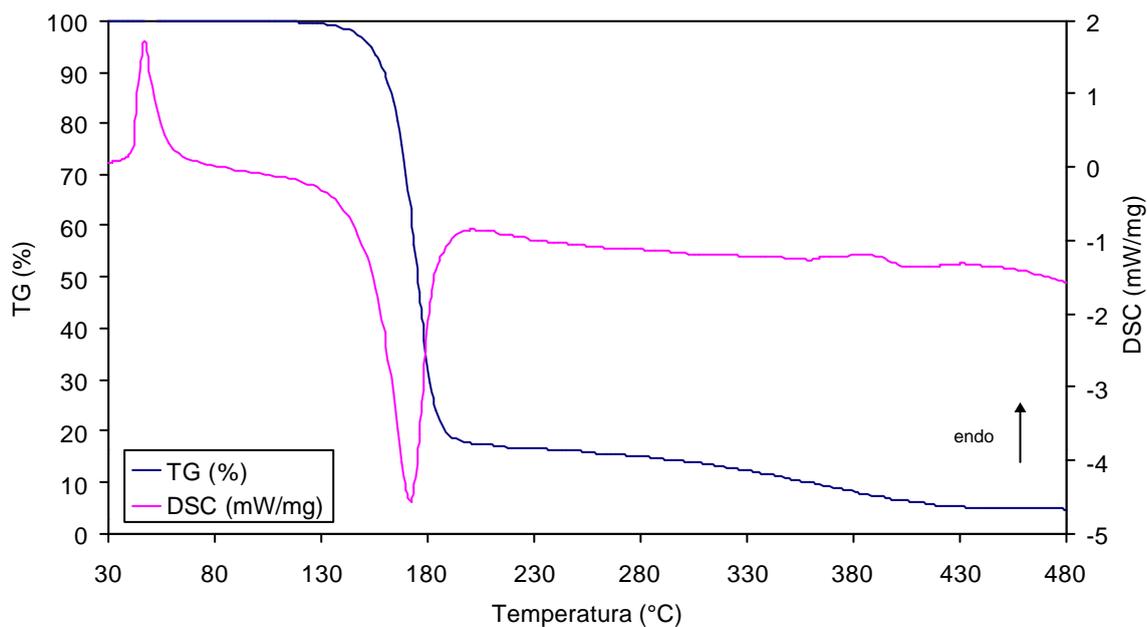
## 5.2 Dicumilperossido

Il dicumilperossido (DCP) è un iniziatore radicalico ampiamente utilizzato in applicazioni di laboratorio ed industriali. In letteratura sono riportati dati sia sulla decomposizione termica che sui prodotti di degradazione del dicumilperossido [11]. Anche questo composto è stato perciò scelto per validare i metodi sperimentali messi a punto per l'identificazione e la quantificazione dei prodotti formati.

L'analisi termica effettuata mediante analisi TG/DSC sul composto puro ha prodotto i risultati riportati in figura 9. Il primo picco endotermico (115 J/g), non accompagnato a variazioni di peso del campione, è relativo alla fusione del DCP. Il secondo picco esotermico è invece dovuto alla degradazione del perossido, caratterizzata da una perdita in peso superiore all'80% e da un calore di reazione di  $-394$  J/g.

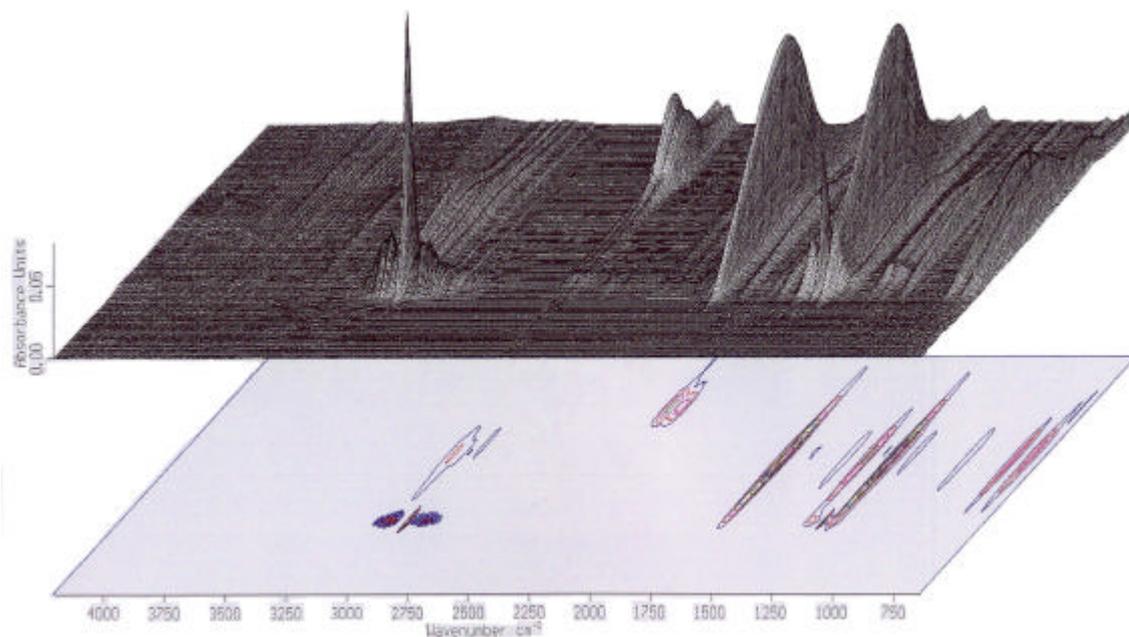


**Figura 8:** Spettro IR dei prodotti gassosi di decomposizione dell'EDA.

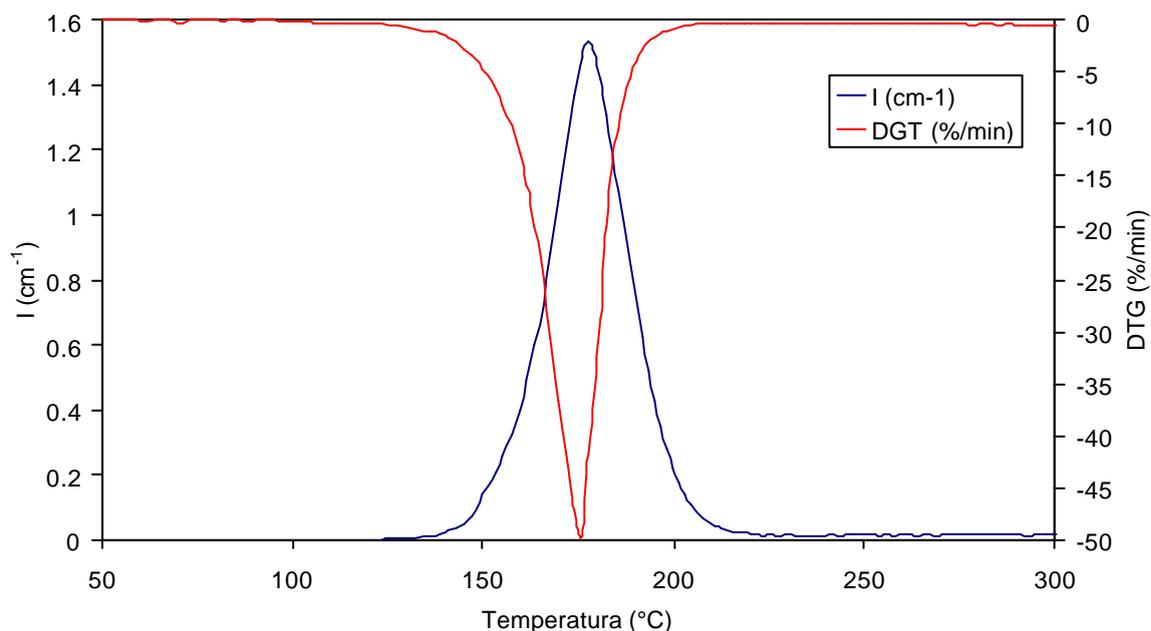


**Figura 9:** Curve TG/DSC registrate durante una prova effettuata su un campione di DCP puro.

Per la caratterizzazione dei prodotti gassosi generati nella degradazione è stata impiegata la tecnica combinata TG-FTIR. La figura 10 riporta la sequenza di spettri IR registrati nel tempo durante la decomposizione in azoto a velocità costante di riscaldamento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) di un campione di DCP. I principali prodotti identificati dai dati FTIR sono il metano e l'acetofenone. Per quanto riguarda il metano, dall'integrazione dei valori di assorbanza in un opportuno intervallo di numero d'onda secondo l'equazione (1), è stato ottenuto il profilo di emissione riportato in figura 11. Nella figura questo è confrontato con la velocità di perdita in peso del campione. Sulla base delle calibrazioni effettuate, la quantità di metano sviluppata risulta pari a circa  $1.6 \cdot 10^{-2}$  g/g DCP.



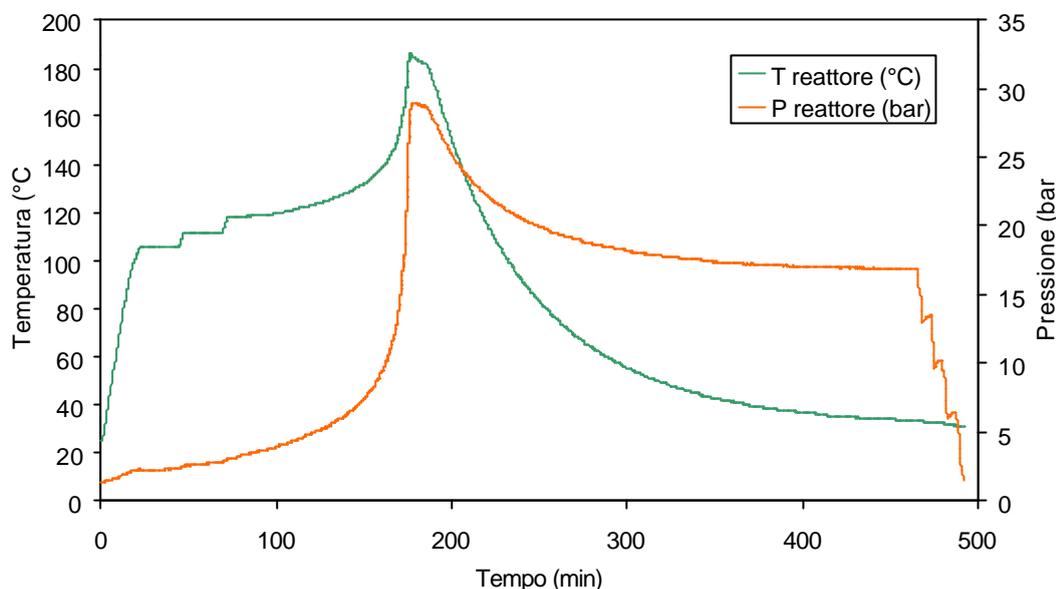
**Figura 10:** Spettri IR acquisiti durante la degradazione in TG del DCP ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 100% azoto).



**Figura 11:** Risultati dell'analisi TG-FTIR ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 100% azoto) condotta sul DCP: velocità di perdita in peso e profilo di emissione del metano.

Mediante calorimetria adiabatica sono state effettuate prove su soluzioni di DCP con concentrazioni pari a 8, 16 e 30% in peso in toluene. I profili di temperatura e pressione nel corso di una prova effettuata su una soluzione al 30% in peso sono illustrati in figura 12. La reazione di decomposizione del dicumilperossido è caratterizzata da una temperatura di onset pari a  $118.7^{\circ}\text{C}$ , mentre la temperatura massima, raggiunta con una

velocità di picco piuttosto elevata ( $10.42^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), è  $185.7^{\circ}\text{C}$ . La pressione, una volta innescata la reazione, sale rapidamente (fino ad un massimo di  $4.99\text{ bar}/\text{min}$ ) per raggiungere il valore massimo di  $28.9\text{ bar}$ . In tabella 3 sono riportati i valori della temperatura di onset, dell'innalzamento adiabatico di temperatura e del calore di reazione relativi alle prove effettuate su soluzioni a diversa concentrazione di DCP in toluene.



**Figura 12:** Profili di temperatura e pressione nel reattore durante la prova condotta su una soluzione di DCP al 30% in toluene.

% DCP	$T_{onset}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$DT_{ad}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-DH_r$ (J/g DCP)
8.43	127	17.03	438.43
16.20	124	48.97	656.01
30.45	120	108.27	771.58
30.46	119	107.74	767.60

**Tabella 3:** Parametri termici ottenuti dalle prove condotte mediante calorimetria adiabatica sul DCP.

Composto	PM (g/mole)
Benzaldeide	106
Xileni	106
$\alpha$ -Metilstirene	118
Trimetilbenzene	120
Dietilmetilbenzene	120
Cumene	120
Acetofenone	120
Metilfeniletanone	134
Propossibenzene	136
Alcool $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzilico	136
Alcool $\alpha,\alpha,4$ -trimetilbenzilico	150
Butossibenzene	150
Metilfenilacetato	150
Metilbifenile	168
Dimetilbifenile	182
Bibenzile	182
1,2-Difenil-propano	196
Dimetil-fenilmetil-benzene	196
$\beta,\beta$ -Difenil- $\beta$ -metil-etanolo	212

**Tabella 4.** Prodotti di decomposizione del DCP identificati mediante spettrometria di massa.

L'analisi mediante spettrometria FTIR della fase gas al termine della reazione di decomposizione ha individuato la presenza di metano, monossido di carbonio e biossido di carbonio tra i prodotti di degradazione.

I prodotti condensabili, in forma di residuo liquido in soluzione di toluene e recuperati al termine della prova, sono stati analizzati mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa. Questa a portato all'identificazione dei principali prodotti di decomposizione, elencati in tabella 4.

## 6. CONCLUSIONI

L'identificazione e la quantificazione dei prodotti formati nella perdita di controllo di sistemi chimici in reazione richiede lo sviluppo di tecniche sperimentali specifiche. Nell'ambito di questo lavoro sono state sviluppate tecniche basate sull'accoppiamento di tecniche analitiche alla calorimetria adiabatica. I metodi messi a punto sono stati applicati ad alcuni sistemi campione ed hanno permesso di acquisire dati qualitativi e quantitativi sui prodotti formati in condizioni di runaway.

## 7. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal Gruppo Nazionale per la Difesa dai Rischi Chimico-Industriali ed Ecologici del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Cozzani, S. Zanelli, Precursors of hazardous substances formed in industrial accidents, *Journal of Hazardous Materials*, vol.65 p.93(1999)
- [2] V.Cozzani, A.Amendola, S.Zanelli: Formation and release of hazardous substances as a consequence of out of control conditions. Proc. 9<sup>th</sup> International Symposium on Loss prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Editorial Signo: Barcelona, 1998; p.1276-1285
- [3] Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Thermal Stability and Decomposition Products of Hexabromocyclododecane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, p.3270 (2001)
- [4] F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, S. Zanelli, Modeling the Formation and Release of Hazardous Substances in Chemical Systems containing Brominated Flame Retardants, *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Elsevier, Amsterdam, 2001, pp. 1251-1262.
- [5] Council Directive 82/501/EEC of 24 June 1982 on the Major Accident Hazards of Certain Industrial Activities, *Official Journal of the European Communities*, L230/25, Brussels, 5.8.82.
- [6] Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, *Official Journal of the European Communities*, L10/13, Brussels, 14.1.97.
- [7] A. Hakuli, A. Kytokivi, E.L. Lakomaa and O. Krause, FT-IR in the Quantitative Analysis of Gaseous Hydrocarbon Mixtures, *Analytical Chemistry*, Vol. 67 pp.1881-1886 (1995).
- [8] K. Marsanich, F. Barontini, V. Cozzani, L. Petarca, Advanced pulse calibration techniques for the quantitative analysis of TG-FTIR data, *Thermochimica Acta*, Vol. 390, pp.153-168 (2002).
- [9] J.D. Clark, A.S. Shah, J.C. Peterson, F.M. Grogan, S.K. Camden, Application of Reaction Calorimetry toward understanding the large scale chemistry of ethyldiazoacetate, *Thermochimica Acta*, Vol. 367-368, pp.75-84 (2000).
- [10] J.D. Clark, A.S. Shah, J.C. Peterson, L. Patelis, R.J.A. Kersten, A.H. Heemskerk, M. Grogan, S. Camden, The thermal stability of ethyldiazoacetate, *Thermochimica Acta*, Vol. 6837, pp.1-8 (2001).
- [11] E. Marco, S. Cuartielles, J.A. Pena, J Santamaria, Simulation of the decomposition of di-cumyl peroxide in the ARSST unit, *Thermochimica Acta*, vol. 362, pp.49-58 (2000).