

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

SCUOLA POLITECNICA DELLE SCIENZE DI BASE

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA
PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE



“Nitrurazione della benzaldeide: aspetti cinetici e di sicurezza”

Relatore

Prof. R. Andreozzi

Candidati

Salvatore Bavarella

Matr. M67/139

Correlatore

Ing. I. Di Somma

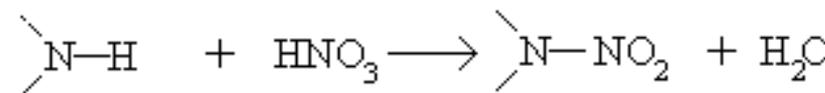
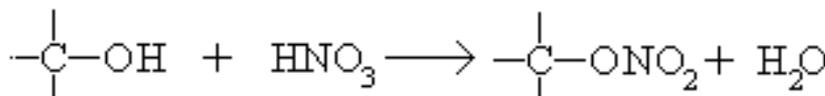
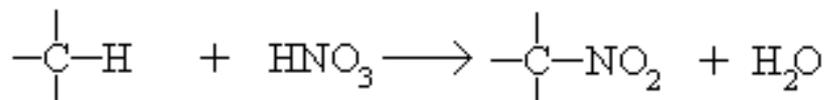
Luca Onotri

Matr. M67/134

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Le nitrazioni

Il processo di nitrazione è basato sulla reazione tra un composto organico ed un agente nitrante volta ad introdurre un nitrogruppo sul substrato di partenza.

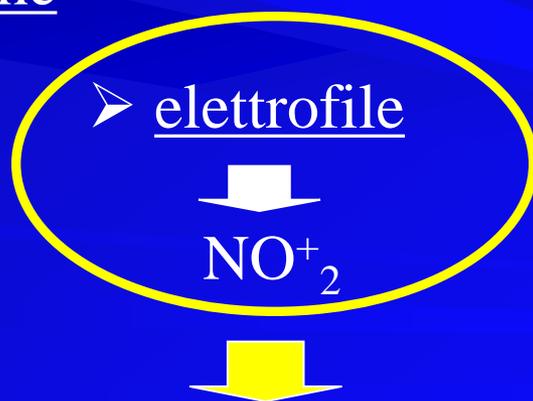
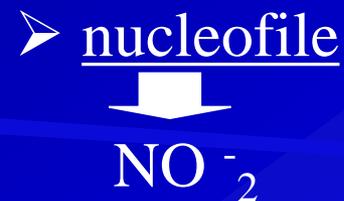


I nitroderivati sono utilizzati, direttamente o come intermedi di reazione, per produrre una gran quantità di prodotti chimici.

Le nitrazioni vengono classificate (in base al meccanismo attraverso cui avviene la reazione chimica) in:

• ioniche

• radicaliche



MISCELA SOLFONITRICA

Stabilità termica dei processi di nitrurazione

Tali processi sono tra i più diffusi ma anche tra i più pericolosi:

- ✓ Le nitrurazioni sono reazioni esotermiche
- ✓ L'intervento di reazioni secondarie è probabile.
- ✓ Il decorso delle reazioni secondarie è caratterizzato dalla formazione di prodotti gassosi.

ESPLOSIONE TERMICA

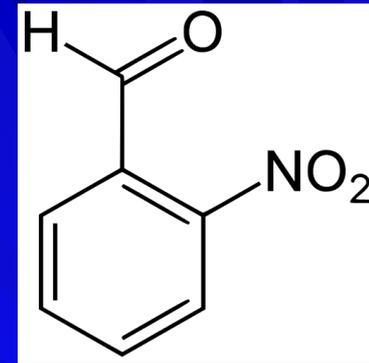
Necessità di un'indagine sperimentale approfondita

Caratterizzazione chimica, termica e cinetica : individuare le specie che sono o che potrebbero essere coinvolte, identificare la rete di reazioni connessa al processo e stimare i parametri termici e cinetici che la governano.

Costruzione di un **modello** che per prevedere il comportamento del sistema in corrispondenza di tutte le possibili condizioni di processo.

La 2-Nitrobenzaldeide

Viene utilizzata come intermedio per la produzione di pesticidi, coloranti, materiali per ottica non lineare, farmaci (viene impiegata come materia prima per la sintesi delle benzodiazepine e di farmaci per il sistema cardiovascolare).

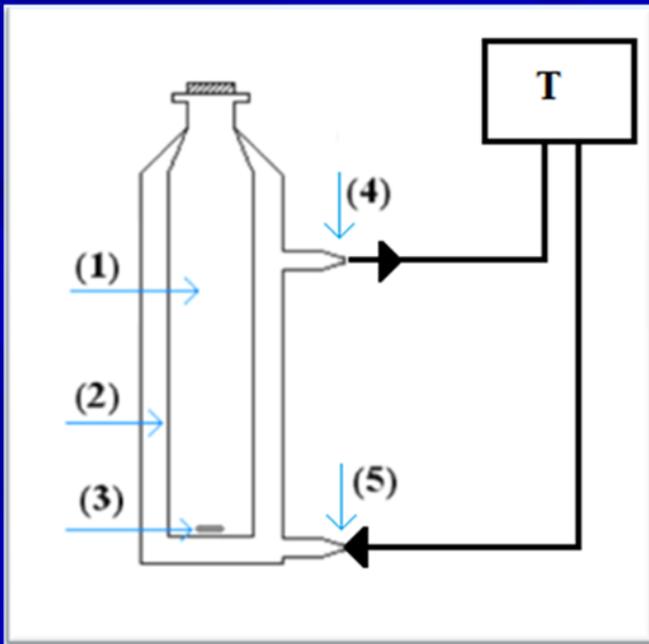


La nitratura della benzaldeide attraverso la miscela solfonitrica porta principalmente all'ottenimento della 3-nitrobenzaldeide con sensibili rischi legati alla gestione del processo.

Obiettivo del lavoro di tesi

Indagine sul sistema Benzaldeide/miscela solfonitrica con l'obiettivo di comprendere come aumentare la resa nel prodotto di maggiore interesse ed, allo stesso tempo, di ridurre i rischi connessi alla reazione di nitratura.

Procedure e apparecchiature sperimentali



(1) Reattore; (2) Camicia di raffreddamento; (3) Magnete per l'agitazione;
(4) Uscita acqua di raffreddamento; (5) Ingresso acqua di raffreddamento.



I campioni prelevati vengono sottoposti ad analisi mediante cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC)

Risultati sperimentali

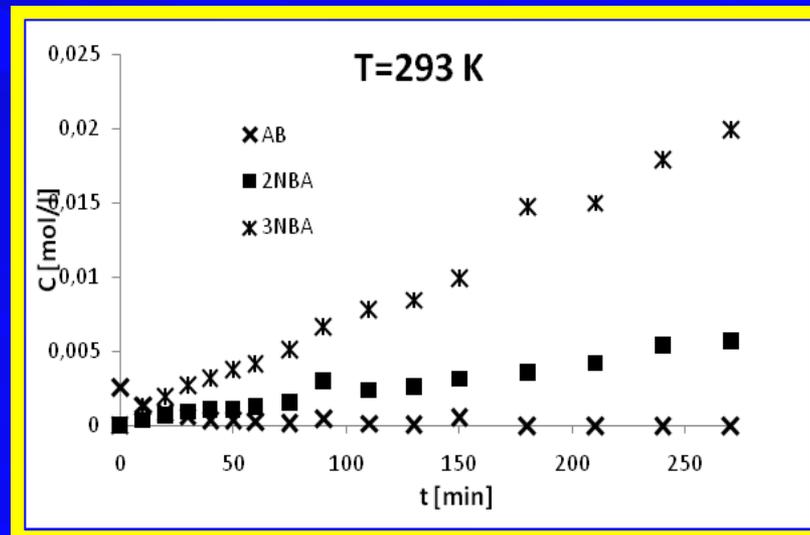
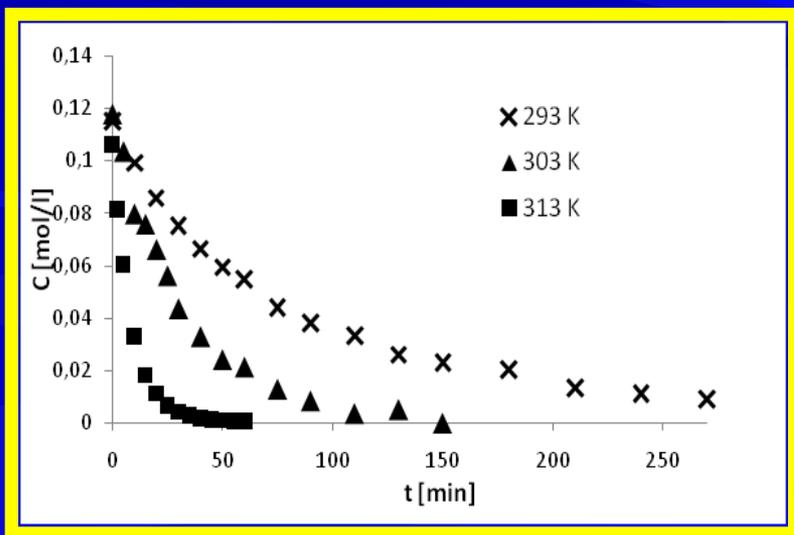
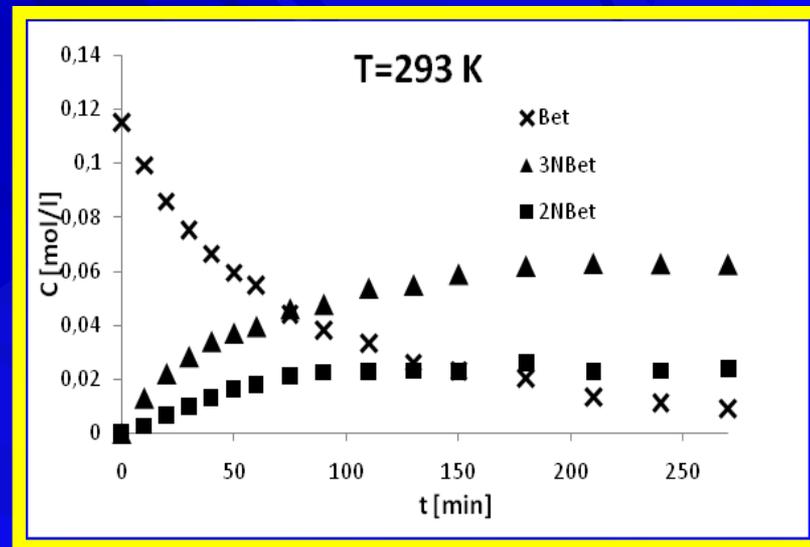
Nitrazione della benzaldeide in miscela solfonitrica standard: dipendenza dalla T

$[\text{HNO}_3]/[\text{H}_2\text{O}]=0,277$

T [K]	[Be] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
293	0,1181	4,7418	9,1561	16,7032
303	0,1170	4,7681	9,1469	16,6756
313	0,1174	4,7670	9,1473	16,6736

Prodotti principali:

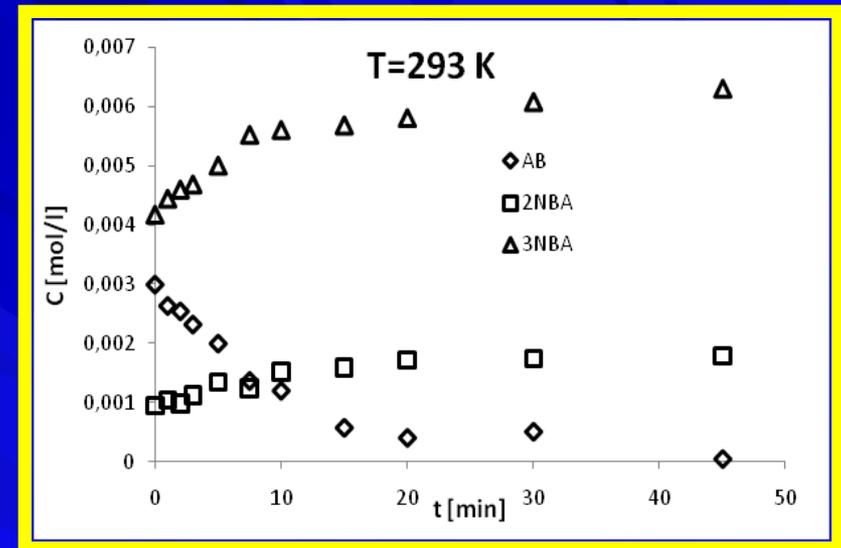
- 3-Nitrobenzaldeide
- 2-nitrobenzaldeide



Risultati sperimentali

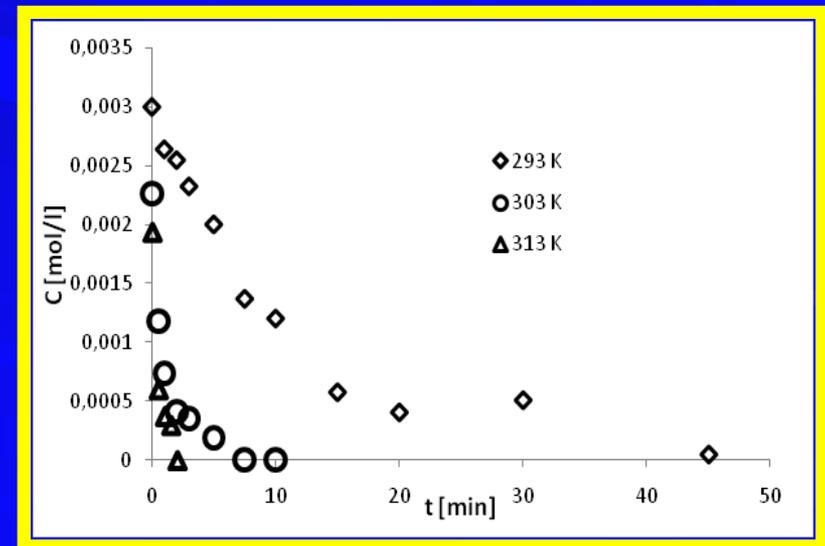
Nitrazione dell'acido benzoico in miscela solfonitrica standard: dipendenza dalla T

[HNO ₃]/[H ₂ O]=0,284				
T [K]	[AB] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
293	0,0123	4,8338	9,3294	16,9938
303	0,0123	4,8297	9,3304	17,0010
313	0,0123	4,8319	9,3317	16,9914



Prodotti principali:

- acido 3-Nitrobenzoico
- acido 2-Nitrobenzoico

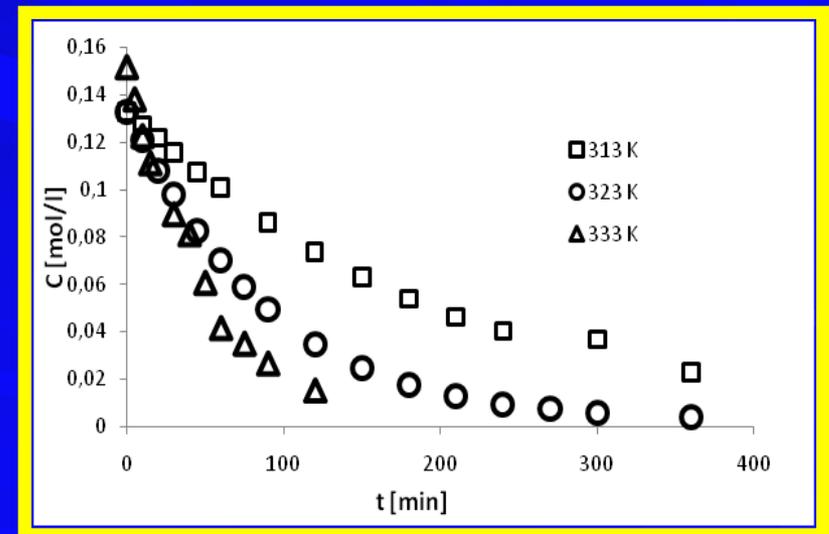
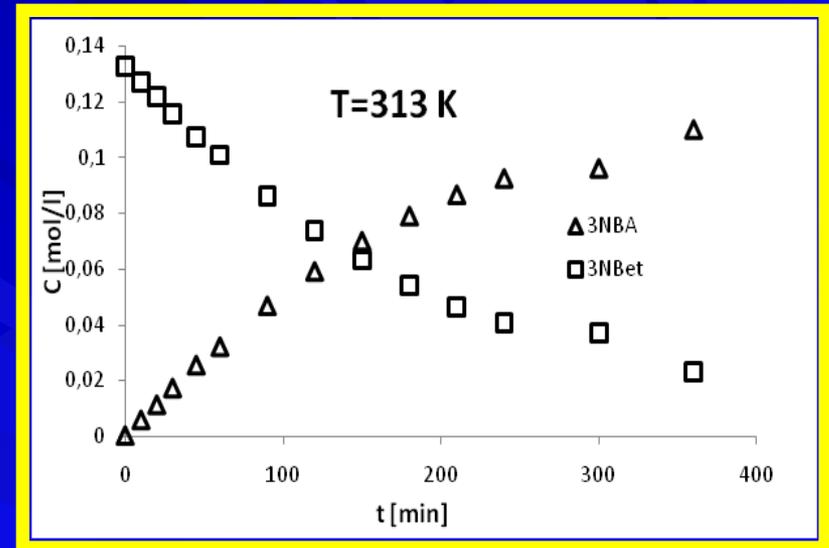


Risultati sperimentali

Ossidazione della 3-NBe in miscela solfonitrica standard: dipendenza dalla T

[HNO ₃]/[H ₂ O]=0,284				
T [K]	[3NBe] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
313	0,2025	4,8278	9,3287	17,0111
323	0,2014	4,8511	9,3079	17,0175
333	0,1997	4,8278	9,3287	17,0111

N.B. le condizioni investigate sono tali da non consentire l'avvio delle reazioni di nitratura dei prodotti nitrati

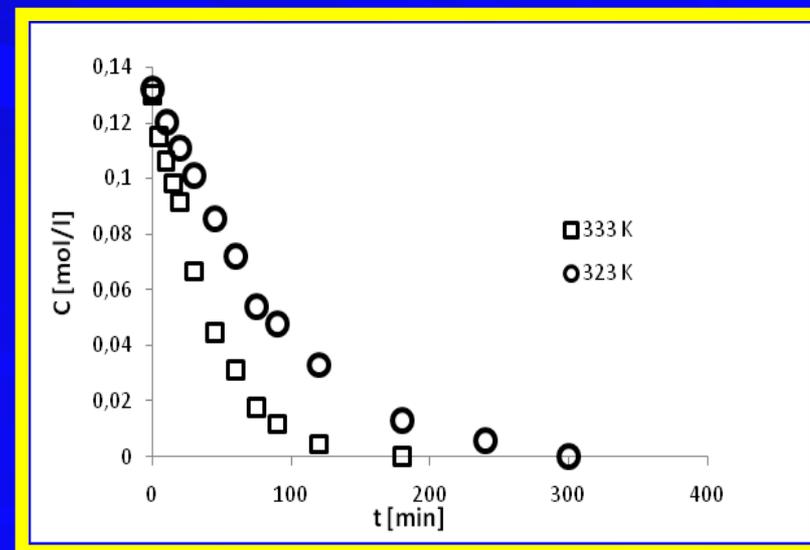
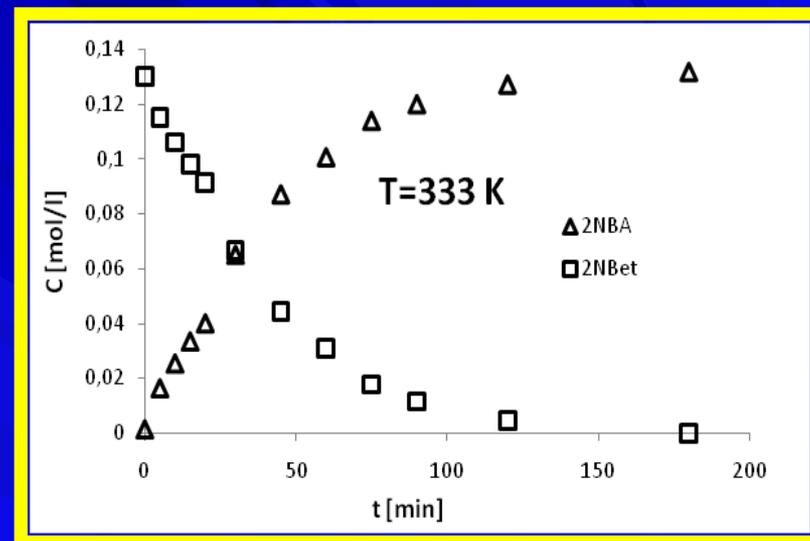


Risultati sperimentali

Ossidazione della 2-NBe in miscela solfonitrica standard: dipendenza dalla T

[HNO ₃]/[H ₂ O]=0,284				
T [K]	[2NBe] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
323	0,2016	4,8325	9,3223	17,0171
333	0,2003	4,8289	9,3279	17,0104

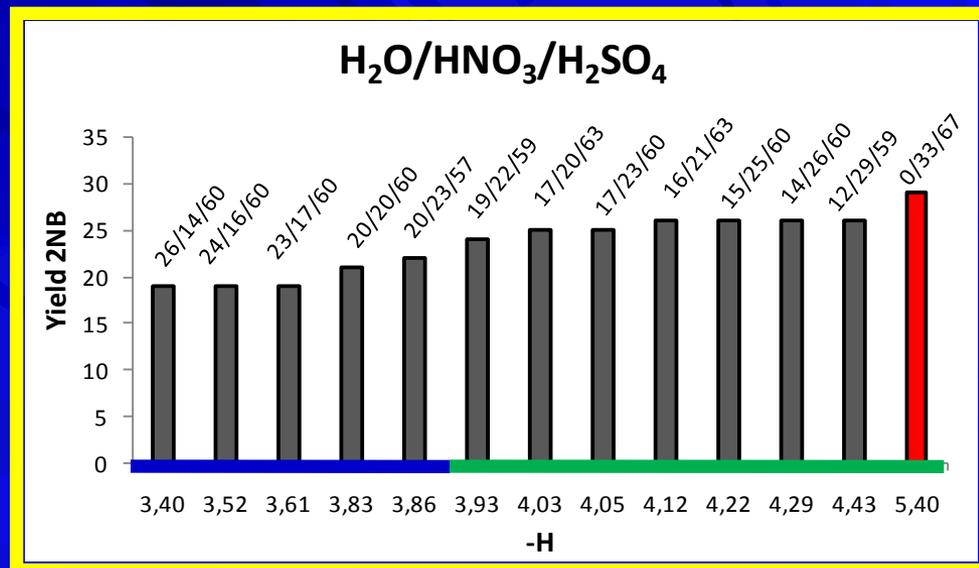
N.B. le condizioni investigate sono tali da non consentire l'avvio delle reazioni di nitratura dei prodotti nitrati



Risultati sperimentali

Nitrazione della Be a 293K : dipendenza dalla composizione della miscela solfonitrica

N.	T [K]	CBe [mol/L]	%HNO ₃ [w/w]	%H ₂ SO ₄ [w/w]	%H ₂ O [w/w]	Slope/(CBe*CHNO ₃) [L/(molmin)]
1	293	0.116	14	60	26	4.05*10 ⁻⁵
2	293	0.116	16	60	24	1.33*10 ⁻⁴
3	293	0.120	17	60	23	2.97*10 ⁻⁴
4	293	0.120	20	60	20	2.91*10 ⁻³
5	293	0.117	23	57	20	2.65*10 ⁻³
6	293	0.130	22	59	19	9.24*10 ⁻³
7	293	0.120	20	63	17	2.24*10 ⁻²
8	293	0.126	23	60	17	2.24*10 ⁻²
9	293	0.126	21	63	16	6.22*10 ⁻²
10	293	0.126	25	60	15	9.14*10 ⁻²
11	293	0.123	26	60	14	1.37*10 ⁻¹
12	293	0.176	29	59	12	2.12*10 ⁻¹
13	293	0.212	33	67	0	(N.e., too fast)



la resa in 2NBe passa dal 19% (bassi valori H) al 30% (alti valori H), ma un aumento di H comporta un incremento della reattività del sistema. Fortunatamente la resa in 2NBe non aumenta in maniera monotona con H: è possibile ottenere buone rese in corrispondenza di miscele non eccessivamente reattive.

Risultati sperimentali

Nitrizzazione della Be a 293K : dipendenza dalla composizione della miscela solfonitrica

$$\frac{dC_{Be}}{dt} = -k_N \cdot C_{NO_2^+} \cdot C_{Be} \quad (1)$$

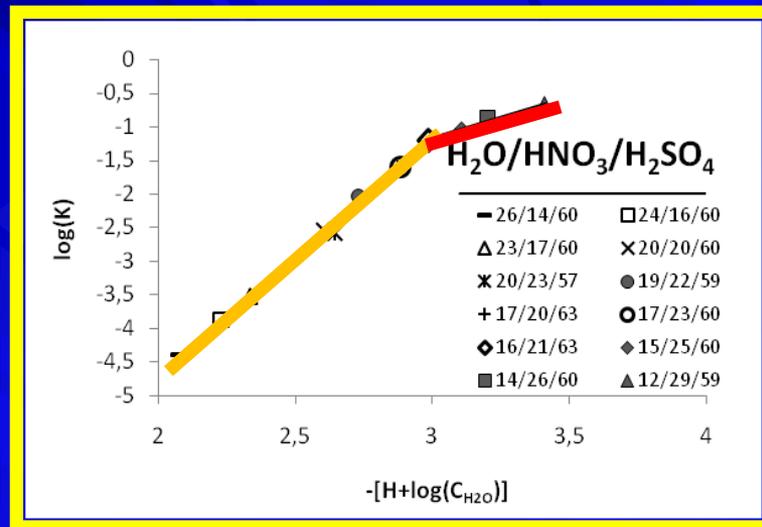
$$C_{NO_2^+} \cong a_{NO_2^+} = K_{eq} \cdot \frac{a_{HNO_3} \cdot a_{HA}}{a_{H_2O}^2 \cdot a_{A^-}} = K_{eq} \cdot \frac{C_{HNO_3} \cdot \gamma_{HNO_3 \cdot H_2O} \cdot a_{HA}}{a_{H_2O} \cdot a_{A^-} \cdot C_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O}} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{Be}}{dt} = -k_N \cdot K_{eq} \cdot \frac{\gamma_{HNO_3 \cdot H_2O}}{\gamma_{H_2O}} \cdot \frac{a_{HA}}{a_{H_2O} \cdot a_{A^-}} \cdot \frac{C_{HNO_3} \cdot C_{Be}}{C_{H_2O}} \quad (3)$$

$$H = -\log \frac{a_{HA}}{a_{H_2O} \cdot a_{A^-}} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{Be}}{dt} \cdot \frac{1}{C_{HNO_3} \cdot C_{Be}} = -k_N^* \cdot 10^{-H} \cdot \frac{1}{C_{H_2O}} \quad (5)$$

$$\log(k) = \log(k_N^*) - [H + \log(C_{H_2O})] \quad (6)$$

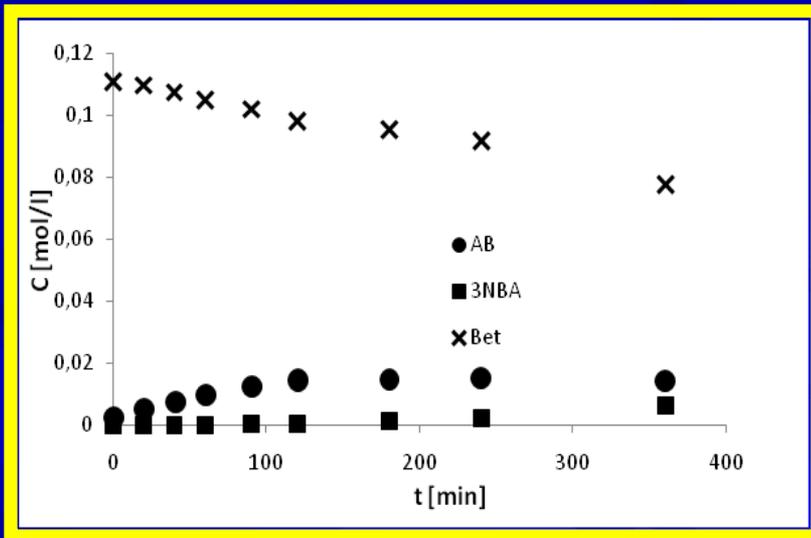


N.B. Si osservano due rette: la prima di pendenza quasi unitaria riferita ai punti a più elevati valori della funzione $-[H + \log(C_{H_2O})]$, la seconda relativa ai punti rimanenti con pendenza maggiore.

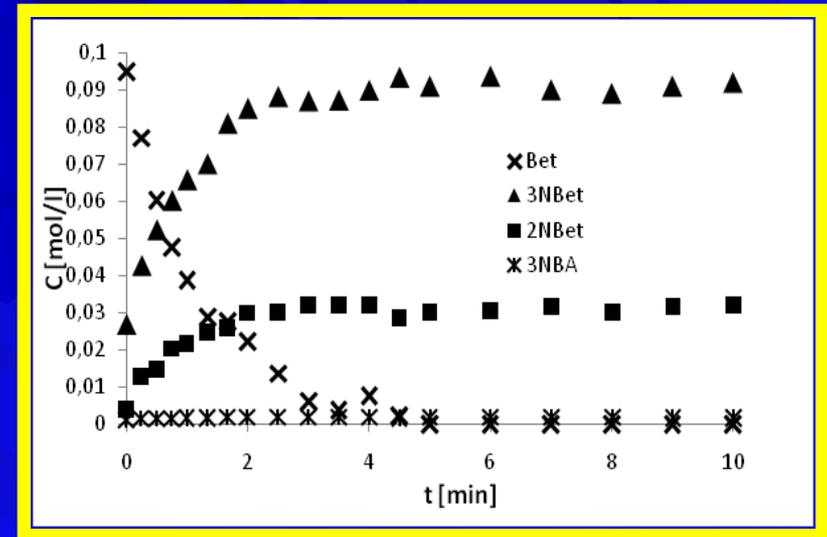
Per i valori della funzione $-[H + \log(C_{H_2O})]$ che danno luogo alla prima linea retta, si riscontra un aumento della produzione della 2-nitrobenzaldeide.

Risultati sperimentali

Nitrazione della Be a 293K : dipendenza dalla composizione della miscela solfonitrica



Prova a basso valore di H



Prova ad alto valore di H

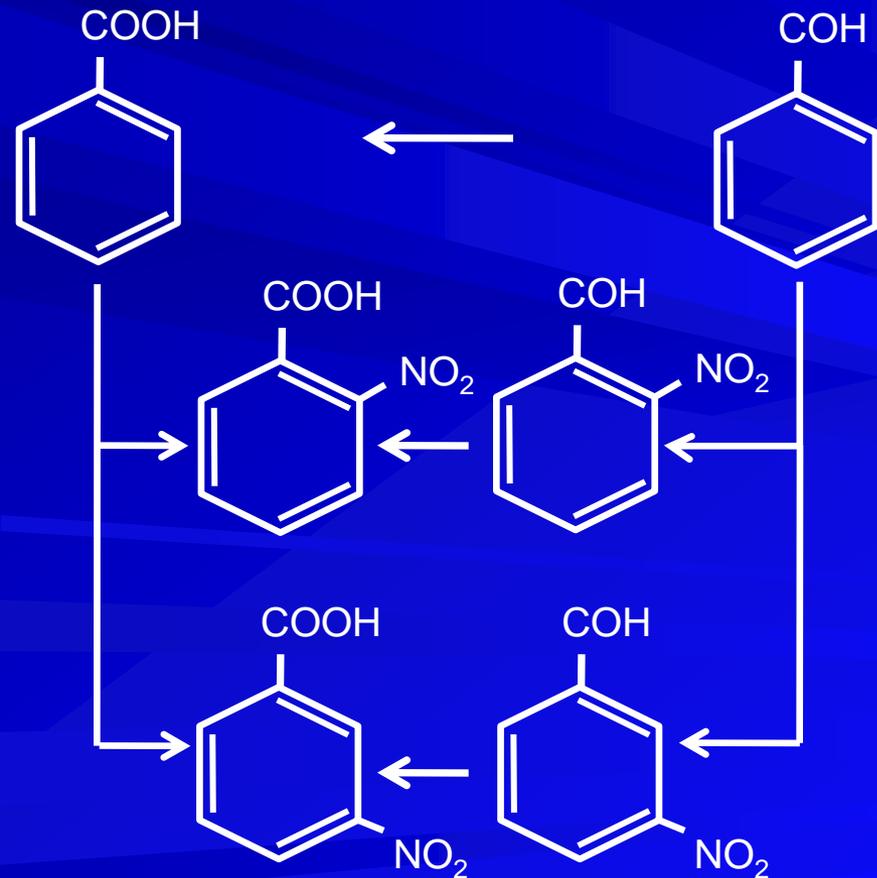
N.B. Quando l'acidità del sistema è bassa, parte delle aldeidi presenti nel sistema reagente vengono ossidate agli acidi corrispondenti:

in corrispondenza di bassi valori di H le proprietà ossidanti dell'acido nitrico prevalgono su quelle nitranti.

Risultati sperimentali: riepilogo

PER BASSI VALORI DI H:

- La Be tende ad ossidarsi ad AB e a nitrarsi in 2NBe e 3NBe
- AB si nitra in 2NBA e 3NBA
- 2NBe e 3NBe si ossidano in 2NBA e 3NBA
- alle T indagate non si riscontra l'avvio di dinitrazioni dei mononitrati

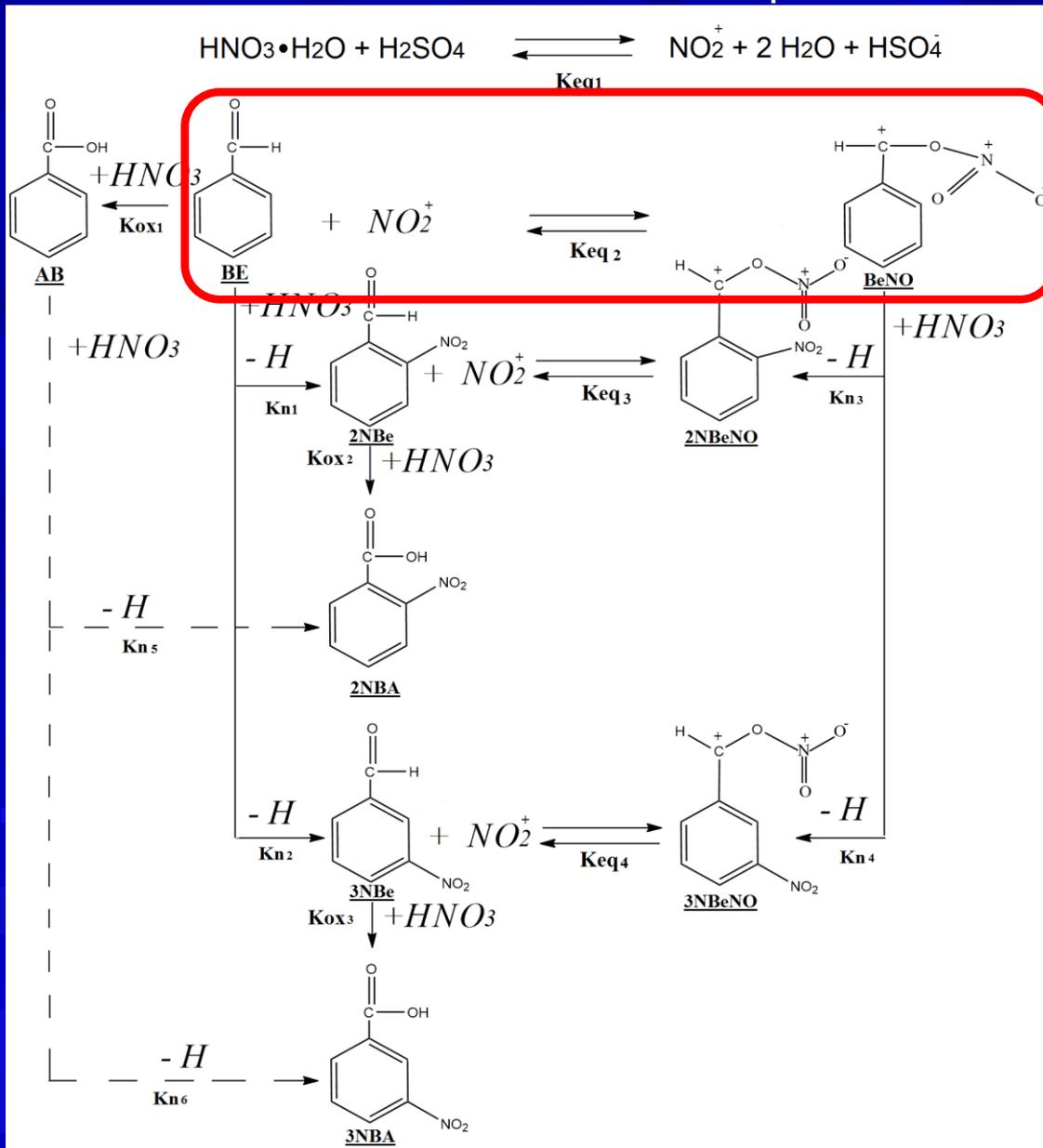


PER ALTI VALORI DI H:

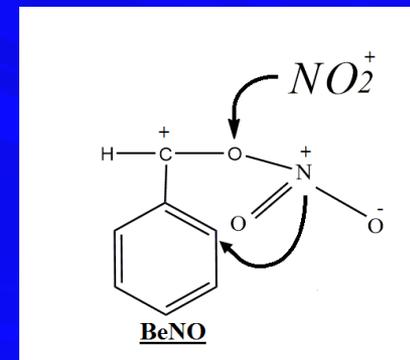
- La resa in 2NBe raggiunge un plateau
- Aumenta la reattività del sistema

Lo schema cinetico

I risultati ottenuti hanno consentito di ipotizzare il seguente network di reazioni:



la resa in 2-NBe varia al variare della composizione della miscela solfonitrica perché in seno al sistema reagente si stabilisce un equilibrio tra Be la specie nella quale il gruppo aldeidico coordina lo ione NO_2^+ (BeNO). Tale equilibrio dipende dalla concentrazione di NO_2^+ quindi di HNO_3



sostituzione elettrofila intramolecolare

Il modello matematico

Per ciascuna delle specie individuate in seno al sistema reagente:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^n (\pm k'_{Nitr,k}{}^{app} * C_j * C_{HNO_3}) \pm k_{ox,l} * C_j$$

$$k_{Nitr,k}^{app} = k_{Nitr,k} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

$$E_{Nitr}^{app} = E_{Nitr} + \Delta H$$

$$k'_{nitr,k}{}^{app} = k_{nitr,0}^{app} * \exp\left(-\frac{E_{Nitr}^{app}}{RT}\right) * \frac{\gamma_{HNO_3 \cdot H_2O}}{\gamma_{H_2O}} * 10^{-H} * \frac{1}{C_{H_2O}}$$

$$-H = \left(0,5619 * C_{H_2SO_4} + 0,5213 * C_{HNO_3}\right) * \left(0,3351 + \frac{49,01}{T}\right)$$

Ipotesi semplificative per gli equilibri relativi alle K_{eq2} , K_{eq3} , K_{eq4} :

$$K_{eq2} = K_{eq3} = K_{eq4}$$

le tecniche usate per le analisi dei dati non sono in grado di distinguere tra le due specie in equilibrio si è scelto dunque di riferirsi a degli pseudocomponenti che rappresentano, per ciascuno dei suddetti equilibri, la somma delle due specie

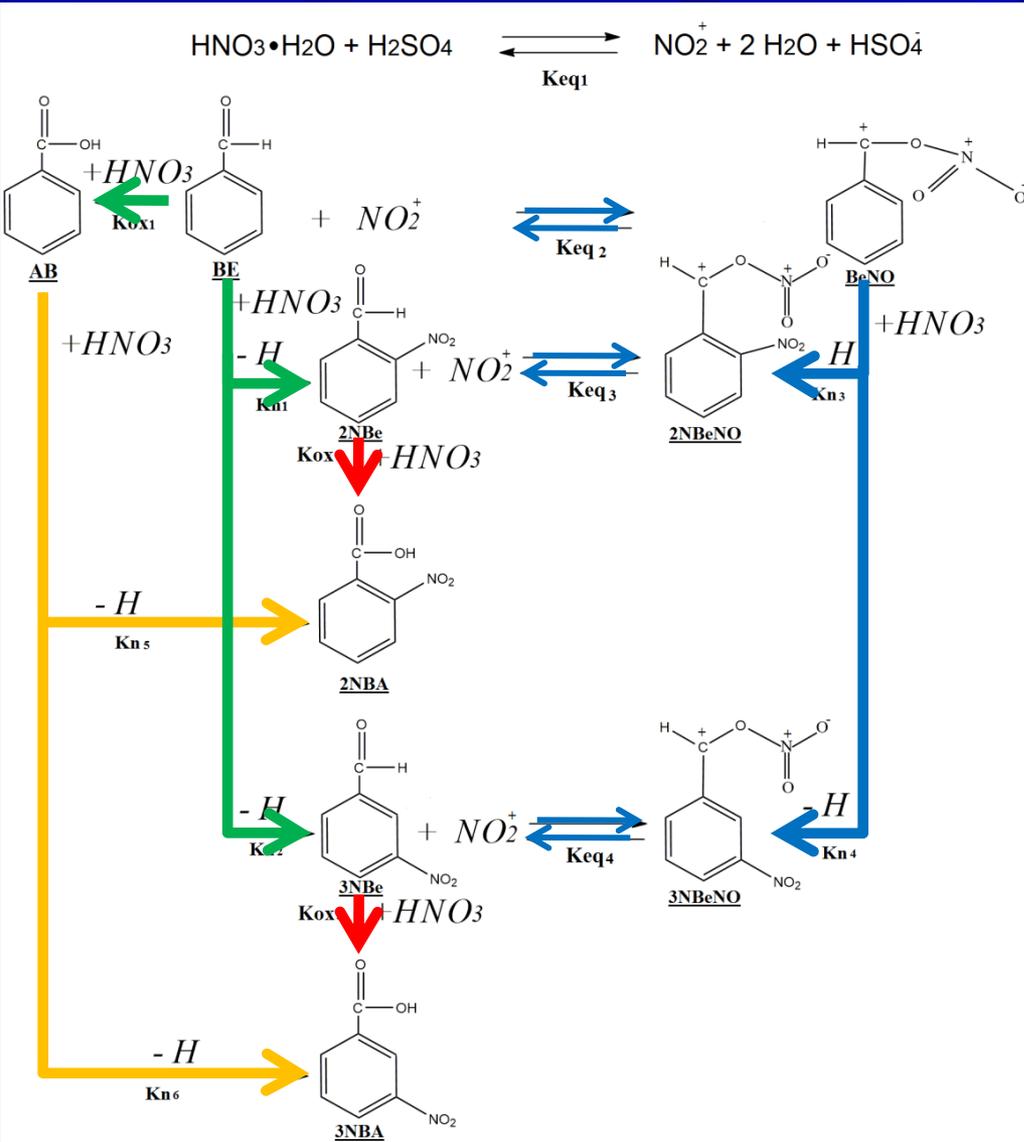
Il modello matematico

Reazioni di Nitrazione		Reazioni di Ossidazione	
$Be + HNO_3 \rightarrow 2NBe + H_2O$	$r_1 = K_{1n}^{app} * C_{HNO_3} * C_{Be}$	$Be + HNO_3 \rightarrow AB$	$r_7 = K_{lox} * C_{Be}$
$Be + HNO_3 \rightarrow 3NBe + H_2O$	$r_2 = K_{2n}^{app} * C_{HNO_3} * C_{Be}$	$2NBe + HNO_3 \rightarrow 2NBA$	$r_8 = K_{2ox} * C_{2NBe}$
$BeNO + HNO_3 \rightarrow 2NBeNO + H_2O$	$r_3 = K_{3n}^{app} * C_{HNO_3} * C_{BeNO}$	$3NBe + HNO_3 \rightarrow 3NBA$	$r_9 = K_{3ox} * C_{3NBe}$
$BeNO + HNO_3 \rightarrow 3NBeNO + H_2O$	$r_4 = K_{4n}^{app} * C_{HNO_3} * C_{BeNO}$	Equilibri	
$AB + HNO_3 \rightarrow 2NBA + H_2O$	$r_5 = K_{5n}^{app} * C_{HNO_3} * C_{AB}$	$Keq_1 = \frac{a_{NO_2^+} * a_{H_2O}^2 * a_{HSO_4^-}}{a_{HNO_3} * a_{H_2O} * a_{H_2SO_4}}$	
$AB + HNO_3 \rightarrow 3NBA + H_2O$	$r_6 = K_{6n}^{app} * C_{HNO_3} * C_{AB}$	$Keq_2 = \frac{C_{BeNO}}{C_{Be} * C_{NO_2^+}} = \frac{C_{2NBeNO}}{C_{2NBe} * C_{NO_2^+}} = \frac{C_{3NBeNO}}{C_{3NBe} * C_{NO_2^+}}$	

Bilanci	
$\frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = 0$	$C_{3NBe} = C_{3NBeTOT} - C_{3NBeNO}$
$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6$	$C_{3NBeNO} = \frac{Keq_3 * C_{3NBeTOT} * C_{NO_2^+}}{(1 + Keq_4 * C_{NO_2^+})}$
$\frac{dC_{HNO_3}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9$	$\frac{dC_{AB}}{dt} = r_7 - r_5 - r_6$
$C_{NO_2^+} \cong a_{NO_2^+} = \frac{Keq_1 * C_{HNO_3} * \gamma_{HNO_3} * a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}^2 * a_{HSO_4^-}}$	$\frac{dC_{2NBA}}{dt} = r_8 + r_5$
$C_{Be} = C_{BeTOT} - C_{BeNO}$	$\frac{dC_{3NBA}}{dt} = r_9 + r_6$
$C_{BeNO} = \frac{Keq_2 * C_{BeTOT} * C_{NO_2^+}}{(1 + Keq_2 * C_{NO_2^+})}$	$\frac{dC_{BeTOT}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_7$
$C_{2NBe} = C_{2NBeTOT} - C_{2NBeNO}$	$\frac{dC_{2NBeTOT}}{dt} = r_1 + r_3 - r_8$
$C_{2NBeNO} = \frac{Keq_3 * C_{2NBeTOT} * C_{NO_2^+}}{(1 + Keq_3 * C_{NO_2^+})}$	$\frac{dC_{3NBeTOT}}{dt} = r_2 + r_4 - r_9$

Il modello matematico

$$\varphi = \sum_{l=1}^f \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (y_{i,j,l} - f_{i,j,l})^2$$



Prove a partire da 2NBe e da 3NBe (diverse T): $K_{ox2}^0 K_{ox3}^0 E_{ox2} E_{ox3}$

Prove a partire da AB (diverse T): $K_{n5}^0 K_{n6}^0 E_{n5} E_{n6}$

Prove a partire da Be a bassi H (diverse composizioni): $K_{ox1} K_{n1} K_{n2}$

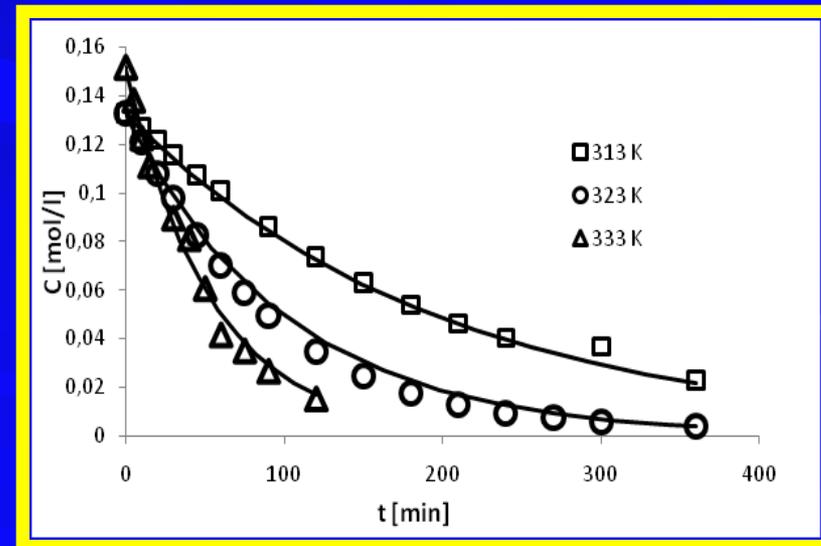
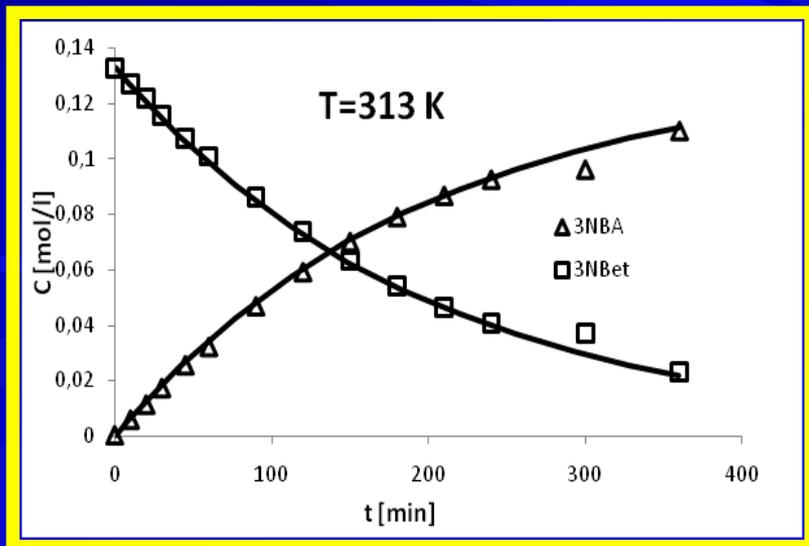
Prove a partire da Be a alti H (diverse composizioni): $K_{eq2} K_{n3} K_{n4}$

Prove a partire da Be con mix standard (diverse T): $\Delta H_{eq2} E_{n1} E_{n2} E_{n3} E_{n4} E_{ox1}$

Il modello matematico

Ossidazione della 3-NBe in miscela solfonitrica standard:

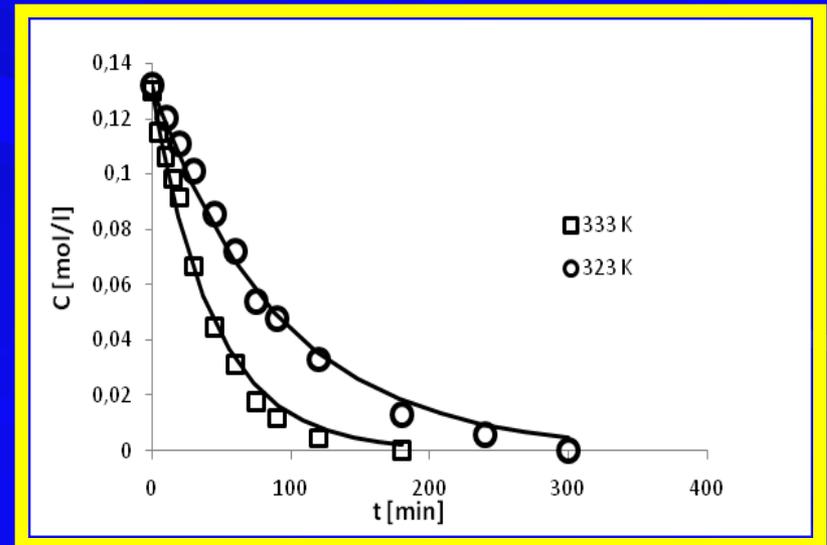
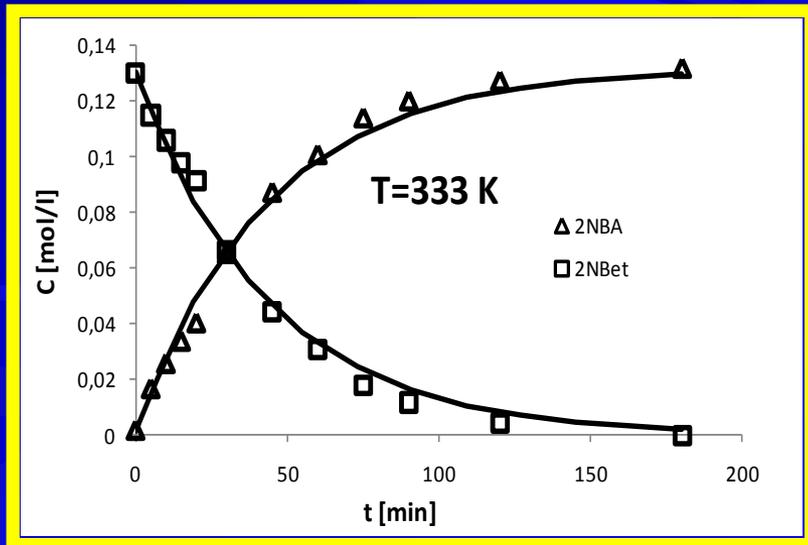
T	[3NBe]	[HNO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[H ₂ O]	Dev std.
[K]	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(σ %)
313	0,2025	4,8277	9,3287	17,0111	0,24
323	0,2014	4,8511	9,3078	17,0175	0,26
333	0,1997	4,8277	9,3287	17,0111	0,21



Il modello matematico

Ossidazione della 2-NBe in miscela solfonitrica standard:

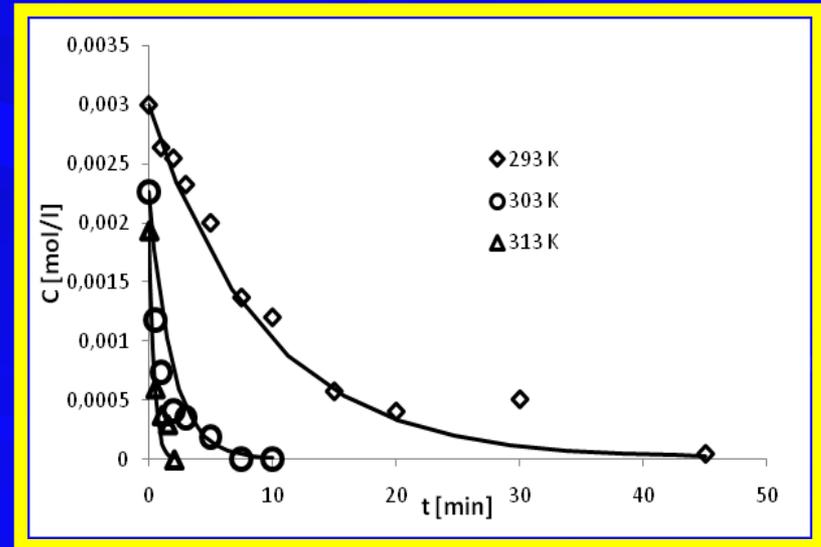
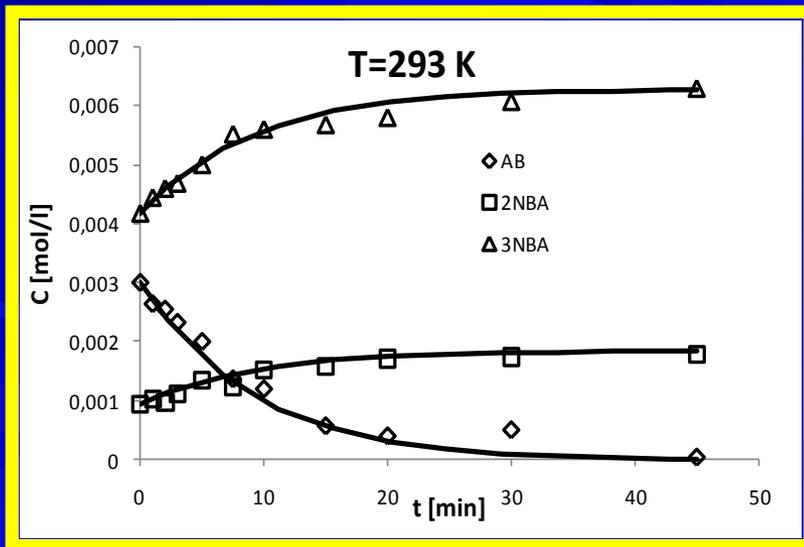
T	[2NBe]	[HNO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[H ₂ O]	Dev std.
[K]	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(σ %)
323	0,2016	4,8325	9,3223	17,0171	0,42
333	0,2003	4,8289	9,3279	17,0104	0,28



Il modello matematico

Nitrazione dell'acido benzoico in miscela solfonitrica standard:

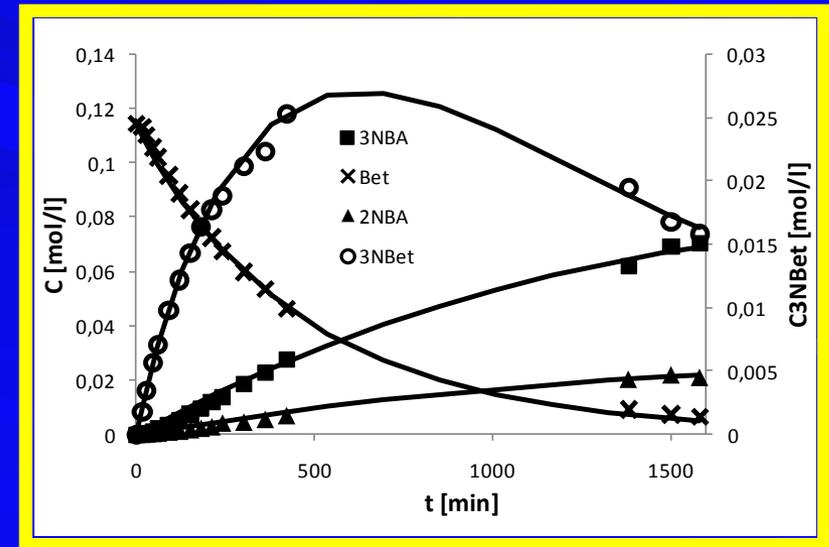
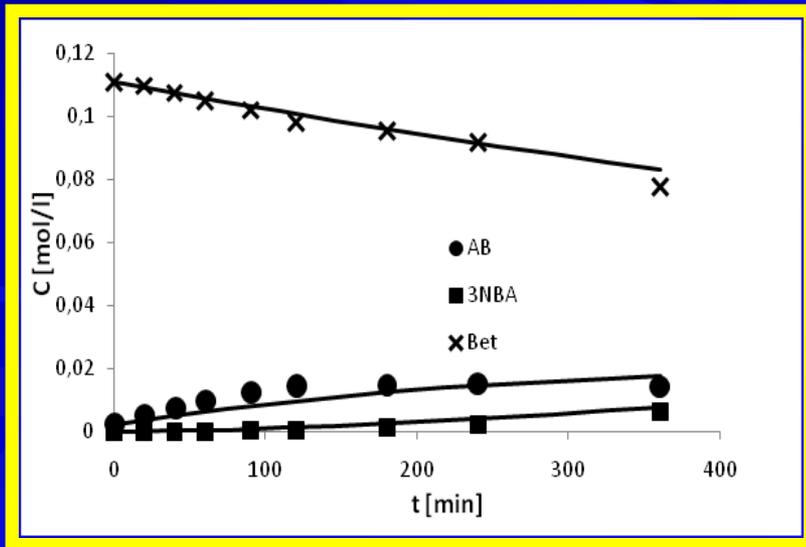
T [K]	[ABe] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	Dev std. (σ %)
293	0,0123	4,8338	9,3294	16,9934	0,17
303	0,0123	4,8297	9,3303	17,0010	0,18
313	0,0126	4,8319	9,3317	16,9914	0,15



Il modello matematico

Nitrazione della benzaldeide: bassi valori di H

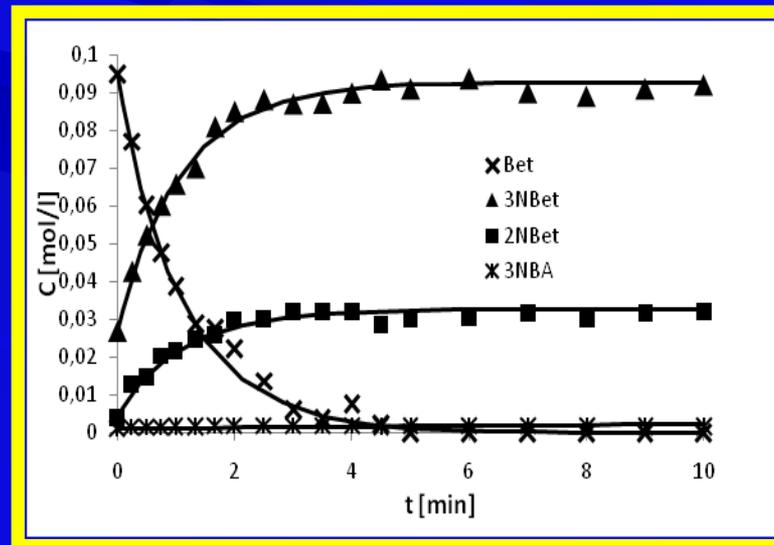
T [K]	[Be] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	Dev std. (σ %)
293	0,1157	3,3225	8,9531	20,8893	0,13
293	0,1153	3,7409	9,0123	19,6669	0,19
293	0,1194	4,0283	9,0527	18,7895	0,17



Il modello matematico

Nitrazione della benzaldeide: alti valori di H

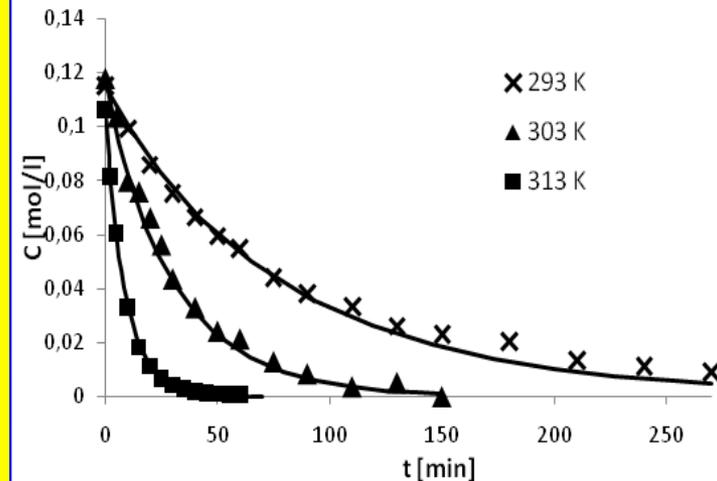
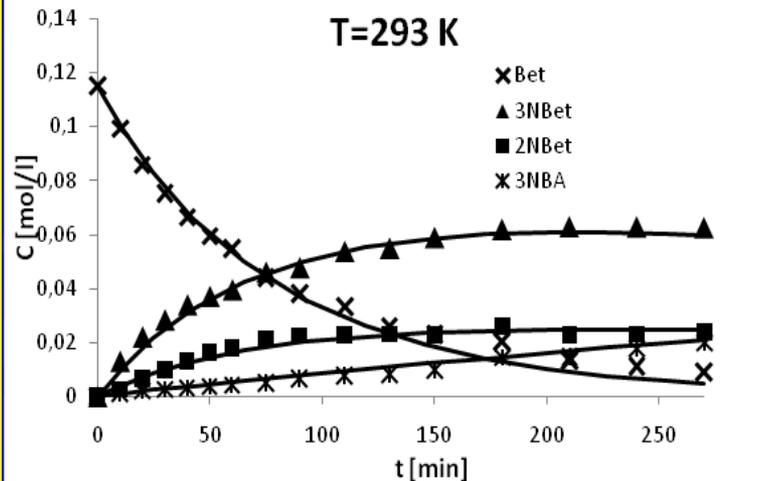
T	[Be]	[HNO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[H ₂ O]	Dev std.
[K]	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(σ %)
293	0,1259	5,1047	9,8553	13,5625	0,17
293	0,1261	6,0150	9,3593	12,8300	0,11
293	0,1228	6,2485	9,3937	12,1714	0,13
293	0,1764	6,9392	9,2512	10,4124	0,15



Il modello matematico

Nitrazione della benzaldeide: diversa T

T [K]	[Be] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)	Dev std. (σ %)
293	0,1181	4,7418	9,1561	16,7032	0,16
303	0,1170	4,7681	9,1469	16,6756	0,21
313	0,1174	4,7670	9,1473	16,6736	0,14



Il modello matematico: i valori ottimi

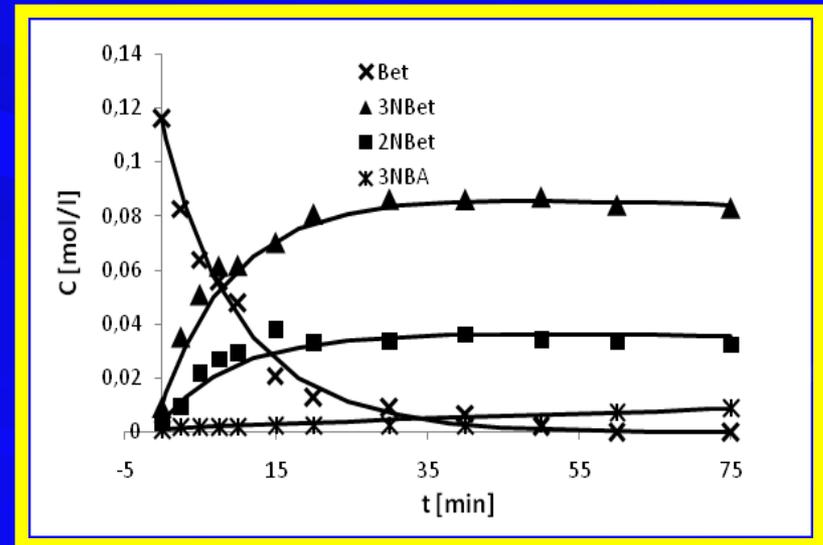
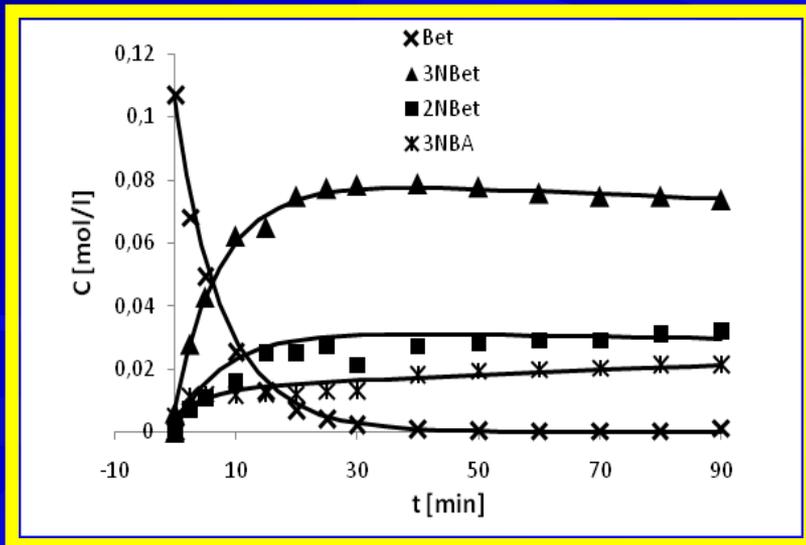
Reazioni di Nitrazione		
N. Reazione	K_{in}° (l/mol · min)	E_{in} (kcal/mol)
1	$(1.09 \pm 0.14) \cdot 10^{18}$	25.95 ± 0.43
2	$(8.39 \pm 0.49) \cdot 10^{19}$	27.53 ± 0.46
3	$(3.77 \pm 0.16) \cdot 10^{21}$	23.06 ± 0.19
4	$(8.09 \pm 0.27) \cdot 10^{19}$	21.69 ± 0.18
5	$(6.20 \pm 0.15) \cdot 10^{15}$	20.60 ± 0.34
6	$(1.36 \pm 0.20) \cdot 10^{15}$	19.01 ± 0.32

Reazioni di Ossidazione		
N. Reazione	K_{iox}° (1/min)	E_{iox} (kcal/mol)
7	$(5.00 \pm 0.24) \cdot 10^5$	11.86 ± 0.29
8	$(5.12 \pm 0.31) \cdot 10^8$	15.74 ± 0.26
9	$(3.55 \pm 0.09) \cdot 10^7$	14.11 ± 0.35

Costante di Equilibrio	
ΔS (kcal/K · mol)	ΔH (kcal/mol)
$(-93.01 \pm 0.77) \cdot 10^{-3}$	$(-24.27 \pm 0.20) \cdot 10^{-3}$

I modello matematico: la verifica

T	[Be]	[HNO ₃]	[H ₂ SO ₄]	[H ₂ O]	Dev std.
[K]	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(σ %)
293	0,1189	5,4792	9,2590	14,5401	0,23
293	0,1289	4,8905	9,7469	14,4050	0,23
293	0,1176	5,2160	9,0804	15,7609	0,24
293	0,1166	5,4102	8,6718	16,5520	0,22



Conclusioni

- Il presente lavoro di tesi ha avuto come scopo fondamentale la completa caratterizzazione cinetica della reazione di nitratura della benzaldeide al fine di aumentare la resa nell'isomero orto.
- Le prove sperimentali effettuate, hanno permesso di caratterizzare anche le reazioni di ossidazione e gli equilibri che si determinano se si aumenta la concentrazione dell'acido nitrico.
- Tale indagine ha permesso di costruire un modello matematico che consente di prevedere l'evoluzione del sistema al variare delle condizioni operative adottate.
- Tale modello ha consentito la stima dei valori dei parametri cinetici che governano il network reattivo.
- Sono stati determinati i parametri che regolano la dipendenza delle velocità di reazione dalla composizione della miscela solfonitrica.

Conclusioni

- Se si aumenta la concentrazione di acido nitrico si forma la specie BeNO, che è responsabile dell'incremento della resa nell'isomero orto, poiché, in questo caso, si verifica una sostituzione aromatica intramolecolare, con consecutivo aumento della velocità di reazione.
- Il modello così costruito è stato successivamente validato attraverso quattro prove, tali per cui vi è la presenza contemporanea delle sostanze Be e BeNO, con lo stabilirsi dell'equilibrio k_{eq2} , ed è in grado di simulare ottimamente il comportamento del sistema

Grazie per l'attenzione