

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Tesi di laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

"Decomposizione dell'acido nitrico in miscela Solfonitrica durante i processi di nitrazione"

Relatore:

Prof. Roberto Andreozzi

Correlatore:

Ing. Ilaria Di Somma

Candidato:

Giuseppina Romano

Matricola:

518000718

Le nitrazioni

Il processo di nitrazione viene definito come una reazione tra un composto organico ed un agente nitrante (acido nitrico o i suoi derivati) volta ad introdurre un nitrogruppo su un atomo di carbonio, o su di un atomo di ossigeno o su un atomo di azoto.

Attraverso le nitrazioni acido-catalizzate vengono ottenuti tutta una serie di prodotti di elevato interesse industriale : il nitrobenzene, utilizzato come solvente; il dinitrobenzene e il nitrotoluene usati per la produzione di coloranti, farmaci e profumi ; il tinitrotoluene ed altri potenti esplosivi.

Il sistema nitrante più noto è sicuramente <u>la</u> miscela solfonitrica, più precisamente la miscela costituita da acido nitrico ed acido solforico.

$$HNO_3 + HA \iff H_2NO_3^{\dagger} + A^{-}$$
 $H_2NO_3^{\dagger} \iff NO_2^{\dagger} + H_2O$

$$HNO_3 \cdot H_2O + H_2SO_4 \longleftrightarrow NO_2^+ + 2H_2O + HSO_4^-$$

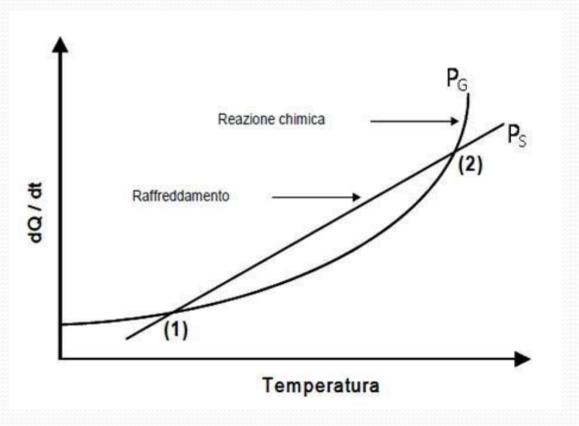
Le esplosioni termiche

Per poter lavorare in condizione di sicurezza, in ogni istante si deve verificare l'uguaglianza tra: la potenza termica generata P_G e la potenza scambiata con l'esterno P_S .

$$P_G=V \cdot r \cdot (-\Delta H)$$

I punti di intersezione tra le curve del grafico, sono punti di equilibrio in cui la velocità di produzione e di sottrazione del calore sono uguali. Il processo và progettato in modo da poter gestire la reazione ad un punto di equilibrio stabile (1), in cui il sistema sia in grado di autoregolarsi.

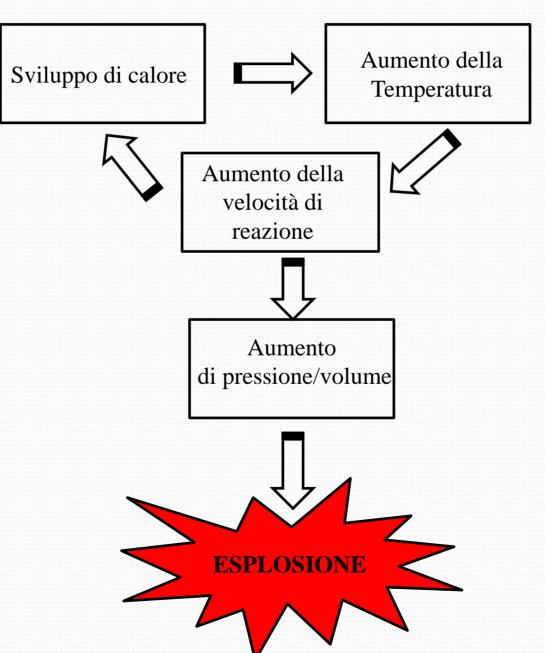
$$P_{s} = Ua \cdot (T - T_{e})$$



Andamento delle potenze in funzione della temperatura del sistema nell'ipotesi di consumo di reagente trascurabile

Le esplosioni termiche

Le nitrazioni sono uno dei processi più pericolosi nell'industria chimica. Tale primato è completamente giustificato se si tiene conto della esotermicità di tale classe di processi e del possibile intervento di reazioni secondarie che possono portare ad esplosioni termiche.



Concause che innescano un'esplosione termica

Affinchè si abbia una esplosione termica è necessario che si concatenino i seguenti eventi elementari:

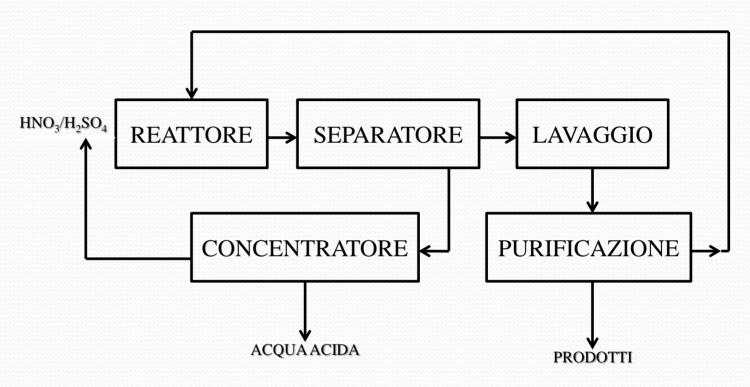
- ☐Perdita di controllo di una reazione esotermica
- ☐Fenomeno di autoaccelerazione
- ☐Pressurizzazione del reattore

E' quindi necessario analizzare la possibilità che questi tre fenomeni si verifichino.

Stabilità termica delle Nitrazioni

Vediamo come si conduce un processo di nitrazione, utilizzando come sistema nitrante la miscela solfonitrica.

Il substrato organico da nitrare e la miscela solfonitrica vengono alimentati al reattore all'uscita del quale vi è un separatore in cui la fase organica viene separata per via fisica dalla fase inorganica. Dopo il separatore viene posta una sezione di lavaggio nella quale la miscela dei prodotti viene lavata con acqua e trattata con soda per eliminare i residui acidi. La fase organica in uscita è quindi sottoposta ad un processo di separazione, distillazione o evaporazione per ottenere il prodotto di interesse.



Le sezioni critiche sono costituite dal reattore e dal purificatore, in cui possono avvenire reazioni secondarie fortemente esotermiche.

LO STATO DELL'ARTE

L'attività di ricerca svolta in precedenza ha avuto come scopo quello di caratterizzare chimicamente e cineticamente il processo di <u>nitrazione del benzoato di metile.</u>

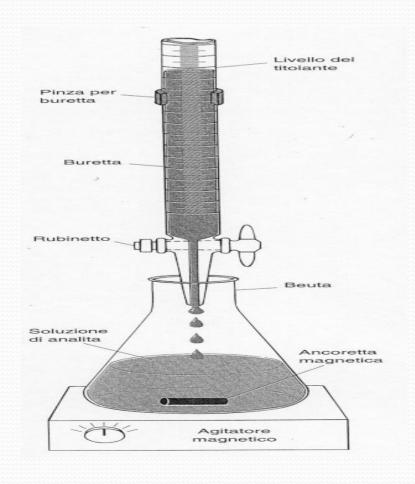
Il <u>metanitrobenzoato di metile</u> viene utilizzato nell'industria come intermedio reattivo nella produzione di alcuni farmaci.

In particolare è stato individuato uno schema cinetico capace di descrivere l'evoluzione temporale del sistema reagente al variare delle condizioni operative.

Procedure e apparecchiature sperimentali

Prove in condizioni isoterme: caratterizzazione chimica e cinetica della decomposizione di HNO₃

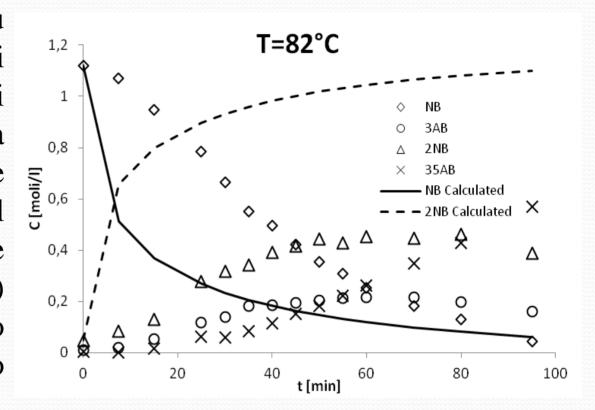
Le prove , condotte in condizioni isoterme, sono state realizzate utilizzando un bagno ad olio, la cui T viene controllata da una piastra riscaldante, in cui sono stati inseriti una serie di reattorini in vetro aperti, riempiti in precedenza con $100~\mu L$ della miscela $HNO_3/H_2O/H_2SO_4$.



I campioni derivanti dallo studio cinetico del sistema nitrante sono stati fatto oggetto di titolazione acido-base per verificare la quantità di acido nitrico rimasta e conoscere il grado di avanzamento della relativa reazione di decomposizione.

Obiettivo del lavoro di tesi

Le prove a <u>T elevate</u> ed in <u>sistemi aperti</u> più concentrati hanno evidenziato uno scostamento dei risultati ottenuti da quelli attesi: il sistema aperto si comporta come se al suo interno vi fosse una C^0_{HNO3} più bassa di quella che viene effettivamente caricata. Tutto ciò è facilmente intuibile dal diagramma in cui, ad esempio la concentrazione del NB calcolata in sistemi chiusi (linea con rombi) si discosta nettamente da quella calcolata per lo stesso in sistemi aperti (linea continua), mostrando un rallentamento della reazione di nitrazione.



Obiettivo del presente lavoro è indagare l'eventualità che, a T pari o superiori a 60°C ed in sistemi aperti, l' HNO₃ della miscela solfonitrica vada incontro a reazioni di degradazione inficiando la resa del processo

Vale la pena sottolineare come, nonostante la vastissima diffusione, in ambito industriale, delle reazioni di nitrazione, la letteratura tecnica sia pressoché priva di studi cinetici relativi al comportamento di tale sistema.

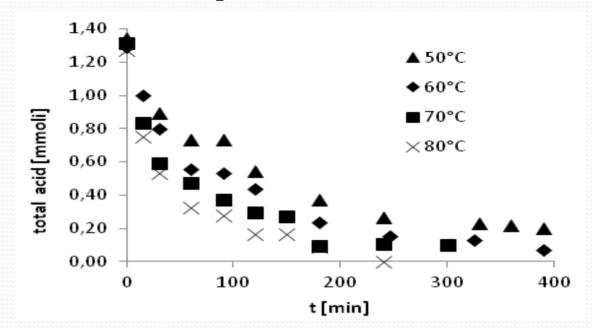
I risultati sperimentali: la dipendenza dalla T

Prove sperimentali a partire da una miscela solfonitrica al 52% di HNO₃

Condizioni operative adottate

T [°C]	%m/m HNO ₃	%m/m H ₂ SO ₄	%m/m H ₂ O	Massa totale [g]
50	52.02	46.75	1.23	0.166
60	52.02	46.75	1.23	0.166
70	52.02	46.75	1.23	0.166
80	51.92	46.62	1.46	0.166

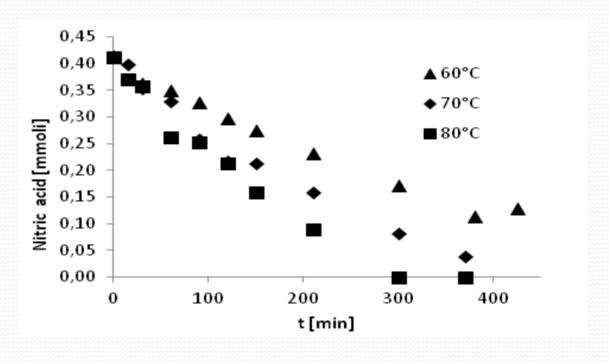
Andamento nel tempo delle millimoli di acido totale



Prove sperimentali a partire da una miscela solfonitrica standard

T [°C]	%m/m HNO ₃	% m/m H ₂ SO ₄	% m/m H ₂ O	Massa totale [g]
60	20.11	60	19.89	0.161
70	20.11	60	19.89	0.161
80	20.11	60	19.89	0.161

- Marcata accelerazione del processo reattivo al crescere della T
- Rallentamento della velocità di decomposizione al diminuire di C_{HNO3}

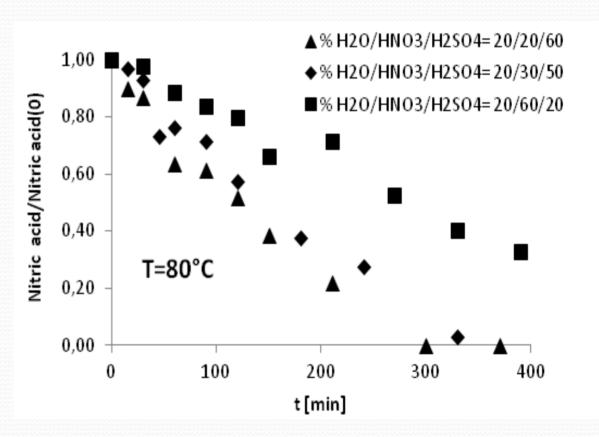


I risultati sperimentali: la dipendenza dalle Ci

Prove sperimentali a percentuale fissata di H₂O

Parliamo di prove a percentuale fissata in quanto il sistema di riferimento è un sistema di tipo ternario quindi fissando la percentuale di una delle tre specie , in questo caso l'acqua , la reattività sarà funzione della percentuale delle altre due specie restanti.

$\% \text{ m/m H}_2\text{O} = 20$				
T [°C]	%m/m HNO3	%m/m H ₂ SO ₄	%m/m H ₂ O	Massa to tale [g]
	20.11	60	19.89	0.161
80	29.93	49.95	20.12	0.157
	59.8	19.79	20.41	0.148



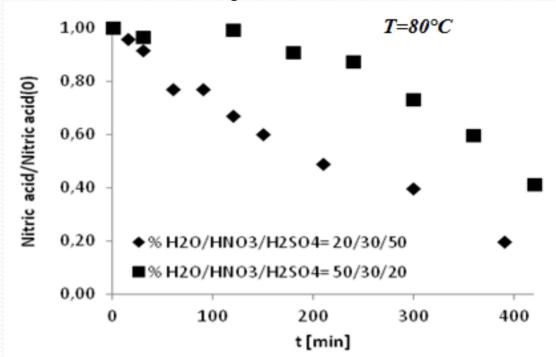
Da tale prova Emerge una tanto probabile quanto notevole funzione catalitica dell'H₂SO₄ sulla base della quale è stata formulata l'ipotesi di costanza della concentrazione di acido solforico

I risultati sperimentali: la dipendenza dalle Ci

Prove sperimentali a fissata percentuale di HNO₃

% m/m HNO ₃ = 30; T=80°C				
%m/m HNO3				
29.93	49.95	20.12	0.157	
30.28	20.51	49.21	0.133	

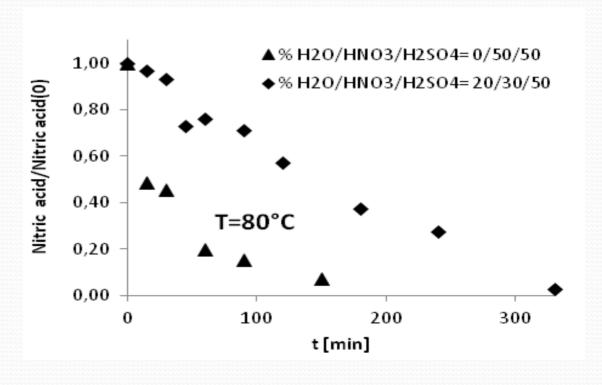
Al crescere dell' H_2O e al diminuire dell' H_2SO_4 diminuisce la reattività del sistema; tale rallentamento è testimoniato anche dalla variazione della concavità del profilo per alta concentrazione di acqua.



Prove sperimentali a fissata percentuale di H₂SO₄

% m/m H ₂ SO ₄ =50; T=80°C				
%m/m HNO3	%m/m H ₂ SO ₄	%m/m H ₂ O	Massa totale [g]	
49.63	50.37	0	0.154	
29.93	49.95	20.12	0.157	

Quest'ultima analisi avvalora l'ipotesi fatte in precedenza riguardo l'effetto sia dell' H_2O che dell' H_2SO_4 infatti si registra la più alta reattività mai riscontrata in tutte le altre prove in assenza di acqua.

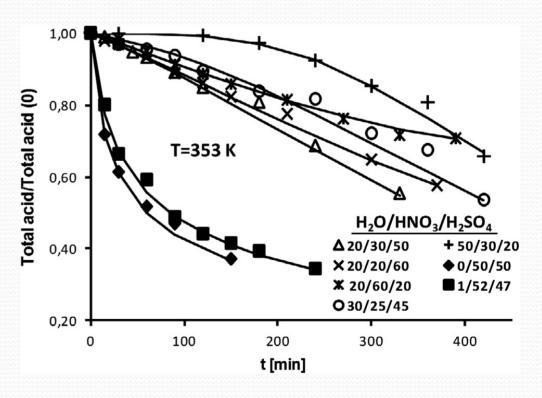


Osservazioni sui risultati ottenuti

Per analizzare la dipendenza dei consumi di acido nitrico dalla composizione iniziale della miscela è di fondamentale importanza definire un'unica variabile che tenga conto della concentrazione dei tre componenti (H_2O , HNO_3 , H_2SO_4) e spieghi la reattività del sistema. La variabile individuata è data dal prodotto tra moli di HNO_3 e di H_2SO_4 fratto le moli di H_2O :

$$\frac{n_{\mathsf{HNO_3}} \cdot n_{\mathsf{H_2} \, \mathsf{SO_4}}}{n_{\mathsf{H_2} \, \mathsf{O}}}$$

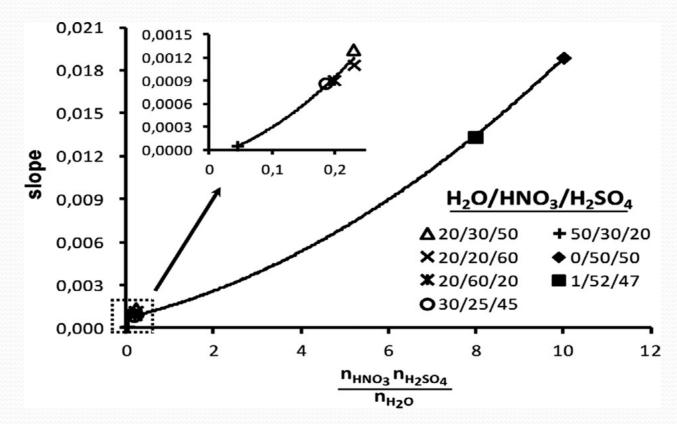
A tale scopo sono stati eseguiti una serie di esperimenti facendo variare unicamente la composizione della miscela reattiva e mantenendo la temperatura fissata a 353 K.



Si osserva che la velocità di decomposizione dell'acido nitrico aumenta al diminuire della quantità di acqua.

Utilità della Variabile

Per verificare la capacità di tale variabile è stata calcolata la pendenza di tutte le curve del diagramma precedente intorno al punto zero rispetto al valore iniziale della variabile stessa.



Visti i risultati ottenuti è possibile affermare che :

- esiste una relazione tra la reattività del sistema e la variabile selezionata (maggiore è il valore di quest'ultima maggiore è la reattività del sistema);
- il tasso di decomposizione dell'acido nitrico dipende direttamente dal prodotto tra le moli iniziali di acido nitrico e acido solforico e dalla quantità di acqua aggiunta al sistema.

Network del processo di decomposizione

Dalle prove condotte è stato possibile ipotizzare un network reattivo completo del processo di decomposizione termica dell'acido nitrico, in grado di simulare il reale comportamento del sistema studiato. Tale percorso di reazione è riportato in seguito :

$$HNO_3 \cdot H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{k_1} NO_2^+ + 2H_2O + HSO_4^-$$
 (r.1)

$$HNO_3 + NO_2^+ \xrightarrow{k_2} N_2O_5 + H^+$$
 (r.2)

$$N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (r.3)

$$H^{+} + HSO_{4}^{-} \xrightarrow{k_{4}} H_{2}SO_{4}$$
 (r.4)

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata indagata dal punto di vista cinetico la decomposizione termica dell' acido nitrico in miscela solfonitrica per la quale non sono disponibili informazioni in letteratura. Lo studio è stato effettuato mediante una serie di prove sperimentali condotte in condizioni isoterme. I risultati ottenuti hanno:

- Portato all' individuazione di una variabile che tenga conto della concentrazione dei tre componenti (H_2O, HNO_3, H_2SO_4) e spieghi la reattività del sistema.
- Evidenziato che il tasso di decomposizione dell'acido nitrico dipende direttamente dal prodotto tra le moli iniziali di acido nitrico e acido solforico e dalla quantità di acqua aggiunta al sistema.
- Consentito di sviluppare un network reattivo completo del processo di decomposizione termica dell'acido nitrico, in grado di simulare il reale comportamento del sistema studiato.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE!