

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO
Tesi di Laurea



“Nitrazione del benzoato di metile: studio cinetico”

Candidati

Luca Onotri 518/691

Salvatore Bavarella 518/715

Relatore

Ch. mo Prof. R. Andreozzi

Correlatore

Ing. I. Di Somma

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Le esplosioni termiche

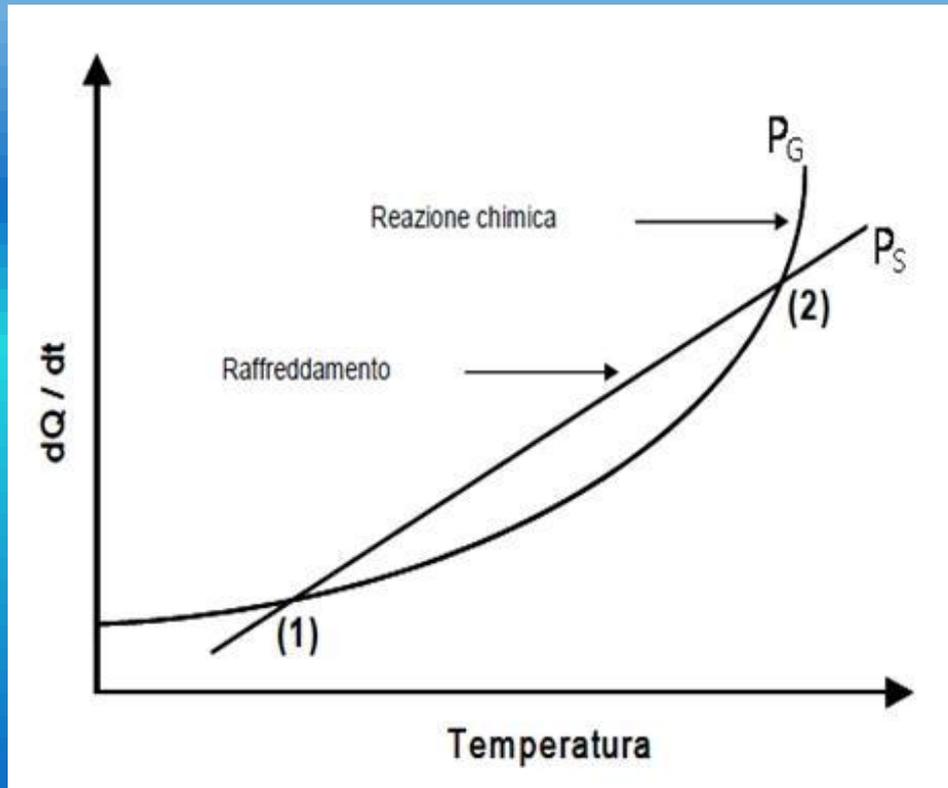
Le nitrazioni sono uno dei processi più pericolosi nell'industria chimica, perché possono essere interessati da esplosioni termiche. Esse si possono avere se $P_G > P_S$



Le esplosioni termiche

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

$$P_S = Ua \cdot (T - T_e)$$



P_G funzione esponenziale della temperatura

P_S funzione lineare della temperatura

Concause che innescano un'esplosione termica

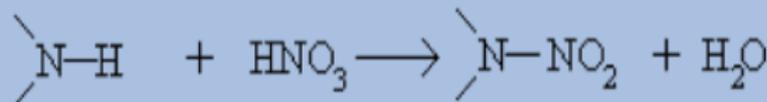
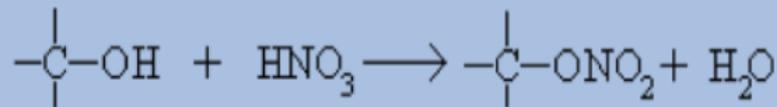
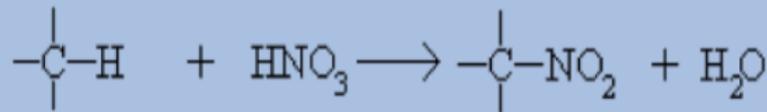
- Perdita di controllo di una reazione esotermica
- Fenomeno di autoaccelerazione
- Pressurizzazione del reattore

E' necessario analizzare una reazione se c'è la possibilità che si verifichino questi tre fenomeni



Reazione di nitrurazione

Il processo di nitrurazione 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 per produrre nitrati, o su un atomo di azoto per produrre nitroammine.



Nitrocomposti: utilizzi

NITROCOMPOSTO	INTERMEDIO O PRODOTTO FINALE	UTILIZZAZIONE
Nitrobenzene	Prodotto finale Intermedio	Solvente Produzione anilina
Dinitrobenzene	Intermedio	Produzione coloranti Produzione farmaci Produzione profumi
Nitrotoluene	Intermedio	Produzione coloranti Produzione farmaci Produzione profumi
Nitroclorobenzene	Intermedio	Produzione coloranti Produzione farmaci Produzione profumi
Dinitrotoluene	Intermedio	Produzione poliuretani
Trinitrotoluene	Prodotto finale	Esplosivo
Nitrati di cellulosa	Prodotto finale	Esplosivo
Pentacloronitrobenzene	Prodotto finale	Pesticida
Parathion	Prodotto finale	Pesticida
Nitroglicerina	Prodotto finale	Esplosivo

Reazioni elettrofile o acido-catalizzate



Sono i processi più utilizzati perchè forniscono il rendimento più alto rispetto agli altri sistemi di nitratura.

Le reazioni di nitratura

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



Separatore : la separazione avviene per via fisica

Lavaggio: viene previsto perché la presenza sia di sostanze acide che basiche rende instabile i prodotti

Punti critici del processo:

Reattore e purificatore, in cui possono avvenire reazioni secondarie di decomposizione dei nitrocomposti fortemente esotermiche

La miscela solfonitrica

Sistema nitrante HNO₃ – H₂SO₄ in proporzione 1:3

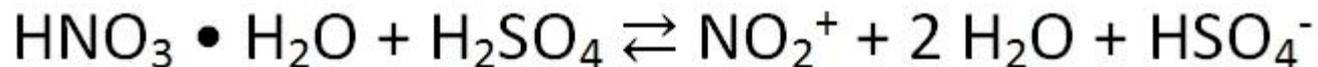


Il problema:

acqua prodotto dal sistema.
La reattività è inversamente
proporzionale alla quantità di
acqua presente nel sistema

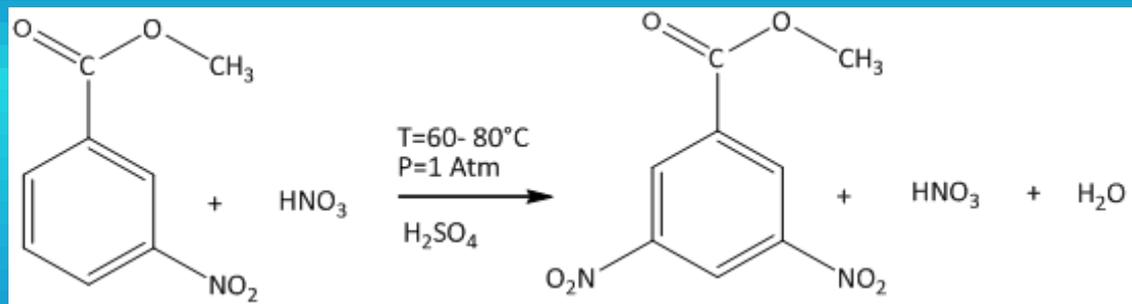
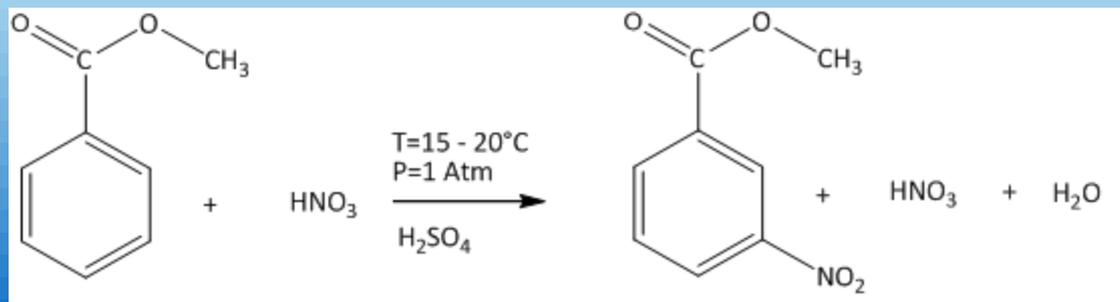
L' H₂SO₄ facilita la ionizzazione dell'acido nitrico nello ione
nitronio

l'acido solforico interagisce con l'acqua che si forma durante la
reazione impedendole di andare a diluire il sistema



Nitrazione del benzoato di metile

Mononitrazione



Dinitrazione

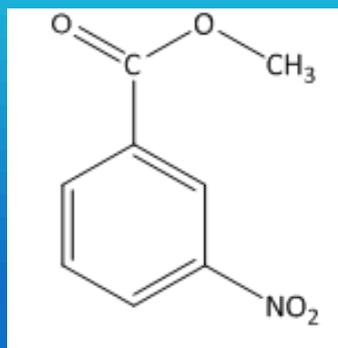
In letteratura non è possibile reperire le costanti cinetiche delle due reazioni, né vengono prese in considerazione le possibili reazioni di idrolisi.

Scopo della tesi

Il presente lavoro di tesi è dedicato alla caratterizzazione dei parametri cinetici delle reazioni già individuate in una precedente indagine sperimentale (1)

Elaborazione di un modello matematico finalizzato alla stima dei parametri cinetici non noti, mediante l'applicazione di un'opportuna procedura di identificazione parametrica.

Il fine ultimo è quello di costruire un modello predittivo capace di simulare tutti gli scenari reattivi possibili.



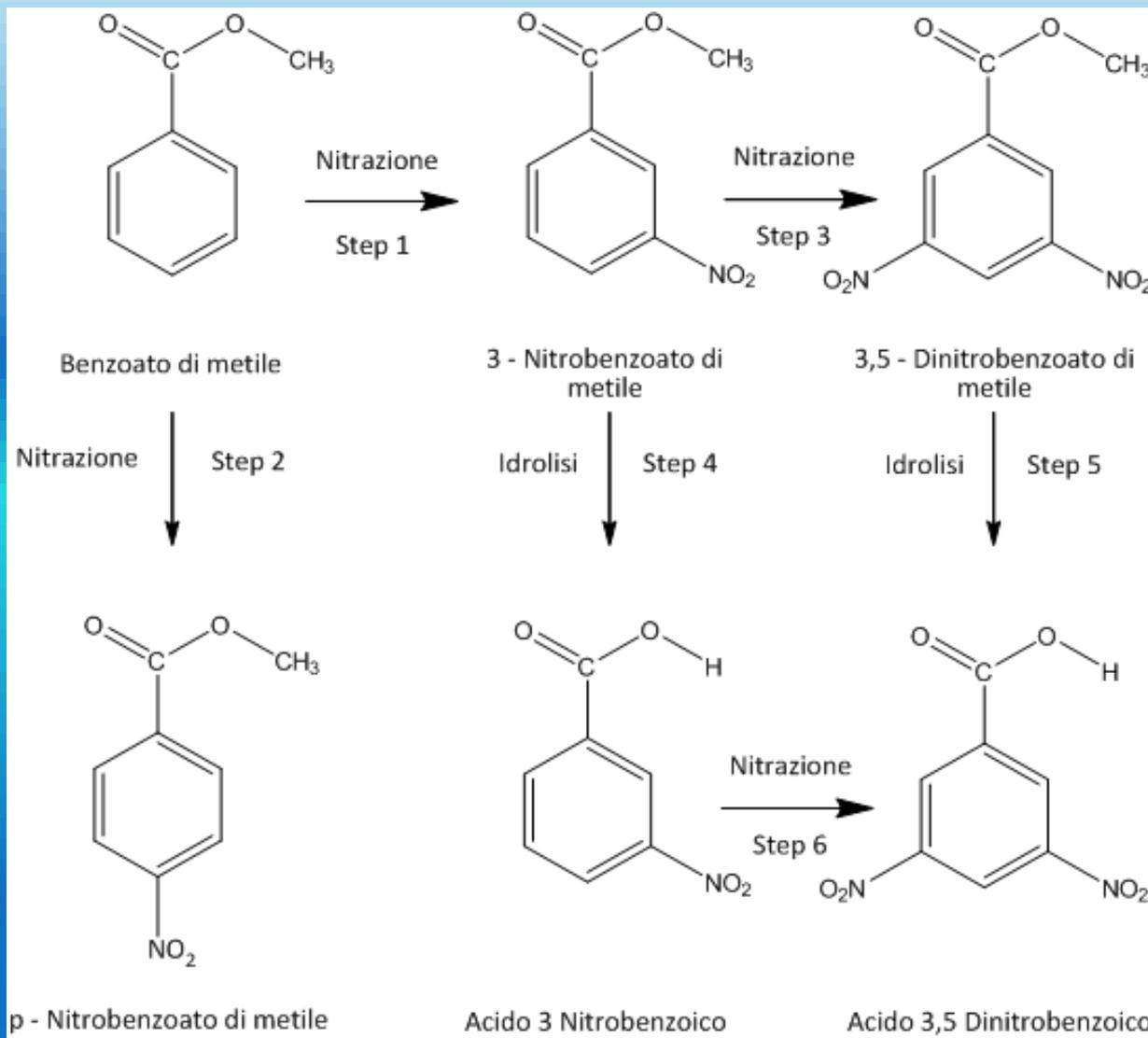
3 – nitrobenzoato di metile

Intermedio reattivo nella sintesi di farmaci antinfluenzali e nella produzione della lenalidomide, utilizzato nel trattamento del mieloma multiplo.

(1) Rossella Bove, tesi di laurea



Il network reattivo



Il modello matematico

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^n \pm K_{nitr,k}^{app} \cdot C_j \cdot C_{HNO_3} \pm K_{idr,l}^{app} \cdot C_j \cdot C_{H_2O}^2$$

Reazione di idrolisi

$$r = k_{idr} \cdot C_{org^+} \cdot C_{H_2O}$$

$$C_{org^+} = K_{eq} \cdot \frac{a_{org} \cdot a_{H_2SO_4}}{a_{HSO_4^-}}$$

$$H_R = -\log \frac{a_{HA}}{a_{H_2O} \cdot a_{A^-}}$$

$$k_{idr,0}^{app} = k_{idr,0} \cdot K_{eq}$$

$$E_{idr}^{app} = E_{idr} + \Delta G^\circ$$

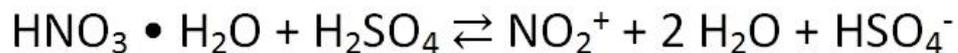
$$r = k_{idr,0}^{app} \cdot e^{\left(-\frac{E_{idr}^{app}}{RT}\right)} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot 10^{-H_R} \cdot C_{H_2O}^2 \cdot C_{org}$$

Il modello matematico

Reazione di nitrificazione

$$r = k_{nitr} \cdot C_{NO_2^+} \cdot C_{A/H}^{org}$$

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



$$H_R = -\log \frac{a_{HA}}{a_{H_2O} \cdot a_{A^-}}$$

$$k_{nitr,0}^{app} = k_{nitr,0} \cdot K_{eq}$$

$$E_{nitr}^{app} = E_{nitr} + \Delta G^\circ$$

$$r = k_{nitr,0}^{app} \cdot e^{\left(-\frac{E_{nitr}^{app}}{RT}\right)} \cdot \frac{\gamma_{HNO_3 \cdot H_2O}}{\gamma_{H_2O}} \cdot 10^{-H_R} \cdot \frac{1}{C_{H_2O}} \cdot C_{HNO_3} \cdot C_{org}$$

Il modello matematico

$$r = k_{nitr,0}^{app} \cdot e^{\left(\frac{E_{nitr}^{app}}{RT}\right)} \cdot \frac{Y_{HNO_3 \cdot H_2O}}{Y_{H_2O}} \cdot 10^{-H_R} \cdot \frac{1}{C_{H_2O}} \cdot C_{HNO_3} \cdot C_{org}$$

$$r = k_{idr,0}^{app} \cdot e^{\left(\frac{E_{idr}^{app}}{RT}\right)} \cdot Y_{H_2O} \cdot 10^{-H_R} \cdot C_{H_2O}^2 \cdot C_{org}$$

$$H_R = -\left(0.05 \cdot C_{H_2SO_4} + 0.03 \cdot C_{HNO_3}\right) \cdot \left(\frac{1.3 \cdot 10^4}{T} - 21.4\right) \quad (\text{Cook et al., 1975})$$

$$-H_R = \left(1.03 \cdot C_{H_2SO_4} + 0.575 \cdot C_{HNO_3}\right) \quad (\text{Kanhere et al., 1981})$$

$$H_R = -\left(5.064 \cdot C_{H_2SO_4} + 3.268 \cdot C_{HNO_3}\right) \cdot \left(-0.214 + \frac{124.65}{T}\right) \quad (\text{Zaldivar et al., 1995})$$

Assumendo:

$$-H_R = \left(a \cdot C_{H_2SO_4} + b \cdot C_{HNO_3}\right) \cdot \left(f + \frac{g}{T}\right)$$

Funzione obiettivo

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



Parametri Incogniti

$$k_{nitr,0}^{app} \quad E_{nitr}^{app} \quad a, b, f, e, g$$

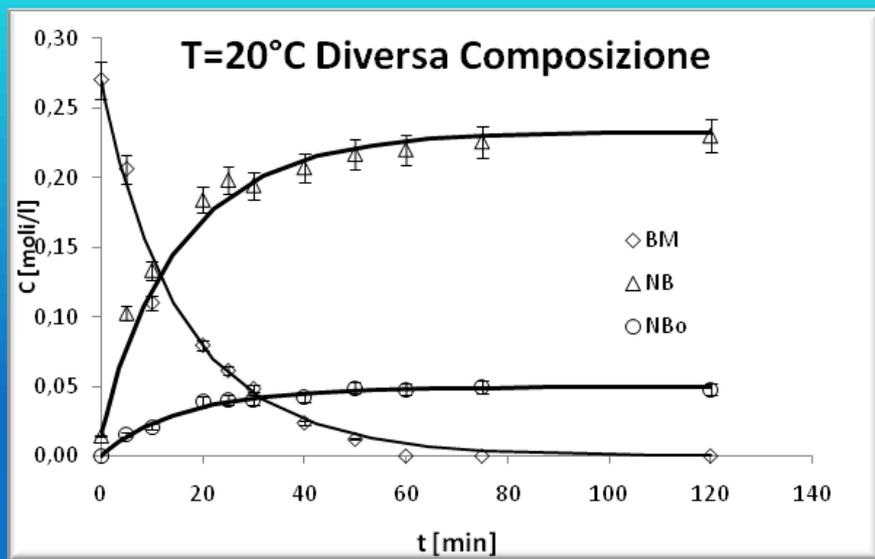
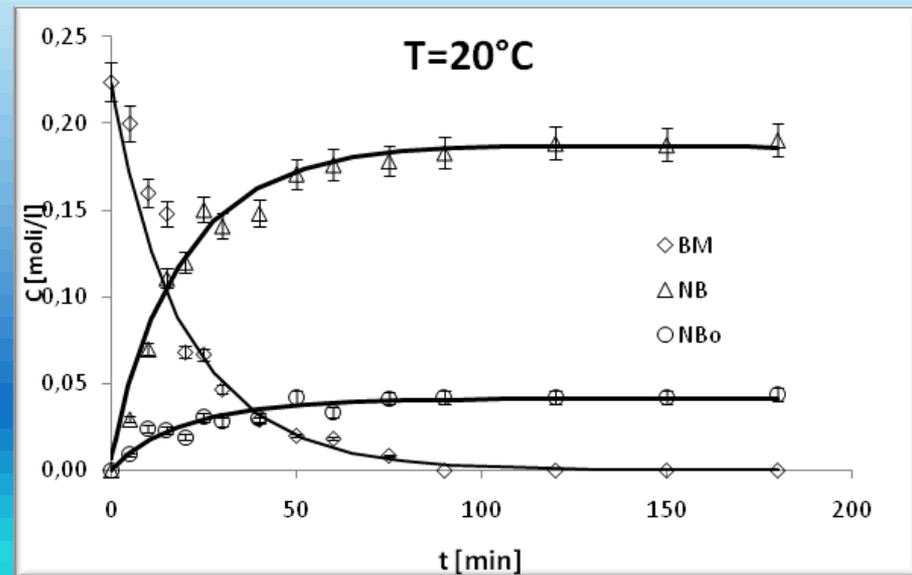
$$k_{idr,0}^{app} \quad E_{idr}^{app} \quad a, b, f, e, g$$



Risultati - Mononitrazione

Nitrazione del Benzoato di metile (BM)

T [°C]	[BM] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
10	0.22	4.52	9.14	16.6
15	0.22	4.52	9.14	16.6
20	0.22	4.52	9.14	16.6
20	0.27	5.06	8.72	16.0

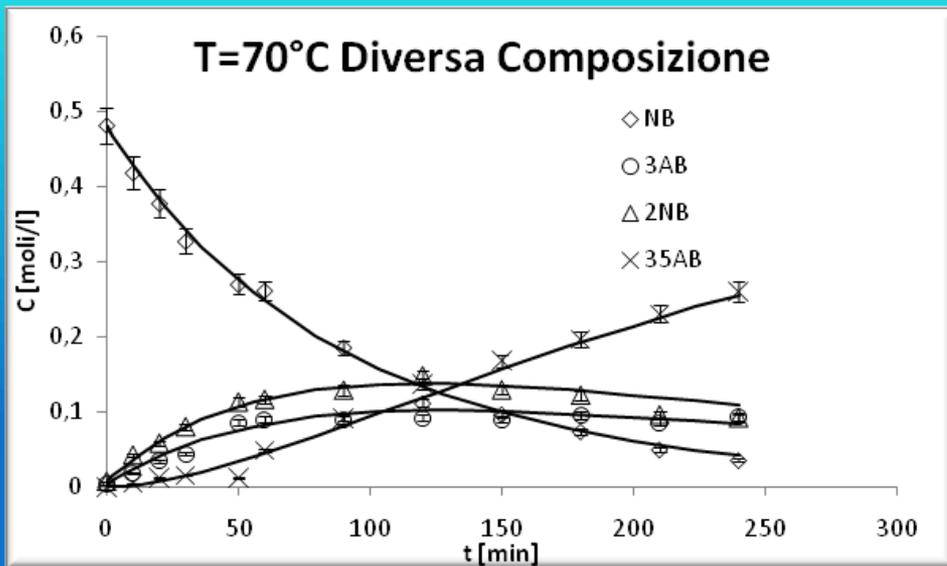
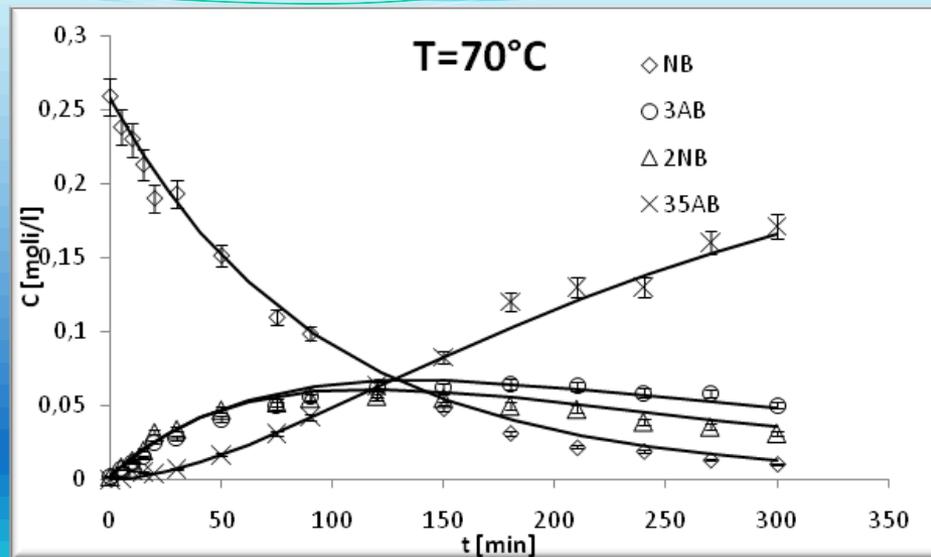


Nelle figure viene mostrato il confronto tra i profili di concentrazione ottenuti sperimentalmente (simboli) e quelli ricavati con il modello (curve continue). Vi è un buon accordo tra dati sperimentali e calcolati.

Risultati - Dinitrazione

Nitrazione del m - Nitrobenzoato di metile (NB)

T [°C]	[NB] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
50	0.27	6.00	12.2	5.50
50	0.27	6.31	12.7	3.35
65	0.29	6.00	12.2	5.50
70	0.27	6.00	12.2	5.50
70	0.48	6.8	11.7	5.54



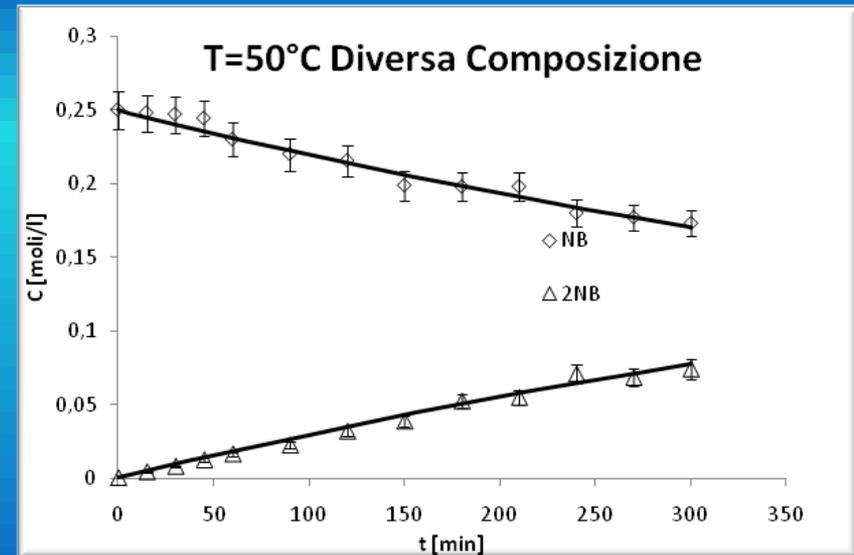
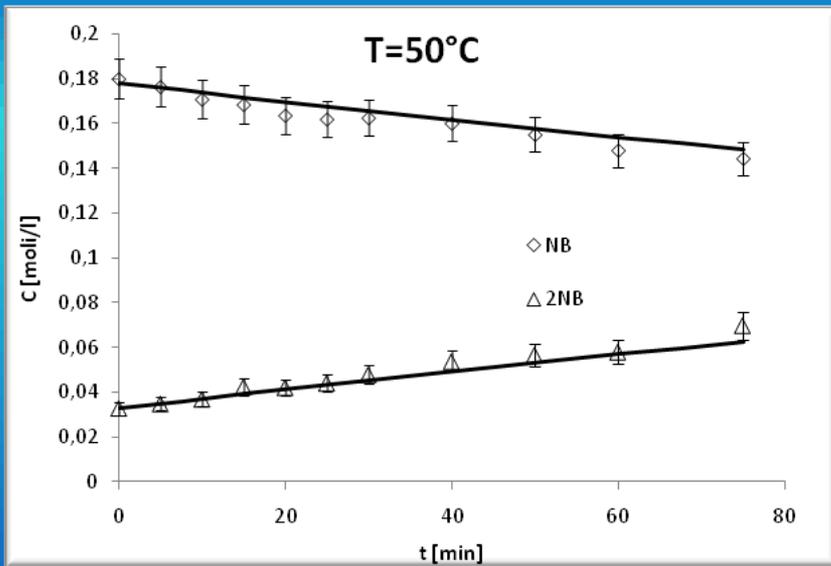
Risultati analoghi sono stati ottenuti alle altre temperature e alle altre concentrazioni testate.



Risultati- Idrolisi di NB

Idrolisi del 3 – Nitrobenzoato di metile (NB)

T [°C]	[NB] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
40	0.20	4.48	9.05	16.5
50	0.18	4.48	9.05	16.5
70	0.20	4.48	9.05	16.5
50	0.25	5.30	10.6	8.80

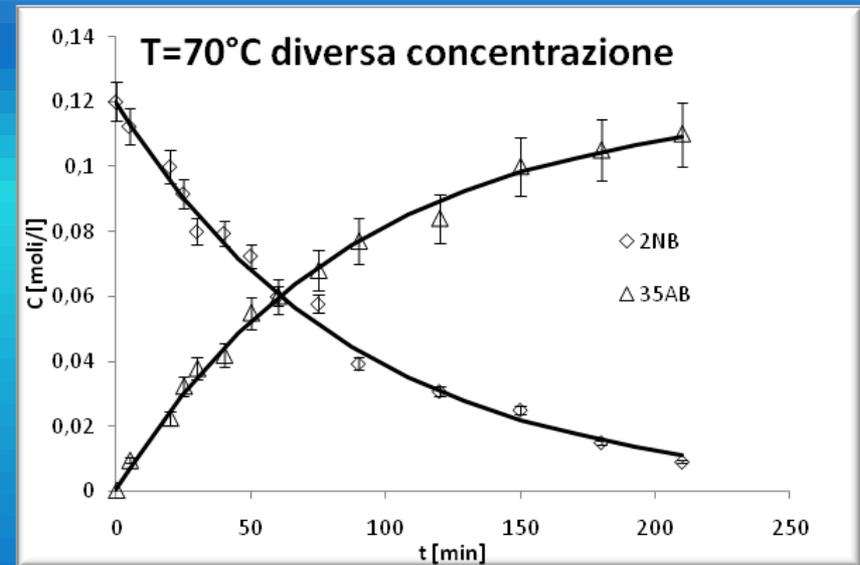
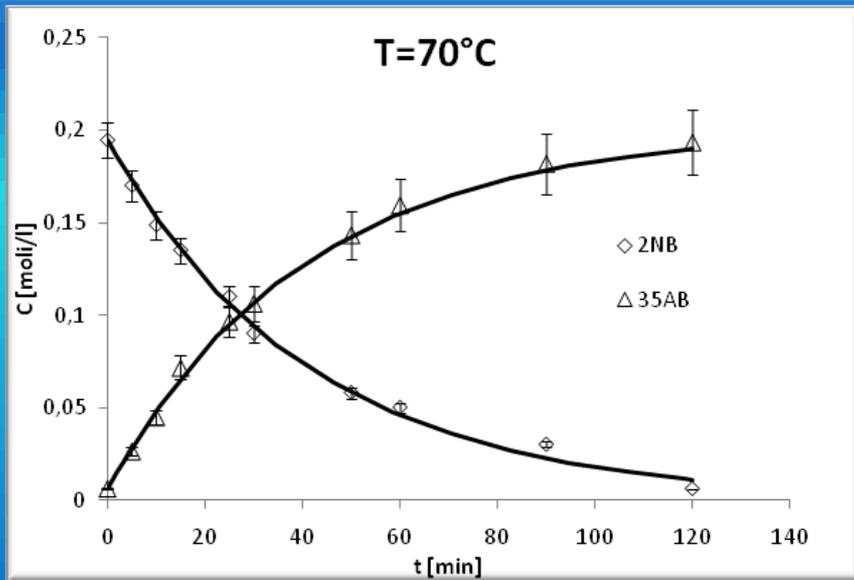


Anche in questo caso il modello prevede bene il comportamento del sistema reattivo.

Risultati– Idrolisi di 2NB

Idrolisi del 3,5 – Dinitrobenzoato di metile (2NB)

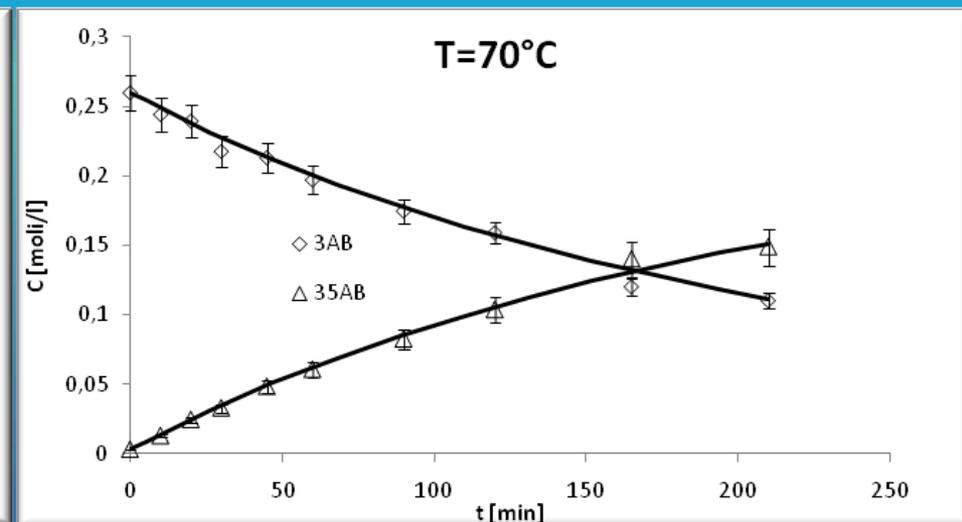
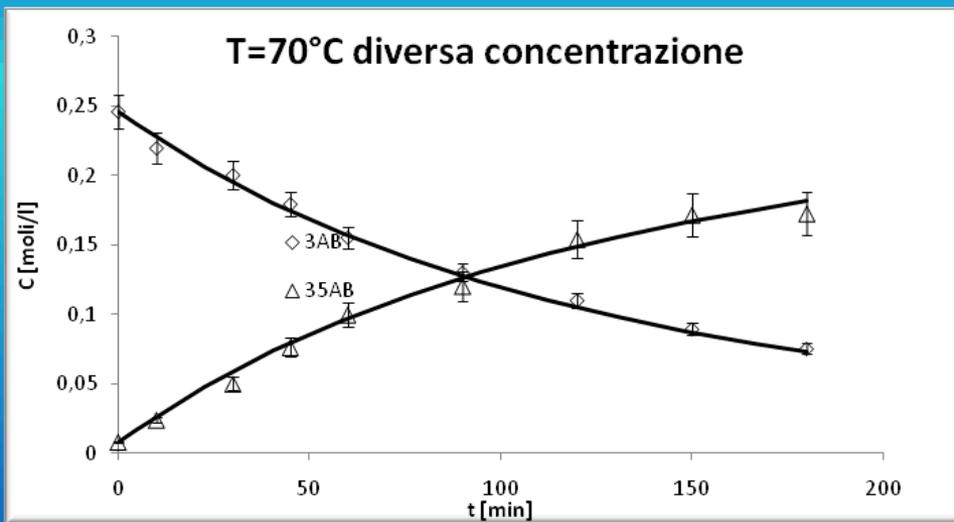
T [°C]	[2NB] (mol/l)	HNO ₃ (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
60	0.22	4.70	9.50	16.7
70	0.19	4.63	9.50	16.7
70	0.12	5.50	11.1	10.1



In tabella vengono riepilogate le condizioni operative adottate nelle prove di idrolisi del 2NB utilizzate nella procedura di ottimizzazione e nei grafici viene mostrato il confronto tra i dati.

Risultati- Nitrazione 3AB

Nitrazione dell'Acido 3 Nitrobenzoico (3AB)				
T [°C]	[3AB] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
60	0.26	6.02	12.2	5.60
70	0.26	6.02	12.2	5.60
75	0.25	6.02	12.2	5.60
70	0.25	4.50	12.7	3.42



Vi è un buon accordo tra dati sperimentali e calcolati.

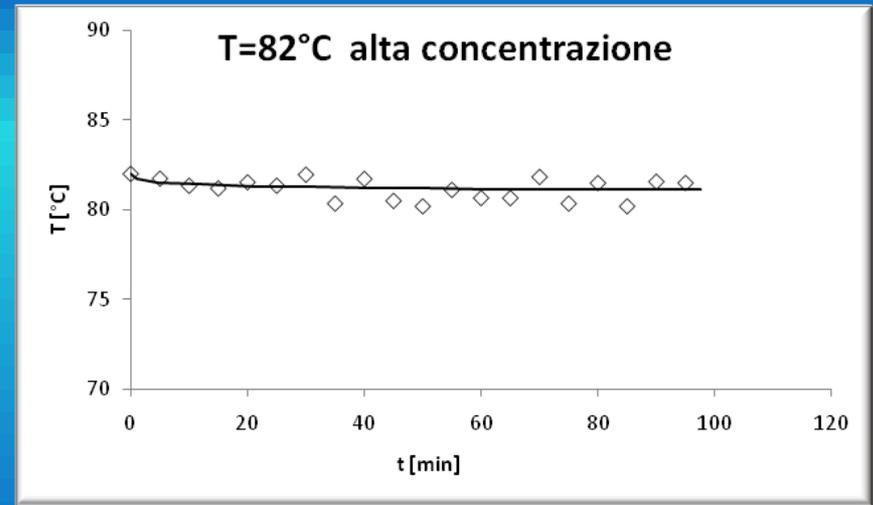
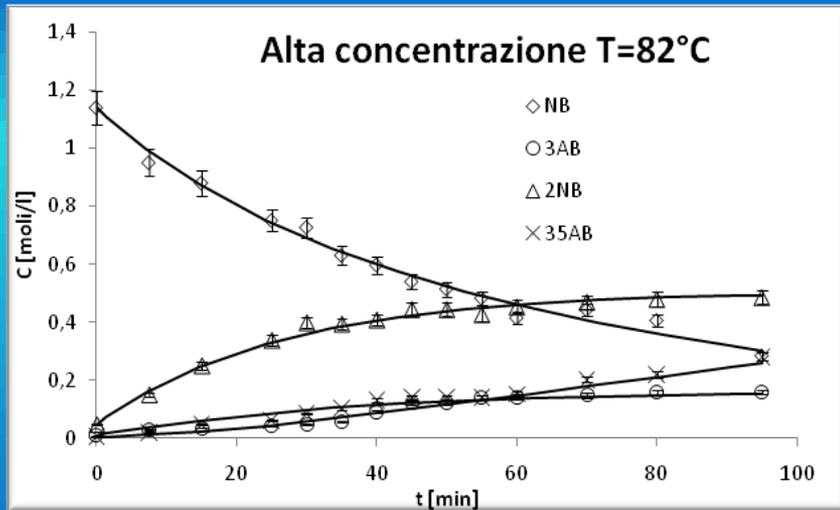


Risultati

Parametri Ottimizzati			
reazione	k^{app} [dipendente dalla reazione]	E^{app} [kcal/mol]	
1 (Nitrazione)	$10^{(9.61 \pm 0.4)}$	18.9±1.0	
2 (Nitrazione)	$10^{(7.06 \pm 0.3)}$	16.3±1.2	
3 (Nitrazione)	$10^{(5.23 \pm 0.5)}$	25.6±1.9	
4 (Idrolisi)	$10^{(3.94 \pm 0.5)}$	20.6±1.5	
5 (Idrolisi)	$10^{(7.24 \pm 0.4)}$	22.2±1.3	
6 (Nitrazione)	$10^{(3.23 \pm 0.5)}$	21.0±1.7	
a	b	f	g
0.5619±0.028	0.5213±0.022	0.3351±0.015	49.01±2.1

Verifica del modello – Sistemi concentrati

Per verificare la validità del modello sono stati realizzati due esperimenti su NB in concentrazione pari circa a tre volte quelle delle prove preliminari. I risultati sperimentali hanno mostrato che il calore generato può ancora essere smaltito dal sistema refrigerante: modalità isoterma.



Il modello proposto simula perfettamente i dati sperimentali

Conclusioni

IL MODELLO è STATO COSTRUITO:

L'intero schema reattivo è stato determinato in un precedente lavoro di tesi

Il modello è stato risolto in un'opportuna procedura di ottimizzazione che, attraverso la minimizzazione della differenza tra i valori di concentrazione ottenuti precedentemente in prove sperimentali e quelli calcolati con il modello, ha consentito la stima dei valori dei parametri cinetici che governano il network identificato.

Conclusioni

IL MODELLO COSTRUITO CONSENTE DI:

Prevedere l'evoluzione del sistema al variare delle condizioni operative

Stimare i parametri cinetici

Stimare i parametri che legano le velocità di reazione alla miscela solfonitrica

Simulare ottimamente il comportamento del sistema, anche in condizioni di concentrazioni assimilabili a quelle di reale interesse industriale.

Grazie per l'attenzione