



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"
FACOLTA' DI INGEGNERIA

Tesi di laurea in Ingegneria per l'ambiente e il territorio

Cinetiche di decomposizione dell'acido nitrico in miscela solfonitrica e loro impiego nella modellazione di processi di nitrazione di sostanze aromatiche

Relatore:

Prof. Roberto Andreozzi

Correlatore:

Ing. Ilaria Di Somma

Candidato:

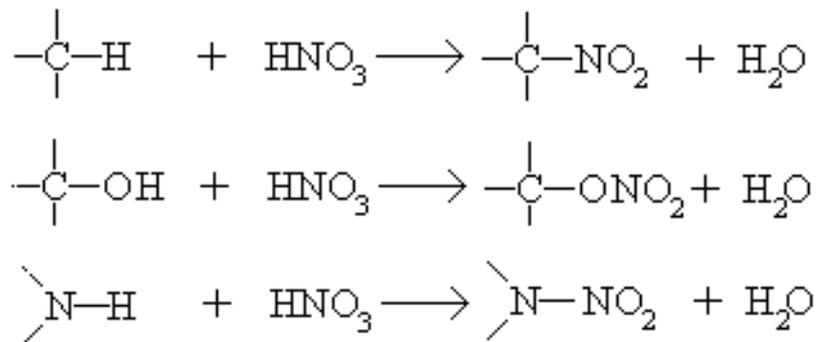
Stefano Mazzola

Matricola:

324/274

Le nitrazioni

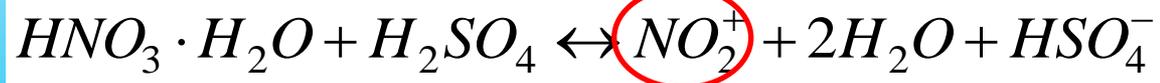
Il processo di nitrazione è basato sulla reazione tra un composto organico ed un agente nitrante (acido nitrico o i suoi derivati) volta ad introdurre un nitrogruppo su un atomo di carbonio, o su un atomo di ossigeno o su un atomo di azoto



I nitroderivati sono utilizzati, direttamente o come intermedi di reazione, per produrre una gran quantità di prodotti chimici come farmaci, coloranti, esplosivi, pesticidi e profumi

Le nitrazioni elettrofile acido-catalizzate rappresentano i processi più applicati in campo industriale, in quanto, in termini di resa, risultano essere i più vantaggiosi.

Il sistema nitrante più noto è sicuramente **la miscela solfonitrica**, più precisamente la miscela costituita da acido nitrico ed acido solforico.



Le nitrazioni

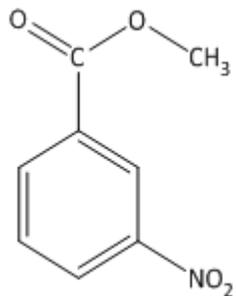
Tali processi sono tra i più diffusi ma anche tra i più pericolosi, data la loro esotermicità, il possibile intervento di reazioni secondarie con conseguente sviluppo di specie gassose

Spirale della reazione Runaway



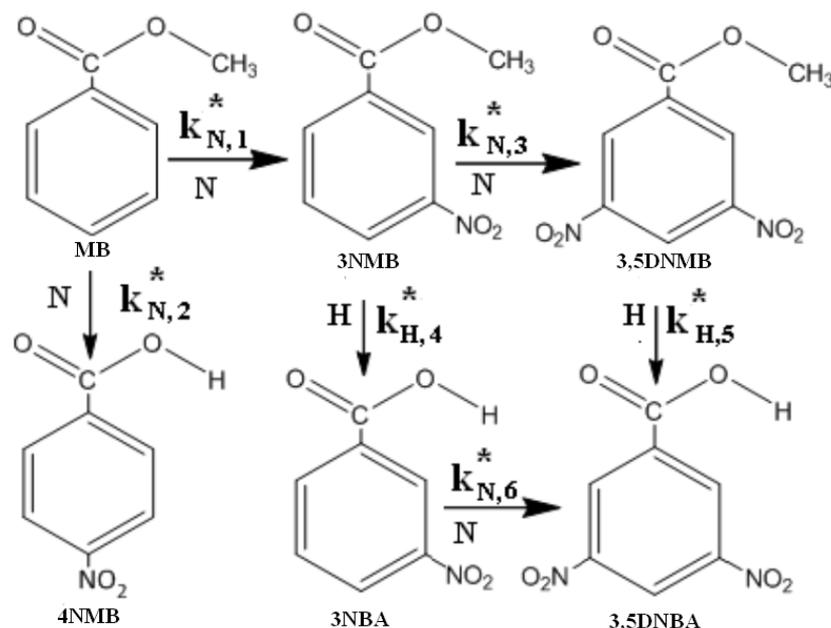
LO STATO DELL'ARTE

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



Il metanitrobenzoato di metile viene utilizzato nell'industria come intermedio reattivo nella produzione di alcuni farmaci

Schema cinetico



LO STATO DELL'ARTE

Il modello matematico utilizzato è rappresentato da un sistema di equazioni differenziali del tipo :

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{p=1}^n \pm k_{N,p}^* \cdot C_j \cdot C_{HNO_3} \pm \sum_{l=1}^n \pm k_{H,l}^* \cdot C_j \cdot C_{H_2O}^2$$

Le k^* rappresentano delle costanti cinetiche apparenti che consentono di adottare delle semplici leggi di potenza nelle velocità di reazione grazie agli equilibri che si stabiliscono all'interno del sistema reagente:

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

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

Dove:

$$k_{nitr,0}^{app} = k_{nitr,0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{eq(nitr)}}{R \cdot T}\right)$$

$$E_{nitr}^{app} = E_{nitr} + \Delta H_{eq(nitr)}^0$$

$$k_{idr,0}^{app} = k_{idr,0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{eq(idr)}}{R \cdot T}\right)$$

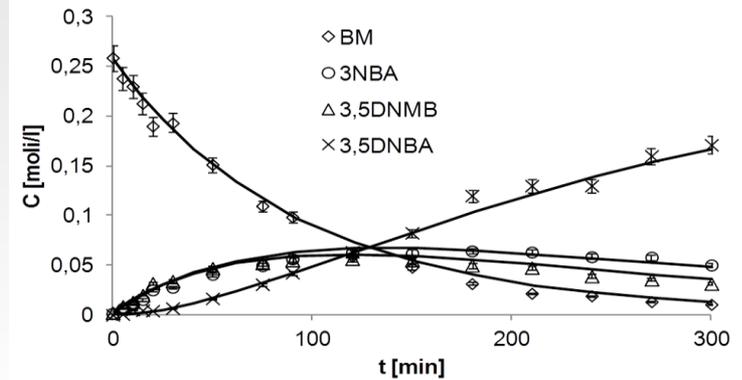
$$E_{idr}^{app} = E_{idr} + \Delta H_{eq(idr)}^0$$

E dove per la funzione acida è stata assunta la seguente espressione:

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

LO STATO DELL'ARTE

Le equazioni differenziali sono state numericamente integrate in una procedura di ottimizzazione che ha consentito la stima dei parametri incogniti:

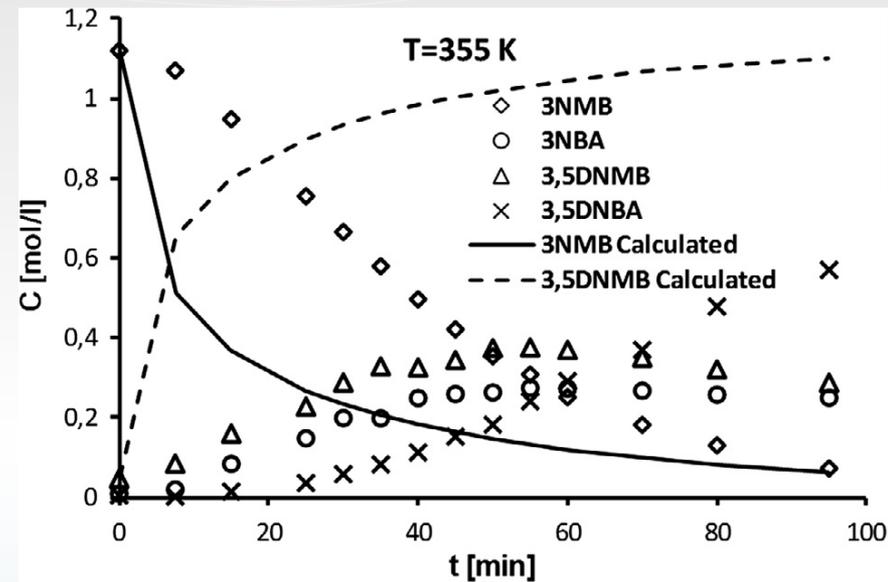


Parametri Ottimizzati

reazione	k^{app} [dipendente dalla reazione]	E^{app} [kcal/mol]	
1 (Nitrazione)	$10^{8.61 \pm 0.4}$	18.9 ± 1.0	
2 (Nitrazione)	$10^{7.06 \pm 0.3}$	16.3 ± 1.2	
3 (Nitrazione)	$10^{8.25 \pm 0.5}$	25.6 ± 1.9	
4 (Idrolisi)	$10^{5.94 \pm 0.3}$	20.6 ± 1.5	
5 (Idrolisi)	$10^{7.24 \pm 0.4}$	22.2 ± 1.3	
6 (Nitrazione)	$10^{5.25 \pm 0.3}$	21.0 ± 1.7	
a	b	f	g
0.5619 ± 0.028	0.5213 ± 0.022	0.3351 ± 0.015	49.01 ± 2.1

Obiettivo del lavoro di tesi

Le prove a T elevate ed in sistemi aperti 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 $C^0_{\text{HNO}_3}$ più bassa di quella che viene effettivamente caricata



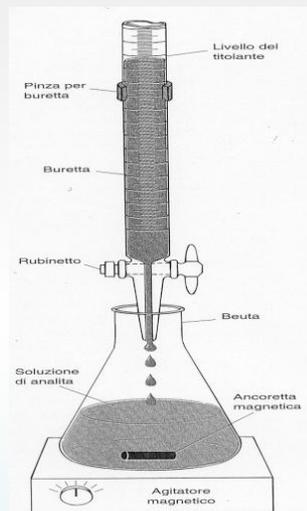
Obiettivo del presente lavoro è indagare l'eventualità che, a T pari o superiori a 60°C ed in sistemi aperti, l' HNO_3 della miscela solfonitrica vada incontro a reazioni di degradazione inficiando la resa del processo

Letteratura tecnica pressoché priva di studi cinetici relativi al comportamento della miscela solfonitrica

Procedure e apparecchiature sperimentali

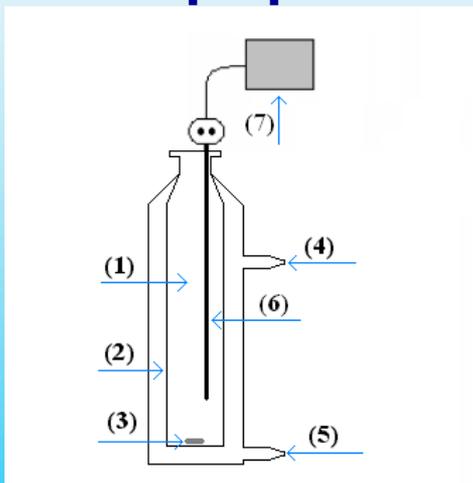
Prove in condizioni isoterme: caratterizzazione chimica e cinetica della decomposizione di HNO_3

Le prove sono state realizzate in 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 μL della miscela $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$.



I campioni prelevati dal bagno sono stati titolati per verificare la quantità di acido totale rimasta e conoscere il grado di avanzamento della relativa reazione di decomposizione

Prove di nitratura di 3NBM in condizioni isoperiboliche: verifica del modello proposto



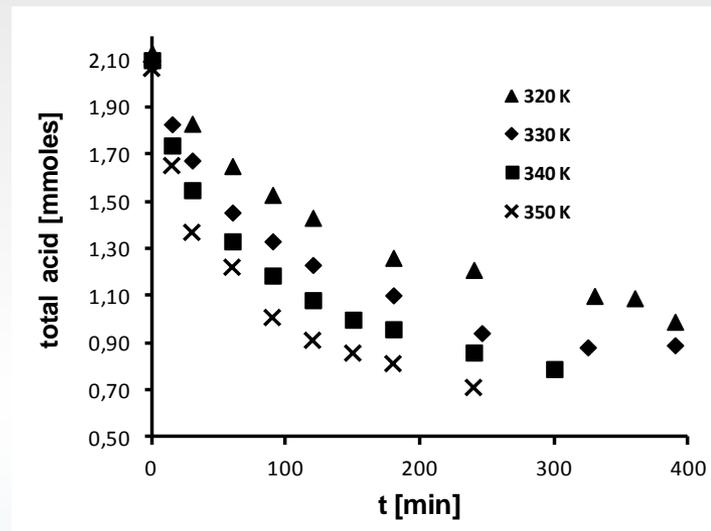
(1) Reattore; (2) Camicia di raffreddamento; (3) agitazione; (4) Uscita acqua di raff.; (5) Ingresso acqua di raff.; (6) Termocoppia; (7) Sistema di acquisizione della T

I campioni sono stati sottoposti ad analisi mediante cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).

I risultati sperimentali: la dipendenza dalla T

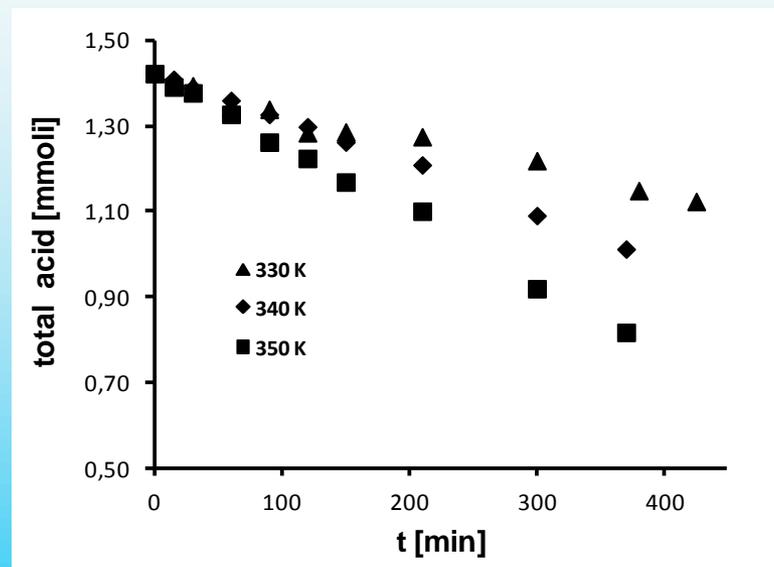
Prove sperimentali a partire da una miscela solfonitrica al 52% di HNO₃

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



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

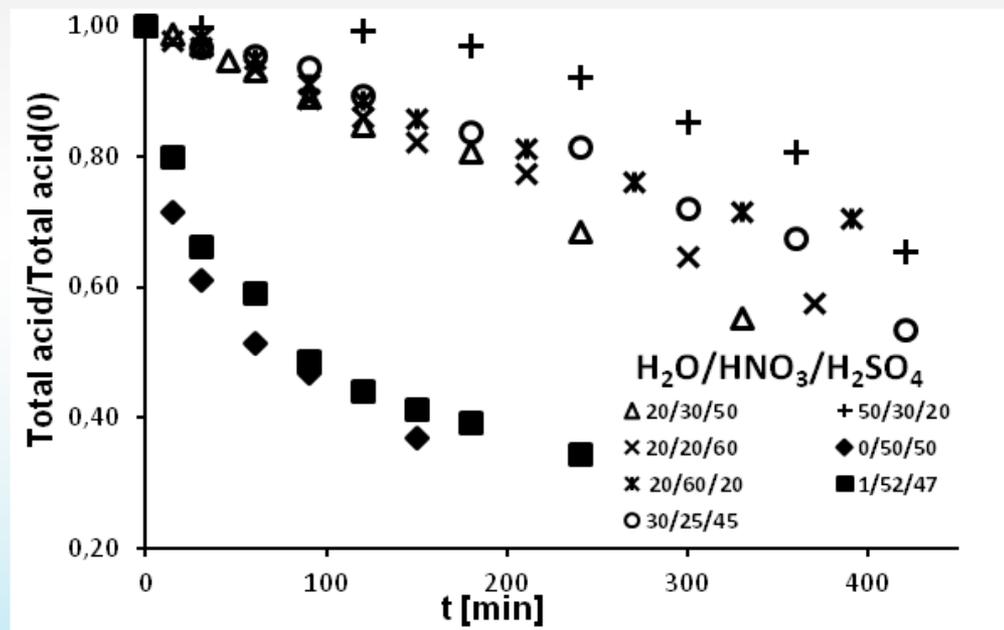


- Marcata accelerazione del processo reattivo al crescere della T
- Rallentamento della velocità di decomposizione al diminuire di C_{HNO3}

I risultati sperimentali: la dipendenza dalle C_i

Prove sperimentali a diversa composizione miscela solfonitrica ($T=353^\circ\text{K}$)

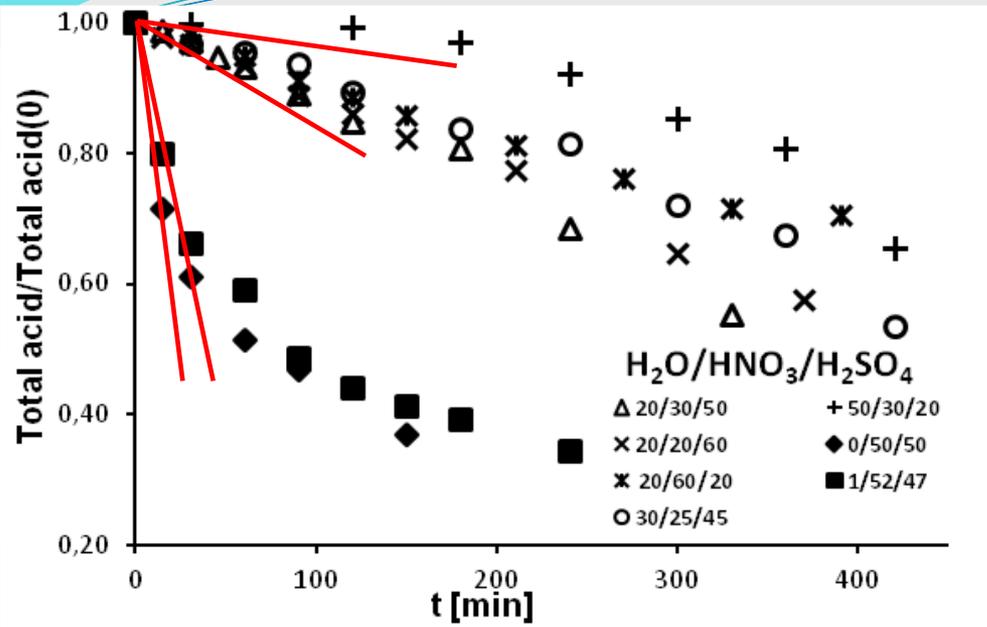
T [°C]	% m/m HNO ₃	% m/m H ₂ SO ₄	% m/m H ₂ O	Massa totale [g]
80	20.11	60	19.89	0.161
	29.93	49.95	20.12	0.157
	59.8	19.79	20.41	0.148
	30.28	20.51	49.21	0.133
	49.63	50.37	0	0.154
	25	45	30	0.148
	52	47	1	0.165



Al crescere dell' H_2O diminuisce la reattività; tale rallentamento è testimoniato anche dalla variazione della concavità del profilo

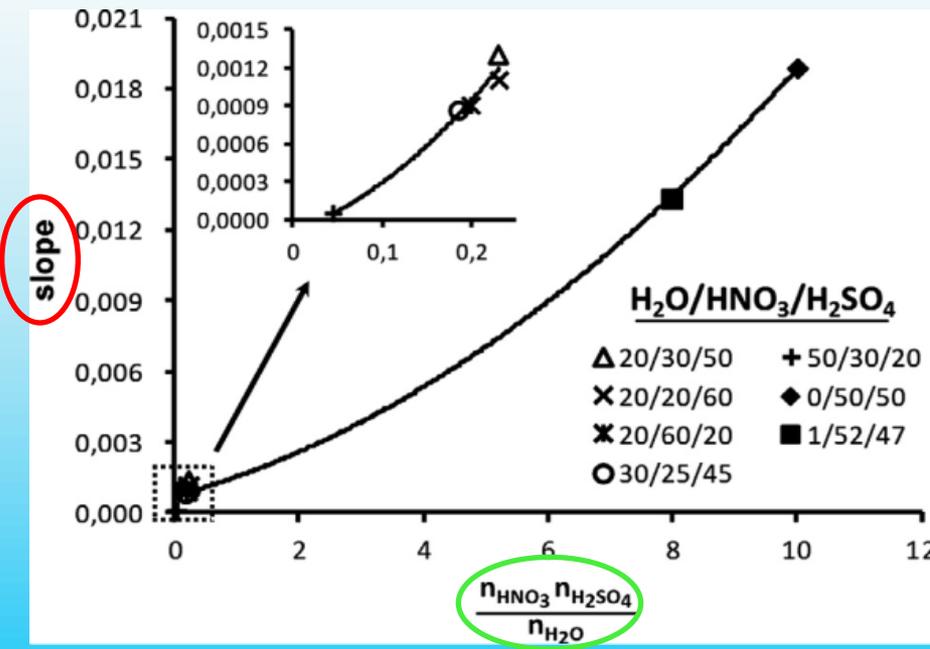
I risultati sperimentali: la dipendenza dalle C_i

Prove sperimentali a diversa composizione miscela solfonitrica ($T=353^\circ\text{K}$)



Per poter studiare come varia il processo di decomposizione dell'acido al variare della composizione della miscela, è stata definita una variabile di reattività:

$$\frac{n_{\text{HNO}_3} n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

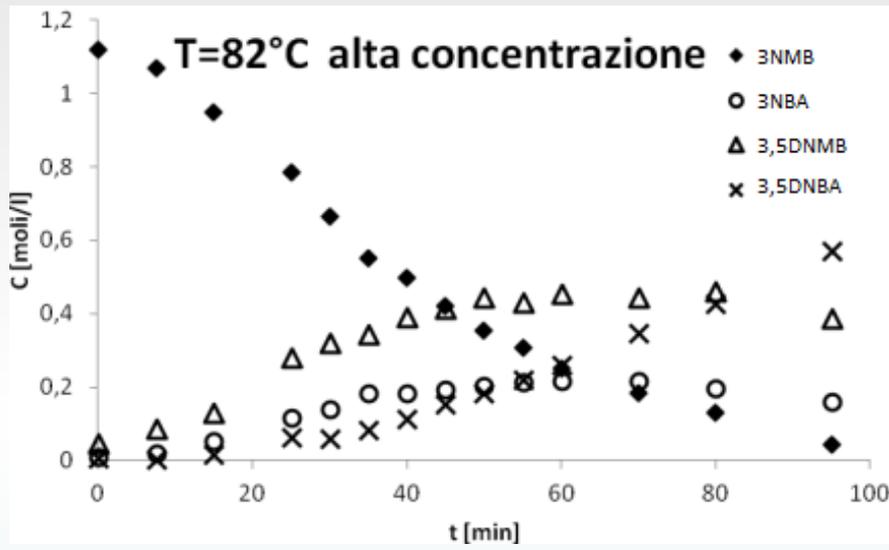


Maggiore è il valore della variabile maggiore risulta la reattività del sistema

Prove di nitratura del 3-nitrobenzoato di metile:

A) la modalità isoterma

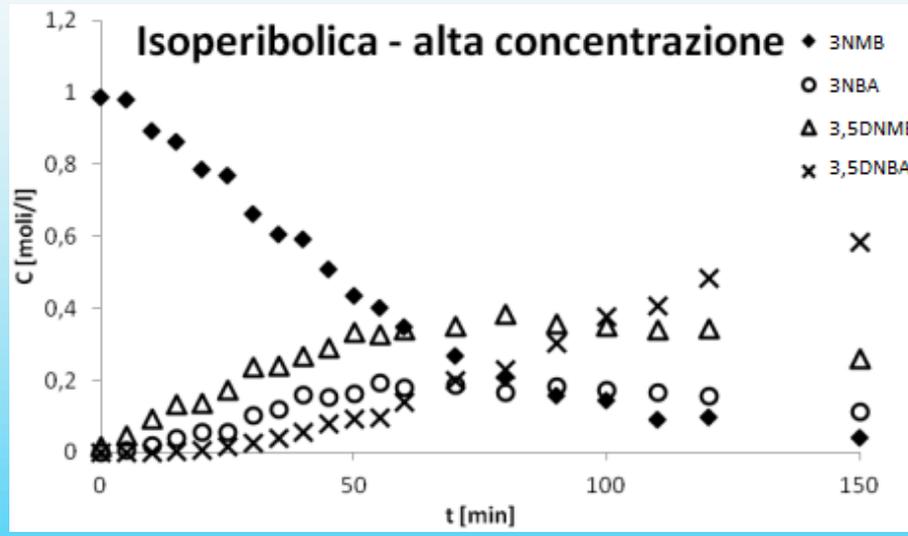
[HNO ₃]/[H ₂ O]	[HNO ₃]/[NB]	[NB] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
1.14 (T=80°C)	7,34	0.92	6.75	11	5.9
1.89 (T=82°C)	7,46	1.14	8.5	9	4.5



B) la modalità isoperibolica

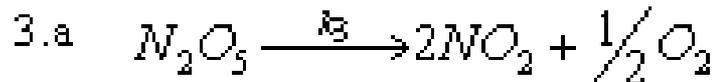
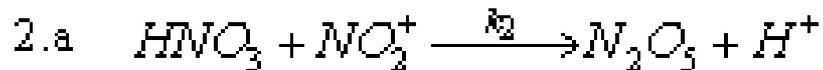
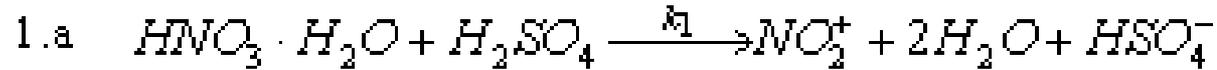
[HNO ₃]/[H ₂ O]	[HNO ₃]/[NB]	[NB] (mol/l)	[HNO ₃] (mol/l)	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	[H ₂ O] (mol/l)
11.81 (Te=80°C)	13.43	0.99	13.30	7.65	1.13

All'immissione della miscela solfonitrica nel reattore si registra un innalzamento della T probabilmente dovuto all'effetto della miscelazione



Il modello matematico: la decomposizione dell' HNO₃

Il network di reazione



$$k_n = A_n \cdot e^{-\frac{E_n}{RT}}$$

- vi è una rapida formazione di prodotti gassosi che, essendo il reattore aperto, tendono ad abbandonare il sistema unitamente all'acqua;
- la 1.a NON è una reazione di equilibrio

Il modello matematico: la decomposizione dell' HNO₃

Bilanci di materia



Trasporto di
materia



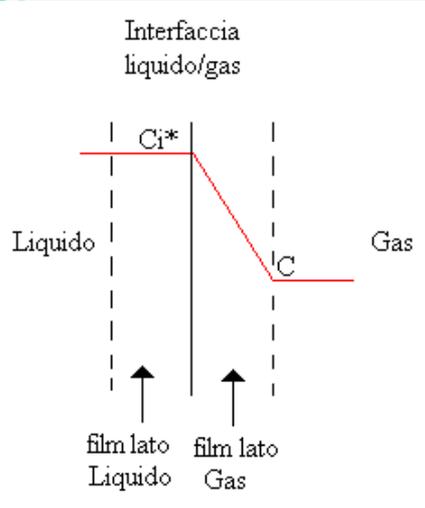
Ipotesi:

$$C_{NO_2^+} \cong a_{NO_2^+}$$

$$a_{H^+} \cdot a_{HSO_4^-} \cong 1$$

Il modello matematico

Il trasporto di materia: Teoria del doppio film



➤ viene trascurata la resistenza al trasporto in fase liquida

$$D = \frac{10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \left[\left(\frac{1}{M_{air}} \right) + \left(\frac{1}{M_{H2O}} \right) \right]^{1/2}}{P \cdot \left[v_{air}^{1/3} + v_{H2O}^{1/3} \right]^2}$$

$$\theta = \frac{Kc \cdot A \cdot D^{2/3}}{R \cdot T} \cdot x_{H2O} \cdot \gamma_{H2O} \cdot \exp\left(14.4 - \frac{5322}{T}\right)$$

I coefficienti di attività della miscela solfonitrica: l'espressione di Wilson

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj} \right) - \sum_{i=1}^n \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij}}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})}{RT} \right]$$

I volumi molari liquidi

$$v_i^L = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2$$

$$V_{tot}(t) = \sum_i v_i \cdot n_i(t)$$

Componente	a [cc/mol]	b [cc/mol]	c [cc/mol]
Acido nitrico	37.399	-0.0108	$0.102 \cdot 10^{-3}$
Acido solforico	47.178	0.0145	$0.239 \cdot 10^{-4}$
Acqua	15.280	$-0.46 \cdot 10^{-3}$	$0.246 \cdot 10^{-4}$

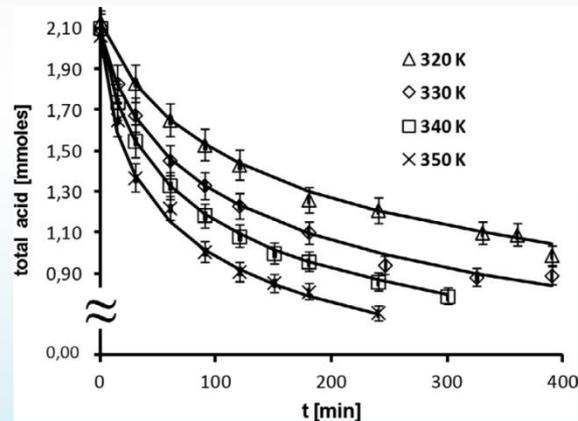
Il modello matematico

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

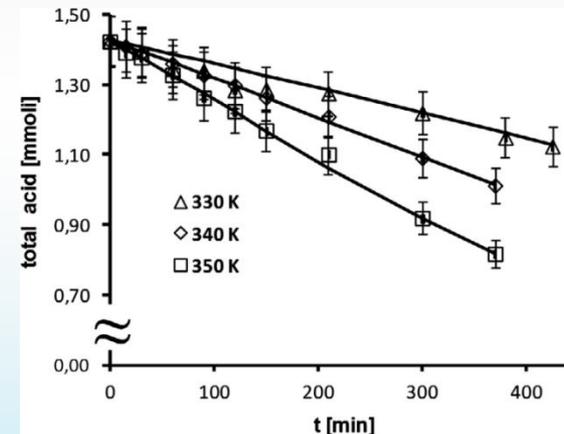
Parametri ottimizzati

reazione	A_n [cm ³ /(min·mmol)]	E_{a_n} [kcal/mol]	K_{aa} [cm ³ /min]
1	$4.7 \cdot 10^{(4 \pm 0.30)}$	10.7 ± 0.4	$7.0 \cdot 10^{-(1 \pm 0.05)}$
2	$4.7 \cdot 10^{(4 \pm 0.22)}$	20.1 ± 0.6	
4	$1.0 \cdot 10^{(5 \pm 0.35)}$	20.0 ± 0.5	

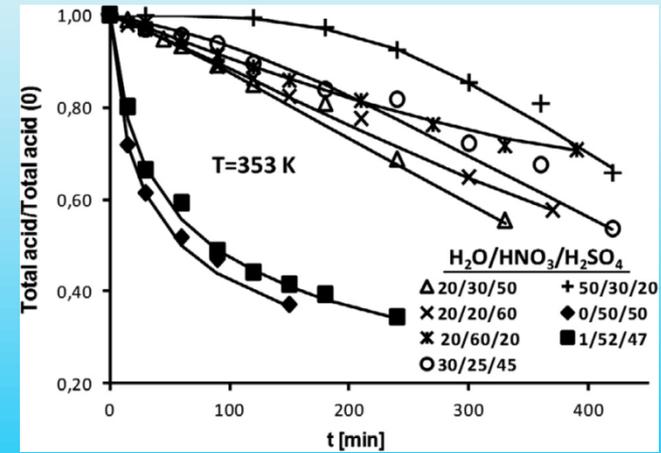
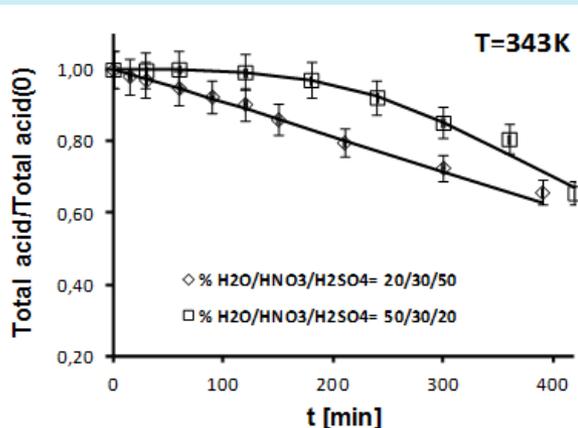
Prove sperimentali a partire da una miscela solfonitrica al 52% di HNO₃



Prove sperimentali a partire da una miscela solfonitrica standard



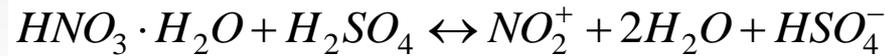
4.2.4 Prove sperimentali a diversa composizione della miscela solfonitrica



Il modello matematico: la nitrurazione del 3-NB

Upgrading del modello

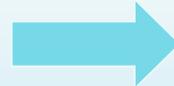
Gli esperimenti condotti per individuare i parametri delle **nitrazioni** erano stati realizzati in apparecchiature chiuse. Il modello proposto si basava sull'ipotesi di equilibrio termodinamico:



$$C_{\text{NO}_2^+} \cong a_{\text{NO}_2^+} = \frac{K_{eq} \cdot a_{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_4^-}^2} = \frac{K_{eq} \cdot C_{\text{HNO}_3} \cdot \gamma_{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_4^-}^2}$$

$$k_{0R}^f = k_{0R} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S}{R}\right)}$$

$$E_R^f = E_R + \Delta H^0$$



$$k_R^f = k_{0R}^f \cdot e^{\left(\frac{-E_R^f}{R}\right)}$$

Gli esperimenti di nitrurazione di 3-NB a cui ci si riferisce sono stati realizzati in sistemi aperti. Sarà necessario effettuare un upgrading del modello proposto per la nitrurazione del benzoato di metile:

1. incorporare la decomposizione dell' HNO_3 ;
2. riscrivere le velocità delle nitrazioni facendo riferimento a nuovi parametri cinetici che non sono più fittizi ma reali.

Il modello matematico: la nitrazione del 3-NB

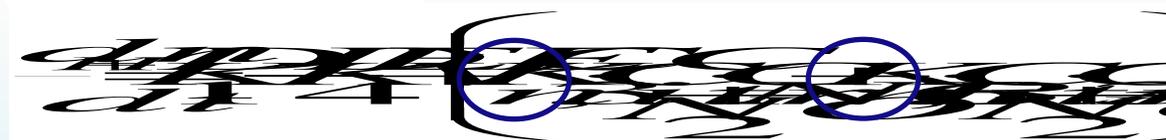
$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = K_1^{DEC} - V \cdot K_{idr,4}^{app} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \cdot C_{NB} - V \cdot K_{idr,5}^{app} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \cdot C_{2NB} - \theta$$

$$\frac{dn_{HNO_3}}{dt} = -K_1^{DEC} - K_2^{DEC}$$

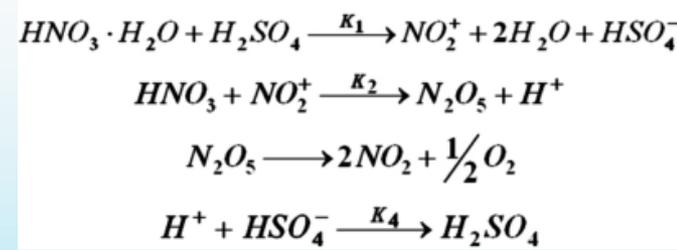
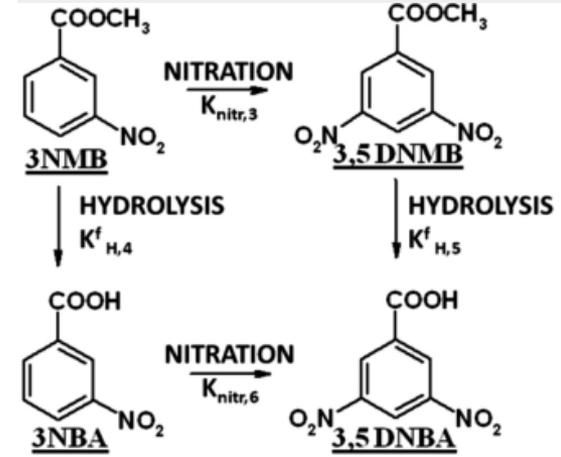
$$\frac{dn_{H_2SO_4}}{dt} = K_1^{DEC} - K_2^{DEC}$$

$$\frac{dn_{NO_2^+}}{dt} = K_1^{DEC} - K_2^{DEC} - V \cdot \left(K_{nitr,3} \cdot C_{NO_2^+} \cdot C_{NB} + K_{nitr,6} \cdot C_{NO_2^+} \cdot C_{3AB} \right)$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = K_1^{DEC} - K_2^{DEC}$$



$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{p=1}^n \pm K_{nitr,p} \cdot C_j \cdot C_{NO_2^+} \pm \sum_{l=1}^m K_{idr,l}^{app} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot 10^{-H} \cdot C_j \cdot C_{H_2O}^2$$



Avendo posto

$$\frac{k_1}{V} \cdot n_{HNO_3} \cdot n_{H_2SO_4} \cdot \gamma_{HNO_3} \cdot \gamma_{H_2SO_4} = K_1^{DEC}$$

$$\frac{k_2}{V} \cdot n_{HNO_3} \cdot n_{NO_2^+} \cdot \gamma_{HNO_3} = K_2^{DEC}$$

$$\frac{k_4}{V} \cdot n_{HSO_4^-} \cdot n_{H^+} = K_4^{DEC}$$

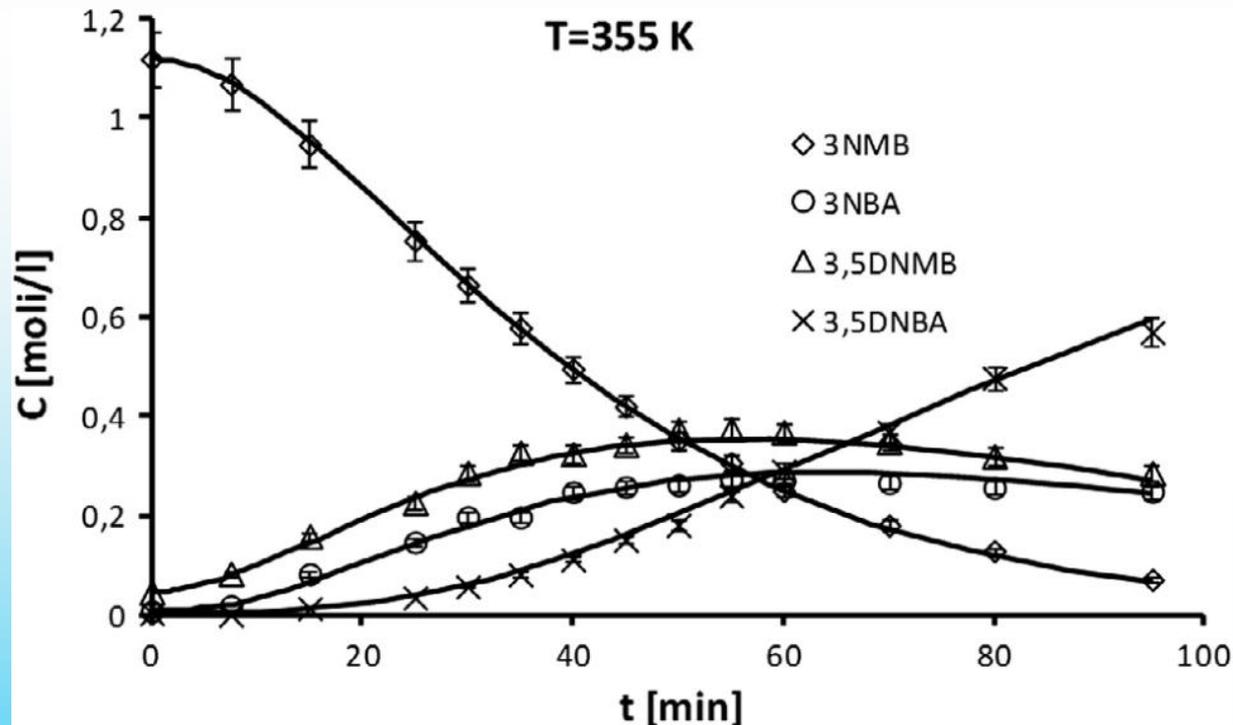
$$\theta = \frac{K_a}{R \cdot T} \cdot x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot \exp\left(14.4 - \frac{5322}{T}\right)$$

Il modello matematico: la nitrazione del 3-NB

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

Parametri Ottimizzati

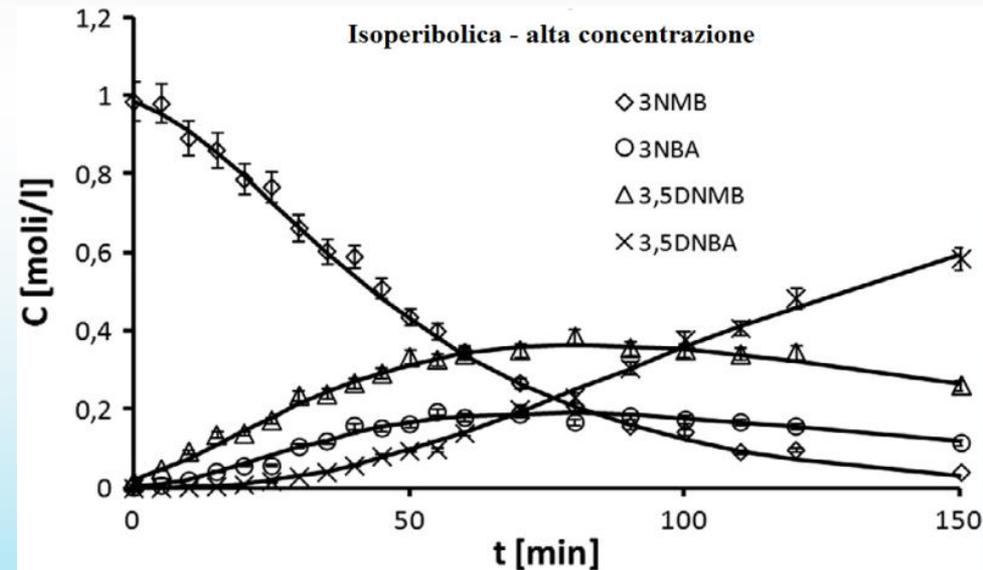
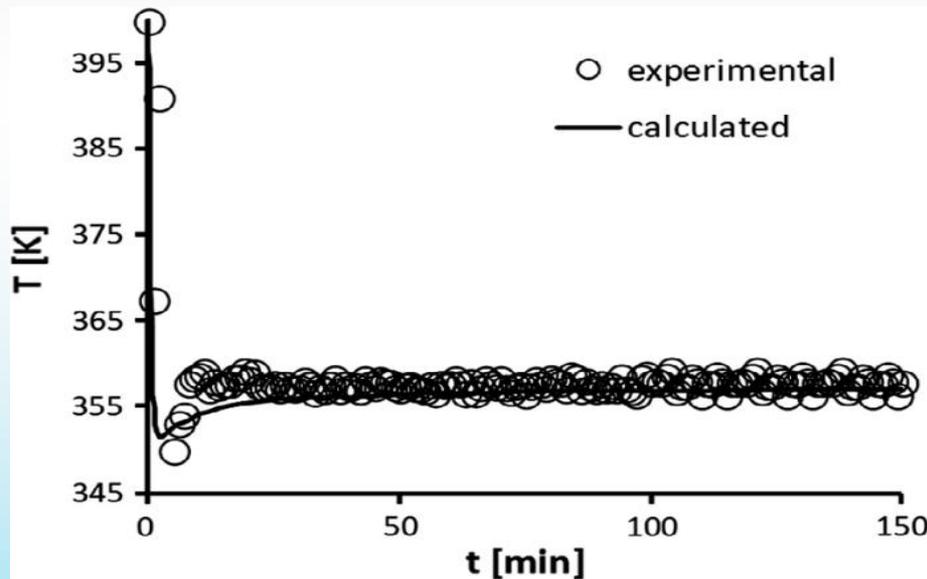
reazione	K_n [l/(min·mol)]	E_a [kcal/mol]	K_a [l/min]
3	$8,9 \cdot 10^{(6 \pm 0,07)}$	$15,7 \pm 1,10$	$2,5 \pm 0,01$
6	$9,2 \cdot 10^{(3 \pm 0,04)}$	$10,6 \pm 0,70$	



Il modello matematico: la nitrizzazione del NB

Al modello è stato aggiunto il bilancio di energia (modalità isoperibolica):

$$(m_s \cdot C_{p_s}) \cdot \varphi \cdot \frac{dT}{dt} = V \cdot \left[\sum r_i^{nitr} \cdot (-\Delta H_i^{nitr}) - r_{HNO_3}^{DEC} \cdot (\Delta H^{DEC}) \right] - \theta \cdot \lambda_{vap} - U \cdot A \cdot (T - T_f)$$



Il modello prevede con ottima approssimazione la realtà sperimentale

CONCLUSIONI

È stata indagata dal punto di vista cinetico la decomposizione termica dell' HNO_3 in miscela solfonitrica in un sistema aperto.

- I risultati ottenuti hanno consentito di sviluppare un modello matematico che permette di simulare il comportamento del sistema al variare delle condizioni operative (T e composizione della miscela solfonitrica).
- Le conclusioni di tale studio sono state impiegate nella modellazione della nitratura del 3-nitrobenzoato di metile.
- Tale operazione ha richiesto un upgrading del modello ottenuto: allo schema cinetico ipotizzato per il processo di nitratura del benzoato di metile è stata aggiunta la decomposizione dell' HNO_3 e sono state riscritte le cinetiche relative alle nitrature, non sussistendo più le condizioni di equilibrio termodinamico.
- Lo schema cinetico globale così ottenuto è stato impiegato per simulare l'evoluzione del sistema reagente (organico/miscela solfonitrica) in corrispondenza di condizioni iniziali diverse da quelle i cui risultati sono stati utilizzati per svilupparlo.

Il modello prevede con ottima approssimazione la realtà sperimentale.



*GRAZIE PER
L'ATTENZIONE*