La concentración de cada componente por:

= A R (1) (100)

Donde: C, = Concentración del componente 1 en % p/p.

A, = Area del pico correspondiente a componente i.

El numerador de la equación 2 representa el área del pico coreegida por el factor de respuesta relativo y el denominador es la suma de todas las áreas corregidas para cada pico del cromatograma, excluyendose el área del solvente.

5.4). ANALISIS DE MEZGLAS DE PCNB, HCB Y
TETRACLORO-P-BENZOQUINONA CGLORANILO).

El análisis de las muestras recuperadas después de efectuar la cloración , de pentacloronitrobenceno, pentaclorofenol o hexaclorobenceno en óleum (secciones ő.1-6.7) se himo por cromatografía de gases, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3, con una modificación en la preparación de la muestra: en lugar de utilizar 0.5 g de muestra disuelta en 10 mt de diclorometano (DCM) se disolvieron 0.02 g de muestra en 10 los 10 mt de DCM debido a que el cloranilo es poco soluble en él. Para lograr una mayor homogeneidad del solido seco recuperado después de la reacción se muestra analizada fuera perfectamente. Con objeto de que la muestra analizada fuera cada lote y el promedio de los porcentajes de área de las senales de los picos del cromatograma obtenido de cada muestra senales de los picos del cromatograma obtenido de cada muestra se ladicó en el análisis de la muestra correspondiente (tablas se ladicó en el análisis de la muestra correspondiente (tablas 9 y 10).

5.5). - PROCESOS DE CLORACION.

En esta sección describimos el aparato y el procedimiento utilizados para llevar a cabo las reacciones de cloración. Conviente aclarar que, en nuestro caso, la expresión "proceso de cloración" o "reacción de cloración" designa una reacción en la que se hace pasar cioro elemental gaseoso a través del

medio que contiene al sustrato orgánico, a pesar de que en algunos casos el resultado neto del proceso sea la perdida de cloro (descloración) de dicho sustrato.

5.5.1). Cloración de nitroderivados bencénicos en diversos medios y en presencia de aditivos.

Para efectuar la cloración de pentacloronitrobenceno (o nitrobenceno) en esta investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado bajo condiciones de alta turbulencia. El montaje es esencialmente igual al empleado por Ogata y colaboradores 60 y consta de:

5.5.1.1). Unidad para el control del flujo de cloro. Está formada por un cilindro con cloro de 50L. de capacidad, un regulador de presión para materiales corrosivos con ensamble en "T" para purgar y un rotámetro con flotador de vidrio pyrex con escala de cero a ciento cincuenta milímetros (para conversiones a cm³/min se consulta la carta de calibración que proporciono el proveedor 61 transcrita en el apéndice A)

5.5.1.2). Reactor. Es un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una. El control de la temperatura se hace mediante un reostato y manta de calentamiento. La agitación de la mezcla de reacción se efectua con una aleta de teflon en forma de trapecio con 7 cm de base mayor, 6 cm de base menor y 2 cm de altura, insertada en una flecha de vidrio de 37 cm de longitud y 3/8 de pulgada de diametro, impulsada por un motor con velocidad de agitación controlable. Ademas, al reactor estan integrados un condensador a reflujo, un termometro "Brannan" con escala de -20 a 150 C, un difusor de gases de vidrio pyrex de 1/8 de pulgada de diametro interno y 25 centímetros de longitud provisto en la base con vidrio sinterizado de poro ASTM 40-60 (12C) y un ensamble de agitación "Chesapeake Stirrer Kits" para evitar el escape de los gases y vapores que se desprenden de la mezcla de reacción.

Cuando se necesitó extraer muestras alícuotas de la mezcla de reacción cuando se trabajó con acido clorosulfónico, el reactor se substituyo por uno de 250 mL con 4 bocas esmeriladas de 24/40 S/T, es decir, un reactor de menor medio que contiene al sustrato organico, a pesar de que en algunos casos el resultado neto del proceso sea la perdida de cloro (descloración) de dicho sustrato.

5.5.1). Cloración de nitroderivados bencentcos en diversos medios y en presencia de aditivos.

Para efectuar la cloración de pentacloronitrobenceno (o nitrobenceno) en esta investigación, los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado bajo condiciones de alta turbulencia. El montaje es esencialmente igual al empleado por Ogata y colaboradores so y consta de:

5.5.1.1), Unidad para el control del flujo de cloro. Esta formada por un cilindro con cloro de 50L. de capacidad, un regulador de presión para materiales corrosivos con ensemble en "f" para purgar y un rotametro con flotador de vidrio pyrex con escala de cero a ciento cincuenta milímetros (para conversiones a cm³/min se consulta la carta de calibración que proporciono el proveedor 61 transcrita en el apendice A)

5.5.1.2), keactor, Es un matraz de 500 mL con 3 bocas esmeriladas de 24/40 S/T cada una. El control de la temperatura se hace mediante un reostato y manta de calentamiento. La agitación de la mezcla de reacción se efectua con una aleta de teflon en forma de trapecio con 7. cm de base mayor, 6 cm de base menor y 2 cm de altura, insertada en una flecha de vidrio de 37 cm de longitud y 3/8 de pulgada de diametro, impulsada por un motor con velocidad de agitación controlable. Ademas, al reactor estan integrados un condensador a reflujo, un termometro "Brannan" con escala de -20 a 150 C, un difusor de gases de vidrio pyrex de 1/8 de pulgada de diametro interno y 25 centímetros de longitud provisto en la base con vidrio sinterizado de poro ASTM 40-60 (12G) y un ensamble de agitación "Chesapeake Stirrer Kits" para evitar el escape de los gases y vapores que se desprenden de la mezcla de reacción. Cuando se necesito extraer muestras alícuotas de la mezcla de reacción cuando se trabajó con acido clorosulfonico, el reactor se substituyo por uno de 250 mL con 4 bocas volumen para economizar el acido closulfónico empleado y una boca adicional para extraer las alícuotas de la mezcla de reacción.

La temperatura de reaccion es practicamente constante en cada

5.5.1.3). Unidad colectora del exceso de cloro. Consta de un matraz erlenmeyer de 2000 mL sumergido en un baño con agua frfa. En el interior del matraz están aproximadamente 1,700 mL de una solución de sosa al 35 % que se utilizan para absorber por reacción química el exceso de cloro y los vapores ácidos se pudiesen generar durante el proceso de cloración.

5.5.1.4). Condiciones de operación. En los experimentos en que no se contaba aún con la "Unidad para el Control del Flujo de Cloro" se utilizo una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto formadas en la solución de sosa que contenía el matraz de la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro". Efectuando las mediciones del flujo de cloro con el regulador de presión y rotametro el proveedor 61 garantiza que, con una presión de salida en el regulador de 10 psi, se obtendra una precisión de 5 % y que si se hiciera el cálculo con base en esquemas matemáticos la precisión seria de + 10 % para flujos menores de 50 L/min. En la presente investigación se trabajo con flujos mucho menores de los 50 L/min. Utilizando la carta de calibracion del apendice A se encuentra que un flujo correspondiente a 70 mm en el tubo del rotametro (flujo que se mantuvo constante en los experimentos en que se trabajo con el regulador de presion y rotametro) es equivalente a un flujo de 126 Cm3/min a 760 mm de Hg y 21°C (0.37 g/min.). No se efectuo la corrección de la presión atmosferica y temperatura ambiental sobre el flujo de 0.37 g/min de cloro. de wada y 147 at de oleva (contantante

Usualmente en cada experimento se carga el reactor con 20 g (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno, ó con 8.5 g. (0.068 mol) de nitrobenceno.

La cantidad de catalizador inicialmente añadida es generalmente de 1 % p/p respecto al substrato organico, ya úde es la cantidad que se recomienda ⁶²para obtener una velocidad de reacción satisfactoria. Los catalizadores empleados fueron el yodo o el tricloruro de antimonio.

esmeriladas de 24/46 S/T, es decir, un reactor de menor

volumen para economizar el acido closulfónico empieado y una boca adicional para extraer las alícuotas de la mezcla de reacción.

5.5.1.3). Unidad colectora del exceso de cloro. Consta de un matraz erlenmeyer de 2000 ml sumergido en un baño con agua fría. En el interior del matraz están aproximadamente 1,700 ml de una solución de sosa al 35 % que se utilizan para absorber por reacción química el exceso de cloro y los vapores acidos se pudiesen generar durante el proceso de cloración.

5.5.1.4). Condiciones de operación. En los experimentos en que no se contaba aún con la "Unidad para el Control del Flujo de Cloro" se utilizo una velocidad del flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto formadas en la solución de sosa que contenía el matraz de la "Unidad Colectora del Exceso de Cloro". Efectuando las mediciones del flujo de cloro con el regulador de presión y rotametro el proveedor et garantiza que, con una presión de salida en el regulador de 10 psi, se obtendra una precision de 5 % y que si se hiciera el calculo con base en esquemas matematicos la precision seria de 10 % para flujos menores de 50 L/min. En la presente investigación se trabajo con flujos mucho menores de los 50 L/min. Utilizando la carta de calibracion del apendice A se encuentra que un flujo correspondiente a 70 mm en el tubo del rotametro (flujo que se mantuvo constante en los experimentos en que se trabajo con el regulador de presion y rotametro) es equivalente a un flujo de 126 Cm3/min a 760 mm de Hg y 21°C (0.37 g/min.). No se efectud la corrección de la presión atmosferica y temperatura ambiental sobre el flujo de 0.37 g/min de cloro. Usualmente en cada experimento se carga el reactor con 20 g (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno, ó con 8.5 g. (0.068 mol) de nitrobenceno. La cantidad de catalizador inicialmente añadida es generalmente de 1 % p/p respecto al substrato organico, ya Alde En cada experimento usualmente se trabajó con 150-300 mL del medio de reacción respectivo (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, tetracloruro de carbono, o acido clorosulfonico). La temperatura de reacción es practicamente constante en cada experimento; el intervalo de variación es de -1 °C en la mayoría de ellos. Se efectuaron reacciones a temperaturas de

50, 60, e incluso 140 °C. En los más de los experimentos se mantiene constante la velocidad de agitación en 150 rpm. Las condiciones de operación se dan en particular para cada una de las series de experimentos efectuados.

En un experimento se suministró aire a la mezcla de reacción (sección 6,3,2,2) por medio de una microbomba (como las que se emplean en peceras), haciéndolo pasar antes de entrar a la mezcla de reacción, a través de una cámara rellena de sulfato de calcio anhidro.

5.5.2). Cloración de pentacloronitrobenceno o de hexaclorobenceno en óleum.

Se utilizó el montaje experimental prefiyamente descrito (ver seccion 5.5.1); en cada experimento se cargó el reactor con 300 mL de óleum. (generalmente con 20 % de trióxido de azufre libre) 0.2 g de catalizador (generalmente yodo) y con 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno o bien 3.5 g. (0.0123 mol) o 10 g. (0.035 mol) de hexaclorobenceno. La velocidad de flujo del cloro fué la correspondiente a 120 burbujas por minuto y la velocidad de agitación fue de 150 rpm.

5.5.3). Cloración de pentaclorofenol en óleum
Se utilizó el montaje experimental ya descrito (ver sección 5.5.1); se cargó el reactor con 15.6 g (0.0586 mol) de pentaclorofenol, 0.1 g de yodo y 147 mL de óleum (conteniendo 20 % de trióxido de azufre libre) y se calentó la mezcla de reacción a 100°C durante 3 horas. Se hizo pasar cloro a través del sistema a una velocidad de flujo correspondiente a 60 mm en la escala del rotametro (ver Apéndice A) y se agitó mecánicamente empleando una velocidad de 500 rpm.

5.6.).- DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE OXIDESCLORACION -1,4

Se emplea un matraz balon de un litro provisto de tres bocas esmeriladas S/T 24/40 como reactor en un montaje similar al

es la cantidad que se recomienda 62 para obtener una velocidad

de reacción satisfactoria. Los catalizadores empleados fueron

el yodo o el tricloruro de antimonio.

En cada experimento usualmente se trabajo con 150-300 mL del medio de reacción respectivo (acido sulfurico, acido fosfórico, tetracloruro de carbono, o acido clorosulfonico).

La temperatura de reacción es practicamente constante en cada

experimento; el intervalo de variación es de $^{\pm 1}$ °C en la mayoría de ellos. Se efectuaron reacciones a temperaturas de 50, 60 ..., e incluso 140°C.

En los más de los experimentos se mantiene constante la velocidad de agitación en 150 rpm. Las condiciones de operación se dan en particular para cada una de las series de experimentos efectuados.

En un experimento se suministro aire a la mezcla de reaccion (sección 6,3,2,2) por medio de una microbomba (como las que se emplean en peceras), haciendolo pasar antes de entrar a la mezcla de reacción, a través de una camara rellena de sulfato de calcio anhidro.

5.5.2). Gloración de pentacloronitrobenceno o de hexaclorobenceno en óleum.

Se utilizó el montaje experimental preflyamente descrito (ver sección 5.5.1); en cada experimento se cargo el reactor con 300 mL de óleum. (generalmente con 20 % de trióxido de azufre libre) 0.2 g de catalizador (generalmente yodo) y con 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno o bien 3.5 g. (0.0123 mol) o 10 g. (0.035 mol) de hexaclorobenceno. La velocidad de flujo del cloro rue la correspondiente a 120 burbujas por minuto y la velocidad de agitación fue de 150 rpm.

5.5.3). Cloración de pentaciorofenol en óleum
Se utilizó el montaje experimental ya descrito (ver sección
5.5.1); se cargo el reactor con 15.6 g (6.0586 mol) de
pentaciorofenol, 0.1 g de yodo y 147 mL de óleum (conteniendo
20 % de trióxido de azufre libre) y se calentó la mezcla de
reacción a 100°C durante 3 horas. Se hizo pasar cloro a través
del sistema a una velocidad de flujo correspondiente a 60 mm
en la escala del rotametro (ver Apendice A) y se agitó
mecánicamente empleando una velocidad de 500 rpm.

5.6.). - DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION DE OXIDESCLORACION -1.4

Se emplea un matraz balon de un litro provisto de tres bocas esmeriladas S/T 24/40 como reactor en un montaje similar al

descrito en la sección 5.5.1. El matraz se carsa con 50 s. (0.175 mol) de HCB, 440 mL de óleum (con 20 % de SO₃) y 0.3 g de yodo; se calienta a 110 °C durante 4 horas, agitando a razón de 300 r.p.m. y haciendo pasar una corriente de cloro correspondiente a una lecutra de 60 mm. en el rotametro (ver Apéndice A).

Los gases y/o vapores que se desprendían de la mezcla de reacción durante la realización del experimento fueron recogidos en tres matraces, conteniendo cada uno aproximadamente 1,000 mL. de solución acuosa de hidróxido de sodio al 12 %. El primer matraz fue usado como trampa durante los primeros 90 minutos de reacción y su temperatura se mantuvo entre 3 y 8.5 °C. mediante enfriamiento externo; el segundo fue usado durante los siguientes 90 minutos y su temperatura se mantuvo entre 0 y 10 °C. El tercer matraz fue usado durante los últimos 60 minutos.

Las observaciones realizadas sugieren que no se logró absorber la totalidad de las neblinas de ${\rm H_2SO_4}$ + ${\rm SO_3}$, pero que sí fue posible absorber todo el cloro en las trampas.

En seguida se tomaron alícuotas del contenido de cada matraz-trampa y se analizaron aplicándoles el metodo estándar recomendado en la Enciclopedia de Snell-Hilton para determinar "cloro total" y "cloro activo". Tambien se determino (aislándola y pesándola) la cantidad de cloranilo formada, así como la de ion cloruro presente en la mezcla de reaccion después de la adicion de agua (ver sección 5.7).

5.7.). TRATAMIENTO POST-REACCION:

La mezcla de reacción se vierte en un vaso de precipitado de 500 mL limpio y seco. Cuando la mezcla de reacción esté fría se vierte en un vaso de 4,000 mL con hielo, debiendo agregarse pequeñas porciones de la mezcla de reacción al vaso con hielo de modo que haya proyecciones de material o explosiones; además debe estarse agitando continuamente con una varilla de vidrio.

Se filtra en un embudo con fondo de vidrio sinterizado; el sólido remanente se lava dos veces con agua destilada, luego con una solución diluída de bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido adherido al sólido y de nuevo con agua. El filtrado se desecha.

Li embo

descrito en la sección 5.5.1. El matraz se carsa con 50 s. (0.175 mol) de HCB, 440 mt de óleum (con 20 % de SO₃) y 0.3 g de yodo; se calienta a 110 °C durante 4 horas, agitando a ragón de 300 r.p.m. y haciendo pasar una corriente de cloro correspondiente a una lecoura de 60 mm. en el rotametro (ver Apendice A).

Los gases y/o vapores que se desprendían de la mezcla de reacción durante la realización del experimento fueron recogidos en tres matraces, conteniendo cada uno aproximadamente 1,000 mL. de solución acuosa de hidroxido de sodio al 12 x. El primer matraz fue usado como trampa durante los primeros 90 minutos de reacción y su temperatura se mantuvo entre 3 y 8.5 °C. mediante enfriamiento externo; el segundo fue usado durante los siguientes 90 minutos y su temperatura se mantuvo entre 0 y 10 °C. El tercer matraz fue usado durante los ultimos 60 minutos.

Las observaciones realizadas sugleren que no se logró absorber la totalidad de las neblinas de ${\rm H_2SO_4}$ + ${\rm SO_3}$, pero que sí fue posible absorber todo el cloro en las trampas.

En seguida se tomaron alícuotas del contenido de cada matraz-trampa y se analizaron aplicándoles el metodo estándar recomendado en la Enciclopedia de Snell-Hilton es para determinar "cloro total" y "cloro activo". Tambien se determino (sislandola y pesandola) la cantidad de cloranilo formada, así como la de ion cloruro es presente en la mezola de reaccion después de la adicion de agua (ver sección 5.7).

S. 7.3. TRATAMIENTO POST-REACCION:

La mezcla de reacción se vierte en un vaso de precipitado de 800 mt limpio y seco. Cuando la mezcla de reacción este fría se vierte en un vaso de 4,000 mt con hielo, debiendo agregarse pequeñas porciones de la mezcla de reacción al vaso con hielo de modo quew haya proyecciones de máterial o explosiones; además debe estarse agitando continuamente con una varilla de vidrio.

Se filtra en un embudo con fondo de vidrio sinterizado; el sólido remanente se lava dos veces con agua destilada, luego con una solución diluída de bicarbonate de sodio para neutralizar el acido adherido al sólido y de nuevo con agua. El filtrado se desecha.

El sólido retenido se vierte en un recipiente de vidrio refractario; se pone a secar a vacío en un desecador conteniendo sulfato de calcio como desecante. Se deja ahi hasta el dia siguiente.

5.8.). ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA PENTACLORONITROBENGENO-CLORO-ACIDO CLOROSULFONICO-YODO

Como las mezclas de reacción que contienen 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno, 200 ml. de acido clorosulfónico y 0.2 g de yodo (o de tricloruro de antimonio) constituyen sistemas homogeneos a la temperatura de reacción (generalmente 60 °C), es posible seguir el transcurso de la reacción de clorodesnitración si se extraen periodicamente muestras alícuotas de la mezcla de reacción, "congelando" la reaccion y determinando el contenido de hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno del sólido recuperado.

5.8.1). Condiciones de operación.

Se empleo una velocidad de flujo de cloro de 0.37 g/min y una velocidad de agitación de 150 rpm. Periodicamente (en general a intervalos de 15.0, 30.0 o 60.0 minutos) se extrajeron alícuotas de 10.0 mL de la mezcla de reacción empleando una pipeta volumetrica acoplada a un bulbo de succión ("propipeta"), se vertieron en hielo, se filtraron, neutralizaron (ver sección 5.7) y secaron para analizarse en seguida por cromatografía de gases siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3. a fin de determinar su contenido en hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno. El procedimiento de normalización utilizado nos da procentajes en peso de PCNB y HCB; para convertirlos en concentraciones instántaneas de PCNB y HCB (mol/1) se aplican las fórmulas:

$$[PCNB]_{t} = \frac{MP_{t}}{0.2 \text{ -VE}} = \frac{(FP)MT_{0}/0.2}{PMP}. (FH)$$

$$FP + \frac{PMP}{PMH}. (FH)$$
(3)

$$[HGB]_{t} = \frac{MH_{t}}{----} = \frac{(FH) (MT_{t})/0.2}{0.2-VE}$$

$$FH + \frac{PMH}{PMP} (FP)$$

El sólido retenido se vierte en un recipiente de vidrio refractario; se pone a secár a vacío en un desecador conteniendo sulfato de caicio como desecante. Se deja ahi hasta el dia siguiente.

5.8.). ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA PENTACLORONITROBENCENO-CLORO-ACIDO CLOROSULFONICO-YODO

Como las mezclas de reacción que contienen 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno, 200 ml. de acido ciorosuliónico y 0.2 g de yodo (o de tricloruro de antimonio) constituyen sistemas homogeneos a la temperatura de reacción (generalmente 60 °C), es posible seguir el transcurso de la reacción de ciorodesnitración si se extraen periódicamente muestras alícuotas de la mezcla de reacción, "congelando" la reacción y determinando el contenido de hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno del sólido recuperado.

5.8.1). Condiciones de operación.

Se empleo una velocidad de flujo de cloro de 0.37 g/min y una velocidad de agitación de 150 rpm. Periodicamente (en general a intervalos de 15.0, 30.0 o 60.0 minutos) se extrajeron alícuotas de 10.0 mt de la mezcla de reacción empleando una pipeta volumetrica acoplada a un bulbo de succión ("propipeta"), se vertieron en hielo, se filtraron, neutralizaron (ver sección 5.7) y secaron para analizarse en seguida por cromatografía de gases siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3. a fin de determinar su contenido en hexaclorobenceno y pentacloronitrobenceno. El procedimiento de normalización utilizado nos da procentajes en peso de PCNB y HCB; para convertirlos en goncentraciones instantaneas de PCNB y HCB (mol/1) se aplican las formulas:

0.2 - VE = Volumen de la mezcla de reacción en el tiempo "t" (litros)

Es decir, VE (en litros) representa la disminución en el volumen de la mezcla de reacción debido a la extracción de alícuotas.

Para derivar estas formulas se tomo en consideración que el número de moles de PCNB consumidos en la reacción debe ser igual al número de moles de HCB formados. Las formulas son válidas sólo si no varía significativamente el volumen de la fase líquida al disolver 20 g. de PCNB en los 200 mL de ácido clorosulfónico inicialmente presentes en el reactor y si la densidad de la solución permanece constante (como efectivamente sucede de manera bastante aproximada).

5.9.). ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA NITROBENCENO-CLORO-ACIDO-CLOROSULFONICO-YODO.

En cada experimento se utilizaron 8.5 g. (0.069 mol) de nitrobenceno, 200 mL (350 g., 3 moles) de acido clorosulfónico, cantidades variables (0-0.2 g.) de yodo, un flujo de cloro de 0.37 g/min, una velocidad de agitación de 150 rpm y una temperatura de 60 °C (exceptuando la segunda

En donde: "H, = Moies de PCNB presentes en el reactor en cualquier tiempo "t"

MH, = Moles de HCB presentes en el reactor en cualquier tiempo "t"

P P = Peso de PCNB, en el tiempo "t"

PMP = Peso molecular del PCNB

P H = Peso de HCB, en el tiempo "t"

PMH = Peso molecular del HCB

HT = Noies totales de material organico inidialmente presente = NP + NH

----- = 44

P H

PP + PH

ogment de la mescha de reacción en el tiempo ... "t" (litros)

Es decir, VE (en litros) representa la disminución en el volumen de la mezcla de reacción debido a la extracción de alfouetas.

Para derivar estas formulas se tomo en consideración que el número de moles de PCNB consumidos en la reacción debe ser igual al número de moles de HCB formados. Las formulas son válidas solo si no varía significativamente el volumen de la fase líquida al disolver 20 g. de PCNB en los 200 ml de acido clorosulfónico inicialmente presentes en el reactor y si la densidad de la solución permanece constante (como efectivamente sucede de manera bastante aproximada).

S.9.). ESTUDIO GINETICO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION: SISTEMA NITROBENCENO-CLORO-ACIDO-CLOROSULFONICO-YODO.

En cada experimento se utilizaron 8.5 g. (0.069 mol) de nitrobenceno, 200 ml (350 g., 3 moles) de acido clorosulfónico, cantidades variables (0-0.2 g.) de yodo, un flujo de cloro de 0.37 g/min, una velocidad de agitación de 150 rpm y una temperatura de 60 °C (exceptuando la segunda

parte de la cuarta corrida, en que se elevo la temperatura a

Periodicamente se extrajeron alícuotas de la mezcla de reacción, se "congelaron" en hielo y se prepararon para ser analizadas por cromatografía de gases siguiendo un procedimiento similar al descrito en la seccion 5.3.

5.10.). TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS DATOS CINETICOS.

Entre la variable independiente tiempo "t" y la variable dependiente concentración "c" pueden existir diversas relaciones funcionales. Para encontrar la que mejor represente los datos experimentales se utiliza el metodo de mínimos cuadrados y la funcion poli nomi al:

 $C = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \dots + b_n t^n$ (5)

El método consiste en encontrar las constantes b_o, b₁, b₂,...b_n de la función polinomial tales que la suma de las diferencias entre C experimental y C calculada por la ecuacion (5), elevadas al cuadrado, sea mínima ⁶³.

Carnahan, Luther y Wilkes ⁶⁴ representan la diferencia entre los valores experimentales y calculados en función de la "desviación estándar residual" ⁶³, (DSR). El programa computacional que utilizamos para ajustar los datos experimentales a un polinomio de grado "n" fue tomado de la obra ⁶⁴ de Carnahan et al; el polinomio que mejor se ajuste a los datos experimentales será aquel en que DSR sea mínima. Cuando la función polinomial que mejor se ajusta a los datos experimentales es la de una línea recta, se puede calcular la desviación estándar de la ordenada al origen DS(b₀) y la desviación estándar de la pendiente, DS(b₁) aplicando las formulas proporcionadas por Draper y Smith ⁶³.

del exceso de cloro y se agito a razon de 150 rpm. L temperatura de reaccion (TR), tiempo de cloracion "t", sedi de reacción y catalizador están indicados para cada corrid en la tabla 1, así como el resultado del análisi cromatográfico del solido seco recuperado.

como el PCNB y el yodo no son solubles en acido sulfurico ni en acido fosforico, la mezcla de reacción en los experimentos