VI.- RESULTADOS:

6.1). ANALISIS DE PENTACLORONITROBENCENO RECRISTALIZADO EN ETANOL.

El pentacloronitrobenceno grado técnico se recristalizó dos veces en etanol al 95 %, obteniéndose aproximadamente 2 kg. de cristales blancos con p.f. 144-145.2 C (reportado [65] 146 C).

De este lote se tomaron trece muestras, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases (ver seccion 5.3); se encontró que la única impureza significativa era el hexaclorobenceno (0.65 ±0.2 % p/p), ya que en conjunto las áreas de las demás impurezas constituyen en promedio menos del 0.3 % del área total. (excluyendo al solvente). De acuerdo con estos análisis, el pentacloronitrobenceno recristalizado contiene 99.35 ± 0.2 % p/p de HCB. Mal expresado

La desviación estándar de 0.2 en el porcentaje en peso es pequeña y perfectamente aceptable. Conviene aclarar que en la sumatoria de las áreas corregidas por los factores de respuesta relativos (ecuacion 2, seccion 5.3) sólo se incluyen las areas del PCNB y HCB, excluyéndose las áreas de las demás impurezas.

6.2). CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO SULFURICO, ACIDO FOSFORICO Y TETRACLORURO DE CARBONO.

Los experimentos cuyos datos aparecen en la tabla 1, corresponden a intentos fallidos de efectuar la reacción de clorodesnitración. En ellos se cargó el reactor con 20 g. (0.068 mol) de pentacloronitrobenceno recristalizado, 0.1-0.4 g de catalizador, y 300-350 mL de "medio de reacción"; se hizo pasar a través de la mezcla un flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas/min. en la "unidad colectora del exceso de cloro" y se agitó a razon de 150 rpm. La temperatura de reaccion (TR), tiempo de cloración "t", medio de reacción y catalizador están indicados para cada corrida en la tabla 1, así como el resultado del análisis cromatográfico del sólido seco recuperado.

Como el PCNB y el yodo no son solubles en ácido sulfúrico ni en ácido fosfórico, la mezcla de reacción en los experimentos

TABLA No. 1

EXP.	MEDIO DE REACCION (mL)	CATALIZADOR(g)	TR (°C)	t (hr)	COMPOSICION DE SR (% P/P) PCNB	HCB
1	H_2SO_4 (350)	0.1 I_2	60	1.5	99.2	0.8
2	H_2SO_4 (350)	0.1 I_2	60	2.5	99.2	0.8
3	H_2SO_4 (350)	0.1 I_2	90	4.0	99.3	0.7
4	H_2SO_4 (350)	0.1 I_2	100	4.0	99.2	0.8
5	H_3PO_4 (300)	0.2 I_2	110	3.0	99.6	0.4
6	CCl_4 (300)	0.4 $SbCl_3$	73	4.0	99.1	0.9

Tabla 1.- Datos sobre experimentos efectuados en diferentes medios y condiciones de reacción en que no se observó clorodesnitración.

NOTA: TR = Temperatura de reaccion. t = Tiempo de reacción.
SR = Sólido recuperado (seco)

1 a 5 es una suspensión. En todos estos experimentos se formó una nata en la superficie de la mezcla de reacción. que persiste aun cuando se aumenta la velocidad de agitacion a 500 rpm.

6.3.).CLORACION DE PENTACLORONITROBENCENO EN ACIDO CLOROSULFONICO: Sistema PCNB-Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2.

6.3.1.). Experimentos preliminares controlando el flujo de cloro mediante válvula de aguja.
En cada uno de los 5 experimentos efectuados se utiliza 150 mL de ácido clorosulfónico, 20 g. (0.068 mol) de PCNB recristalizado, 0.2 g. de yodo, un tiempo de 3 horas, una velocidad de agitación de 150 rpm. y una velocidad del flujo de cloro de 120 burbujas por minuto. La temperatura de reacción TR, los gramos de sólido recuperado SR, la composición del sólido recuperado, el porcentaje de rendimiento de hexaclorobenceno con respecto al teórico (RH) y el porcentaje de recuperación de PCNB (RP) aparecen en la tabla No. 2.

6.3.2.). Estudio del efecto de algunos factores (incluyendo presencia de aditivos) sobre la reacción de clorodesnitración.

6.3.2.1.). Efectos de aditivos: experimentos con control de flujo de cloro mediante válvula de aguja.
Estos experimentos se realizaron cuando no se contaba con el rotámetro. Todos ellos se efectuaron a 60 °C, cargando el reactor con 20 g. (0.068 mol) de PCNB recristalizado, 0.2 g. de yodo, 150 mL de acido clorosulfónico y 9.1 milimoles de aditivo (la naturaleza y cantidad de cada aditivo en gramos se indican en la tabla No. 3). Se empleó una velocidad de agitación de 150 rpm. y una velocidad de flujo de cloro correspondiente a 120 burbujas por minuto en la unidad colectora del exceso de cloro.
En la tabla No. 4 aparecen los resultados de los análisis del sólido recuperado (SR) en cada experimento, así como la cantidad del mismo.

6.3.2.2.). Efecto de aditivos: experimentos con control de flujo mediante regulador de presión y rotámetro.
La tabla No. 5 contiene los resultados de los experimentos que

TABLA No. 2

EXP	TR (C)	SR (g)	COMPOSICION DE SR (% P/P) PCNB	HCB	RP (%)	RH (%)
1	80	17.9	51.7	48.3	91.0	44.5
2	70	19.1	63.8	36.2	96.8	35.4
3	60	19.5	85.8	14.2	98.0	13.8
4	60	19.4	86.4	13.6	97.4	13.1
5	60	20.1	83.1	16.9	101.1	17.1

Tabla No. 2.- Datos sobre cloración de pentacloronitrobenceno en acido clorosulfónico y yodo como catalizador en los experimentos preliminares. (tiempo de reacción = 3 hr).

NOTA.- TR = Temperatura de reacción. SR = Sólido recuperado (seco). RP = Recuperación de PCNB. RH = Rendimiento de HCB

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

TABLA No. 3

ADITIVO No.	SUBSTANCIA	PESO (g)
1	1,2,4,5-tetrametilbenceno	1.22
2	hexaclorociclopentadieno	2.48
3	mesitileno	1.09
4	hexacloro-1,3-butadieno	2.37
5	2,6-di-t-butil-4-metilfenol	2.00
6	3,5-di-t-butil-4-hidroxianisol	2.15
7	difenilmetano	1.53
8	1,4-dioxano	0.80
9	hidroquinona	1.00
10	tetraclorohidroquinona	2.25
11	acido cloranílico	1.90
12	2,2'-azobis-2-metilpropionitrilo	1.49

Tabla No. 3.- Lista de aditivos y cantidad que se agrega a la mezcla de reacción para tratar de modificar la velocidad de la reaccion de clorodesnitracion. Sistema PCNB - Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

TABLA No. 4

EXP	ADITIVO No.	SR* (g)	COMPOSICION DE SR (% P/P) PCNB	HCB	CLORANILO
6	1	21.2	77.8	22.2	------
7	2	21.1	76.5	23.5	------
8	3	21.3	79.2	20.8	------
9	4	19.8	86.8	13.2	------
10	5	23.3	92.6	7.4	------
11	6	23.4	90.2	9.8	------
12	7	24.8	72.0	28.0	------
13	8	19.3	82.8	17.2	------
14	9	21.2	78.1	14.4	7.5
15	10	21.6	78.9	11.0	10.1
16	11	20.0	78.4	21.6	------
17	12	21.4	87.2	12.8	------

Tabla No. 4.- Datos sobre los experimentos donde se utilizó una serie de aditivos como catalizadores potenciales de la reacción de clorodesnitración. Sistema PCNB-Cl_2-$ClSO_3H$-I_2.

NOTA: La clave para la identidad de los aditivos está en la tabla No. 3.

* SR = Sólido recuperado (seco)

se efectuaron con buena reproducibilidad en el control del flujo de cloro (0.37 g/min).
Las condiciones de reacción en los experimentos 18-25 (tabla No. 5) con excepción del flujo de cloro, son iguales a las descritas en la sección 6.3.2.1.

6.3.2.3.). Efectos de concentración y experimentos de control.
Se efectuaron cinco experimentos (26-30) en los cuales se varió alguna de las condiciones de reacción previamente establecidas (sección 6.3.2.2.) controlando con alta reproducibilidad el flujo del cloro (0.37 g/min).
Los resultados obtenidos, asi como la variación introducida en cada experimento, aparecen en la tabla No. 6.

6.3.3.). Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración: Sistema PCNB-cloro-ácido clorosulfónico-yodo.
En cada uno de los experimentos cuyos datos aparecen en la tabla No. 7 se cargó el reactor con 20.0 g. (0.068 mol) de PCNB, 0.2 g de yodo y 200 mL de acido clorosulfónico. Se empleó una velocidad de agitación de 150 rpm. y un tiempo máximo de cloración de 3 horas, exceptuando el experimento 35 en el que se cloró durante 6 horas. La temperatura se indica para cada experimento en la misma tabla No. 7.

6.3.4.). Estudio cinético de la reacción de clorodesnitración: Sistema nitrobenceno-cloro-ácido clorosulfónico-yodo.
Los resultados de cuatro corridas cinéticas en que se partió de nitrobenceno y cantidades variables de yodo, así como las condiciones y tiempos de reacción correspondientes a la toma de alícuotas aparecen en la tabla No. 8.
El color inicial de la mezcla de reacción (cuando está presente yodo) es amarillo-anaranjado, pero durante el transcurso de la primer hora de cloración adquiere un color rojo-anaranjado igual al que se desarrolla cuando se parte de pentacloronitrobenceno, con suspensión de sólido en la mezcla de reacción.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

TABLA No. 5

EXP	COMPOSICION DE SR (% P/P) PCNB	HCB	OBSERVACIONES
18	88.3	11.7	MAS ADITIVO No. 5*
19	87.5	12.5	SIN ADITIVO
20	87.4	12.6	MAS ADITIVO No. 4*
21	87.7	12.3	SIN ADITIVO
22	82.2	17.8	MAS ADITIVO No. 7*
23	87.9	12.1	SIN ADITIVO
24	81.4	18.7	MAS ADITIVO No. 7*
25	90.1	9.9	SE ADICIONO AIRE

Tabla No. 5 Experimentos efectuados con un suministro de cloro constante, con algunos aditivos seleccionados. Sistema PCNB - Cl_2 - $ClSO_3H$ - I_2.
Los experimentos aparecen en orden cronológico

NOTA: * Aditivo No. 4 = hexacloro-1,3-butadieno
Aditivo No. 5 = 2,6-di-terbutil-4-metilfenol
Aditivo No. 7 = difenilmetano.