UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ESTUDIO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DE NITROCOMPUESTOS AROMATICOS

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD INGENIERIA QUIMICA
POR

LIC. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO

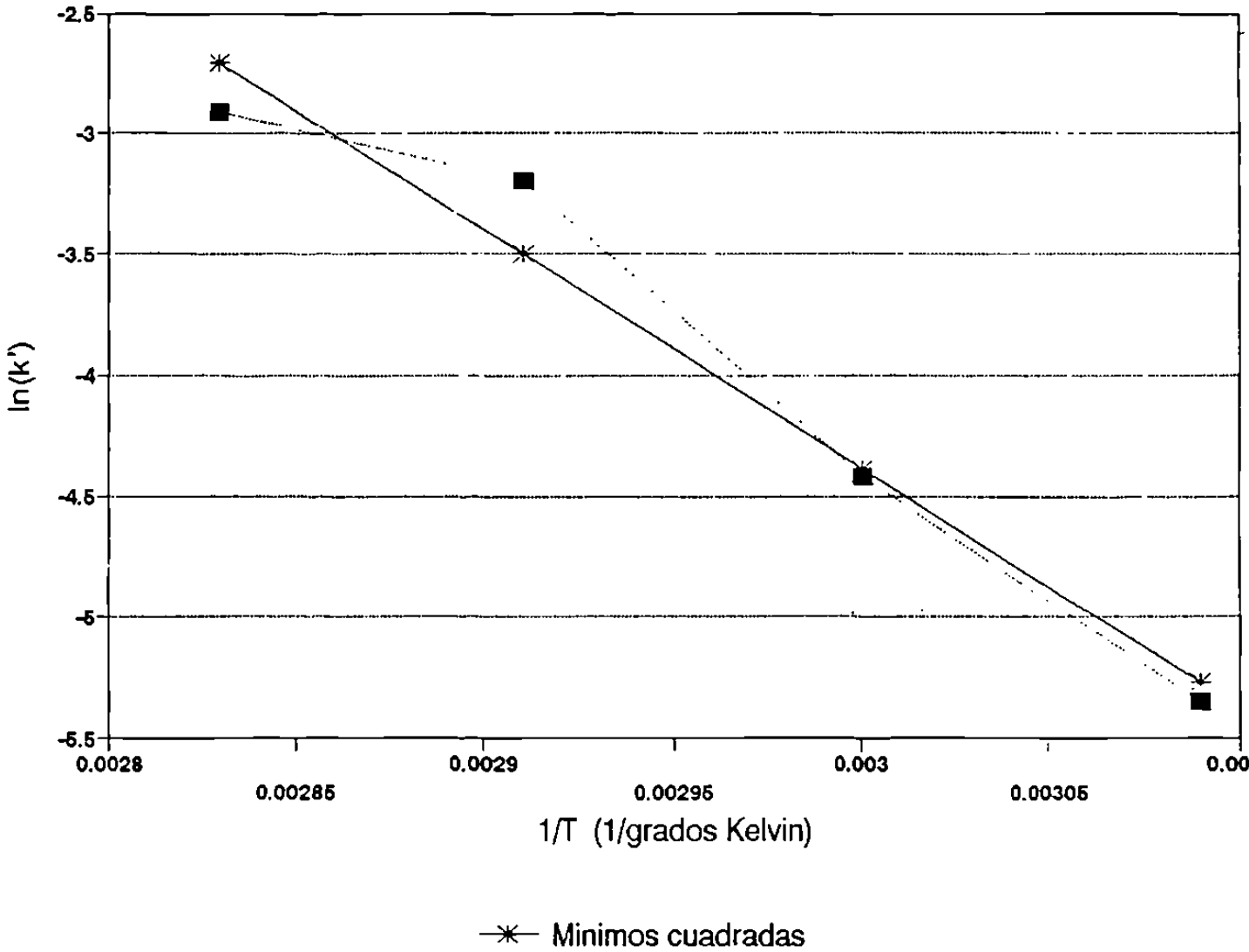
MONTERREY, N. L. MARZO DE 1995

TM
QD341
.N8
V5
c.1

1080074556

BIBLIOTECA, DIVISION
ESTUDIOS SUPERIORES

Figura 6'. Representacion de la
Ecuacion de Arrenius



De la ecuacion 33, pagina 125:

$$k' = -\frac{dCp}{dt} = \frac{Cip - Cfp}{tf - ti}$$

DONDE:

Cip = Concentracion inicial de pentacloronitrobencenoen (mol/L)

Cfp = Concentracion final de pentacloronitrobenceno (mol/L)

tf - ti = Tiempo de reaccion (hr)

k'(50°C) = 0.00475 mol/(L.hr) Pag. 125, ecuación 34.

k'(60°C) = 0.01207 mol/(L.hr) Pag. 125, ecuación 35

$$k'(70°C) = \frac{0.3362 - 0.2130}{3} = 0.04107 \text{ mol/(L.hr)}$$

$$k'(80°C) = \frac{0.3362 - 0.17207}{3} = 0.05471 \text{ mol/(L.hr)}$$

Las concentraciones finales a 70 u 80 °C, se calcularon de l datos de la tabla 15 (pag. 88, expresados en mol/L).

Si se incluyen los valores obtenidos a 70 y 80 °C en la tabla 3 página 127, se obtendrá la tabla 34'.

Temperatura °C	Temperatura °K	k' mol/(L.hr)	ln(k')	1/T 1/°K
50	323.2	0.00475	-5.349	0.00309
60	333.2	0.01207	-4.417	0.00300
70	343.2	0.04107	-3.192	0.00291
80	353.2	0.05471	-2.906	0.00283

Tabla 34'. Datos para la construccion de la Figura 6'.

Al hacer una representación gráfica de la ecuacion de Arreniu con los datos de la tabla 34' (Figura 6'), se obtiene que la energ de activación E tiene un valor de 19,640 cal/mol, y el factor frecuencia ko = 9.37 EE 10 mol/(L.hr).

Los valores obtenidos para E y ko son similares a los obtenidos con solamente 2 puntos (paginas 127 y 128).

F E D E E R R A T A S

1.- En el punto 4.8.2, pagina 136, aparece la palabra "**graficación**", la cual debe substituirse por "**representación gráfica**". Hacer lo mismo donde aparezca dicha expresión.

2.- En la pagina 1, primera linea del último párrafo, debe substituirse la expresión "**corridas cinéticas**" por "**ensayos para determinar las cinéticas**".

3.- En la página 1, última linea del último párrafo , la Energía de activación se indicó en "**calorias**", lo correcto es "**calorias/mol**".

4.- Los tres primeros párrafos de la sección 1.1 (pág. 3) forman el "**Resumen**" del escrito.

5.- Todo el capítulo del "**Resumen**" (páginas 1 y 2), forma las "**Conclusiones**".

6.- Las "**Conclusiones**", capitulo 5, en realidad forman parte del capitulo de "**Resultados y Discusión**".

7.- En la pagina 6, se omitió el signo "menor que" y "mayor que". En el **esquema 1**, debe leerse "**T < 100 °C**" y en el **esquema 2** debe leerse "**T > 100 °C**".

8.- En el último párrafo de la página 18 debe leerse "**anestésico**" en lugar de "**anetésico**".

9.- En la página 101 se emplea la expresión "**controlante**", la cual está mejor indicada como "**paso o etapa limitante**".

10.- A pesar de que 2 puntos son suficientes para trazar una linea recta, no son suficientes para observar una tendencia, por ello, se anexa la Representación de la ecuacion de Arrenius (figura 6, pag. 127) incluyendo el valor del factor dependiente de la temperatura (**k**) a 70 y 80 °C.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Estudio de la Reacción de Clorodesnitración de Nitrocompuestos Aromaticos.

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AI GRADO ACADEMICO DE MAESTRIA EN : CIENCIAS

ESPECIALIDAD : INGENIERIA QUIMICA

POR

IGNACIO VILLANUEVA FIERRO

Monterrey, N.L. **Marzo de 1995.**

TM
Q0341
.N8
V5

Biblioteca Central Magna
UANL
FONDO
TESIS

B U Raúl Rangel Frías
UANL
FONDO
TESIS MAESTRIA

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Marzo de 1995.

Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

La tesis eleborada por el I.Q. Ignacio Villanueva Fierro titulada :

" ESTUDIO DE LA REACCION DE CLORODESNITRACION DE NITROCOMPUESTOS AROMATICOS "

Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado académico de Maestría en Ciencias, Especialidad en Ingeniería Química.

Dr. Gabriel Gójon Zorrilla
Asesor - Presidente

Dra. Julia Verde Star
Secretario

Dr. José María Viader Salvado
Vocal

Dr. Juan Manuel Barbarín C.
Coordinador de la Escuela de Graduados en Ciencias.

DEDICATORIA

A mis Padres :

Urbano y Florencia, con profunda gratitud.

A mis Hermanos :

Ma. Joaquina, Urbano, Bernardo, Gilberto, Alejandro y Cipriano; espero sigan conduciéndose por el camino bueno y así obtengan su recompensa.

A mi Esposa :

Ma. de Jesús, por su gran paciencia y cariño.

A mis Hijas :

Bere, Sara, Mica, Elia, Monse y Kity.

A mis Amigos :

A todos aquellos con que he compartido de una manera directa o indirecta mi breve estancia sobre la tierra.

A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Antonio Hinojosa por haberme cedido este proyecto de Investigación. Así mismo, al Dr. Gabriel Gójon por su valiosa dirección y colaboración; la guía de él fue indispensable para terminar el presente trabajo.

Merece mencionarse que obtuve, cuando así lo necesité, la colaboración de los compañeros de laboratorio, con quienes compartí agradables experiencias.

Finalmente, va mi reconocimiento para el Grupo CYDSA S. A. de C. V., ya que parcialmente cubrió los gastos en que se incurrió en el presente estudio y porque sabe mantenerse a la vanguardia utilizando una valiosa herramienta: La Investigación y Desarrollo.

I N D I C E

RESUMEN 1

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

1.1 Generalidades 3

1.2 Estudios Previos Sobre la Reacción de Clorodesnitración. 4

CAPITULO 2

MATERIAL Y EQUIPO

2.1 Equipo Utilizado. 12

2.2 Reactivos Utilizados. 15

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

3.1 Purificación de Pentacloronitrobenceno. 24

3.1.1 Descripción del Procedimiento. 24

3.2 Análisis de las Muestras de Pentacloronitrobenceno Recristalizado. 26

3.2.1 Descripción del Método 26

3.2.2 Método de Normalización. 28

3.3 Análisis de las Muestras Recuperadas Después de Efectuar la Reacción en Oleum 29

3.4 Intento de Calibración de una Válvula de Aguja. . . 30

3.4.1 Principio. 30

3.4.2 Procedimiento. 32
3.5 Proceso de Cloración. 34
3.5.1 Condiciones de Operación 37
3.5.2 Descripción de un Experimento Típico 39

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Purificación de Pentacloronitrobenceno. 43
4.1.1 Observaciones. 46
4.1.2 Cálculos 46
4.1.3 Discusión y Comentarios. 47
4.2 Análisis de las Muestras de Pentacloronitrobenceno Recristalizado. 48
4.2.1 "Unidades de Area" y Factores de Respuesta $R_f(i)$ 48
A. Observaciones. 49
4.2.2 Resultados 49
4.2.3 Comentarios. 53
4.3 Intento de Calibración de una Válvula de Aguja. . . 54
4.3.1 Resultados 54
4.3.2 Observaciones. 55
4.3.3 Comentarios. 56
4.4 Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido Sulfúrico, Acido Fosfórico y Tetracloruro de Carbono . . 56
4.4.1 Condiciones de Operación y Resultados. . . . 56
4.4.2 Observaciones. 58

4.5 Cloración de Pentacloronitrobenceno en Oleum. . . . 60
4.5.1 Caracterización de un Oleum. 60
4.5.2 Condiciones de Operación y Resultados. . . . 61
A. Observaciones 61
B. Comentarios 68
C. Discusión de los Experimentos 69
4.5.3 Intento de Correlación entre Velocidad de Clorodesnitración y Función de Acidez de Hammett 74
A. Observaciones y Comentarios 82
4.6 Oxidación de Hexaclorobenceno en Oleum. 83
4.6.1 Condiciones de Operación y Resultados. . . . 83
4.6.2 Observaciones. 84
4.6.3 Comentarios y Discusión. 85

4.7 Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido Clorosulfónico. 87
4.7.1 Experimentos Preliminares. 87
A. Condiciones de Operación y Resultados . . 87
B. Observaciones 87
C. Comentarios y Discusión 89
4.7.2 Intento de Aceleración o Inhibición de la Reacción de Clorodesnitración. 90
A. Condiciones de Operación y Resultados . . 90
B. Observaciones 94
C. Comentarios y Discusión 94

4.7.3 Estudio Detallado con Aditivos Seleccionados 96
A. Comentarios y Resultados. 96
B. Otros Experimentos. 99
C. Estudio de Confiabilidad. 100
D. Observaciones, Comentarios y Discusión. . 102
4.7.4 Estudio Cinético de la Reacción de Clorodesnitración. 104
A. Condiciones de Operación y Seguimiento de la Velocidad de Reacción 105
B. Análisis de Regresión 112
C. Ajuste de los Datos Experimentales. . . . 115
D. Tratamiento de los Datos. 119
E. Determinación del Orden de la Reacción de Clorodesnitración. 123
F. Cálculo de la Energía de Activación E y Factor de Frecuencia k_0 125
4.8 Cloración de Nitrobenceno en Acido Clorosulfónico . 132
4.8.1 Condiciones de Operación y Seguimiento de la Velocidad de Reacción. 132
4.8.2 Graficación de los Resultados Experimentales 136
4.8.3 Observaciones. 136
4.8.4 Comentarios y Discusión. 143

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido Sulfúrico, Acido Fosfórico, Tetracloruro de Carbono y Oleum 149

5.2 Cloración de Pentacloronitrobenceno en Acido Clorosulfónico. 152
5.2.1 Aspectos Cinéticos 154
5.2.2 Aspectos Mecanístico-Estequiométricos. . . . 159
A. Clorodesnitración en Acido Clorosulfónico 159
5.3 Cloración de Nitrobenceno en Acido Clorosulfónico. 164

BIBLIOGRAFIA 168

APENDICES:
APENDICE A
Cálculo de la Media y Desviación Estándar. 177
APENDICE B
Cromatograma de una Muestra de Pentacloronitrobenceno. . 181
APENDICE C
Carta de Calibración 182
APENDICE D
Ensamble de Agitación. 183
APENDICE E
Espectros Infra-Rojo de Cloranilo. 184
APENDICE F
Método de Mínimos Cuadrados. 186
APENDICE G
Tablas de Densidades del Acido Sulfúrico y Oleum 197

APENDICE H

Determinación de la solubilidad de Cloranilo, Pentacloro nitrobenceno y Hexaclorobenceno en Oleum 199

APENDICE I

Propiedades Físicas y Químicas del Yodo y Posibles Compuestos que se forman con él in situ. 201

APENDICE J

Síntesis, Propiedades y Reacciones del Hexaclorobenceno. 205

A. Posibles Antecedentes de la Oxidación de Hexaclorobenceno a Cloranilo. 209

B. Mecanismo de la Oxidación de Hexaclorobenceno a Cloranilo por Cloro en Acido Sulfúrico Fumante. 214

APENDICE K

Reacción de Cloración del Difenilmetano. 215