

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DISEÑO DEL REACTOR PARA PRODUCIR BENCIDINA

TRABAJO DE TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO
PRESENTADO POR



QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
CARLOS RENAU GARCIA

1 9 6 8



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: I I.Q. PASCUAL LARRAZA SMITH
VOCAL: I.Q. ADALBERTO TIRADO ARROYAVE
SECRETARIO: I.Q. ENRIQUE GARCIA LOPEZ
1er. SUPLENTE: I.Q. GERARDO RODRIGUEZ ALONSO
2do. SUPLENTE: I.Q. LUCIA ARCINIEGA CARRILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECA, FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

CARLOS RENAU GARCIA

ASESOR DEL TEMA:

I.Q. ENRIQUE GARCIA LOPEZ.

**A MIS PADRES:
POR SU MAGNIFICO EJEMPLO
Y SUS SABIOS CONSEJOS.**

INDICE

| | Pág. |
|--|------|
| PROLOGO | V |
| CAPITULO I | |
| GENERALIDADES. | 1 |
| CAPITULO II | |
| MECANISMO DE REACCION. | 7 |
| CAPITULO III | |
| DETERMINACION DE LA CONSTANTE VELOCIDAD. | 20 |
| CAPITULO IV | |
| EFECTOS EN LAS VARIABLES DEL SISTEMA. | 27 |
| CAPITULO V | |
| FABRICACION INDUSTRIAL. | 36 |
| CAPITULO VI | |
| ESTUDIO DE MERCADO. | 39 |
| CAPITULO VII | |
| DISEÑO DEL REACTOR. | 41 |
| CAPITULO VIII | |
| TOXICIDAD. | 49 |
| CONCLUSIONES. | 52 |
| APENDICE | |
| TABLA A-1 NOMENCLATURA. | 54 |
| TABLA A-2 TABLAS DE VALORES DE "k" | 56 |
| TABLA A-3 TABLAS DE COLORANTES. | 59 |
| FIGURA A-1 GRAFICA DE "k" CONTRA "T" | 61 |
| FIGURA A-2 GRAFICA DE MERCADO. | 62 |
| BIBLIOGRAFIA. | 63 |

PROLOGO .

Los colorantes son sustancias orgánicas o inorgánicas que tienen la característica principal de teñir las fibras textiles, impartiendoles una coloración resistente a los agentes atmosféricos.

La industria de los colorantes se empezó a desarrollar con el descubrimiento de sustancias vegetales y animales como Murex y Purpurina. Estas sustancias obtenidas de orígenes orgánicos, tenían el inconveniente de ser sumamente inestables y tener una gama de matices muy reducida, aparte de que por su origen natural resultan de costo elevado.

Al ir escaseando las materias primas naturales para la obtención de los tintes es como nace la industria de los colorantes, que en la actualidad ha desarrollado más de 50,000 fórmulas diferentes, con tonos y matices sumamente variados y con una resistencia a los agentes atmosféricos insuperables.

CAPITULO I

GENERALIDADES.

La bencidina a la presión y temperatura atmosférica es un sólido incoloro, - que se puede presentar en dos formas diferentes de cristalización, la estable y la metaestable. La forma estable tiene un punto de fusión de 128° C., y la metaestable de 122 - - 125° C. A presión de 760 mm. de Hg. la bencidina ebulle a 400-401° C. (16)

La bencidina por ser una diamina es susceptible de ser oxidada por el oxígeno del aire, de hecho casi nunca se encuentra incolora, sino que toma tonos café que pueden llegar a ser casi negros.

Una de las propiedades más interesantes de la bencidina es que, siendo ésta insoluble en agua, (se requieren 2447 partes de agua para disolver una de bencidina a -- 12° C., o bien 106.5 partes de agua a 100° C.) el clorhidrato que se forma por simple - adición del ácido es completamente soluble. Esta propiedad es usada para la purificación ya que todos los subproductos que se forman en la reacción son insolubles en agua. La operación de purificación resulta sumamente económica ya que solo se requiere adicionar -- agua al producto de reacción para precipitar los subproductos, quedando así la bencidina soluble en forma de Clorhidrato. La bencidina puede ser recuperada fácilmente de esta - solución si se adiciona sosa para romper el complejo.

Bottiger (6) en 1884 descubrió (haciendo reaccionar la bencidina con - ácido nafténico obtenía un colorante rojo de gran solidez en el algodón. Este colorante-

al igual que todos los derivados de la bencidina es de aplicación directa, o sea no siendo necesario la adición de mordentes.

Las buenas características de éste primer colorante derivado de la bencidina alentaron a los investigadores a desarrollar toda una serie de tintes. Estos colorantes se formaron al introducir diferentes moléculas cromógenas en los anillos bencénicos, o bien formando diazocompuestos con los grupos amino de la molécula de bencidina. Los colorantes desarrollados tienen una gama de matices que cubre todo el espectro visible.

Los colorantes para algodón derivados de la bencidina que circulan en el mercado de los Estados Unidos están enlistados en el apéndice, Tabla A-2.

El uso de la bencidina como colorante no solo se ha reducido al campo del algodón, sino también en la industria de los plásticos, se emplea (28) prestando un doble servicio, como colorante y como antioxidante. En la industria de los plásticos la bencidina se emplea tanto para teñir polímeros nobles como para los polímeros difíciles que requieren de técnicas muy especializadas. Entre los polímeros nobles se puede citar a las resinas Novolak y entre el grupo de difíciles se pueden enumerar los polímeros de cloruro de picroilo, Nylon y Rayón.

El uso de la bencidina como colorante es así mismo aplicable a los tratamientos de belleza. (37). La bencidina junto con la hidrazopiridina imparte una coloración dorada muy brillante al pelo que previamente ha sido colorado con agua oxigenada. Si la bencidina se substituye por alguno de sus derivados la coloración que se obtiene está entre el rango de coloraciones que va de gris a castaño oscuro.

En la industria fotográfica (39) la bencidina es usada para la fabricación de

películas sensibles a la luz ultravioleta. Esta película es confeccionada con una mezcla de bencidina y un halogenuro orgánico, que por lo general suele ser un yoduro de metilo. Al incidir sobre la película un rayo de luz ultravioleta el yoduro se descompone desprendiendo el respectivo ión orgánico y ácido, siendo éste último retenido por los grupos amino de la bencidina. De ésta forma en la película quedan centros activos que son disueltos con tetracloruro de carbono para formar las figuras, claras y oscuras, según sea la cantidad de luz que incidió la película.

Una de las propiedades industriales de la bencidina que más se aprovechan es su poder reductor ya que tiene dos grupos, amino altamente energizados en su molécula. Este poder reductor fué demostrado en una experiencia de Reznikov (29) en la cual colocó varias placas de hierro laminado en una corriente de aire húmedo enriquecido con SO_2 5% y Cl 2%, esta adición de bióxido de azufre y cloro se hizo para que la corrosión de los metales fuera más intensa. Después de un período de 168 hr. la placa protegida con bencidina solo tenía una corrosión del 10%, del ataque presentado por la placa de referencia sin proteger.

El principal uso de la bencidina es como aditivo antioxidante en la vulcanización de hule natural. (40) En ésta reacción la bencidina cubre dos trabajos, el principal que es como inhibidor de los peróxidos formados por la acción del oxígeno que está disuelto en el hule. Este oxígeno cuando se somete a las temperaturas de vulcanización crea centros activos en el hule haciendo que el poliisopreno rompa su cadena formando los peróxidos mencionados. El otro efecto es en sí la vulcanización que actúa junto con el azufre a formar puente entre los polímeros aumentando de ésta forma la resistencia química del hule natural que se trató con bencidina.

La bencidina se usa como antioxidante de aceites lubricantes en maquina -
ria mecánica, que por su grado de fricción desarrollan altas temperaturas y puede ocasionar la oxidación del aceite con la consiguiente disminución de viscosidad, propiedad que se debe mantener constante para una lubricación adecuada de las piezas.

Como antioxidante de aceites de transformador (29) para disminuir al máxi -
mo la producción de iones libres que pueden afectar la impermeabilidad eléctrica del -
aceite, provocando corto circuito en el interior del transformador.

Un caso muy típico de la preservación de sustancias oxidables por medio -
de la bencidina, lo tenemos en los crudos ácidos de petróleo que son conducidos desde --
los campos de explotación a las refinerías para su procesamiento. Se han hecho experien -
cias con una serie de antioxidantes para ver su poder. De éstas pruebas resultó la bencidi -
na como el más adecuado, ya que reducía la oxidación del crudo en un 90%, aparte de -
que los sólidos que se depositan en el oleoducto disminuyeron en gran cantidad. La esta -
bilidad de éstos crudos es sumamente importante, ya que su contenido químico puede ver -
se afectado por la ruptura de las ligaduras múltiples esenciales para que el producto final
llene las especificaciones correctamente.

La industria de los plásticos no solo usa la bencidina como un colorante, si -
no que también es posible obtener con ella una serie de polímeros si se hace reaccionar -
con los poliacidos. El polímero que más aceptación ha tenido en la industria es el que for -
ma la bencidina con los Teraftalatos (36).

En ésta misma rama de la industria se puede usar para la estabilización de -
polialcoholes y polímeros que contengan en su molécula oxidillos libres que puedan ser

atacados por los agentes químicos. La estabilidad de estos polímeros se lleva a cabo por medio de la condensación de moléculas de bencidina con los grupos oxidrilo eliminándose así el centro activo donde el polímero podría ser atacado. Esta estabilización tiene el inconveniente de que aumenta la fragilidad del producto terminado aunque se podría considerar que este es completamente inerte a los agentes químicos.

No solo es posible estabilizar polímeros con grupos oxidrilo, sino que también la condensación es factible de realizarse con los polialcoholes, rompiendo las ligaduras dobles para formar los puentes como en el caso de los polialcoholes.

Otro de los usos importantes de la bencidina es como reactivos analítico en la determinación de iones metálicos, como ejemplo del procedimiento tenemos la determinación de mercurio-cobre y de oro en donde la bencidina actúa como reactivo analítico en el primero de los casos y como solvente en el segundo.

Determinación de Mercurio-Cobre (13). El mercurio se precipita con una solución neutra de bencidina, el precipitado se filtra y se seca. Se separa la bencidina del precipitado haciéndola reaccionar con ácido clorhídrico, quedando el precipitado de mercurio libre para ser pesado. Si no se quiere pesar directamente el precipitado se puede titular la solución ácida de bencidina. El cloruro de cobre que quedó en el primer filtrado, se precipita con una solución alcalina de bencidina y se realizan las mismas operaciones que en el paso del mercurio. Este procedimiento de titulación presenta resultados muy exactos.

Determinación de Oro. Los iones aúricos de una solución son fácilmente -

determinados cuantitativamente por medio de hidroquinona en solución de bencidina. Esta reacción tiene su máxima sensibilidad cuando el pH está entre 3.0 a 0.2, la reacción es completada en un lapso de tiempo que está comprendido entre tres y cinco minutos.

Recientemente se ha desarrollado un método cualitativo de análisis que usa la bencidina como indicador base. Este método consiste en un papel cromatográfico impregnado de bencidina y butanol, ambas sustancias son fijadas con furfuraldehído en fase vapor. Este papel así obtenido es sumamente sensible a los iones inorgánicos que aparecen en forma de rayas coloridas a determinado altura del papel.

Un uso más restringido de la bencidina está en el campo de la medicina, donde es usado para el análisis sanguíneo.

La solución formada por bencidina-sangre toma diferentes coloraciones, -- que están entre verde y azul según sea el tipo sanguíneo del paciente.

Un empleo que está todavía en investigación es en el tratamiento de la Lepra. Este tratamiento consiste en proporcionar a los enfermos pequeñas cantidades de bencidina con sulfato de difenilo. El procedimiento para el tratamiento de la Lepra es sumamente delicado por el grado de toxicidad que presentan los medicamentos.

CAPITULO II

MECANISMO DE FORMACION DE LA BENCIDINA.

En el presente capítulo se hará un estudio del mecanismo que sigue el rearreglo de hidrazobenceno para formar la bencidina. Se expondrán diferentes teorías de los pasos intermedios que regulan la reacción, anotándose los inconvenientes que presenta cada una de las proposiciones.

Se puede establecer que el rearreglo típico de hidrazobenceno es una reacción intramolecular, en donde la molécula se divide en dos y posteriormente los iones se unen en el transcurso de la reacción. Esta teoría da lugar a que la geometría de la reacción no esté definida y se pueda especular con el estado de transición y las ligaduras en vueltas.

La teoría más antigua del mecanismo de reacción está dada por Hammon - (25) y consiste en protonizar el hidrazobenceno en dos ocasiones. De esta forma se obtiene en el nitrógeno dos cargas positivas que se repelen, obligando a la ligadura a dividirse. Estas cargas concentradas al mismo tiempo de dividir la molécula de hidrazobenceno en iones activa la posición para de los anillos bencénicos. Los dos radicales así formados, durante el transcurso de la reacción se unen en las posiciones activas dando lugar a la molécula de bencidina figura II-1.

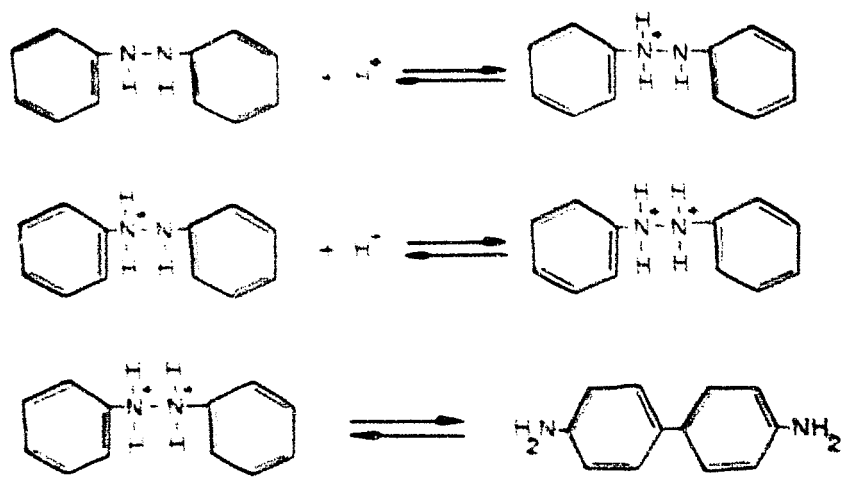


Fig. II-1

Sterda (33) plantea la posibilidad de que la reacción se lleve a cabo por medio de la estructura monoprotonada o la diprotonada. Para resolver cada hipótesis plantea las posibles iones aparecidos en la reacción y analiza su energía de formación.

De este estudio se puede establecer que el factor decisivo que facilita la división de la ligadura N-N del hidrazobenceno es la energía obtenida de la delocalización de los electrones π del núcleo aromático.

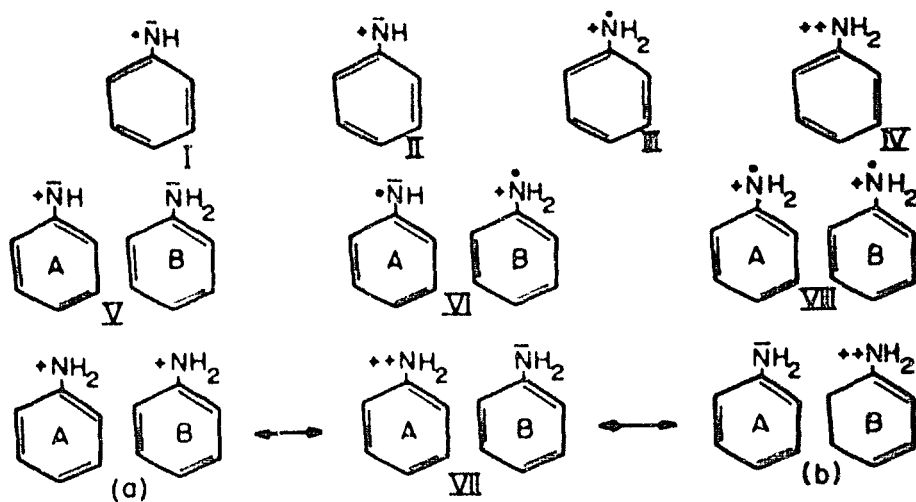
Las estructuras propuestas como I y II no son factibles de formarse ya que son estables y posteriormente no reaccionarían ente si. La estabilidad de estas estructuras es debida a que la ruptura de la ligadura N-N se realiza entre la conjugación de orbitales moleculares del anillo bencénico y las orbitales atómicas del nitrógeno.

Las estructuras III y IV son formadas adicionando dos protones de hidrógeno que aumentan considerablemente la estabilidad de acuerdo con los cálculos de cuantun de energía realizados por Snyder. El incremento de energía medido es de 8 Kcal en el caso

de que se monoprotonica el hidrazobenceno para dividirse. Cuando dos protones son adicionados, los fragmentos pueden ser estabilizados con un incremento total de energía de 16 kcal. La alta energía de activación que se tiene en este segundo caso es debido a la formación de dos cargas eléctricas similares en los átomos de nitrógeno adyacentes.

En el rearrreglo de hidrazobenceno la energía libre de activación obtenida por la división de la ligadura N-N de la molécula monoprotonizada es de 25 Kcal... El valor determinado a partir de la forma diprotonizada es de 19 a 20 Kcal. . . Según estos datos de energía de activación la forma en que la reacción se lleva a cabo es a través de la estructura diprotonizada.

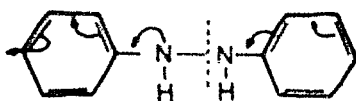
T A B L A II-1



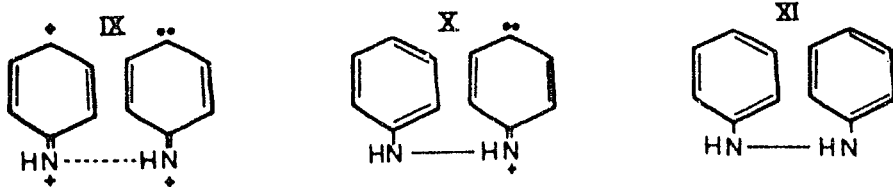
En el caso de que la reacción sea monoprotonica las estructuras que se forman son las V y VI y si es diprotonizada serán la VII y VIII. En el primer caso es difícil que ocurra la reacción ya que el intermediario formado es energéticamente más activo que en el segundo como se vió anteriormente. Sin embargo esta consideración puede ser falsa -

debido a que la ligadura puede debilitarse y dividirse formando un complejo (complejo molecular π) en el cual los electrones libres participan en ambos fragmentos, esto es debido a que sus orbitas π están tan cercanas que los electrones pasan de un extremo a otro.

Hamrick (29) ha tratado de explicar la reacción del rearrreglo de hidrazobenceno por medio de estructuras de resonancia electrónica, postulando la reacción como sigue:



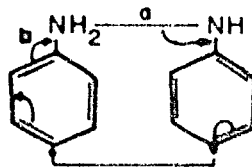
Supone que existe una ruptura heterolítica en la ligadura N-N bajo la influencia de los iones hidrógeno, ocurriendo además una protonización y polarización de los carbonos colocados en la posición para. Estequiométricamente este no puede ser un proceso continuo, ya que el desplazamiento electrónico deja a los iones sumamente separados para que se efectúe en enlace.



Las estructuras IX, X y XI están separadas entre los átomos de carbono - - 4.26, 5.51 y 6.76 \AA respectivamente. Estas distancias fueron calculadas desde longitudes de ligadura convencionales. La estructura número XI representa al intermediario después de la heterólisis en la ligadura N-N. De los valores dados para las distancias entre las posiciones para, se pueda ver que la separación que existe entre los dos iones es ---

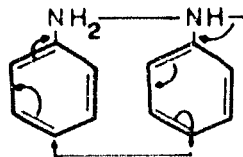
mucho mayor que la distancia normal que separa una ligadura C-C que es menor de 4 Å.

Tomando el ión de hidrógeno que actúa como catalizador de la reacción y formando el hidrazobenceno monoprotonado como primer paso de la reacción tenemos:

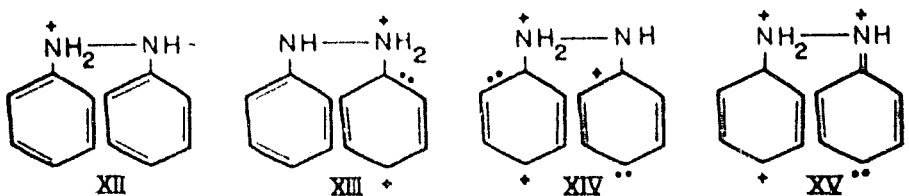


La parte débil de este mecanismo es la suposición de que existe una parte central en la molécula que está cargada y de donde se retira el electrón (ligadura A). -- Aparte de que el paso (B) hace que el átomo de nitrógeno trabaje como quíntavalente, cosa poco probable. Para saltar estas objeciones se postula una parcial regresión del enlace electrónico saliendo la ligadura N-N debilitada y la posición para ligeramente unida.

La crítica de la carga central condensada se puede eliminar si el electrón es tomado del par libre que tiene el nitrógeno.



Las varias estructuras que se pueden desarrollar desde esta fórmula son:



La distancia entre átomos en la posición para en la estructura XII está definida siendo 4.26 °A. En la estructura XIII la mínima distancia debe de ser 1.5 °A.

Esta estructura tiene una distancia ideal para que los átomos de carbono - de la posición para puedan ligarse. Sin embargo esta no puede representar un estado de transición, ya que el anillo B no se encuentra polarizado y por tanto su posición para no está activa.

La estructura XV contraviene la regla de Pauling de cargas eléctricas colocadas en átomos adyacentes. Sin embargo esta regla solo se aplica a compuestos orgánicos normales, no siendo este el caso del hidrazobenceno monoprotonizado. La aparición de estas dos cargas ayuda a robustecer la teoría en donde la ligadura entre nitrógenos está debilitada y necesita una energía mínima para romperse.

El proceso de transformación puede ser entonces descrito como la adición de un protón al átomo de nitrógeno que para completar sus valencias forma una estructura quinónica, activando la posición para de los anillos, y de esta forma provocando una unión electromérica entre los iones.

La transformación es completada con la formación de una ligadura covalente en el átomo de nitrógeno del anillo B y la eliminación del átomo de hidrógeno en la posición para. La eliminación de este átomo se lleva a cabo en forma de ión hidrógeno.

Un estudio energético de la reacción reveló que la energía de resonancia del anillo A es grande (39 Kg. Cal/Mol.). Esta energía sumada a los 23.6 Kg. Cal/Mol. requeridos para la ruptura de la ligadura N-N, nos dará la energía de formación del ión.

Parte de esta energía podría ser proporcionada por la formación de la ligadura C-C (58.6 Kg.Cal/Mol). Con lo antes expuesto se puede ver que la energía de activación para esta estructura no es alta.

La ausencia de orto-bencidina y los pequeños rendimientos de difenilo en la reacción pueden ser explicados en forma adecuada por efectos estéricos en las posiciones orto, que están demasiado cercanas de la posición anteriormente ligada. Otra razón que se podría tomar en consideración sería que los correspondientes estados de resonancia de las orto--quinonas son sensiblemente menos estables que las estructuras de resonancia--de las para-quinonas.

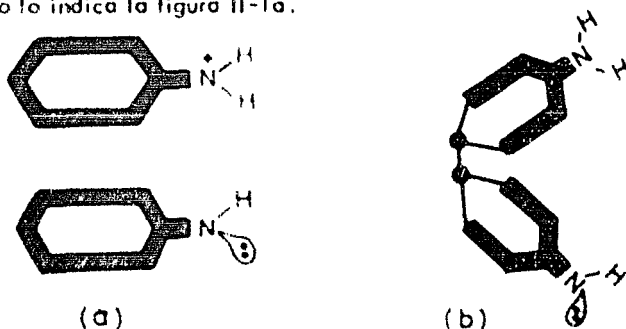
Este último mecanismo propuesto tiene el inconveniente de que para ser --válidos requieren que la formación de semidinas se lleve a cabo por otro procedimiento --diferente al de la bencidina.

Para eliminar los inconvenientes de los mecanismos anteriores Dewar (21) postuló que la reacción de rearreglo de hidrazobenceno se forma a partir de un complejoTT monoprotonizado.

Este mecanismo así propuesto por Dewar nos proporciona una excelente --ayuda para el conocimiento de los productos de distribución y de la cinética del rearreglo de hidrazobenceno, siendo el método propuesto un complejoTT monoprotonico que poste --riormente sufre un desdoblamiento de su molécula para pasar a un complejo sigma indepen--diente para cada producto de la reacción.

Se puede suponer que la formación del complejoTT es a partir de los radica

los fragmentos del hidrazobenceno. Los fragmentos son colocados uno junto al otro en -- planos paralelos como lo indica la figura II-1a.

Fig II-1: Complejo π

Complejo SIGMA

Si establecemos que los fragmentos están colocados en planos separados -- por una distancia promedio de 3.2 \AA , la cual es la distancia aproximada entre los anillos aromáticos, el traslape entre las órbitas atómicas de los fragmentos superior e inferior debe ser del orden de 10%. A este pequeño traslape e interacción entre las órbitas moleculares π es lo que se le llama complejo π . Este nuevo complejo debe de tener una absorción electrónica diferente correspondiendo a un nuevo estado, por lo tanto esta nueva estructura -- puede ser registrada por medio de un espectroscopio.

El complejo π así formado puede rotar desdoblándose para formar el complejo sigma, en el cual un átomo de carbono de la posición activa (orto o para) se puede ligar con otro de nitrógeno o carbono del fragmento adyacente según sea el producto final que se formará en la reacción. Esta formación de todos los productos desde el complejo -- sigma es favorecida por la baja energía relativa del complejo.

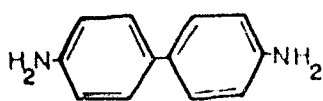
La estructura covalente del complejo π monoprotonico está representada -- por seis pares electrónicos colocados dentro de tres órbitas moleculares de baja energía y --

un par más en una cuarta órbita molecular. Lo importante de definir el lugar que se encuentran estos electrones es determinar la posibilidad de que se formen funciones de onda por la resonancia.

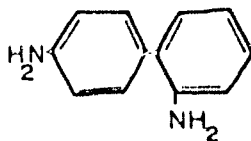
La energía requerida para pasar del complejo $\pi\pi$ al sigma puede ser estimada en términos de la energía de las órbitas moleculares. La energía atómica localizada es definida por el aumento de energía en un sistema electrónico $\pi\pi$ al quitarle una orbital π por conjugación.

Para poder estimar la validez del mecanismo propuesto por Dewar, Snyder (32) hace diferentes menciones de la energía atómica localizada de los diferentes complejos con el objeto de determinar la posibilidad de que sean formados. Posteriormente estos resultados son comparados con los valores obtenidos de la práctica.

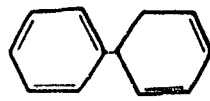
Según la teoría de Dewar los posibles compuestos que se podrían encontrar en la relación del rearreglo de bencidina sería una cantidad enorme, pero en la práctica se ha visto que únicamente se forman:



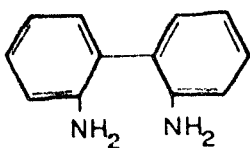
p-Bencidina



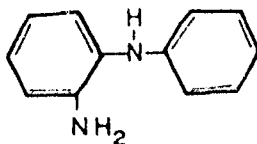
o,p-Bencidina



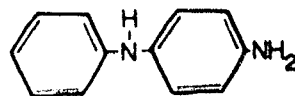
Difenilo



o-Bencidina



o-Semidina



p-Semidina

Snyder ha calculado la energía localizada para el ión anilina de las dife

rentes posiciones de la molécula fraccionada. Los valores se enlistan a continuación:

T A B L A II-2
ENERGIA ATOMICA DE LOCALIZACION (A_n)

| Atomo | N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| A_n | 1.14 | 2.28 | 1.60 | 1.91 | 1.65 | 1.91 | 1.60 |
| | 0.72 | 3.26 | 1.73 | 2.56 | 1.82 | 2.56 | 1.73 |

Si aumenta la energía de activación la estabilidad del compuesto decrece ya que la protonización de la molécula fraccionada aumenta al igual que la energía de localización de los electrones π . La estabilidad de la ligadura N-N será menor, facilitándose la formación del complejo π y posteriormente la de los productos.

La clase de productos observados son correctamente descritos mediante la suma de energías localizadas (L_{mn}) del átomo. En la tabla II-3 nos enlistan las energías actuando entre dos átomos de carbón. Aunque los valores de la suma de energías localizadas están en un rango de 3.33 a 5.54 los productos que alcanzan una estabilidad suficiente para formarse son los que tienen valores menores a 3.5. Este método no da una explicación favorable de la baja formación de orto-bencidinas, que la indica muy superior a la para-bencidina.

T A B L A II-3

SUMA (L_{mn}) DE ENERGIA LOCALIZADA.

| | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Atomos (m, n) | 2, 2 | 4, 2 | 2, 4 | 4, 4 | 3, 2 | 3, 4 | 1, 2 | 1, 4 |
| Energía (L) | 3, 33 | 3, 38 | 3, 42 | 2, 47 | 3, 64 | 2, 73 | 4, 01 | 4, 01 |
| Atomos (m, n) | 2, 3 | 4, 3 | 3, 3 | 1, 3 | 2, 1 | 4, 1 | 3, 1 | 1, 1 |
| Energía (L) | 4, 16 | 4, 21 | 4, 47 | 4, 84 | 4, 86 | 4, 91 | 5, 17 | 5, 54 |

En la tabla II-4 son enlistadas las energías localizadas para los complejos sigma de las semidinas, en las cuales un átomo de carbón está ligado a un átomo nitrógeno del fragmento menos básico.

T A B L A II-4

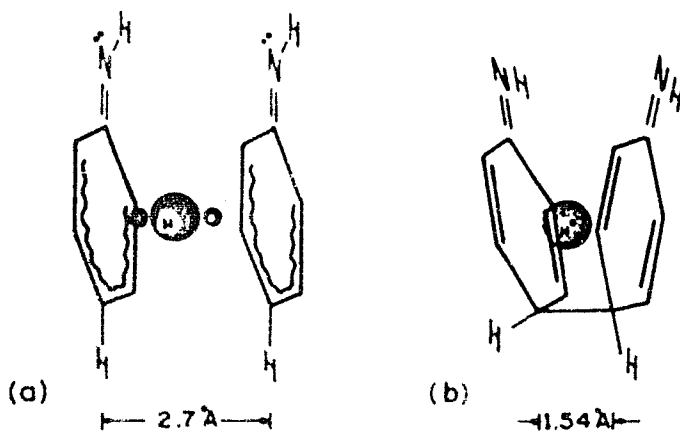
SUMA DE ENERGIAS LOCALIZADAS (L_{mn})

| | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Atomos (m, n) | 2, N | 4, N | 3, N | N, 2 | N, 4 | 1, N | N, 3 | N, 1 |
| Energía (L) | 2, 32 | 2, 37 | 2, 65 | 2, 87 | 2, 96 | 3, 00 | 3, 70 | 4, 40 |

En general la suma de energías localizadas permite la explicación satisfactoria de los productos observados, incluyendo la formación de semidinas. La formación de difenilo es menos satisfactoria y la obtención de para-bencidina mayor que la orto-bencidina, se puede concluir que este fenómeno es causado por efectos estéricos, dada la cercanía de la posición orto al enlace antiguo.

Otro mecanismo (23) que se puede proponer es la formación de un comple

jo π en forma de sandwich (Ariilo-ligadura-protón-ligadura-arilo). Este sandwich puede proceder al estado de transición que se ilustra en la figura II-2.



El sandwich así formado será más estable que el complejo π propuesto anteriormente. Otra ventaja de este sandwich de protones es que facilita la reacción por tener dos grupos aromáticos con 3.0 Å de separación o menos a diferencia de las ligaduras π normales que tienen una distancia entre 3.0 y 3.5 Å. Además el hecho de que la rotación de los fragmentos se ve restringida por la geometría de la molécula. Esto explica satisfactoriamente el alto rendimiento de la para-bencedina.

También la rotación aunque reducida al máximo es posible de que exista, explicando de esta forma la obtención de ortobencidina y semidinas.

Al producirse el complejo propuesto la formación de las quinonas produce cargas eléctricas positivas en los átomos de nitrógeno, provocando que la ligadura de nitrógeno se divida por efecto de la repulsión de las cargas. Es posible que el complejo después de la ruptura en la Ligadura tenga el suficiente momentum para hacer que los fragmentos -

continuen el movimiento hasta que los extremos de las moléculas se toquen, formándose así la para-ligadura como se ilustra en la figura II-2 (b). A continuación los átomos de hidrógeno de la posición ligada son liberados y capturados por los átomos de nitrógeno básicos.

Este último mecanismo propuesto es el que posiblemente se asemeja más a lo que sucede en la realidad.

CAPITULO III

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD.

Para obtener los valores de la constante de velocidad en la reacción del-rearreglo de hidrazobenceno se han desarrollado diferentes métodos para analizar la reacción. Estos métodos principalmente se pueden separar en dos grupos, los notamente químicos y los electroquímicos. En los primeros la única diferencia que se encuentra entre las experiencias formuladas, es en los procedimientos de análisis empleados para la valoración de los productos de reacción, ya que los equipos empleados son similares. En el segundo grupo la diferencia que existe entre los diversos procesos, es esencialmente en la forma de operación de los equipos y en un caso muy especial que varía la colocación de los electrodos.

El equipo usado en las reacciones comunes (18) consiste en un recipiente de reacción vidriado provisto de un agitador central para mantener la solución reaccionante homogénea a lo largo del reactor, El sistema se mantiene con una atmósfera inerte de nitrógeno y con una presión ligeramente superior a la exterior, con objeto de que cualquier falla en el mecanismo no permita la entrada de oxígeno y altere los valores de la reacción. En el reactor se hacen muestreos periódicos con el objeto de conocer el progreso de la reacción.

El reactor se mantiene a una temperatura determinada y constante por medio de un baño exterior.

La solución que contiene el hidrazobenceno, el solvente y la sal que con el ácido formará la solución buffer, se carga al reactor. Posteriormente se carga el ácido principiando de esta forma la reacción. Se coloca en el interior del reactor un tubo analizador que permite sacar muestras del centro de la reacción. Al pipetarse las muestras se colocan en un matraz, cuidando que tanto el matraz como la pipeta estén a la misma temperatura de reacción. Se neutraliza el ácido para que la reacción deje de efectuarse y la medida de las concentraciones sea representativa de la solución reaccionante.

La medición de las concentraciones de los componentes se puede efectuar desde un espectrofotómetro. Para el buen funcionamiento del aparato la concentración de los componentes se ajustan para que tengan una densidad óptica media entre 0.2 a 1.0, - que es donde el espectrofotómetro tiene su máximo rendimiento.

En una experiencia reportada (18), aparte de los productos de la reacción (Bencidina y Difenilo) se trató de investigar si se producían sustancias de desproporción como azobenceno y anilina. Para esta investigación se fabricaron las curvas de absorción de todos los productos por estudiar, quedando todos en la región del ultravioleta (220 a — 320 $m\mu$) como lo muestra la figura III-1

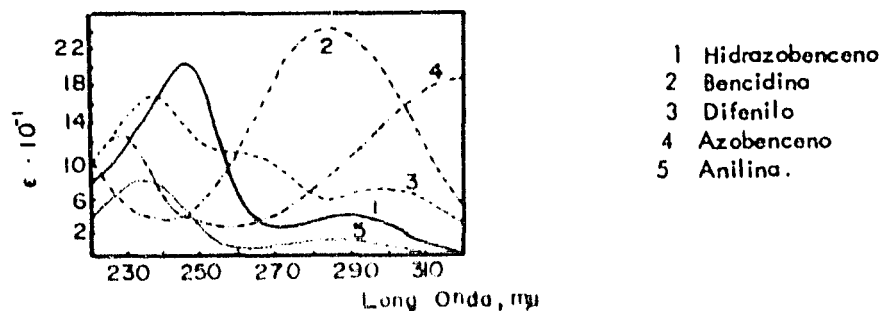


Fig III-1

Se hizo una corrida preliminar, al ser ésta analizada se vió que no existían productos de desproporción. Este análisis se vió favorecido por el hecho de que el azobenceno tiene su máximo de absorción cercano al 320 donde los demás compuestos son débiles.

Desechados estos dos compuestos la solución por analizar consistía en un sistema tricomponente (Hidrazobenceno, Bencidina y Difenilo) que requieren de tres longitudes de onda para su análisis. Estas longitudes se deben escoger para que el coeficiente de extinción de los compuestos difiera lo más posible, Tabla III-1

T A B L A III-1
COEFICIENTES DE EXTINCION.

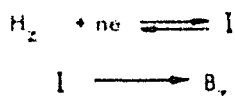
| LONGITUD DE ONDA | 245 $m\mu$ | 270 $m\mu$ | 285 $m\mu$ |
|------------------|------------|------------|------------|
| DIFENILO | 79.2 | 52.0 | 32.2 |
| BENCIDINA | 22.0 | 101.9 | 134.5 |
| HIDRAZOBENCENO | 110.0 | 12.9 | 19.2 |

Las longitudes de onda fueron escogidas experimentalmente, siendo las más adecuadas 245, 270 y 285 $m\mu$. Si el coeficiente de extinción correspondiente a cada compuesto se multiplica por la concentración de éste en la solución y se iguala a la longitud de onda, se tendrán tres ecuaciones con longitudes de onda y coeficientes de extinción conocidos y las concentraciones de los compuestos como incógnitas.

Otra forma de conocer la concentración del hidrazobenceno (25) que está en la solución, es por medio de la titulación del exceso de solución estándar del colorante verde de Bindschedler. La titulación de ese exceso se efectúa con sulfato de titanio

0.01 N, en presencia de una atmósfera inerte con objeto de que el oxígeno del aire no ataque el hidrazobenceno alterando los valores de la titulación.

Entre las técnicas de electroquímica (31) que se han desarrollado, se observa que en el paso que sufre la sustancia al adicionarse un protón para formar el intermediario, se pasa de una sustancia electroinactiva a una activa que posteriormente al reaccionar termina como inactiva. En nuestra reacción estas diferentes sustancias están representadas por el hidrazobenceno y bencidina como sustancias electroinactivas inicial y final respectivamente y como electroactiva se nos presentan los iones intermediarios.



En las técnicas de paso funcional controlando el potencial se han desarrollado dos procedimientos para medir el paso más lento y por tanto la velocidad de reacción. En el primer caso I es formado bajo condiciones de equilibrio electroquímico. El problema de este método de un solo paso sería la eliminación de I en el electrodo. Otra limitación de este método sería la transferencia del electrón que ha de ser reversible y la desviación del potencial de electrodo que igualmente ha de tener bajos valores.

El método de dos pasos (26) es más conveniente, ya que durante el primero se realiza la formación electroquímica de I generándose una gran cantidad de esta sustancia electroactiva. La generación de I se puede controlar empleando un corto tiempo en la corriente aplicada entre los electrodos de reacción. En el segundo paso se formará entonces el producto final, siguiendo el mecanismo de reacción representado en el capítulo anterior.

Se hizo un estudio cuantitativo de las curvas de corriente anódica y catódica contra el tiempo, en condiciones de experimentación tales, que la segunda parte de la reacción se puede considerar despreciable. Esto es posible tomando un valor de interrupción de corriente muy inferior al valor de vida medio del reactivo en la reacción. Posteriormente se hicieron curvas para cuando los valores del rearrreglo tienen cantidades significativas, obteniéndose de esta forma las velocidades de reacción.

Otro tipo de experimentos (26) que se pueda seguir, es por medio de las técnicas de rampa reversible de corriente. Esta técnica consiste en ir disminuyendo gradualmente la corriente durante un determinado tiempo, a diferencia de la técnica anterior que la corta inmediatamente. Este procedimiento permite tener un mayor control en la reacción con una instrumentación sumamente más simplificada.

En la figura III-2 nos muestra las diferencias entre estas dos técnicas en cuanto se refiere a la corriente empleada.

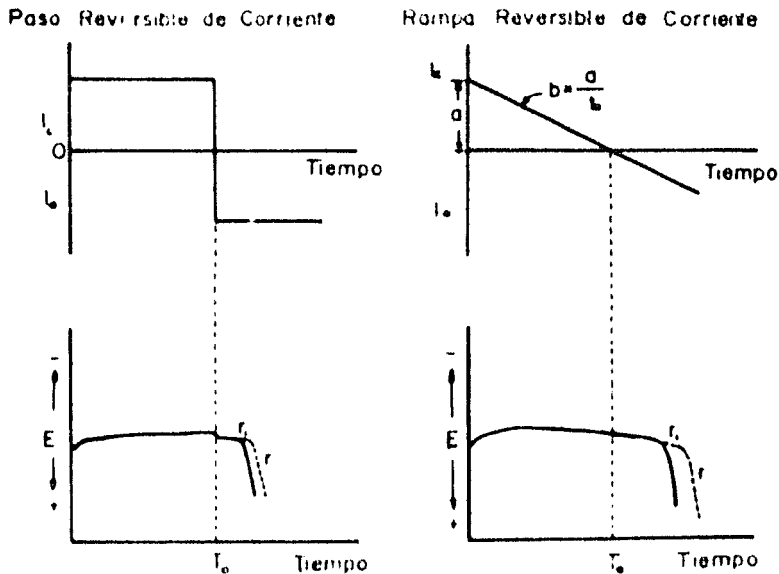


Fig III-2 Cronopotenciograma de Primer Orden

Donde "a" es la magnitud de la corriente inicial, "b" es la pendiente con la que decrece la corriente en la técnica de rampa reversible, t_1 es el tiempo transcurrido y t_0 es el tiempo en el que la corriente pasa el eje de las abscisas teniendo a continuación valores negativos. La figura (b) representa la técnica de rampa reversible de corriente, t_0 es el tiempo definido por los valores iniciales de la corriente y el valor de la pendiente.

Un tercer método que se puede emplear es la técnica de película delgada -- (16). El procedimiento consiste en introducir la solución de hidrazobenceno, ión fuerte y solvente dentro de una celda donde el espacio entre los dos electrodos es pequeño para -- obligar a formarse una película delgada de reactivo.

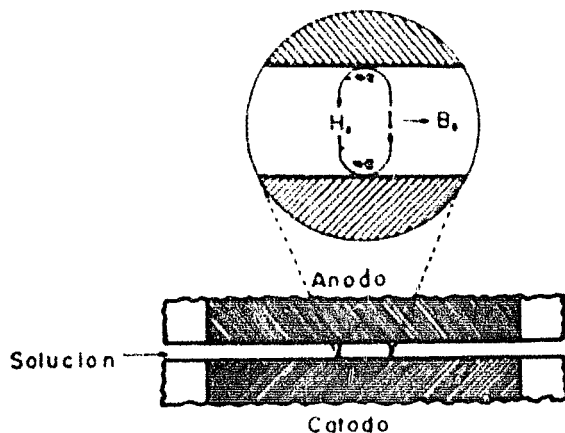


Fig III-3 Celda y Electrodo de Película Delgada

Una limitación de este proceso está dada por la concentración de la especie activa entre los electrodos que no se puede controlar adecuadamente, pero se tiene la ventaja de que la difusión de productos y reactivo, que tanto afectan a las técnicas anteriores se eliminan totalmente, ya que, la distancia donde tiene que fluir la solución es sumamente pequeña.

Por cualquiera de las técnicas anteriormente descritas, ya sea electroquímicas o químicas podemos seguir el mecanismo de la reacción, conociendo las concentraciones de los productos y del reactivo sin reaccionar. Estas concentraciones se pueden correlacionar con ecuaciones algebraicas establecidas, con el objeto de obtener los valores de la constante de velocidad en cada juego de concentraciones experimentalmente determinadas. Si las constantes de velocidad de reacción así obtenidas para las mismas condiciones de medio, temperatura y presión son iguales, la ecuación propuesta para la correlación representa adecuadamente el fenómeno.

Para la reacción que se estudia se ha hecho esta correlación con diferentes ácidos como catalizadores y distintos solventes. Todos los juegos de catalizador solvente llegaron a la conclusión de que la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de hidrazobenceno y de segundo orden con lo que toca a la concentración del ácido catalizador.

Según lo anterior la ecuación representativa de la reacción será:

$$r = k [H_z] [H^+]^2 \quad (\text{III-1})$$

$(H)^{\dagger}$ = Concentración del ácido.

(H_z) = Concentración del Hidrazobenceno

k = Constante de velocidad de reacción

r = Velocidad de reacción

Los valores de la constante de velocidad de reacción se darán en el apéndice de Tabla A-2.

CAPITULO IV.

EFECTO EN LA VELOCIDAD DE REACCION DE LAS VARIABLES DEL SISTEMA.

DEPENDENCIA CON LA ACIDEZ:

La dependencia de la velocidad de reacción en el rearreglo de hidrazobenceno bajo catálisis ácida con respecto a la acidez del medio reaccionante es proporcional al cuadrado de la concentración del ácido (33).

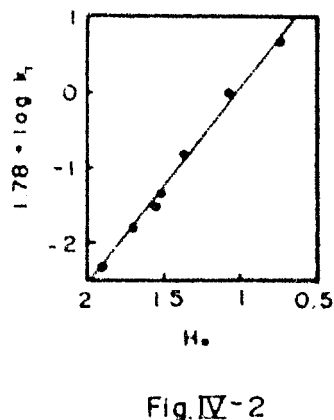
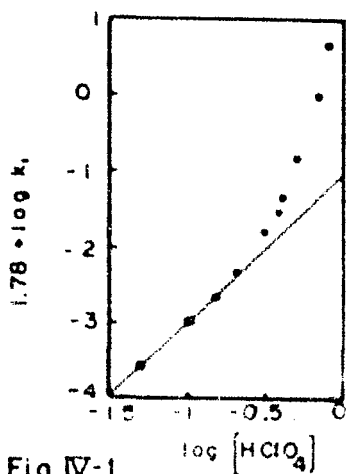
$$r \propto k [H^+]^2 \quad (\text{IV-1})$$

El bajo orden en la reacción de catálisis se puede explicar en la basicidad del hidrazobenceno. También por medio de este fenómeno se comprende la baja velocidad cinética que se tiene en el transcurso de la reacción.

En lo expuesto anteriormente se tiene el error de que el agua no está estequiométricamente envuelta en la reacción, aunque posiblemente intervenga por medio de la acidez. O sea que se ha de tomar en cuenta en la reacción la función de Hammett H_0 (17) en lugar de la concentración de iones hidrógeno solamente. En el agua las funciones γH^+ difieren notablemente, siendo en ocasiones H_0 el cuadrado de H^+ . La dificultad de considerar esta función de Hammett es que por lo regular se desconoce para soluciones binarias, como es nuestro caso.

Si se hacen unas experiencias del rearreglo de hidrazobenceno catalizadas -

con ácido perclórico en presencia de dioxano como solvente y los resultados se grafican -
teniendo diferentes concentraciones de ácido, obtendremos las siguientes Figs. IV-1 y IV-2.



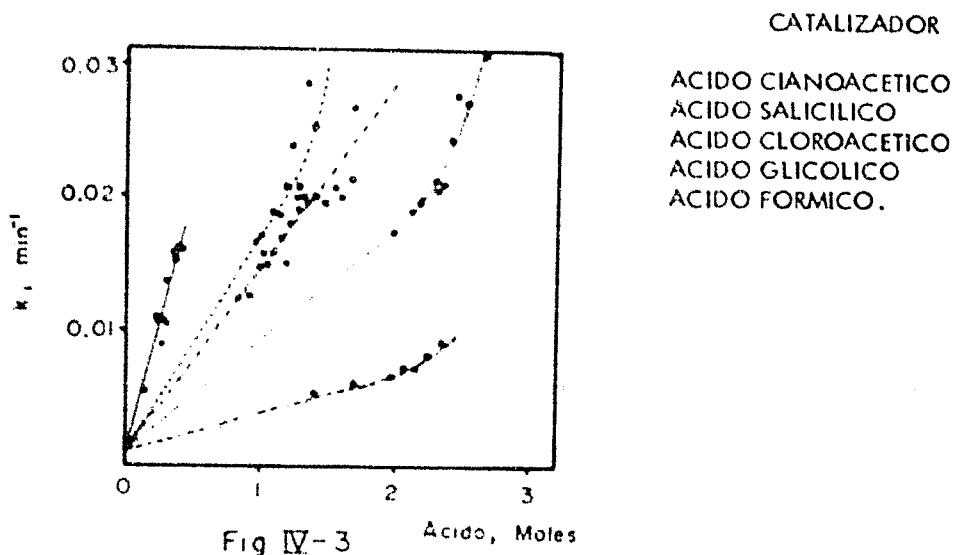
Si se observa la figura IV-1 notamos que la velocidad de reacción a bajas -
valores de la acidez depende del cuadrado de la concentración del ácido, sin embargo con
acidez superiores a 0.2 M la velocidad comienza a aumentar considerablemente más r \acute{a} pido.

La curva ilustrada en la figura IV-2 nos dice que a cualquier concentración
del i \acute{o} n fuerte la constante de velocidad varfa linealmente con la funci \acute{o} n de Hammett.

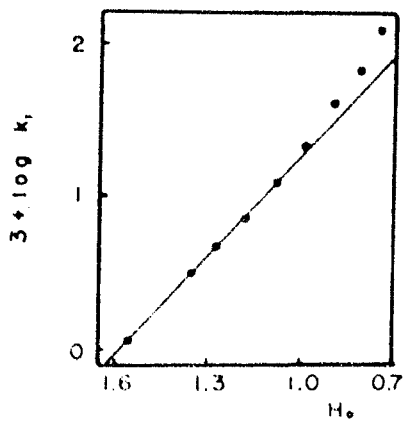
A partir de los datos anteriores se puede llegar a la conclusi \acute{o} n de que, efec-
tivamente, el rearrreglo sigue un segundo orden con respecto a la concentraci \acute{o} n del HClO_4 .

Lo expuesto de que la velocidad de reacci \acute{o} n a altas concentraciones de i \acute{o} n
fuerte se desvfa del cuadrado de la concentraci \acute{o} n del HClO_4 , siguiendo la funci \acute{o} n de

Hammett, es también observado en los experimentos realizados por Cohen (19) que se ilustran en figura número IV-3



A pesar de que se hizo la modificación de que la velocidad de reacción sea dependiente de la función de HAMMETT, ésta todavía sigue presentando una pequeña desviación como lo muestra la figura VI-4 (12)



Banthorpe (12) atribuye la desviación a que, al producirse el mezclado entre la solución y el ácido concentrado, se producen calores de disolución que afectan el valor final de la constante. Estos calores que se forman no es posible tomarlos en cuenta en el cálculo general, ya que, por ser tan pequeños, no es posible registrarlos adecuadamente.

EFFECTO DE LA SAL.

Se ha observado (20) un efecto considerable de la sal en la cinética de la reacción. La aceleración de la velocidad con la sal se puede explicar por el incremento de polaridad en el estado de transición, debido a que los iones del intermediario tienen una fuerte concentración de carga eléctrica como se explica en el capítulo II.

La ecuación que se puede usar para el cálculo de la constante de velocidad de reacción a partir de las cargas de los reactivos, es la desarrollada por Bronsteg Bjerrum (33).

$$\log k^i = \log k^i_0 + Z_A Z_B A^i \sqrt{\mu}$$

Donde A^i es igual a $2A/2.303$, el valor de A está definido por la relación de actividades de reactivos y productos, Z_A y Z_B son la carga que tienen los iones A y B en el estado de transición. Si se grafica el logaritmo de la constante de velocidad contra la raíz cuadrada de la viscosidad de la solución, obtendremos una línea recta cuyo valor de pendiente es el producto de los parámetros $Z_A Z_B A^i$.

Si se grafica como anteriormente indicamos el efecto de la sal en el rearrreglo de hidrazobenceno, usando como solvente 55% y 83% de etanol a 20°C y una concen-

tración de ácido clorhídrico de 0.0865 para la solución de 55% y 0.040 para la solución de 83%, se obtendrán las siguientes curvas. Fig. IV-5

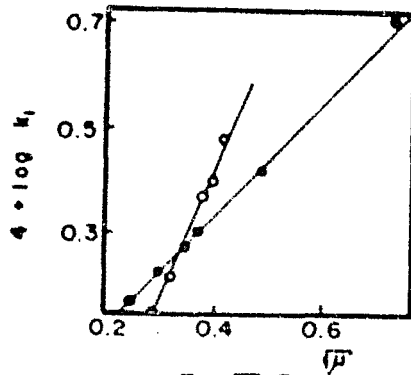


Fig IV-5

El efecto de la sal está claramente ilustrado en la tabla IV-1 donde se usó una concentración de hidrazobenceno de 0.0027 M y de ácido clorhídrico de 0.040 M con una temperatura de experimentación de 20°C. La sal que se usó para diseñar esta tabla -- fué el Cloruro de Litio.

TABLA IV-1

| LiCl Mol/l. | $\sqrt{\mu}$ | $k \times 10^4$ |
|----------------|--------------|-----------------|
| 0.02 | 0.245 | 1.47 |
| 0.05 | 0.300 | 1.68 |
| 0.10 | 0.370 | 2.00 |
| 0.20 | 0.490 | 2.61 |
| 0.50 | 0.740 | 5.12 |
| 1.00 | 1.020 | 11.10 |
| 1.50 | 1.240 | 23.50 |
| 2.00 | 1.430 | 43.50 |

La carga de las partículas: Z_a y Z_b calculada desde estos experimentos, resulta ser considerablemente pequeña como se puede ver en la tabla IV-2.

TABLA IV-2

| % en peso Etanol. | T °C | $\sqrt{Z_a Z_b}$ |
|-------------------|------|------------------|
| 52 | 20.0 | 0.50 |
| 70 | 25.0 | 0.45 |
| 83 | 20.0 | 0.50 |
| 95 | 24.8 | 0.40 |

EFFECTO DEL MEDIO (Constante Dieléctrica)

El efecto de la constante dieléctrica del medio está regida por la ecuación de Bronsted-Christiansen-Scatchard (20)

$$\ln k' = \ln i' \frac{e^{-Z_a Z_b}}{D \cdot \infty} + \frac{Z_a Z_b e^2}{D k T r} + \frac{K}{1 + a_i K}$$

E = Carga electrónica.

R = Constante de Boltzmann

T = Temperatura.

D = Constante dieléctrica del medio

r = Radio del complejo ($r_a + r_b$)

A_i = Distancia promedio entre los iones cerrados.

Z_a, Z_b = Carga en los iones A y B.

$$K = \sqrt{\left[\frac{(4 \pi e^2)^2}{D k T} \right] \sum n_i Z_i^2}$$

Los valores de la constante de velocidad deben de seguir una línea asintótica- si se grafican contra la inversa de la constante dieléctrica del medio.

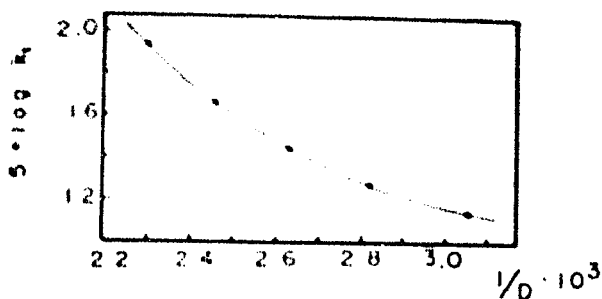


Fig. IV-6

De la figura IV-6 se puede concluir que a bajos valores de la constante dieléctrica, la velocidad de la reacción es mucho más rápida de lo normal. La explicación sugerida para este fenómeno es que las moléculas de agua se orientan preferentemente alrededor del ión, haciendo que los valores de la constante dieléctrica específica sean mucho mayores.

Una explicación más real del efecto de la constante dieléctrica en la velocidad de reacción está dada por Sterba (33). Este investigador apoya la teoría de que el medio afecta la energía de activación y la entropía de la reacción.

Sterba hizo experimentos con el rearrreglo a temperaturas de 20 y 30 °C usando como solvente etanol-agua que varía su concentración entre 96-45% en peso de etanol. En la tabla IV-3 están enlistados los valores de estas experiencias.

TABLA IV-3

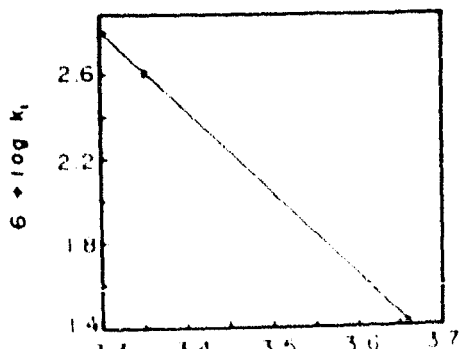
| % en peso Agua | $k \cdot 10^4$ 20 °C | $k \cdot 10^4$ 30 °C | E Kcal/mol | ΔS o.u. |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|--------------------|
| 54.5 | 22.50 | 33.50 | 7.0 | -39.1 |
| 48.3 | 15.40 | 31.60 | 12.5 | -21.5 |
| 40.8 | 6.30 | 12.30 | 11.8 | -25.3 |
| 24.8 | 2.34 | 5.83 | 16.1 | -12.2 |
| 13.5 | 1.52 | 4.19 | 17.9 | - 7.2 |
| 7.6 | 1.63 | 5.55 | 19.6 | - 1.2 |
| 4.2 | 4.26 | 13.40 | 20.6 | 2.5 |

EFECTO DE LA TEMPERATURA.

El efecto de la temperatura en la velocidad de reacción está expresado por la ecuación de Arrhenius (20). La energía de activación fue calculada desde diferentes corridas realizadas a temperaturas distintas.

$$\log k = \log PZ - \frac{E}{2.303 RT}$$

Analizando la ecuación de Arrhenius, se puede ver que si graficamos la constante de velocidad contra la inversa de la temperatura nos debe resultar una línea recta. Fig. IV-7. De la pendiente de la línea así obtenida se puede calcular la energía de activación de la reacción y de la ordenada al origen se podrá obtener el valor del factor de frecuencia.



$$E = 18 \text{ Kcal.}$$

$$PZ = 5 \times 10^{12}$$

EFEECTO DE LA PRESION.

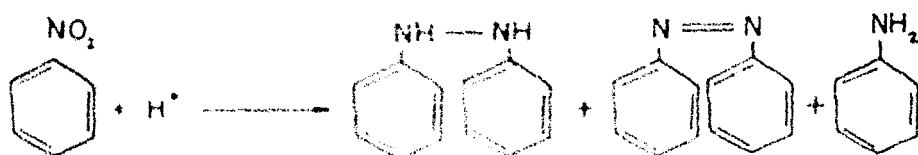
Orugi (27) estudió la reacción catalítica del rearrreglo de la bencidina en solución acuosa de etanol, a presiones superiores a las 5,000 Atm. Del estudio se obtuvo como datos principales que la relación de bencidina a difenilo aumenta un poco por el desplazamiento de la constante de equilibrio y la velocidad de reacción se ve ligeramente disminuida.

Aunque la velocidad de reacción está ligeramente afectada por la presión, se puede considerar que es independiente, ya que el cambio de presiones fue sumamente elevado y el decremento de la velocidad apenas perceptible.

CAPITULO V.

FABRICACION INDUSTRIAL DE LA BENCIDINA.

Para la preparación industrial de la bencidina se parte del nitrobenceno, que por medio de una reducción catalítica produce el hidrazobenceno, azobenceno y anilina de acuerdo con la siguiente reacción:



La reacción de reducción puede efectuarse con infinidad de agentes. Estos procedimientos pueden realizarse a su vez en un paso o en una cadena de ellos, pudiendo se usar en cada uno un catalizador diferente, sin ser esta regla general ya que se puede reducir con el mismo durante toda la reacción. Los principales reductores que se emplean en la industria son:

Zinc y sosa cáustica en solución de metanol

Hierro y sosa cáustica catalizados con bismuto

Amalgama de sodio y sosa cáustica

Hidrógeno electrolítico

Hidrógeno atómico catalizado con níquel.

De los procesos apuntados anteriormente para la reducción de nitrobenceno destacan dos en la aplicación industrial. El primero consiste en una modificación del siste

na Hierro-Sawa en donde el material de reacción ha sido cambiado por un ferrosiliconato de calcio, el proceso se lleva a cabo en lecho fluidizado y para que la sal se mantenga en suspensión homogénea en toda la solución es necesario agregar un agente dispersante (Neokal). Las condiciones de reacción son drásticas ya que es necesario tener en el interior del reactor una presión entre 3000 a 4000 psi y una temperatura de reacción de 200 a 230 °C.

La composición de la mezcla reaccionante para este proceso es: Por cada 400 partes de nitrobenzono adicionadas al reactor se pondrán 400 partes del catalizador ferrosiliconato de calcio al 15%, 1200 partes de sosa cáustica al 20% y 0.5 partes de agente dispersante Neokal.

Al finalizar el ciclo la solución reaccionante es extraída y enfriada hasta la temperatura ambiente, con el objeto de que el hidrazo benzono producido cristalice y pueda ser filtrado junto con el catalizador. Los productos de desproporción de la reacción (principalmente anilina) pasan con el filtrado junto a la sosa diluida que no reaccionó. El hidrazobenceno es separado del catalizador por medio de una extracción con alcohol etílico quedando así listo para el siguiente paso de la operación que es el rearrreglo de la molécula de hidrazobenceno para producir la bencidina.

La solución de hidrazobenceno-etanol que se obtiene en el paso de reducción es alimentada a un reactor intermitente adicionándosele el ácido clorhídrico que actúa como catalizador y otra parte de alcohol etílico hasta que se obtenga la siguiente composición: Por cada 100 partes de hidrazobenceno alimentadas se han de tener 460 partes de alcohol y 3 partes de ácido

Terminada la reacción la solución se extrae y se neutraliza el ácido clorhídrico, precipitando de esta forma la bencidina. Los subproductos pasan solubles en el alcohol etílico.

El segundo proceso es un poco más elaborado que el anterior, habiendo sido desarrollado por la casa Bayer (6). Este método consiste en usar como agente reductor una amalgama de sodio producida en las celdas electrolíticas horizontales de fabricación de cloro, a base de electrodos de mercurio y usando como materia prima cloruro de sodio. En la reacción se necesita una corriente entre los electrodos de 20 mil Volts. La amalgama así formada se pasa al reactor donde se encuentra el nitrobenéno y la solución acuosa de hidróxido de sodio. En este reactor el nitrobenéno es reducido hasta azobenceno que se pasa a un segundo ciclo de reducción, usándose como medio reductor $Zn \text{ ó } Fe$, obteniéndose de esta forma una mayor pureza de hidrazobenceno.

Este método que emplea la amalgama de sodio tiene el inconveniente de que, por efecto de la sosa cáustica caliente, el reactor se torna quebradizo y se ha de reemplazar cada 18 meses.

De este punto los pasos subsiguientes en la producción de bencidina son idénticos a los descritos en el proceso anterior.

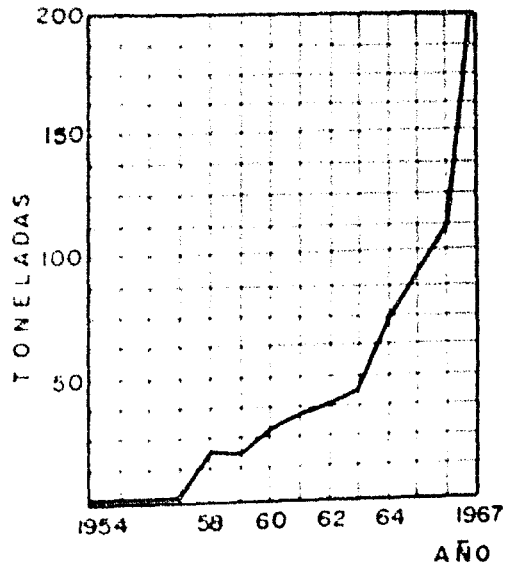
CAPITULO VI

ANALISIS DE MERCADO.

A pesar de que la bencidina fué descubierta en 1884 no es sino hasta 1954 -- cuando empezó a usarse en nuestro país como lo demuestra la gráfica de importación nacional que se ilustra a continuación.

TABLA VI-I

| Año | Toneladas |
|------|-----------|
| 1954 | 0.60 |
| 1955 | 0.70 |
| 1956 | 0.85 |
| 1957 | 1.02 |
| 1958 | 19.0 |
| 1959 | 17.0 |
| 1960 | 29.0 |
| 1961 | 33.0 |
| 1962 | 38.0 |
| 1963 | 43.0 |
| 1964 | 72.0 |
| 1965 | 89.0 |
| 1966 | 110.0 |
| 1967 | 224.0 |



En la república la bencidina es producida por dos factorías sumamente pequeñas y de una producción tan raquítica que no afectan al mercado nacional. Lo antes expuesto está fincado en la base de que, aunque se instalaron estas fábricas la curva de importaciones no sufrió disminución alguna en su proceso de crecimiento. Por lo anotado anteriormente se puede considerar que las importaciones de bencidina en México son repre-

tentativas del mercado nacional y se puede tomar como la totalidad de éste.

Como se vió en el capítulo I los usos de la bencidina son muy grandes y variados, aunque en nuestro país el uso está restringido a dos grandes industrias. La Hulera - que consumió en 1967, 101.9 toneladas, usándolas como antioxidante para la producción de 3,077,294 llantas, 1,728,097 cámaras neumáticas y un número indefinido de objetos fabricados con éste material, que es imposible enumerar. La otra industria que absorbe la mi tad del mercado es la Textil del Algodón que consumió en 1967, 121.2 toneladas como co lorante. Los 833 Kg. restantes que completan el consumo nacional de bencidina son emplea dos principalmente como aditivo antioxidante para lubricante de transformador, Reactivo - analítico para uso en laboratorio de investigación química y como ingrediente activo en medicamentos,

Como se ve el mercado nacional de la bencidina descama en dos tipos muy di ferentes de industrias, fincadas en bases de crecimiento radicalmente opuestas, ya que si la industria Hulera está en una franca expansión debido al aumento en la industria auto - motriz. Por el contrario la industria Textil del algodón se encuentra estancada por la apar i ción de las fibras sintéticas que compiten con éste en precio, pero lo aventajan en propie - dades, éste punto no afecta grandemente a la bencidina, ya que, como se vió en el Capítu - lo I la bencidina es capaz de teñir a las fibras sintéticas y el mercado que se pueda per - der en el algodón es susceptible de ganarse en el renglón de las fibras artificiales.

Lo que se puede concluir de lo antes expuesto es que el mercado de la benci dina está solidamente fincada, que en un futuro cercano no se espera disminución de la ten dencia creciente, pudiéndose por tanto hacer una extrapolación confiable del mercado. La gráfica resultante de ésta extrapolación está ilustrada en la figura A-2 del apéndice.

CAPITULO VII

DISEÑO DEL REACTOR.

Lo primero que se ha de conocer en el diseño de un reactor será el lapso de tiempo que tarda en ocurrir un ciclo de producción. Este estará integrado por cuatro fases, siendo la principal el periodo de reacción, estando complementando con los tiempos de -- carga de materias primas, descarga de productos y lavado del reactor.

Para poder obtener el tiempo de reacción, se ha de partir de un balance de material en el interior del reactor. Dicho balance nos servirá para transformar la ecuación cinética a datos iniciales de alimentación y conversión lograda.

$$\begin{aligned}n_{H_2} &= n_{H_2_0} - x n_{H_2_0} \\n_{Ac} &= n_{Ac_0} \\n_{Al} &= n_{Al_0} \\n_{Bz} &= 0.7 x n_{H_2_0} \\n_{Di} &= 0.3 x n_{H_2_0}\end{aligned}\tag{VII-1}$$

En el Capítulo III se determinó que la ecuación III-1 es la que rige la reacción.

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_1 C_{H_2} C_{Ac}^2$$

Substituyendo la ecuación VII-1 en la ecuación III-1 nos queda:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{Ac}^2 (1-x)$$

La concentración del ácido permanezca constante durante el transcurso de la-

reacción, al igual que la constante de velocidad. Por tanto estas dos cantidades se pueden agrupar para formar una nueva constante quedando la ecuación como sigue:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)$$

Esta (38) nos dice que la alimentación al reactor de bencidina ha de tener estas características.

100 partes de Hidrazobenceno

460 partes de Alcohol Etilico

3 partes de Acido clorhídrico.

Se ha encontrado (35) que el mejor reactor que se puede usar en esta reacción es un aparato isotérmico intermitente, ya que, si la temperatura se baja la constante se reduce considerablemente como se ve en la gráfica A-1 del apéndice y si se eleva el alcohol que se usa como solvente puede causar serios problemas. Aparte de que se ha visto en la literatura que el tiempo de reacción es muy largo para el uso de un reactor continuo.

La ecuación VI-3 es fácilmente integrable por el método de Euler Modificado dando muy buenos resultados. A continuación se ilustran dos corridas de integración por este método.

T A B L A VII-1

$\Delta t = 2 \text{ min.}$

| $X_{inc.}$ | $(1-x)$ | $k(1-x) = \frac{\Delta X}{\Delta t}$ | Δx | x_{cal} |
|------------|---------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|
| 0 | 1.0000 | 0.0498 | 0.0995 | 0.0995 |
| 0.0497 | 0.9503 | 0.0473 | 0.0946 | 0.0946 |
| 0.0470 | 0.9530 | 0.9530 | 0.0950 | 0.0950 <small>primer punto.</small> |
| 0.0950 | 0.9050 | 0.0451 | 0.0902 | 0.1852 |
| 0.1401 | 0.8599 | 0.0429 | 0.0857 | 0.1807 |
| 0.1378 | 0.8622 | 0.0430 | 0.0860 | 0.1810 <small>Segundo punto.</small> |
| ETC. | | | | |

Los resultados finales de la integración están dados en la Tabla VII-2 y en la figura VII-1

TABLA VII-2

| Tiempo, min. | x | Tiempo, min | x | Tiempo, min | x |
|--------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| 2 | 0.0950 | 14 | 0.5023 | 50 | 0.9190 |
| 4 | 0.1810 | 18 | 0.5925 | 60 | 0.9504 |
| 6 | 0.2588 | 22 | 0.6662 | 70 | 0.9702 |
| 8 | 0.3289 | 26 | 0.7262 | 80 | 0.9823 |
| 10 | 0.3925 | 30 | 0.7758 | 90 | 0.9896 |
| 12 | 0.4501 | 40 | 0.8652 | | |

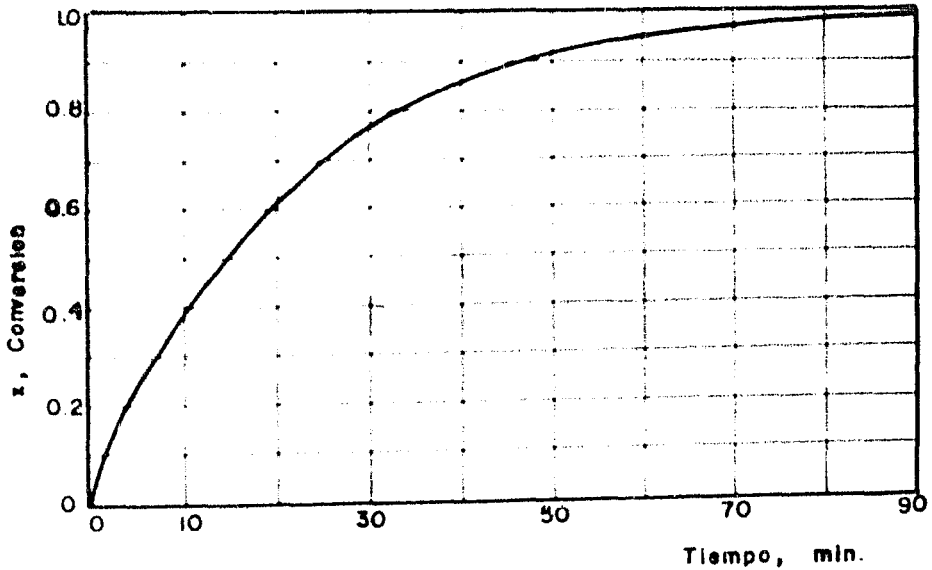


Fig. VII-1

De esta forma queda calculado el tiempo de reacción, teniéndose que estimar los complementarios para poder tener el ciclo completo.

La alimentación de materias primas y la descarga de productos serán maneja

dos por la misma bomba y como las características del fluido no varían los tiempos de carga y descarga se pueden considerar iguales.

Para poder calcular los tiempos de carga y descarga se ha de conocer la cantidad de material que va ha manejar la bomba. Del capítulo VI podemos conocer la ^{ANEXO}consumirá en 1973 que será la capacidad de nuestra planta y por tanto del reactor.

De la gráfica A-2 en el apéndice sabemos que la producción anual de bencidina de nuestro equipo ha de ser de 680 Ton., si consideramos que los días trabajados son 300 la producción diaria será:

$$680 \text{ Ton/año} \frac{\text{año}}{300 \text{ días}} = 2,280 \text{ Kg/día}$$

Para poder producir ésta cantidad de bencidina se ha de alimentar al reactor más Hidrazobenceno, ya que el rendimiento de Hidrazobenceno a Bencidina es del 70%.

$$2,280 \text{ Kg de Bz} \frac{1}{0.7 \text{ Kg de Bz/Kg de Hz}} = 3,260 \text{ Kg de Hz}$$

De acuerdo con Hess (38) la alimentación ha de ser:

3,260 Kg. de Hidrazobenceno

15,000 Kg. de Alcohol Metílico

980 Kg. de Acido Clorhídrico.

19,240 Kg. Totales/día.

Si son dos los reactores, cada uno procesará:

$$19,240 \text{ Kg/día} \frac{1}{2 \text{ Reactores}} = 9,620 \text{ Kg/día reac.}$$

Si se considera que el tiempo de llenado, lavado y descarga son iguales y de 10 minutos, el tiempo total del ciclo será de dos horas y por tanto cada reactor cargará -- por ciclo:

$$9,620 \frac{\text{Kg}}{\text{día}} \frac{\text{día}}{24 \text{ hr}} \frac{2 \text{ hr}}{\text{ciclo}} = 800 \frac{\text{Kg}}{\text{ciclo}}$$

Por tanto el volumen del reactor será:

$$800 \frac{\text{Kg}}{\text{ciclo}} \frac{1}{1,142 \frac{\text{Kg}}{\text{lt}}} = 700 \frac{\text{lt}}{\text{ciclo}}$$

De esto se deduce que se ha de instalar una bomba capaz de dar un gasto de 70 lt/min.

Ya teniendo definido el tamaño del reactor y la característica de que es isotérmica, se puede fácilmente calcular el medio de calentamiento por un balance de calor (1).

$$Q = \frac{k}{V_R} (1-x) \Delta H_r = UA (T_m - T) \quad \text{VII-4}$$

De esta fórmula las únicas incógnitas que se tienen que calcular son el área de calentamiento y el coeficiente de transmisión de calor.

$$V_R = \frac{1}{4} \pi d^2 L$$

Cuando $L = 1 \text{ m}$

$$0.7 \text{ m}^3 = 0.785 d^2$$

$$d = 0.945 \text{ m}$$

$$A = \frac{1}{4} \pi d^2 + \pi dL$$

$$A = (0.785)(0.945)^2 + (3.14)(0.945)$$

$$A = 3.67 \text{ m}^2$$

El coeficiente de transmisión de calor es calculado por medio de resistencias térmicas como lo indica Kern (4).

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_i}}$$

Para poder obtener los valores de los coeficientes de transmisión de calor -- se tendrá que emplear la siguiente ecuación:

$$h = J \frac{k_c}{D_e} \left[\frac{C_p \mu}{k_c} \right]^{0.33} \left[\frac{\mu}{\mu_w} \right]^{0.14} \quad \text{VII-6}$$

Para un tanque agitado, calentado por una chaqueta tenemos que, calcular el Reynolds de acuerdo con la siguiente fórmula modificada:

$$R_e = \frac{L^2 N \rho}{\mu} = \frac{(15 \text{ ft})^2 \cdot 2700 \text{ Rev/h} \cdot 71.5 \text{ lb/ft}^3}{1.452 \text{ lb ft/h}} = 295,000$$

De la gráfica de factor de transferencia contra R_e obtenemos:

$$J = 2600$$

Substituyendo todos los datos en la ecuación VII-6 tenemos:

$$h_i = 2600 \frac{0.284 \text{ Btu/ft}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{F/ft}}{3 \cdot 100 \text{ ft}} \left[\frac{0.87 \text{ Btu/lb} \cdot \text{F} \cdot 1.452 \text{ lb/ft}^3}{0.284 \text{ Btu/ft}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{F/ft}} \right]^{0.33} \left[\frac{1.452}{0.871} \right]^{0.14} = 501$$

El coeficiente de la chaqueta se puede calcular de una forma convencional usando agua de calentamiento.

El área de flujo está dada por:

$$A = \frac{1}{2} \pi (d_2^2 - d_1^2) = 0.785 [(3.1)^2 - (3.416)^2] = 0.157 \text{ ft}^2$$

Perímetro mojado para la transmisión de calor:

$$P_m = \pi d = (3.14)(3.1) = 9.74 \text{ ft.}$$

Diámetro equivalente:

$$D_e = \frac{4 \cdot \text{Area libre}}{\text{Perímetro mojado}} = \frac{4 (0.157 \text{ ft})}{9.74 \text{ ft}} = 0.0645 \text{ ft}$$

Gasto de agua alimentada:

$$G = \frac{W}{A} = \frac{130,000 \text{ lb/h}}{0.157 \text{ ft}^2} = 829,000 \text{ lb/ft}^2\text{h}$$

Substituyendo los valores anteriores en el Re nos queda:

$$Re = \frac{D \cdot G}{\mu} = \frac{0.0645 \text{ ft} \cdot 829,000 \text{ lb/ft}^2\text{h}}{0.871 \text{ lb/h ft}} = 61300$$

De la gráfica del factor de transferencia de calor contra Re .

$$J = 150$$

Substituyendo todos los valores en la ec. VII-6 tendremos:

$$h_o = 150 \left[\frac{0.36 \text{ Btu/ft}^2\text{h}^\circ\text{F}}{0.0645 \text{ ft}} \left(\frac{1 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F} \cdot 0.871 \text{ lb/ft h}}{0.36 \text{ Btu/ft}^2\text{h}^\circ\text{F}} \right)^{0.33} \right] = 1120$$

Ya teniendo los valores de los coeficientes de transmisión de calor, se pueden substituir en la ecuación VII-5 para obtener U que es el último dato que se requería para efectuar el balance.

$$U = \frac{h_i \cdot h_o}{h_i + h_o} = \frac{501 \cdot 1120}{501 + 1120} = 346 \text{ Btu/h ft}^2\text{F}$$

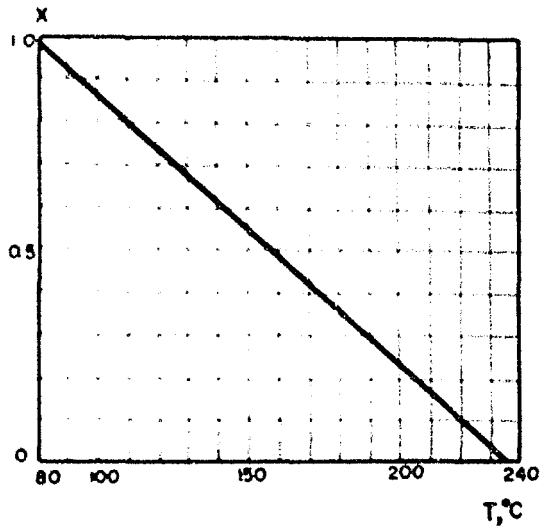
De la ecuación VII-4 se puede despejar la temperatura de calentamiento que es el valor que nos interesa calcular.

$$T_m = T + \frac{k(1-x) \Delta H_r}{U A V}$$

Por medio de ésta ecuación se puede calcular el perfil de temperaturas del medio de calentamiento. Este perfil está ilustrado en la figura VII-2 y en la tabla VII-3

TABLA VII-3

| x | T_m |
|------|-------|
| 0.00 | 235.0 |
| 0.10 | 219.4 |
| 0.20 | 203.8 |
| 0.30 | 188.3 |
| 0.40 | 173.0 |
| 0.50 | 157.6 |
| 0.60 | 141.9 |
| 0.70 | 126.6 |
| 0.80 | 110.7 |
| 0.90 | 95.5 |
| 0.99 | 81.6 |



CAPITULO VIII

TOXICIDAD.

La bencidina es un compuesto venenoso (7) que está clasificado como de toxicidad moderada, ya que si se le administra a un perro por las vías orales, se requiere -- de una dosis de 200 mg. para que el perro muera. Si la dosis es administrada subcutáneamente la cantidad letal para el animal será de 400 mg. Este veneno es de acción lenta -- ya que los animales intoxicados murieron en un lapso de tiempo comprendido entre las doce y veinticuatro horas.

Según la tabla de toxicidades, para una persona de regular constitución la -- dosis letal será de 30 g.

La forma de intoxicación (6) a la que está expuesto el trabajador es inhalan do los vapores de bencidina o bien por la introducción del veneno en los poros del cuerpo. Por las características de ésta intoxicación y la forma de producirse principalmente, se re comienda al obrero, que esté en contacto directo con este producto, se proteja con ropas de fácil lavado, mascarillas y lentes.

Los lugares donde las intoxicaciones son más frecuentes son en las torres de destilación, bombas, departamento de envases y los lavabos. Debiéndose extremar las -- precauciones en éstos sitios.

Se ha comprobado que la bencidina es un veneno activo que produce por --

contacto externas y eczemas (9). Bajo intoxicaciones más graves puede producirse exoftalmia o sea una destrucción completa del tejido ocular. Recientemente se ha hecho un estudio a enfermos de Dermatitis (215 casos) de los cuales se puede atribuir a la bencidina - el 45%.

Aparte de todas las enfermedades que se señalan la más peligrosa es la formación de Papiloma en la vejiga (8). Esta enfermedad en muchos casos ha degenerado en tumores del tipo canceroso. Prueba de esto lo tenemos en los tumores aparecidos en 85 trabajadores de la industria Francesa (19) que estuvieron en contacto con bencidina durante largo tiempo.

Otro peligro de intoxicación que presenta la bencidina es que por oxidación produce la quinona que es sumamente irritante a las mucosas nasales y a la piel en general. La bencidina se oxida fácilmente dando este producto por simple contacto con el aire.

Los síntomas que se pueden presentar en la intoxicación con la bencidina -- son (6): Dolor de cabeza, Náuseas, Vómito, Tos fuerte, Débil latido del corazón, sueño y en los casos donde la intoxicación es mayor y el ataque del veneno sea en la vejiga se presentan precipitaciones sanguíneas junto con la orina. Este tipo de intoxicación no es frecuente ya que se requiere que el obrero esté en contacto directo con la bencidina durante un tiempo muy largo.

Para reducir al máximo las intoxicaciones con bencidina aparte de las recomendaciones que se han hecho en el vestido, será conveniente que en la dieta alimenticia de los trabajadores se incluya una sobredosis de leche y sus derivados, calcio y azúcar.

Para cuando la intoxicación ya existe la administración de azúcar en la persona envenenada es positiva (39). La persona que ha sido atacada con bencidina en alguno de sus órganos presenta una regeneración de éstos si se le administra un tratamiento a base de glucosa y fructosa.

En el caso de una intoxicación leve (6) se recomienda que el enfermo tome excitantes, una ducha fría y sea colocado donde el aire esté limpio y fresco.

CONCLUSIONES.

Del análisis de mercado que se realizó en el capítulo VI se ve la importancia que tiene la bencidina en la industrialización Nacional. Una gran ventaja de éste -- producto es que con un equipo sumamente sencillo se puede producir bencidina de alta calidad. El equipo requerido consiste únicamente de un reactor catalítico para producir el hidrozobenceno, uno más para la producción de la bencidina, un filtro para separar el hidrozobenceno de la anilina, un decantador que separa la bencidina del difenilo y dos precalentadores para las soluciones alimentadas a los reactores. En éste proceso se tiene la ventaja adicional de que las materias primas con las que se trabaja son antioxidantes, además de que su poder corrosivo es mínimo. Por éstas características en la construcción de los equipos se puede emplear materiales convencionales de bajo costo.

Aparte de la simplicidad del equipo se tiene otro factor que puede ayudar a la economía del sistema. Esta consiste en que el vapor de calentamiento para el primer reactor ha de tener una temperatura sumamente elevada y que al sacarlo condensado es posible pasarlo a un tanque flash que produzca agua a la temperatura deseada para que caliente el reactor de bencidina y además vapor que caliente las soluciones alimentadas a los reactores.

Un factor que afecta el sistema es la baja velocidad de reacción que se tiene en el reactor de bencidina, pero la nueva tecnología desarrollada por Arcus (10) arroja un polímero de estireno sulfonado (ácido poliestirensulfónico) de peso molecular promedio

de 28,000 conteniendo 35.8 grupos ácidos por cada 100 moléculas de estireno. Este polímero tiene una actividad promedio 120 veces superior a los catalizadores convencionales, como se puede ver en la tabla A-2 de catalizadores expuesta en el apéndice.

Este catalizador no fue posible usarlo en el presente trabajo debido a que se carece de suficiente literatura para su aplicación.

Un punto importante en la fabricación de bencidina es que todas las solventes empleados son recuperables y tienen un precio de venta bajo. La única sustancia que se emplea que no es posible de recuperar es el ácido clorhídrico concentrado que sirve como catalizador en la reacción.

A P E N D I C E .

N O M E N C L A T U R A .

T A B L A A - I

| | |
|-----------------|---|
| A | AREA DE CALENTAMIENTO. |
| Ac | Acido Clorhídrico |
| Al | Alcohol Metílico. |
| An | Energía Atómica Localizada del Atomo "n" |
| Bz | Bencidina |
| CH ₂ | Concentración de Hidrazobenceno |
| CAc | Concentración de Acido Clorhídrico. |
| C _p | Calor específico |
| D | Difenilo |
| D _e | Diámetro Equivalente para transferencia de calor. |
| E | Energía Libre. |
| G | Gasto |
| h | Coeficiente de transferencia de calor |
| H ₂ | Hidrazobenceno |
| I | Intermediario |
| J | Factor para Transferencia de Calor. |
| k | Constante de Velocidad de reacción |
| k _c | Conductibilidad Térmica. |

| | |
|----------|--|
| L | Longitud del Propulsor en el agitador. |
| L_{mn} | Suma de la energía localizada entre los Átomos "m" y "n" |
| N | Revoluciones del agitador. |
| n_i | Número de Moles del componente "i" |
| P_m | Perímetro Mojado de transferencia de Calor. |
| PZ | Factor de Frecuencia en la ecuación de ARRHENIUS |
| Q | Calor generado. |
| r | Velocidad de reacción. |
| T | Temperatura |
| t | Tiempo |
| U | Coefficiente de transmisión de calor |
| V_r | Volumen de reacción. |
| W | Peso del fluido |
| x | Conversión de Hidrazobenceno. |
| μ | Concentración de iones hidrógeno totales. |
| μ | Viscosidad. |
| ρ | Densidad. |

TABLA A-2
DIFERENTES VALORES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD.

Los valores de las constantes de velocidad que se enlistan a continuación fueron tomados de diferentes publicaciones. La referencia a cada una de ellas está colocada en la primera columna de cada tabla.

Para la clasificación de cada uno de los valores se hizo una primera selección por el ácido catalizador y una subdivisión por el solvente usado.

CATALIZADOR: ACIDO CLORHIDRICO.

SOLVENTE: 96% Etanol-Agua.

| Ref. | HCl Mol/l | H ₂ Mol/l | Sal | Conc. ión fuer. | T °C | k |
|------|-----------|----------------------|-----|--------------------|------|---------|
| 18 | 0.1020 | 0.00135 | --- | 0.1020 | 25 | 0.03450 |
| 18 | 0.0510 | 0.00135 | --- | 0.0510 | 25 | 0.00551 |
| 18 | 0.1020 | 0.00135 | --- | 0.1020 | 15 | 0.01030 |
| 18 | 0.1020 | 0.00135 | --- | 0.1020 | 0 | 0.00152 |
| 22 | 0.1000 | 0.00100 | --- | 0.1000 | 0 | 0.00271 |
| 10 | 0.0500 | 0.01000 | --- | 0.0500 | 0 | 0.00240 |

CATALIZADOR: ACIDO CLORHIDRICO

SOLVENTE: 9% Etanol-Agua.

| Ref. | HCl Mol/l | H ₂ Mol/l | Sal | Conc. ión fuer. | T °C | k |
|------|-----------|----------------------|-----|--------------------|------|-----------|
| 22 | 0.1000 | 0.0010 | --- | 0.1000 | 0 | 0.0000355 |
| 22 | 0.1000 | 0.0010 | --- | 0.1000 | 22 | 0.0004050 |
| 15 | 0.1960 | 0.0100 | 0.2 | 0.3960 | 30 | 0.0270000 |
| 15 | 0.0953 | 0.0100 | 0.3 | 0.3953 | 30 | 0.0052500 |
| 15 | 0.2920 | 0.0100 | 0.1 | 0.3920 | 30 | 0.0638000 |

Catalizador:
Solvente:

ACIDO CLORHIDRICO
90% Etanol-Agua.

| Ref. | HCl Mol/l | H ₂ Mol/l | Sal | Conc. ión fuer. | T °C | k |
|------|-----------|----------------------|-----|--------------------|------|---------|
| 11 | 0.200 | 0.004 | --- | 0.200 | 0 | 0.00112 |

CATALIZADOR:
Solvente:

ACIDO CLORHIDRICO
70% Etanol-Agua

| Ref. | HCl Mol/l | H ₂ Mol/l | Sal | Conc. ión fuer. | T °C | k |
|------|-----------|----------------------|-----|--------------------|------|-----------------------|
| 20 | 0.0670 | 0.005 | --- | 0.0670 | 25 | 1.35×10^{-4} |
| 20 | 0.0670 | 0.005 | --- | 0.0670 | 9 | 2.11×10^{-5} |
| 20 | 0.0670 | 0.005 | --- | 0.0670 | 0 | 6.87×10^{-6} |

CATALIZADOR:
Solvente:

ACIDO CLORHIDRICO
52% Etanol-Agua.

| Ref. | HCl Mol/l | H ₂ Mol/l | Sal | Conc. ión fuer. | T °C | k |
|------|-----------|----------------------|-------|--------------------|------|-----------------------|
| 33 | 0.0203 | 0.0027 | 0.182 | 0.2031 | 20 | 6.30×10^{-5} |
| 33 | 0.0203 | 0.0027 | 0.182 | 0.2031 | 30 | 1.47×10^{-4} |
| 33 | 0.0508 | 0.0027 | 0.152 | 0.2031 | 20 | 3.92×10^{-4} |
| 33 | 0.0508 | 0.0027 | 0.152 | 0.2031 | 30 | 8.84×10^{-4} |
| 33 | 0.1015 | 0.0027 | 0.101 | 0.2031 | 20 | 1.54×10^{-3} |
| 33 | 0.1015 | 0.0027 | 0.101 | 0.2031 | 30 | 3.18×10^{-3} |
| 33 | 0.1523 | 0.0027 | 0.051 | 0.2031 | 20 | 3.56×10^{-3} |
| 33 | 0.1523 | 0.0027 | 0.051 | 0.2031 | 30 | 7.20×10^{-3} |
| 33 | 0.2031 | 0.0027 | 0.000 | 0.2031 | 20 | 6.47×10^{-3} |
| 33 | 0.2031 | 0.0027 | 0.000 | 0.2031 | 30 | 1.30×10^{-2} |

CATALIZADOR: HClO₄
Solvente:

60% Dioxano-Agua.

| Ref. | Ac. Mol/l | H ₂ Mol/l | Sal | Cons. ión fuer. | T °C | k |
|------|-----------|----------------------|-------|--------------------|------|---------|
| 12 | 0.1980 | 0.004 | 0.802 | 1.000 | 20 | 0.00114 |
| 12 | 0.2970 | 0.004 | 0.701 | 1.000 | 20 | 0.00310 |
| 12 | 0.3430 | 0.004 | 0.65 | 1.000 | 20 | 0.00475 |
| 12 | 0.4350 | 0.004 | 0.565 | 1.000 | 20 | 0.00670 |
| 12 | 0.5400 | 0.004 | 0.460 | 1.000 | 20 | 0.01190 |
| 12 | 0.6400 | 0.004 | 0.360 | 1.000 | 20 | 0.02200 |
| 12 | 0.7650 | 0.004 | 0.235 | 1.000 | 20 | 0.04200 |
| 12 | 0.8770 | 0.004 | 0.123 | 1.000 | 20 | 0.06800 |
| 12 | 1.0000 | 0.004 | 0.000 | 1.000 | 20 | 0.13000 |

| Ref. | Solvente | Catalizador | Conc. ácido. |
|------|-----------------|-----------------------|--------------|
| 10 | 90% Etanol-Agua | Bencensulfónico | 0.050 |
| 10 | 90% Etanol-Agua | Poliestiren-sulfónico | 0.050 |
| 22 | 70% Etanol-Agua | HCO-CCl | 0.100 |
| 19 | 60% Etanol-Agua | Fórmico | 0.013 |
| 19 | 60% Etanol-Agua | Glicólico | 0.013 |
| 19 | 60% Etanol-Agua | Cloracético | 0.013 |
| 19 | 60% Etanol-Agua | Salisílico | 0.013 |
| 19 | 60% Etanol-Agua | Cianacético | 0.013 |

| H_2 Mol/l | Sal | Conc. ión fuer. | T °C | k |
|-------------|-----|-----------------|------|---------|
| 0.010 | --- | 0.050 | 0 | 0.00027 |
| 0.010 | --- | 0.050 | 0 | 0.03200 |
| 0.001 | --- | 0.100 | 22 | 0.07880 |
| 0.001 | --- | 0.013 | 13 | 0.00270 |
| 0.001 | --- | 0.013 | 13 | 0.00810 |
| 0.001 | --- | 0.013 | 13 | 0.01330 |
| 0.001 | --- | 0.013 | 13 | 0.01620 |
| 0.001 | --- | 0.013 | 13 | 0.03680 |

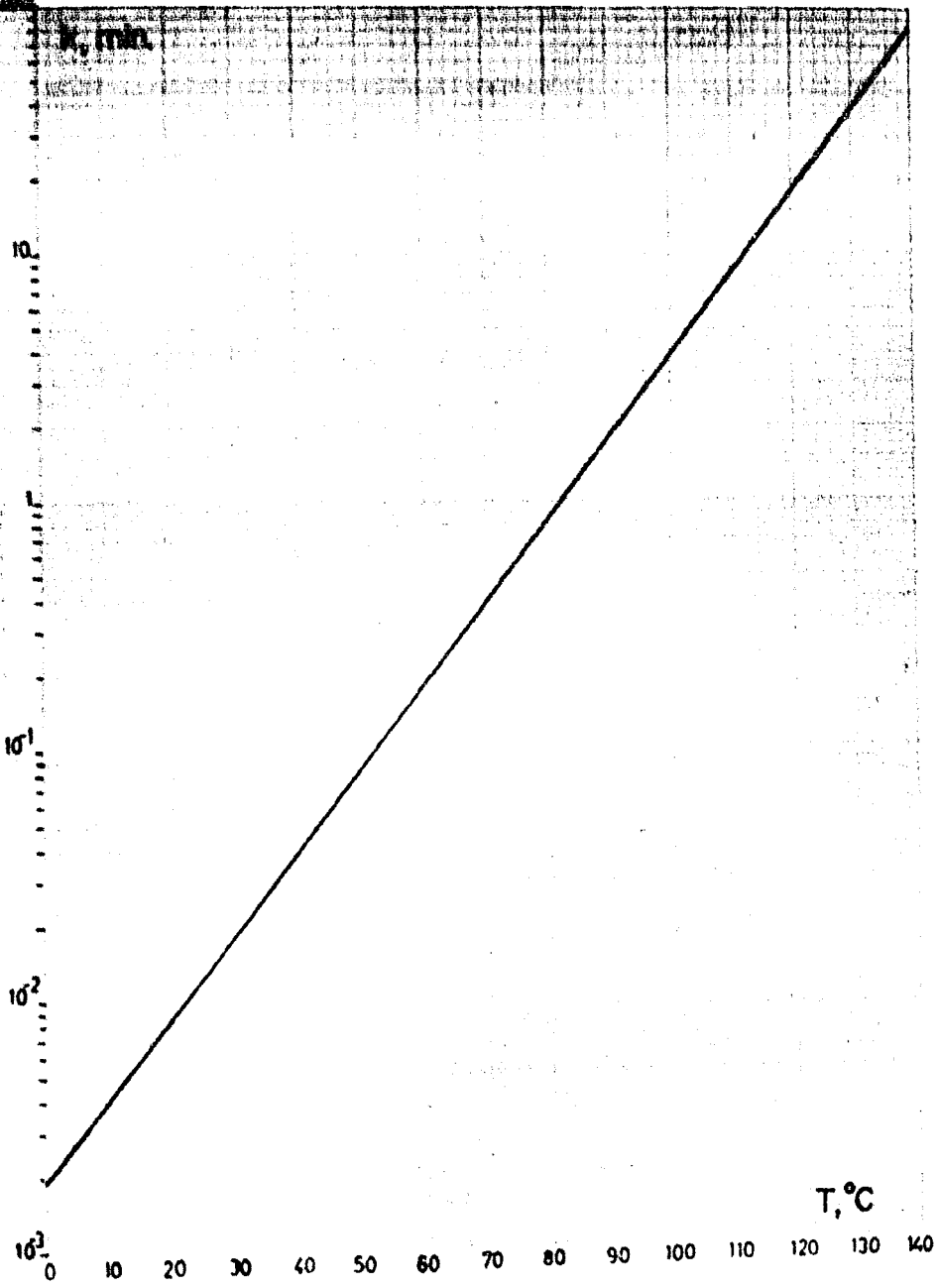
TABLA A-3

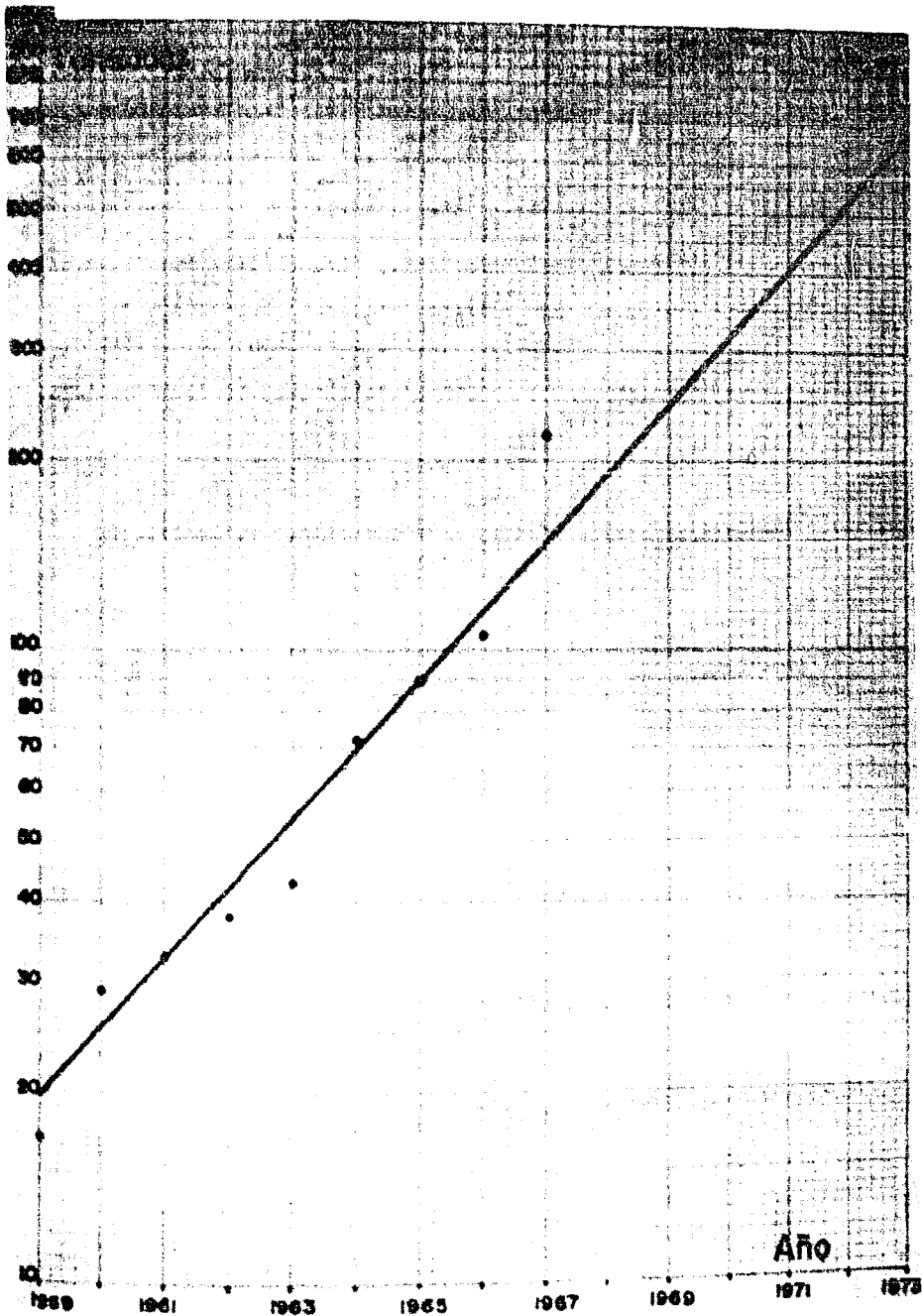
COLORANTES DERIVADOS DE LA BENCIDINA.

| NOMBRE COMERCIAL | NUMERO DE CLAVE. |
|----------------------------|------------------|
| AMARILLO GRO Para mordente | 109 |
| FLOVINA DIAMANTE G | 110 |
| CONGO ROJO | 370 |
| CONGO CORINTO G | 375 |
| CONGO RUBINA | 376 |
| CONGO ANARANJADO G | 377 |
| ESCARLATA DE DIAMINA B | 382 |
| BURDEOS COV | 385 |
| VIOLETA TRISULFON B | 387 |
| VIOLETA DE OXAMINA | 393 |
| VIOLETA DE DIAMINA N | 394 |
| NEGRO DE DIAMINA RO | 395 |
| ROJO FIJO DE BENZOL 98L | 400 |
| NEGRO DE DIAMINA BH | 401 |
| BENZOCIANA R | 405 |
| AZUL BENZO BB | 406 |
| ANARANJADO BRILLANTE G | 409 |
| GRISOMINA G | 410 |
| AMARILLO DE CRISALINA G | 411 |
| ANARANJADO BENZO R | 415 |



| NOMBRE COMERCIAL | NUMERO DE CLAVE. |
|-------------------------|------------------|
| ROJO FIJO DE DIANCINA F | 419 |
| PARDO DE DIAMINA M | 420 |
| PARDO DE DIAMINA B | 423 |
| ROJO POLAR | 433 |
| NEGRO AZUL DIAZO RS | 552 |
| DIAMINA CAFE G | 559 |
| TRISULFONICO CAFE | 561 |
| NEGRO DIRECTO EH Ex | 581 |
| NEGRO DIRECTO RH Ex | 582 |
| CLORAZOL VERDE OSCURO | 583 |
| CLORAMINA VERDE B | 589 |
| CLORAMINA AZUL 3G | 590 |
| DIAMINA VERDE B | 593 |
| DIAMINA VERDE G. | 594 |
| BENZAMINA CAFE 3GO | 596 |
| CONGO CAFE R | 601 |
| CHICAGO NARANJA G | 633 |
| PYRAZOL NARANJA | 653 |
| ECLIPSE AMARILLO | 951 |
| I JGENO AMARILLO G | 952 |
| IMMEDIAL AMARILLO GG | 955 |





Año

1959 1961 1963 1965 1967 1969 1971 1973

BIBLIOGRAFIA .

- 1.- REACTION KINETICS FOR CHEMICAL ENGINEERS.
STANLEY M. WALAS.
1959, Ed. MC GRAW-WILL, NEW YORK.
- 2.- CHEMICAL REACTION ENGINEERING.
OCTAVE LEVENSPIEL
1966, ed. JOHN WILEY & SONS, NEW YORK.
- 3.- CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES
HOUGEN and WATSON
1966, Tomo III, ed. JOHN WILEY, NEW YORK.
- 4.- PROCESS HEAT TRANSFER
D.Q. KERN
1950, ed MC GRAW HILL, NEW YORK.
- 5.- CHEMICAL KINETICS
B. STEVENS.
1965, Ed. CHAPMAN & HALL, LONDON.
- 6.- ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA
KIRK - OTHMER
1963, Tomo III, Pág. 109, ed. U.T.A., México.
- 7.- HANDBOOK OF TOXICOLOGY
WILLIAM S. SPECTOR
1956, Tomo III, Pág. 43, ed. SOC. TOXICOLOGY, LONDON
- 8.- POISONING
W.F. VON OETTINGEN
1958, Pág. 261 ed VAN NOSTRAND, LONDON
- 9.- THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF INDUSTRIAL POISONS
M.B. JACOBS.
1949, Pág. 716-7 ed VAN NOSTRAND, LONDON

- 10.- CATALYSIS OF THE BENZIDINE REARRANGEMENT BY POLYSTYRENE
SULPHONIC ACID.
C.L. ARCUS, T. J. HOWARD and D. S. SOUTH
CHEM. IND. 42, 1756-7 (1964)
- 11.- MECHANISM OF BENZIDINE AND SEMIDINE REARRANGEMENTS.
D.V. BANTHORPE and E. D. HUGHES.
J. CHEM. SOC. 3308-12 (1962)
- 12.- MECHANISM OF BENZIDINE AND SEMIDINE REARRANGEMENTS.
D.V. BANTHORPE E. D. HUGHES and C. INGOLD.
J. CHEM. SOC. 3294-8 (1962)
- 13.- DETERMINACION DE MERCURIO Y COBRE CON BENCIDINA
J.R. BARCELO
INFORME MICROQUIMICO I N° 2 23-5 (1956)
- 14.- FRENCH CASES OF PROFESSIONAL CANCER
J.L. BILLIARD and DUCHESNE
ACTA UNIO. INTERN. CANCERUM. 16,284, (1960)
- 15.- THE INTRAMOLECULAR NATURE OF THE BENZIDINE REARRANGEMENT.
G.L. BLOINK and K. H. PAUSACKER
J. CHEM. SOC. 950-3 (1950)
- 16.- TWIN-ELECTRODE THIN-LAYER ELECTROCHEMISTRY.
B. MC.DUFFIE, L.B. ANDERSON and C.N. REILLEY
ANAL. CHEM. 38, 883-90 (1966)
- 17.- KINETIC FORM OF THE BENZIDINE AND SEMIDINE REARRANGEMENTS.
C.A. BUNTON, C.K. INGOLD and M. M. MHALA
J. CHEM. SOC. 1906-11 (1957)
- 18.- KINETICS OF THE REARRANGEMENTS OF HYDRAZOBENCENO.
R. B. CARLIN, R. G. NELB and R. C. ODIOSO.
J. AM. CHEM. SOC. 73, 1002-7 (1951)
- 19.- THE MECHANISM OF THE BENZIDINE REARRANGEMENT.
M.D. COHEN and G.S. HAMMOND
J. AM. CHEM. SOC. 75, 880-3, (1953)
- 20.- THE BENZIDINE REARRANGEMENT.
L. J. CROCE and J. D. GETTLER.
J. AM. CHEM. SOC. 75, 874-9, (1953)

- 21.- THE MECHANISM OF BENZIDINE-TYPE REARRANGEMENTS.
M. J. S. DEWAR,
J. CHEM. SOC. 406-8 (1946)
- 22.- THE KINETICS OF SOME BENZIDINE REARRANGEMENTS.
M. J. S. DEWAR,
J. CHEM. SOC. 777-80, (1946)
- 23.- THE DUPLEX BASICITY OF ARYLAMINAS AND THE BENZIDINE REARRANGEMENT.
L. L. FERSTANDIG,
TETRAHEDRON LETTERS 19, 1235-42, (1963)
- 24.- STEREOCHEMISTRY OF THE BENZIDINE TRANSFORMATION
D. L. HAMMICK and S. F. MASON
J. CHEM. SOC. 638-41, (1946)
- 25.- THE MECHANISM OF THE BENZIDINE REARRANGEMENT.
G. S. HAMMOND and H. J. SHINE,
J. AM. CHEM. SOC. 72, 220-1, (1950)
- 26.- COMPARATIVE STUDY OF THE KINETICS OF THE BENZIDINE REARRANGEMENT BY FOUR ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES.
D. N. OGLESBY, J. D. JOHNSON and C. N. REILLEY,
ANAL. CHEM. 38, 385-91, (1966)
- 27.- EFECTO DE LA PRESION EN EL REARREGLO DE BENCIDINA
J. OSUGI and T. HITOUJI
REV. PHYS. CHEM. JAPAN 34, 88-96, (1964)
CHEM. ABSTRACTS. 63, 8153g, (1965).
- 28.- PIGMENTS FOR SYNTETIC RESINS
Y. S. PAIKACHEV and S. S. FROLOV,
KHIM. PROM. 242-3, (1962)
- 29.- ANTIOXIDANTES EN ACEITES DE MAQUINARIA.
V. D. REZNIKOV
TEKH. SOVESHCHANIYA 239-49, (1960)
- 30.- MECHANISM OF THE BENZIDINE TRANSFORMATION
R. ROBINSON,
J. CHEM. SOC. 220-40, (1941).
- 31.- INVESTIGATION OF FIRST-ORDER CHEMICAL REACTIONS FOLLOWING TRANSFER BY A STEP FUNCTIONAL CONTROLLED POTENTIAL METHOD.
W. M. SCHWARZ and I. SHAIN,
J. PHYS. CHEM. 68, 30-40, (1965).

- 32.- HUCKEL MOLECULAR ORBITAL COMPUTATIONS TO DESCRIBE THE
BENZIDINE REARRANGEMENT.
L. C. SNYDER.
J. AM. CHEM. SOC. 84, 340-7 (1962)
- 33.- EFFECT OF TEMPERATURE, MEDIUM AND SALT CONCENTRATION ON
THE KINETICS OF THE REARRANGEMENT OF HYDRAZOBENZENE.
V. STERBA and M. VECERA
COLL. CZECHOSLOVAK. CHEM. COMMUN. 31, 3486-99, (1966)
- 34.- ACTION OF CALCIUM, GLUCOSA AND FRUCTOSA IN POISONING.
H. THOLEN and A. PLETSCHER.
HELV. PHYSIOL. ET. PHARMACOL. ACTA 12, 293, (1954)
- 35.- THE PREPARATION OF BENZIDINE
M. ZISIC and V. PREMRU
KEM. ZBORNIK. 139-42, (1951)
CHEM. ABSTRACTS. 48, 10687d, (1954)
- 36.- POLIAMIDAS.
O. Y. FEDOTOVA.
U.R.S.S. 127,391 MARZO 25, (1960)
- 37.- COLORANTES PARA EL PELO
F. W. LANGE.
GERMANY. 1.176,318 AGOSTO 20, (1964)
- 38.- BENZIDINE PRODUCTION
J. HESS
CZECHOSLOVAK. 100,482 AGOSTO 15, (1961)
- 39.- MATERIAL FOTOGRAFICO
HORIZONS
FRANCE. 1.314,392 ENERO 11, (1963)
- 40.- ESTABILIZADOR DE HULE NATURAL.
NATURAL RUBBER PRODUCERS ASSOCIATION
BRITISH. 869,283 MAYO 31, (1961).