



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ANHÍDRIDO  
TETRABROMOFTÁLICO COMO PLASTIFICANTE QUE IMPARTE  
RETARDANCIA A LA FLAMA A DIFERENTES POLÍMEROS DE USO  
INDUSTRIAL**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q. CARLOS FRANCISCO HERNÁNDEZ MÉNDEZ

ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ  
FACULTAD DE QUÍMICA

CDMX, SEPTIEMBRE 2018



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	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Vocal	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Vocal	Dr. Alfredo Maciel Cerda
Secretario	Dr. Celestino Montiel Maldonado

**TUTOR:**

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

**SUSTENTANTE:**

I.Q. Carlos Francisco Hernández Méndez

Lugar donde se desarrolló el trabajo: Laboratorio L-212, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

## DEDICATORIA

No podría dedicar este trabajo a otras personas que no sean mis padres. Esas dos personas que en todo momento han estado a mi lado brindándome todo su apoyo y cariño.

Las palabras plasmadas en estas líneas jamás serían capaces de mostrar todo lo que ustedes representan en mi vida.

Muchas gracias por todo mamá y papá.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una de las cosas más valiosas en el mundo: conocimientos.

A mis padres, por su apoyo, cariño y compañía a lo largo de toda mi vida.

Al Dr. Javier Cruz, en general, por su tutoría durante la maestría.

A Fernando Rosas, por la asesoría en el trabajo y la amistad mostrada durante el tiempo de conocerlo.

A todas y cada una de las personas (amigos y familiares) que en distintos momentos de mi vida me han mostrado su apoyo. Para evitar omitir a alguno, no menciono a nadie en particular, los englobo a todos ustedes en estas líneas.

**ÍNDICE**

ÍNDICE DE FIGURAS _____	iii
ÍNDICE DE TABLAS _____	v
ABREVIATURAS _____	vii
1 INTRODUCCIÓN _____	1
1.1 OBJETIVO GENERAL _____	4
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES _____	4
2 MARCO TEÓRICO _____	5
2.1 EL FUEGO _____	5
2.2 RETARDANTES DE FLAMA _____	7
2.2.1 TIPOS DE RETARDANTES DE FLAMA _____	8
2.2.2 EFECTOS DE ACTUACIÓN DE LOS RETARDANTES DE FLAMA _____	9
2.3 HALÓGENOS _____	10
2.3.1 BROMO _____	12
2.3.1.1 USOS DEL BROMO _____	12
2.3.1.2 EFECTOS DEL BROMO SOBRE LA SALUD _____	13
2.3.1.3 EFECTOS DEL BROMO EN EL MEDIO AMBIENTE _____	15
2.4 REACCIONES DE BROMACIÓN _____	16
2.5 ANHÍDRIDO TETRABROMOFTÁLICO _____	24
2.5.1 REACCIONES PARA OBTENER ANHÍDRIDO TETRABROMOFTÁLICO _____	25
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL _____	29
3.1 REACCIÓN POR DESARROLLAR _____	29
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL _____	30
3.2.1 METODOLOGÍA GENERAL PARA LAS REACCIONES DE BROMACIÓN _____	30
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS _____	33
4.1 RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE BROMACIÓN _____	33
4.1.1 PRIMERAS REACCIONES _____	33
4.1.2 TIEMPO DE REACCIÓN _____	43
4.1.3 TEMPERATURA _____	48
4.1.4 CANTIDAD DE CATALIZADOR _____	49
4.1.5 CANTIDAD DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO _____	52
4.1.6 CANTIDAD DE CATALIZADOR, SEGUNDA SERIE _____	56

---

---

4.1.7 REACCIONES 42 Y 43 _____	59
4.1.8 TIEMPO DE ADICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y YODO __	61
4.1.9 NÚMERO DE ADICIONES _____	67
4.1.10 RELACIÓN YODO/PERÓXIDO DE HIDRÓGENO _____	69
4.1.11 TEMPERATURA DE REACCIÓN, SEGUNDA SERIE _____	71
4.1.12 ADICIÓN DE BROMO _____	76
4.1.14 REACCIONES CON UN MAYOR CONTENIDO DE BROMO _____	81
4.1.15 REACCIONES CON SEPARACIONES INTERMEDIAS _____	85
4.2 MECANISMO DE REACCIÓN _____	91
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO _____	93
4.4 PROPUESTA DE PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO TETRABROMOFTÁLICO _____	95
4.4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO _____	95
4.4.2 BALANCE DE MASA _____	102
5 CONCLUSIONES _____	109
5.1 RECOMENDACIONES _____	110
6 BIBLIOGRAFÍA _____	112
APÉNDICE A CÁLCULOS REALIZADOS PARA EL BALANCE DE MASA	A1
APÉNDICE B CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS EN LA MEZCLA DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN _____	B1

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1. Triángulo del fuego. _____	6
Figura 2.2. Tetraedro del fuego. _____	7
Figura 2.3. Esquema general de la reacción de bromación de alcanos. ___	17
Figura 2.4. Estabilidad de los radicales primarios, secundarios y terciarios.	17
Figura 2.5. Bromación de un compuesto que tiene más de un tipo de hidrógenos. _____	18
Figura 2.6. Bromación de alquenos con bromo. _____	18
Figura 2.7. Bromación de alquenos usando ácido bromhídrico. _____	19
Figura 2.8. Estabilidad de los carbocationes. _____	19
Figura 2.9. Mecanismo de bromación de compuestos aromáticos catalizada por un ácido de Lewis. _____	20
Figura 2.10. Bromación de aromáticos usando $\text{NaBrO}_3$ . _____	21
Figura 2.11. Ejemplos de bromaciones usando $\text{NaBr}$ y $\text{NaIO}_4$ . _____	21
Figura 2.12. Bromación de aromáticos usando $\text{NaIO}_4$ y $\text{LiBr}$ . _____	22
Figura 2.13. Bromación de aromáticos con $\text{CaBr}_2$ y $\text{Br}_2$ . _____	23
Figura 2.14. Ejemplos de bromaciones usando $\text{CaBr}_2/\text{Br}_2$ . _____	24
Figura 2.15. Reacción de anhídrido tetrabromoftálico y 2-etilhexanol. ___	25
Figura 2.16 Obtención del anhídrido tetrabromoftálico con ácido sulfúrico fumante. _____	26
Figura 2.17. Reacción de oxidación de la tetrabromotetralina. _____	27
Figura 2.18. Reacción de bromación para obtener tetrabromotetralina. ___	28
Figura 3.1. Reacción de bromación del anhídrido ftálico con bromo, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y yodo. _____	29
Figura 4.1. Sistema de reacción A. _____	34



Figura 4.2. Sistema de reacción B. _____	36
Figura 4.3. Sistema de reacción C. _____	41
Figura 4.4. Tendencias de las reacciones para determinar tiempo de reacción. _____	47
Figura 4.5. Impacto del incremento de la cantidad de catalizador. _____	51
Figura 4.6. Impacto de la cantidad $H_2O_2$ en el porcentaje de bromación. _	55
Figura 4.7. Impacto de la cantidad de catalizador en el porcentaje de bromación. _____	59
Figura 4.8. Esquema de las adiciones múltiples de yodo y peróxido. _____	64
Figura 4.9. Porcentaje de bromación y de anhídrido tetrabromoftálico obtenido al modificar la mezcla de $H_2O_2/H_2SO_4$ . _____	65
Figura 4.10. Porcentaje de bromación y de contenido de TBPA en las reacciones 54, 57 y 58. _____	71
Figura 4.11. Porcentaje de bromación de las reacciones con temperatura de 50 a 70°C. _____	75
Figura 4.12. Sistema de reacción D. _____	78
Figura 4.13. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de bromación de AF. _____	92
Figura 4.14. Cromatograma del producto de la reacción 90. _____	93
Figura 4.15. Espectro de infrarrojo del producto de la reacción 90. _____	94
Figura 4.16. Diagrama de flujo de proceso: Propuesta de proceso para la obtención de anhídrido tetrabromoftálico. _____	100
Figura B1. Cromatograma de materia prima y anhídridos mono y dibromoftálico. _____	B1
Figura B2. Cromatograma de anhídrido tri y tetrabromoftálico. _____	B2

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas de los halógenos. _____	11
Tabla 2.2. Propiedades del anhídrido tetrabromoftálico. _____	25
Tabla 4.1. Condiciones de trabajo de las reacciones 1 a 3. _____	35
Tabla 4.2. Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 1, 4 y 5. _____	37
Tabla 4.3. Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 5, 6, 7 y 9. _____	39
Tabla 4.4. Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 10, 11 y comparación con la reacción 5. _____	42
Tabla 4.5. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar tiempo de reacción. _____	44
Tabla 4.6. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar temperatura de reacción. _____	49
Tabla 4.7. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar cantidad de catalizador. _____	50
Tabla 4.8. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . _____	53
Tabla 4.9. Condiciones y resultados de la 2da serie para determinar cantidad de catalizador. _____	57
Tabla 4.10. Condiciones y resultados de las reacciones 42 y 43. _____	60
Tabla 4.11. Condiciones y resultados de la serie de reacciones para determinar tiempo y número de adiciones. _____	62
Tabla 4.12. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar número de adiciones. _____	68
Tabla 4.13. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar relación yodo/peróxido. _____	70
Tabla 4.14. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar temperatura de reacción. _____	72

Tabla 4.15. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar adición de bromo. _____	77
Tabla 4.16. Condiciones y resultados de las reacciones basadas en la reacción 66. _____	80
Tabla 4.17. Condiciones y resultados de las reacciones con mayor contenido de bromo. _____	82
Tabla 4.18. Condiciones y resultados de las reacciones con separaciones intermedias. _____	87
Tabla 4.19. Balance de masa del proceso para producir anhídrido tetrabromoftálico. _____	103

**ABREVIATURAS**

A. C.	Antes de cristo.
AMJB	Asociación Mexicana de Jefes de Bomberos
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
GC-MS	Cromatografía de gases con espectrometría de masas
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
F <sub>2</sub>	Flúor
Cl <sub>2</sub>	Cloro
Br <sub>2</sub>	Bromo
I <sub>2</sub>	Yodo
At	Astato
K	Kelvin, unidad de temperatura
g/mol	Gramos sobre mol, unidad de masa molar
kg/m <sup>3</sup>	Kilogramos sobre metro cúbico, unidad de densidad
CFC's	Cloroflouorocarbonos
NaOH	Hidróxido de sodio
RPM	Revoluciones por minuto
M	Molar, unidad de concentración
NaBrO <sub>3</sub>	Bromato de sodio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
°C	Grados Celsius, unidad de temperatura
CaBr <sub>2</sub>	Bromuro de calcio
HBr	Ácido bromhídrico
AF	Anhídrido ftálico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
MB	Anhídrido monobromoftálico
DB	Anhídrido dibromoftálico
TrB	Anhídrido tribromoftálico

TeB	Anhídrido tetrabromoftálico
TBPA	Anhídrido tetrabromoftálico
Temp.	Temperatura
t	Tiempo
g/mL	Gramos sobre mililitro, unidad de densidad
RM	Relación molar
Kg/L	Kilogramos sobre litro, unidad de densidad
Kg	Kilogramos, unidad de masa
L	Litros, unidad de volumen
atm.	atmósfera, unidad de presión
PVC	Poli (cloruro de vinilo)

## 1 INTRODUCCIÓN

El universo se formó hace unos 13,700 millones de años. Nuestro planeta Tierra tiene unos 4,500 millones de años y se tiene registro de la aparición de los primeros humanos hace 140,000 años.

Las condiciones de nuestro planeta durante el tiempo que el hombre lo ha habitado han variado enormemente; ha vivido épocas de sequías, también ha pasado grandes épocas glaciales, etcétera. El humano se ha tenido que adaptar a las condiciones del medio. Es capaz de vivir en zonas frías, templadas y calurosas, puede habitar en distintas altitudes, con el cambio de presión y disponibilidad de oxígeno en el aire que ello implica.

Además, durante el tiempo que los humanos han habitado la tierra, cada día ha surgido un problema nuevo, así como distintas soluciones para dichos problemas. Existen algunos avances tecnológicos que han sido fundamentales y han dejado huella en la historia. Uno de estos avances fue el control del fuego, lo cual fue muy importante pues permitió que el humano tuviera una fuente de calor que lo protegiera del frío, de igual forma le sirvió como protección de los depredadores y, por supuesto, también le sirvió para cocinar sus alimentos.

Pero no todo lo relacionado con el fuego ha sido bueno para la humanidad, pues por su propia naturaleza ha sido protagonista de diversas tragedias que también han dejado huella, pues ha sido capaz de borrar ciudades enteras, ha destruido construcciones históricas tales como el Templo de Artemisa o los Jardines Colgantes de Babilonia, ambas estructuras declaradas como maravillas del mundo. Actualmente, el fuego sigue siendo causante de accidentes donde se pierden vidas humanas y bienes materiales. De esta manera, el fuego es aliado y enemigo de la humanidad.

En México, existe un alarmante incremento en el número de incendios anual del 10%. De acuerdo con la Asociación Mexicana de Jefes de Bomberos (AMJB), en la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey ocurrieron alrededor de 30,000 incendios tan solo durante el 2016.<sup>(21)</sup> Estos incendios provocaron la muerte de poco más de 3,000 personas, siendo niños las principales

víctimas, además provocaron daños por casi 5 billones de pesos. El 53% de los incendios ocurrieron en hogares, y de ellos, en el 41% fueron generados por un cortocircuito.

Sumado a lo anterior, estos incendios generaron cerca de 11000 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>, las cuales fueron liberadas a la atmósfera, lo que ocasionó un considerable daño ambiental.

Por ello, se busca crear agentes retardantes de flama que sirvan para inhibir o disminuir la velocidad de propagación del fuego, lo que otorga una protección a los materiales a los que se les adiciona dichos agentes.

Los primeros productos retardantes de flama datan de alrededor del año 400 A.C., cuando las maderas eran cubiertas con vinagre para protegerlas del fuego.

Actualmente, el uso de retardantes de flama se ha extendido a una infinidad de aplicaciones: madera, componentes electrónicos, polímeros, materiales de construcción, etcétera. El desarrollo de nuevos productos que actúen como retardantes de llama es una tarea diaria.

Uno de los tipos de agentes retardantes de flama más empleados son los derivados bromados, los cuales han sido criticados por los efectos que causan sobre el ambiente. Sin embargo, también son unos de los que mejores efectos de protección entregan sobre los productos a los que son aplicados.

El anhídrido tetrabromoftálico es un compuesto que puede ser empleado como agente retardante de flama con un campo de aplicación muy extenso. Es empleado como aditivo retardante en distintos polímeros y resinas. A diferencia de otros compuestos bromados, el anhídrido tetrabromoftálico no ha mostrado efectos negativos sobre el ambiente o la salud por su uso como retardante de llama.

En nuestro país, una empresa que se dedica a la producción de plastificantes se encuentra interesada en la producción de anhídrido tetrabromoftálico, pues

al reaccionarlo con 2-etilhexanol producen un plastificante que imparte retardancia a la llama en distintos polímeros, principalmente en el PVC.

En México, durante algún tiempo una empresa llevó a cabo la bromación del anhídrido ftálico con el objetivo de producir anhídrido tetrabromoftálico, pero el porcentaje de bromación que tenía su producto era demasiado bajo para poder utilizarse como base para el plastificante retardante de llama.

Diversas empresas en México y el mundo producen anhídrido ftálico, lo que la hace una excelente materia prima dada su alta disponibilidad en el mercado.

En este trabajo se busca obtener anhídrido tetrabromoftálico a partir de anhídrido ftálico, el cual servirá como base para producir un plastificante retardante de llama para distintos polímeros.

Si bien ya existen algunas reacciones reportadas para producir anhídrido tetrabromoftálico, es importante desarrollar una nueva reacción donde se utilice anhídrido ftálico como materia prima, ya que se trata de un compuesto barato y de alta producción en el país; además se busca una reacción donde se disminuya la temperatura de reacción para tener ahorro de energía y que las condiciones de trabajo sean menos severas.

En el capítulo 2 se presenta la información necesaria para el desarrollo de la investigación. En el capítulo 3 se muestra todo el desarrollo experimental, se describe la metodología que fue empleada, los resultados obtenidos, así como el análisis de los mismos. Se realiza también una propuesta de proceso para la producción industrial del anhídrido tetrabromoftálico, basado en los resultados experimentales.

Finalmente, en el capítulo 4 se muestran las conclusiones de este trabajo, así como las recomendaciones para trabajos futuros.



## 1.1 OBJETIVO GENERAL

Establecer las condiciones de reacción a nivel laboratorio para la obtención de anhídrido tetrabromoftálico a partir de anhídrido ftálico, para poder ser usado como base para la producción de un plastificante retardante de llama.

## 1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Estudiar experimentalmente las variables de reacción más importantes para la bromación de anhídrido ftálico para la obtención de anhídrido tetrabromoftálico.
- Caracterizar los anhídridos ftálico, monobromoftálico, dibromoftálico, tribromoftálico y tetrabromoftálico mediante GC-MS y FT-IR.
- Proponer un proceso para la producción de anhídrido tetrabromoftálico a nivel industrial, basado en los resultados experimentales obtenidos a nivel laboratorio.

## 2 MARCO TEÓRICO

En este capítulo, se presenta la información bibliográfica relacionada con el trabajo de investigación, de tal manera que sea posible describir, explicar y predecir el comportamiento de los fenómenos presentes dentro de este trabajo, se establece de esta forma los parámetros que permitan llegar a resultados más útiles y con una aplicación más amplia.

Se trata de que esta sección sea lo más breve y sencilla posible, cubriendo la mayor parte de los aspectos relacionados con la investigación, pero sin sacrificar profundidad y contenido valioso.

El marco teórico está compuesto, en primer lugar, por lo referente a la definición del fuego; después se incluye la descripción de los retardantes de fuego, los tipos que hay y la forma en que actúan. Posteriormente, se encuentra información sobre los halógenos, se tiene mayor enfoque en el bromo, sus usos y los efectos que tiene sobre la salud y el medio ambiente. Finalmente, se describen distintas reacciones de bromación y en específico reacciones para obtener anhídrido tetrabromoftálico.

### 2.1 EL FUEGO

El fuego es la emisión de luz y calor como resultado de la combustión de un material. La combustión se puede definir como una reacción de oxidación violenta; dicha reacción es exotérmica. Durante la reacción, es característica la aparición de una llama, que es la masa gaseosa incandescente que emite luz y calor, que se encuentra en contacto con la sustancia combustible.

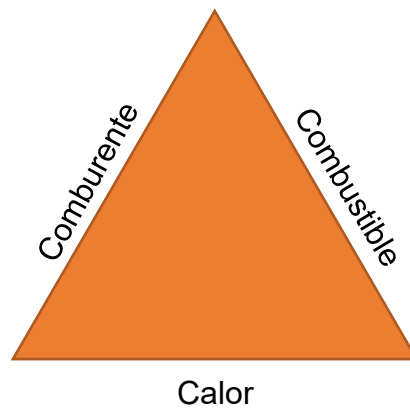
Se han desarrollado dos modelos que explican la existencia del fuego: el triángulo del fuego y el tetraedro del fuego.

#### a) Triángulo del fuego <sup>(22)</sup>

Esta teoría describe que para que el fuego se presente, es necesario que existan 3 elementos:

- Combustible: es el material que sufrirá la combustión, puede ser sólido, líquido o gaseoso.
- Comburente: es oxígeno y se requiere en grandes cantidades; generalmente no es problema ya que el aire que nos rodea contiene grandes cantidades de oxígeno.
- Calor: para que el fuego comience se requiere de energía, puede provenir de una chispa, una corriente eléctrica, entre otros.

Si no se tiene alguno de los elementos del triángulo, el fuego no se presentará. De igual forma, si durante la combustión se retira el combustible o el oxígeno, el fuego no tendrá la capacidad de continuar.



---

Figura 2.1. Triángulo del fuego.

b) Tetraedro del fuego <sup>(24)</sup>

Una vez que inicia el fuego, normalmente este continúa sin ningún problema hasta que solo quedan cenizas.

Por ello, se ha observado que además de los elementos que describe el triángulo del fuego, existe un cuarto elemento para que se mantenga el fuego: la reacción en cadena.

Cuando el fuego ha iniciado, aparecen las llamas y se libera una enorme cantidad de calor, esto facilita que el combustible y el oxígeno se combinen y el fuego continúe generando más llamas y calor. Esta reacción en cadena continuará mientras exista combustible y oxígeno.

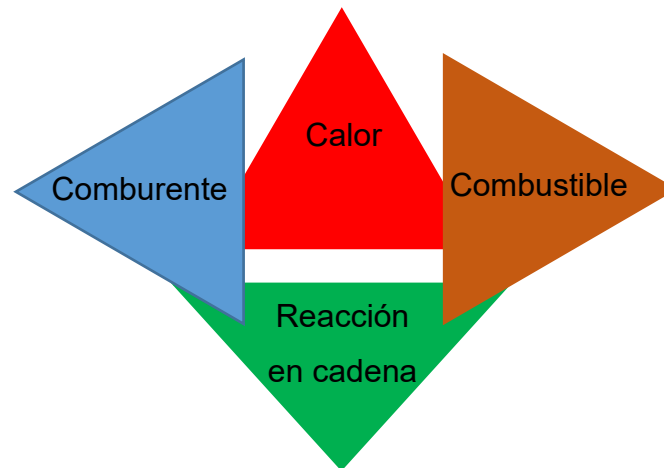


Figura 2.2. Tetraedro del fuego.

## 2.2 RETARDANTES DE FLAMA

Los retardantes a la flama también llamados retardantes de llama o de fuego son compuestos sólidos, líquidos o gaseosos que tienen como objetivo retardar el encendido de un material o disminuir la velocidad de combustión cuando son añadidos a materiales combustibles.<sup>(9)</sup> Los retardantes de llama son clasificados por su tipo: retardantes halogenados, retardantes inorgánicos, retardantes intumescentes y retardantes en base a fósforo. Existen 4 distintas formas en las que un retardante de llama puede actuar para lograr su objetivo, dichas formas son: efecto térmico, efecto de recubrimiento, efecto de dilución de gases y efecto químico.

### 2.2.1 TIPOS DE RETARDANTES DE FLAMA

Los retardantes de flama pueden ser clasificados en 4 grandes grupos,<sup>(9)</sup> los cuales son:

#### a) Retardantes halogenados

Como su nombre lo indica, se trata de compuestos orgánicos que contienen uno o más átomos de algún halógeno; éste puede ser bromo o cloro.

Actúan removiendo los  $H^+$  y  $OH^+$  en la fase gaseosa de la llama, disminuyendo la velocidad de avance de las llamas e incluso deteniendo por completo el proceso de quemado.

Este tipo de retardantes es el que más ha sido empleado a lo largo del tiempo. Sin embargo, también es el más criticado por los compuestos que se pueden formar a la hora de actuar durante un incendio (ácido clorhídrico, por ejemplo), los cuales son muy tóxicos.

#### b) Retardantes inorgánicos

En este tipo de retardantes se encuentran distintos compuestos inorgánicos como son el hidróxido de magnesio, compuestos borados, entre otros. Liberan agua o gases no inflamables que diluyen a los gases que alimentan el fuego, absorben calor desde las reacciones que enfrían los gases y producen una capa no inflamable y resistente en la superficie del material.

#### c) Retardantes intumescentes

Mayoritariamente usados para protección de estructuras de acero, son también utilizados para proteger materiales como madera o plásticos del fuego (previniendo el quemado). Son una combinación de productos que se aplican como una pintura y están formulados para expandirse hasta formar una capa aislante y resistente al fuego que cubre el material expuesto al calor. Durante el incendio, el recubrimiento se expande en una gruesa capa de burbujas no inflamables, aislando al material protegido.

d) Retardantes a base de fósforo

Funcionan eficientemente en la fase sólida de los materiales que se queman. Al ser calentado, el fósforo reacciona dando lugar a una forma polimérica del ácido fosfórico, formando una capa cristalina que inhibe el proceso de pirólisis y liberación de los gases inflamables, necesarios para mantener las llamas. Por este mecanismo se reduce significativamente la cantidad de combustible porque se forma más zona carbonizada que gas combustible.

## 2.2.2 EFECTOS DE ACTUACIÓN DE LOS RETARDANTES DE FLAMA

Existen 4 teorías que explican el comportamiento que tienen los retardantes de flama,<sup>(10)</sup> estas son:

a) Efecto químico

Se encuentra asociado a productos sólidos, como la madera. Durante la etapa de ignición, la combustión de las mezclas gaseosas inflamables formadas durante el proceso de pirólisis se hace visible a través de llamas. Los químicos retardantes intervienen las reacciones de pirólisis, disminuyendo la temperatura de descomposición térmica, seguida directamente por la formación de una capa carbonizada y de agua, en vez de la formación de gases inflamables.

b) Efecto térmico

Los retardantes reducen la acumulación de calor por: (i) aumento de la conductividad térmica para disipar el calor de combustión; (ii) aumento de la absorción térmica o bien reducción de la cantidad de calor disponible; (iii) provisión de aislamiento térmico para disminuir el flujo de calor hacia el sustrato.

c) Efecto de dilución de gases

Liberación de gases no inflamables, como vapor de agua, amoníaco y CO<sub>2</sub>, que diluyen a los gases combustibles.

## d) Efecto de recubrimiento (coatings)

Formación de una capa aislante sobre las fibras del material protegido, la que actúa excluyendo oxígeno e inhibiendo el escape de gases combustibles.

### 2.3 HALÓGENOS

La familia de los halógenos son los elementos que se encuentran en el grupo VII A de la tabla periódica. Entre sus características principales se tiene que naturalmente no se encuentran como átomos, sino como moléculas diatómicas. Los elementos que conforman dicha familia son: flúor ( $F_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), bromo ( $Br_2$ ), Yodo ( $I_2$ ) y Astatato ( $At$ ). Su último nivel energético ( $s^2p^5$ ) solo necesita un electrón para completarse, por lo que su número de oxidación es -1. En la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades físicas y químicas de los halógenos.

Los halógenos generalmente no se encuentran libres en la naturaleza debido a su reactividad. Lo común es hallarlos en forma de haluros ( $X^-$ ).

El flúor es el halógeno más abundante en la corteza terrestre (0.065%), ocupando el lugar número 17 en orden de abundancia de la misma. En la corteza podemos encontrarlo como fluorita ( $CaF_2$ ), criolita ( $Na_3AlF_6$ ) y fluorapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ). También se puede encontrar al flúor como fluoruros en el agua del mar y ríos, así como en los tallos de algunas plantas y en los huesos y dientes de diversos animales.

El cloro es menos abundante que el flúor en la corteza terrestre; ocupa el lugar número 20 en orden de abundancia. Se encuentra principalmente como cloruro de sodio ( $NaCl$ ) tanto en la corteza como en el mar.

El bromo es mucho menos abundante en la corteza respecto al cloro y al flúor. La mayor fuente de bromo se encuentra en los océanos. La relación cloro/bromo en el agua marina es de aproximadamente 300:1.

El yodo es todavía menos abundante que los otros halógenos. Se encuentra en la corteza terrestre en forma de iodato ( $Ca(IO_3)_2$ ) y dietzeíta

( $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \times 8\text{CaCrO}_4$ ). El contenido de yodo en el agua marina es demasiado bajo como para considerarlo como una fuente importante de yodo.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas de los halógenos.<sup>(20)</sup>

	<b>Flúor</b>	<b>Cloro</b>	<b>Bromo</b>	<b>Yodo</b>
Configuración	[He]2S <sup>2</sup> 2P <sup>5</sup>	[Ne] 3S <sup>2</sup> 3P <sup>5</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4P <sup>5</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5P <sup>5</sup>
Masa atómica (g/mol)	18.9984	35.4527	79.904	126.9044
Punto de fusión (K)	53.6	172.18	265.9	386.7
Punto de ebullición (K)	85	239.2	331.94	457.5
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1110	1560	3110	4930
Radio atómico (A)	0.57	0.97	1.12	1.32
Radio covalente (A)	0.72	0.99	1.14	1.33
Radio iónico (A)	F <sup>-</sup> = 1.36	Cl <sup>-</sup> = 1.81 Cl <sup>+7</sup> = 0.26	Br <sup>-</sup> = 1.95 Br <sup>+7</sup> = 0.39	I <sup>-</sup> = 2.16 I <sup>+7</sup> = 0.50
Electronegatividad (Pauling)	4	3.16	2.92	2.66

El astato es el elemento menos común en la naturaleza. Es un elemento radioactivo, se le conocen 41 isótopos distintos (todos ellos radioactivos) con tiempos de vida media cortos, el <sup>210</sup>At es el isótopo más estable que se conoce con una vida media de 8.1 horas.



### 2.3.1 BROMO

El bromo es un elemento cuyo número atómico es el 35. Es un líquido altamente volátil de color rojo oscuro a temperatura ambiente. Se encuentra en estado elemental como una molécula diatómica ( $\text{Br}_2$ ); su peso molecular es de 178.8 g/mol.<sup>(26)</sup>

Por mucho tiempo se confundió al bromo con el cloro, dado que sus propiedades químicas son muy similares. Fue hasta 1826 cuando Antoine Jérôme Balard logró aislar al bromo y que se le reconoció como un elemento distinto.

El bromo es corrosivo y dañino para la salud, por lo que debe ser manipulado con precaución. Es irritante para la garganta y los ojos. Al entrar en contacto con la piel puede generar quemaduras graves.

#### 2.3.1.1 USOS DEL BROMO

Los compuestos bromados tienen usos variados en distintos campos, entre ellos se encuentran los siguientes:

- Producción de agentes retardantes de fuego.
- En la industria farmacéutica, los compuestos bromados son ingredientes de diversos analgésicos, antihistamínicos y sedantes. También son ingredientes activos de distintos medicamentos que tratan la neumonía y la adicción a la cocaína. Además, se están probando medicamentos que contienen compuestos de bromo para el tratamiento de Alzheimer, cáncer y SIDA. El bromuro de potasio funciona como anticonvulsivo tanto en humanos como en animales, sin embargo, se encuentra limitado su uso debido a las afectaciones neurológicas que presenta.
- El bromo o compuestos derivados son empleados para la descontaminación de mercurio en las plantas eléctricas y de carbón.
- Para la desinfección de aguas de las piscinas se emplea bromo.

- También es empleado el bromo para la purificación de aguas industriales, desinfectantes e insecticidas.
- En la actualidad el bromo está siendo probado en la producción de baterías para autos eléctricos.
- Durante muchos años se empleó bromuro de etileno para la producción de gasolinas. Mezclado el bromuro de etileno con el plomo se lograba mejorar la capacidad antiexplosiva de la gasolina. Sin embargo, dicha mezcla era perjudicial para el medio ambiente, por lo que su uso comenzó a decaer en la década de los 70's. Actualmente, prácticamente está en desuso.

#### 2.3.1.2 EFECTOS DEL BROMO SOBRE LA SALUD

El bromo es un elemento que se da en la naturaleza y que puede encontrarse en muchas sustancias inorgánicas. Los humanos, sin embargo, empezaron hace muchos años a introducir bromuros orgánicos en el medio ambiente. Estos compuestos, que no son naturales, pueden causar graves daños a la salud humana<sup>(1, 5, 19)</sup> y el medio ambiente.

Entre los daños que puede causar a la salud se encuentran los siguientes:

- Trastornos de la piel

Cuando entra en contacto el bromo con la piel de manera directa, puede irritar e incluso quemar. La exposición al bromo se ha relacionado con el desarrollo de hemangiomas cereza (este tipo de hemangiomas son pápulas de color rojo cereza que se forman en la superficie de la piel o en cualquier parte del cuerpo, se forman por los vasos sanguíneos o capilares anormalmente proliferados). Este efecto se conoce como "acné bromo". Se han observado erupciones y lesiones llenas de pus en personas que tomaron bromo para trastornos nerviosos.

- Daños cognitivos

El “bromismo” es la disfunción mental relacionada con la exposición excesiva al bromo. Se puede experimentar fatiga, dolor de cabeza, problemas de memoria y pérdida de control muscular.

- Riesgo de nacimientos prematuros y defectos congénitos

El yodo juega un papel muy importante en la concepción y la gestación. Cuando el bromo sustituye al yodo durante el embarazo, el riesgo de dar a luz a bebés prematuros aumenta. Además, se ha vinculado la exposición al bromo por parte mujeres embarazadas con los defectos congénitos en los recién nacidos.

- Desaceleración del desarrollo neuronal y cognitivo

Se ha encontrado que los niños expuestos a niveles altos de compuestos bromados sufren problemas de desarrollo, tanto mental como físico comparado con niños cuya exposición ha sido en niveles menores.

- Alteraciones en la tiroides.

La exposición al bromo afecta gravemente la glándula tiroides y causa problemas hormonales. El bromo y el yodo son absorbidos de manera similar, por ello, la exposición al bromo limita la disponibilidad de yodo para la tiroides e interfiere con la producción de hormonas. Hipotiroidismo, bocio y desequilibrio hormonal son consecuencias de problemas con la tiroides.

- Pérdida de audición

El oído requiere de un equilibrio entre potasio y sodio. Diversas sustancias bromadas tienen la capacidad de generar desequilibrios químicos en el oído interno. Dicho desequilibrio puede conducir a la pérdida de audición en los humanos.

- Desencadenamiento de enfermedades mentales

Se sabe que la exposición al bromo puede resultar en psicosis, esquizofrenia y otros problemas mentales. En varios casos se ha documentado que la reducción en los niveles de bromo ayudó a disminuir e incluso a eliminar los síntomas de la esquizofrenia, por tanto, se cree que algunas condiciones mentales son el resultado de un problema nutricional subyacente.

Diversas organizaciones han señalado diversos problemas generados por la exposición al bromo o compuestos bromados, tales como problemas renales, daños al ADN e incluso ha sido señalado como una cancerígeno, sin embargo, las investigaciones al respecto no han brindado aún resultados concluyentes, por lo que continúan en desarrollo.

### 2.3.1.3 EFECTOS DEL BROMO EN EL MEDIO AMBIENTE

El bromo y diversos compuestos derivados han mostrado que son perjudiciales para el medio ambiente. <sup>(2, 5, 13, 17, 23, 25)</sup>

El bromuro de metilo aplicado al suelo pasa en gran medida a la atmósfera (cerca del 80%), lo que provoca la destrucción de la capa de ozono. Entre el 30 y el 40% del daño de la capa de ozono es atribuible a este compuesto. El bromo proveniente del bromuro de metilo es aproximadamente 50 veces más efectivo como destructor de la capa de ozono respecto al cloro proveniente de los CFC's.

El bromuro de metilo también provoca la disminución de la biodiversidad en los suelos. Su uso crónico provoca disminución de la actividad enzimática del suelo, lo que genera problemas futuros en la descomposición de la materia orgánica, así como la aparición de nuevas enfermedades provocadas por hongos y bacterias. Esto en conjunto, provoca el "cansancio del suelo", lo que impide la autoregulación del suelo.

Diversos compuestos, como es el caso de los difenileter polibromados generan problemas de bioacumulación en las fuentes de agua como lagos, ríos y mantos freáticos, desde los cuales se transfiere a los peces y plantas lo que genera diversos problemas en ellos. A su vez, si estos son consumidos por otros animales, estos experimentarán problemas de salud por la acumulación del bromo.

Distintos bromuros orgánicos son aplicados como desinfectantes y agentes protectores debido a sus efectos perjudiciales para los microorganismos. Cuando se aplican en invernaderos y campos de cultivo pueden ser arrastrados con gran facilidad hasta las aguas superficiales, esto tiene efectos negativos para la salud de peces, algas y muchas otras especies que viven en dichos medios.

La toma de bromuro orgánico tiene lugar a través de la comida, de la respiración y a través de la piel.

Los bromuros orgánicos también son perjudiciales para animales que no viven en medios acuáticos como lo son los mamíferos, esto ocurre cuando los bromuros se acumulan en los cuerpos de sus presas. Los efectos más importantes sobre los animales son daños nervioso y daños en el ADN, esto puede aumentar las probabilidades de desarrollar cáncer.

Los bromuros orgánicos no son biodegradables. Cuando se descomponen se forman bromuros inorgánicos que son capaces de dañar el sistema nervioso de los animales si son absorbidos en grandes dosis.

## 2.4 REACCIONES DE BROMACIÓN

Diversos compuestos pueden sufrir reacciones de bromación (de halogenación en general). Las condiciones en las cuales ocurren dichas reacciones difieren de acuerdo con la naturaleza del compuesto que se pretende bromar.

Los alcanos pueden bromarse para formar bromoalcanos<sup>(16)</sup> (o bien, bromuros de alquilo). El esquema general de la reacción se muestra en la Figura 2.3.

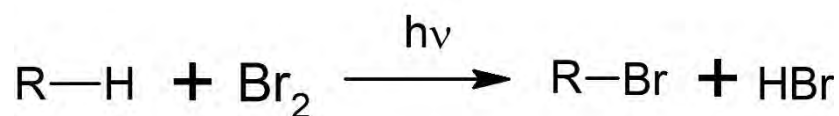


Figura 2.3. Esquema general de la reacción de bromación de alcanos.

Se requiere del alcano, bromo y la presencia de UV para comenzar la reacción. Esta reacción es una sustitución radicalaria. Por ello siempre se buscará formar el radical en el carbono más sustituido. En la Figura 2.4 se puede observar que el radical terciario es más estable que el radical secundario; a su vez el radical secundario es más estable que el radical primario.



Figura 2.4. Estabilidad de los radicales primarios, secundario y terciario.

Por ello, cuando ocurre una bromación en una molécula que contiene más de un tipo de hidrógenos, el producto mayoritario tendrá al bromo en la posición donde se forma el radical más estable, un ejemplo de esto se puede observar en la Figura 2.5.

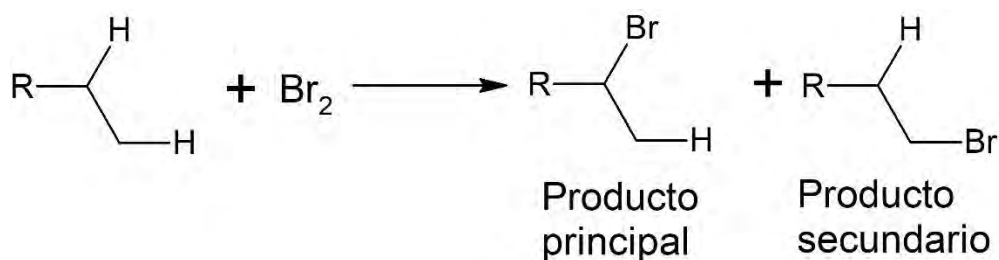


Figura 2.5. Bromación de un compuesto que tiene más de un tipo de hidrogenos.

Los alquenos también pueden sufrir reacciones de bromación.<sup>(16)</sup> Un alqueno puede ser bromado usando bromo en los 2 carbonos adyacentes que se encuentran unidos por el doble enlace formando un alcano dibromado, También puede ser bromado usando ácido bromhídrico, en este caso se obtendrá un alcano monobromado. En las Figuras 2.6 y 2.7 se observa el mecanismo de las reacciones de bromación de alquenos con bromo y ácido bromhídrico respectivamente.

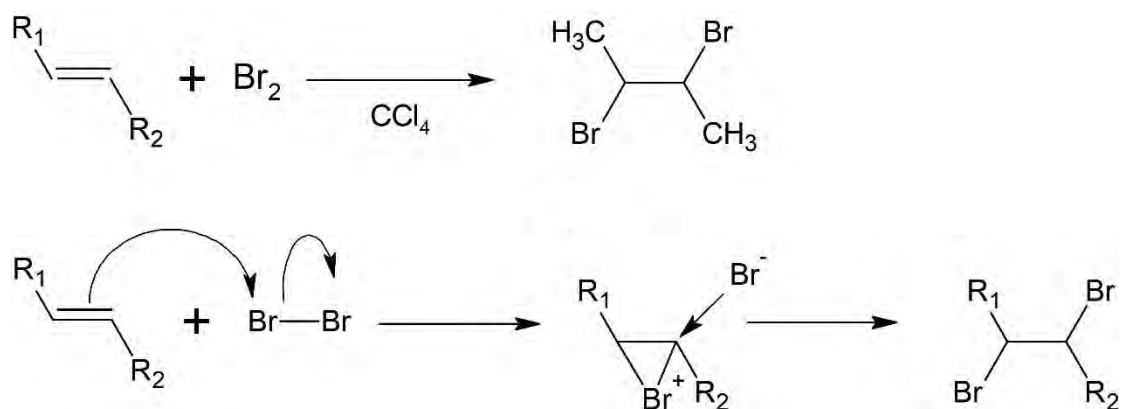


Figura 2.6. Bromación de alquenos con bromo.

Para ambos casos, la sustitución transcurre por un mecanismo iónico. En el caso de la reacción con ácido bromhídrico, el bromo se adicionará en el

carbono más sustituido, pues siempre se buscará formar el carbocatión más estable.

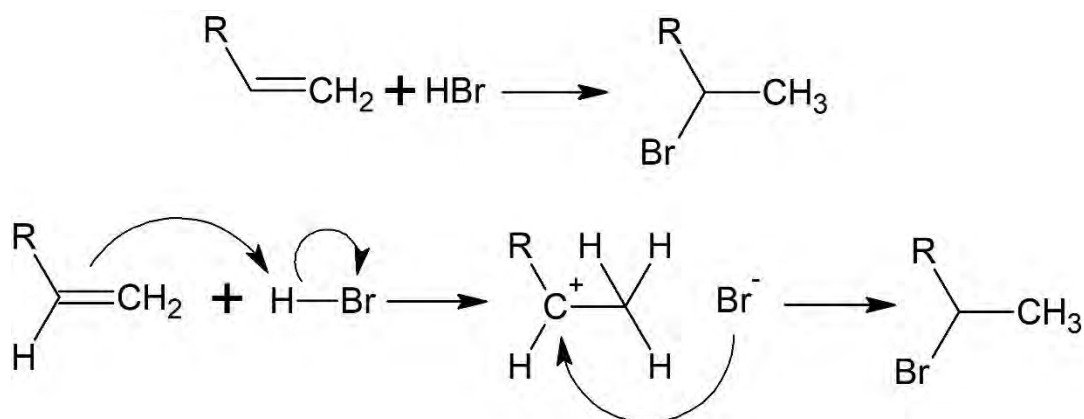


Figura 2.7. Bromación de alquenos usando ácido bromhídrico.

De manera análoga a la estabilidad de los radicales, los carbocationes terciarios son más estables que los carbocationes secundarios, que a su vez son más estables que los carbocationes primarios; esto puede observarse en la Figura 2.8.

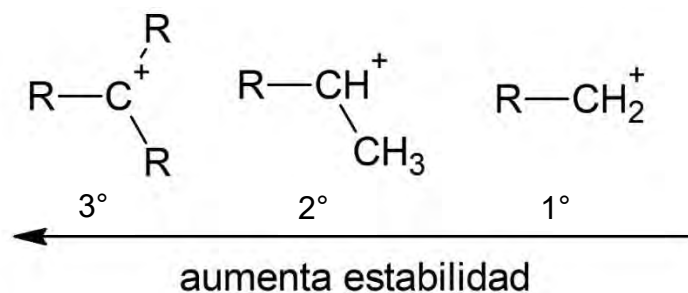


Figura 2.8. Estabilidad de los carbocationes.

La bromación de compuestos aromáticos representa un gran desafío para la industria química, por la dificultad que se tiene en algunos casos para lograr dicho objetivo. Se han desarrollado diversas reacciones que permiten la bromación de diversos compuestos aromáticos.



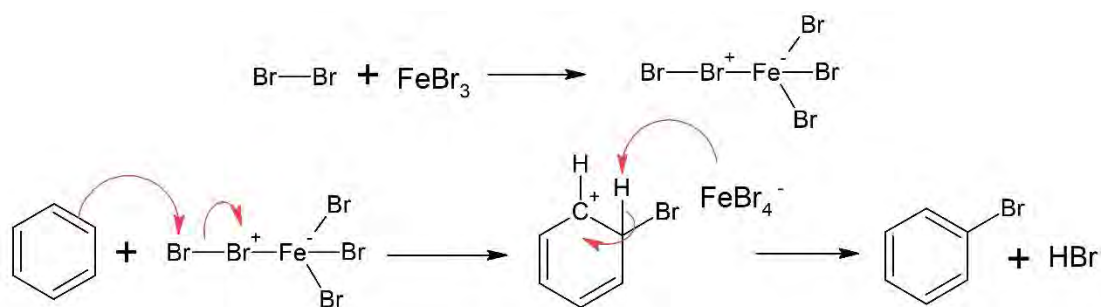
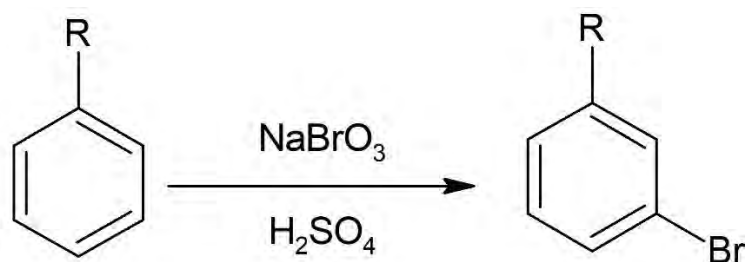


Figura 2.9. Mecanismo de bromación de compuestos aromáticos catalizada por un ácido de Lewis.

En compuestos aromáticos, el bromo se adiciona al anillo aromático mediante sustitución electrofílica aromática.<sup>(16)</sup> Para que la reacción se lleve a cabo, se requiere de la presencia de un catalizador ácido de Lewis (salvo algunos casos específicos). Uno de los catalizadores más utilizados es el tribromuro de hierro. En la Figura 2.9 se muestra el mecanismo de reacción de la bromación del benceno. Como el bromo no es lo suficientemente electrofílico para atacar al anillo aromático, se requiere formar un complejo electrofílico que sí tenga la capacidad de atacar al anillo para que ocurra la sustitución electrofílica.

Puede emplearse bromato de sodio ( $\text{NaBrO}_3$ ) como fuente de bromo para reacciones de bromación cuando se tiene compuestos aromáticos que tienen como sustituyentes uno o más grupos desactivadores del anillo bencénico.<sup>(8)</sup> Ejemplos de sustratos que pueden ser bromados usando bromato de sodio son: nitrobenzono, ácido benzoico y benzaldehído.

La reacción requiere de la presencia de un ácido fuerte (preferentemente ácido sulfúrico) para que el  $\text{NaBrO}_3$  se convierta en la especie activa "bromonio". Dependiendo del sustrato a bromar, la temperatura de trabajo varía entre 35 y 100 °C. El ácido sulfúrico debe estar a una concentración entre 30 y 65% peso. En la Figura 2.10 se muestran el esquema general de las bromaciones realizadas usando  $\text{NaBrO}_3$ ; como se observa, la bromación ocurre orientada a la posición meta respecto al sustituyente (siempre y cuando el sustituyente sea desactivador del anillo aromático).

Figura 2.10. Bromación de aromáticos usando  $\text{NaBrO}_3$ .\*R= Grupo atractor de electrones (CN,  $\text{NO}_2$ )

Cuando se intenta bromar anhídrido ftálico con bromato de sodio en presencia de ácido sulfúrico, el porcentaje de bromación en una sola posición es de entre 5 y 40%, con dos horas de reacción y  $100^\circ\text{C}$ .

Siguiendo con los compuestos aromáticos con grupos desactivadores, se ha mostrado la posibilidad de realizar su bromación con bromuro de sodio ( $\text{NaBr}$ ) y peryodato de sodio ( $\text{NaIO}_4$ ) en medio ácido.

Sustrato	Producto	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
		3	93
		3	89
		3.5	81

Figura 2.11. Ejemplos de bromaciones usando  $\text{NaBr}$  y  $\text{NaIO}_4$ .

Dependiendo del sustrato, con tiempos de reacción de entre 3 y 4 horas, a 50°C se consiguen rendimientos que van del 80 al 93% de bromación en una posición. La orientación donde el bromo se sitúa varía de acuerdo con la naturaleza de los sustituyentes. En la Figura 2.11 se enlistan distintos compuestos sometidos a bromación con NaBr y NaIO<sub>4</sub>.

El NaIO<sub>4</sub> tiene un enorme potencial como oxidante. Es usado ampliamente en reacciones orgánicas como lo son la síntesis de halohidrinas y en reacciones de oxidación de dioles, entre otras más. Su uso tiene algunas ventajas como lo son su alta disponibilidad comercial, costo reducido, así como su baja toxicidad en humanos.

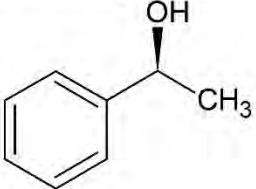
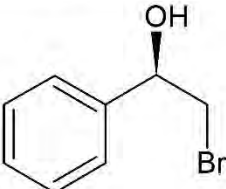
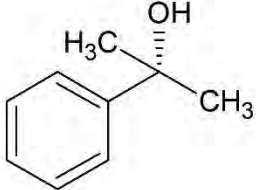
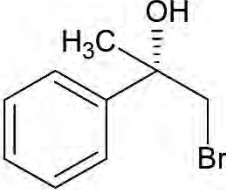
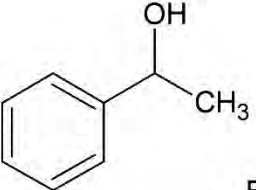
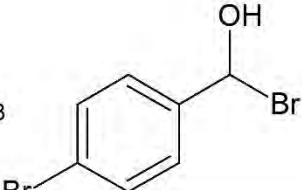
Sustrato	Producto	Rendimiento (%)
		55
		58
		60

Figura 2.12. Bromación de aromáticos usando NaIO<sub>4</sub> y LiBr.

Se ha trabajado también con el peryodato de sodio para bromación de alquenos y aromáticos utilizando distintos haluros de metales alcalinos,

principalmente bromuro de litio.<sup>(7)</sup> En la Figura 2.12 se muestran ejemplos de compuestos aromáticos con cadenas laterales bromados utilizando  $\text{NaIO}_4$  y  $\text{LiBr}$ . Desafortunadamente, bajo estas condiciones, la bromación tiende a realizarse en carbonos que no pertenecen al anillo aromático.

Como se puede observar, el uso de peryodato de sodio y un haluro metálico funciona para bromar el anillo aromático. El uso de  $\text{NaBr}$  es mejor que el de  $\text{LiBr}$ , ya que este último favorece la sustitución del bromo en carbonos que no pertenecen al anillo aromático.

Utilizando bromo y bromuro de calcio ( $\text{CaBr}_2$ ) en solución acuosa es posible bromar compuestos aromáticos.<sup>(12)</sup> Este tipo de bromación ha sido usada para fenoles, aldehídos, anilinas y anilidas. El uso de bromo y bromuro de calcio para llevar a cabo la bromación tiene algunas ventajas tales como son su baja toxicidad para los humanos, fácil disponibilidad de las materias, bajo costo y la regeneración y reutilización de reactivos (el  $\text{HBr}$  formado se puede regenerar a  $\text{CaBr}_2$ ). Llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente es una gran ventaja. En la figura 2.13 se puede ver el esquema general de la bromación de aromáticos con  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{Br}_2$ .

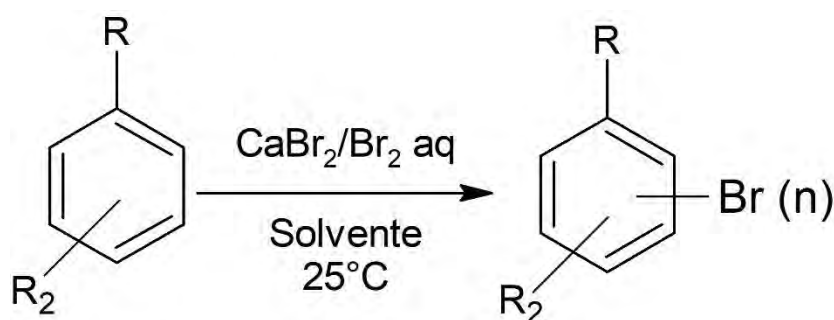


Figura 2.13. Bromación de aromáticos con  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{Br}_2$ .

Con esta reacción es posible obtener compuestos polibromados, tal como se puede observar en la Figura 2.14, también se indica el tiempo de reacción y el rendimiento obtenido.

La selectividad hacia el producto deseado en las distintas reacciones generalmente es de más del 95%. Como se puede ver, los tiempos de reacción necesarios para alcanzar buenos rendimientos son cortos, nunca más de 30 minutos.

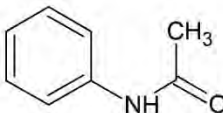
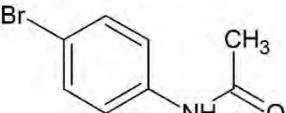
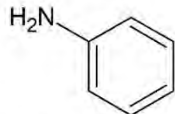

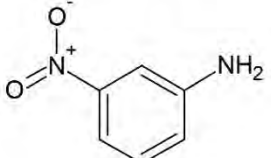
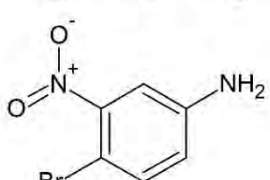
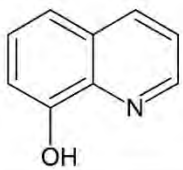

Sustrato	Producto	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)
		10	99
		05	97
		30	90
		15	95

Figura 2.14. Ejemplos de bromaciones usando  $\text{CaBr}_2/\text{Br}_2$ .

## 2.5 ANHÍDRIDO TETRABROMOFTÁLICO

El anhídrido tetrabromoftálico es un compuesto orgánico sólido de color blanco. Es ampliamente usado para la producción de plastificante retardante de llama para distintos polímeros de uso industrial, principalmente en el poli (cloruro de vinilo).

La fórmula molecular del anhídrido tetrabromoftálico es  $\text{C}_8\text{Br}_4\text{O}_3$ . En la Tabla 2.2 se enlistan algunas de sus propiedades.

Tabla 2.2. Propiedades del anhídrido tetrabromoftálico.

Propiedades del anhídrido tetrabromoftálico	
<b>Peso molecular</b>	463.6 g/mol
<b>Apariencia</b>	Polvo blanquecino
<b>Punto de fusión</b>	269 a 280 °C
<b>Punto de ebullición</b>	No reportado
<b>Solubilidad en agua</b>	0.241 g/L a 25°C
<b>Olor</b>	Inodoro
<b>Densidad</b>	2.87 g/cm <sup>3</sup>

Cuando el anhídrido tetrabromoftálico se hace reaccionar con 2-etilhexanol se produce un compuesto que puede ser usado como plastificante que imparte retardancia a la flama, en la Figura 2.15 se muestra esta reacción.

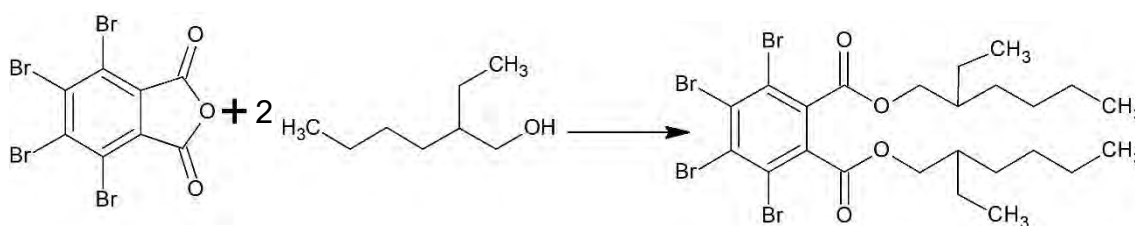


Figura 2.15. Reacción de anhídrido tetrabromoftálico y 2-etilhexanol.

## 2.5.1 REACCIONES PARA OBTENER ANHÍDRIDO TETRABROMOFTÁLICO

Se conocen algunas rutas para obtener anhídrido tetrabromoftálico: a partir de anhídrido ftálico, a partir de tetrabromotetralina, entre otras.

La reacción típica para obtener anhídrido tetrabromoftálico a partir de anhídrido ftálico hace uso de bromo como agente de bromación. Requiere de un catalizador, que puede ser hierro, aluminio, yodo, entre otros. Es necesaria la presencia ácido sulfúrico fumante con un contenido de entre 50 y 80% de trióxido de azufre libre.<sup>(6)</sup>

Para esta reacción se requiere mezclar el ácido sulfúrico fumante con el anhídrido ftálico y agregar lentamente entre el 80 y el 90% del bromo total cuando se encuentra a una temperatura de 80 a 90°C. El resto del bromo se adiciona una vez que la reacción se ha calentado a una temperatura de entre 100 y 110°C. Posteriormente, se calienta hasta aproximadamente 150°C para separar el trióxido de azufre y el exceso de bromo del resto de la reacción.

El anhídrido tetrabromoftálico se obtiene por cristalización de la solución de reacción. Se filtra y se lava con ácido sulfúrico al 50%. En la Figura 2.16 se muestra la reacción que ocurre bajo las condiciones descritas.

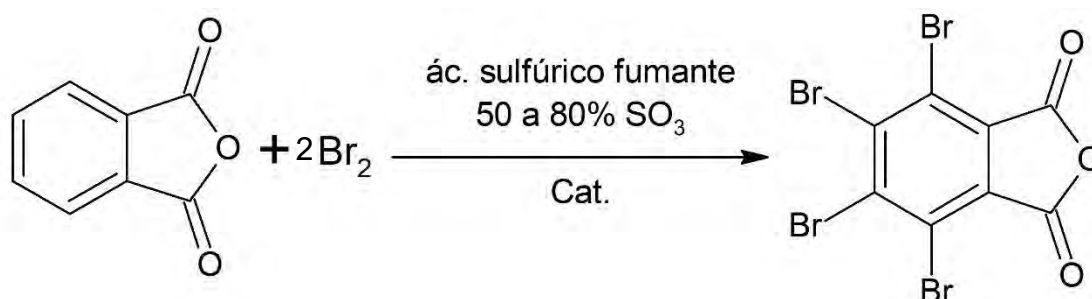


Figura 2.16. Obtención del anhídrido tetrabromoftálico con ácido sulfúrico fumante.

En algunos casos se adiciona cloro con el objetivo de aumentar el rendimiento de la reacción. Un inconveniente que presenta esta reacción es que durante el desarrollo de la reacción se forman diversos gases tóxicos, sobre todo cuando se usa cloro. Además, las temperaturas que se usan son relativamente altas.

Otra ruta para obtener anhídrido tetrabromoftálico es la oxidación de la tetrabromotetralina (5, 6, 7, 8-tetrabromo-1, 2, 3, 4-tetrahidro naftaleno); para ello se requiere del uso de oxígeno, ácido acético y ácido nítrico.<sup>(3)</sup> Se requiere realizar la reacción a una presión de 11 atm. y temperatura de 154°C. El tiempo de reacción es de 4.5 horas. Se requiere represurizar el sistema constantemente a 11 atm. Después, el producto obtenido se disuelve en agua y el sólido precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. En la Figura 2.17 se muestra la reacción general de oxidación de la tetrabromotetralina. Además del anhídrido tetrabromoftálico, se obtienen subproductos, los cuales generalmente son productos que sufrieron únicamente oxidación parcial.

La tetrabromotetralina no es producto comercial, por lo que es necesario que primero sea sintetizado, esto se realiza a partir del 1, 2, 3, 4 tetrahidronaftaleno.<sup>(4)</sup> La reacción que se sigue se puede observar en la figura 2.18.

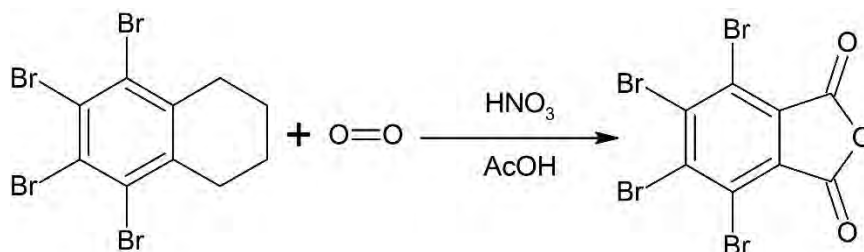


Figura 2.17. Reacción de oxidación de la tetrabromotetralina.

Para obtener la tetrabromotetralina se requiere del uso de bromo, cloruro de aluminio como catalizador y diclorometano como disolvente. El tiempo de reacción es de dos horas. Se tiene la formación de ácido bromhídrico durante la reacción.



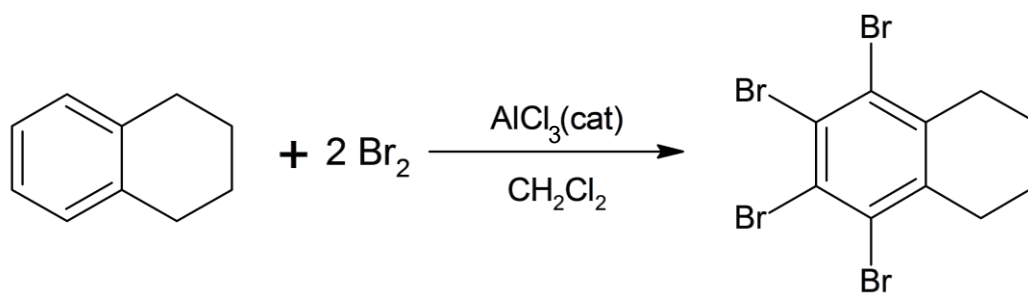


Figura 2.18. Reacción de bromación para obtener tetrabromotetralina.

Una vez terminado el tiempo de reacción, se requiere lavar la mezcla de reacción con amoníaco y neutralizarla con carbonato de sodio. Se filtra y lava con agua el sólido obtenido.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se mostrará el procedimiento experimental que se siguió. El desarrollo experimental permite establecer las actividades que se deben llevar a cabo para obtener un producto deseado. Esto nos permite realizar modificaciones muchas veces importantes a los métodos y técnicas que se han establecido en el pasado, de igual forma se pueden desarrollar otras nuevas.

Se mostrará la reacción que será desarrollada y se describe la metodología empleada para determinar las condiciones de reacción para síntesis del anhídrido tetrabromoftálico a partir del anhídrido ftálico.

#### 3.1 REACCIÓN POR DESARROLLAR

Se busca desarrollar una reacción y establecer las mejores condiciones para producir anhídrido tetrabromoftálico.

La materia prima a partir de la cual se partirá será anhídrido ftálico. El agente de bromación será bromo molecular. Como catalizador ha sido seleccionado yodo. Ácido sulfúrico será usado como medio de reacción y peróxido de hidrógeno será empleado como agente oxidante. Las condiciones iniciales bajo las cuales se comenzó a trabajar se establecieron de acuerdo con lo establecido por Hein.<sup>(6)</sup> En la Figura 3.1 se muestra la reacción que será objeto de estudio en este trabajo.

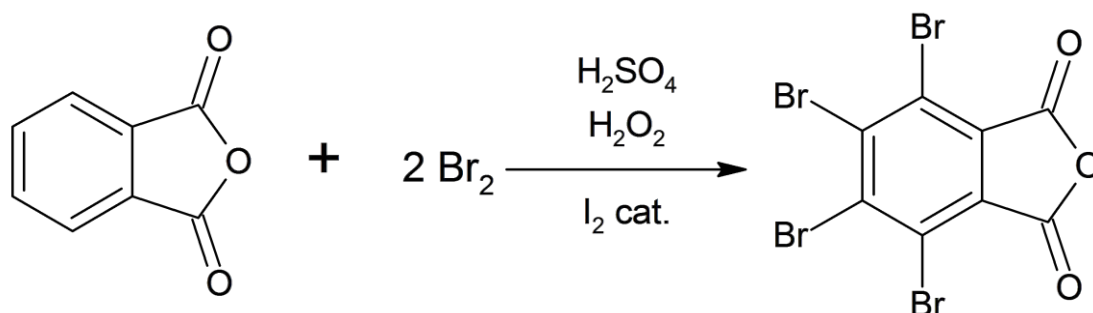


Figura 3.1. Reacción de bromación del anhídrido ftálico con bromo, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y yodo.

El ácido sulfúrico que se utilizó es de la marca Fermont, cumple con especificaciones de la ACS y se encuentra en concentración de 95 al 98% v/v. El bromo es de la marca Fermont y tiene pureza superior al 99.99%. El anhídrido ftálico y el yodo tienen pureza superior al 99.99%, ambos fueron proveídos por RyMSA. El peróxido de hidrógeno es grado industrial en solución acuosa al 70% v/v, también fue proveído por RyMSA.

### 3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología seguida para realizar las distintas reacciones de bromación para la obtención del anhídrido tetrabromoftálico. Se muestran los distintos sistemas que se montaron a lo largo del trabajo.

#### 3.2.1 METODOLOGÍA GENERAL PARA LAS REACCIONES DE BROMACIÓN

De manera general, la metodología seguida para las reacciones de bromación del anhídrido ftálico fue la siguiente:

- Se ensambla el sistema que será utilizado.
- Se pesa la cantidad a utilizar de anhídrido ftálico y se vierte en el reactor.
- La cantidad necesaria de ácido sulfúrico se mide y se agrega en el reactor.
- Se inicia la agitación a 350 RPM para disolver totalmente el anhídrido ftálico en el ácido sulfúrico.
- En el embudo de adición se agrega la cantidad de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico necesarias (excepto en aquellas donde no lleva ácido sulfúrico mezclado, en ese caso solo se coloca el peróxido de hidrógeno).
- Se pesa y añade al reactor la cantidad necesaria de yodo (catalizador).
- Al agua de enfriamiento se le añade hielo a fin de tener la menor temperatura posible en el sistema de enfriamiento. Se debe asegurar que el agua de enfriamiento en todo momento contenga suficiente hielo.

- Se adiciona la cantidad necesaria de bromo en el reactor (en el caso de las reacciones que tuvieron adiciones de bromo a lo largo del desarrollo de la reacción, se debe colocar la cantidad necesaria de bromo en el embudo de adición correspondiente).
- Una vez añadidos todos los reactivos al sistema, se debe de asegurar que no existan fugas en el sistema de reacción. Posteriormente, se inicia el calentamiento.
- Cuando se alcanza la temperatura de reacción, se inicia la adición de los diferentes reactivos que deben ser dosificados, tales como son: el peróxido de hidrógeno (ya sea mezclado o no con ácido sulfúrico, según sea la reacción). En las reacciones donde se adicionará bromo al inicio de la reacción, primero se adicionará éste, una vez finalizada su adición, se inicia la del peróxido. En las reacciones donde se adicionará bromo en tiempos distintos al inicio, o bien a la par del peróxido, se realiza conforme a lo establecido para dicha reacción.

El peróxido de hidrógeno se adiciona durante el tiempo establecido para cada reacción.

- En las reacciones donde se adicionará catalizador en tiempos distintos al inicio de la reacción, este se adiciona directamente al reactor.
- La temperatura se controla en función de lo que se establezca para cada reacción.
- Una vez finalizado el tiempo de reacción, se enfría el sistema a temperatura ambiente.
- La mezcla de reacción se filtra en vacío. Se requiere de un sistema de filtrado que no requiera del uso de papel filtro, ya que la acidez de la mezcla de reacción destruye el papel.
- Si el balance de masa se cumple, el residuo de la reacción se puede desechar para su posterior tratamiento. En caso contrario, se requiere neutralizar con solución 3.5 M de hidróxido de sodio. La cantidad por adicionar de solución de NaOH será la necesaria para que precipite un sólido. Una vez que precipite el sólido, se filtra a vacío para recuperar dicho sólido.

- Para las reacciones que tienen una o más etapas de separación, una vez que se separa el sólido, se vuelve a agregar el sólido (mezcla de anhídrido ftálico polibromado) al reactor con nuevo ácido sulfúrico y se realizan las adiciones correspondientes de demás reactivos a la temperatura y tiempos establecidos para cada caso.
- El producto obtenido se lava con agua destilada fría. Posteriormente se seca el producto.
- Después, se analiza el producto obtenido para conocer su composición.

Las cantidades utilizadas en las diferentes reacciones se calcularon para tener un volumen de reacción de aproximadamente 50 mL; dichas cantidades se especifican para cada reacción en el siguiente capítulo.

Se debe ser especialmente cuidadoso al manejar al bromo; es importante seguir algunas medidas de seguridad, las cuales son:

- Usar bata, guantes y lentes de seguridad.
- Manejar al bromo en todo momento en una campana de extracción.
- Usar pipetas con ayuda de una propipeta.

## 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo del trabajo se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental, así como el análisis realizado a dichos resultados. Se describen todas las pruebas que se realizaron y que permitieron establecer las condiciones adecuadas para la reacción de síntesis del anhídrido tetrabromoftálico.

Después se muestra la propuesta de mecanismo de reacción, así como la caracterización del producto obtenido.

Posteriormente se muestra la propuesta de proceso industrial para la producción de anhídrido tetrabromoftálico, incluyendo el diagrama de flujo de proceso y el balance de masa correspondiente.

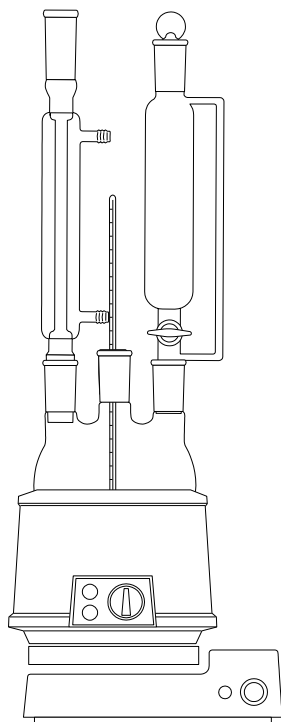
### 4.1 RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE BROMACIÓN

Debido al desconocimiento del comportamiento del sistema, se realizaron 11 reacciones para establecer las condiciones de arranque.

Las cantidades mostradas de los distintos reactivos se encuentran en relación molar respecto a la cantidad de anhídrido ftálico.

#### 4.1.1 PRIMERAS REACCIONES

Para las primeras tres reacciones que se realizaron se empleó el sistema de reacción A mostrado en la Figura 4.1. A la mezcla de anhídrido ftálico, ácido sulfúrico y yodo se le adicionó el bromo durante la primera hora de reacción posterior a que se alcanzó la temperatura de reacción. Una vez que se adicionó la totalidad del bromo se prosiguió con la adición del peróxido de hidrógeno, el cual no estaba mezclado con ácido sulfúrico, durante las siguientes 4 horas de reacción. Posteriormente se agitó la reacción una hora más.



---

Figura 4.1. Sistema de reacción A.

La mezcla de reacción se neutralizó con solución de NaOH hasta que precipitó un sólido, se filtró la mezcla, el sólido se lavó con agua y finalmente se secó. En la Tabla 4.1 se muestran todas las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las primeras tres reacciones.

Las condiciones de las cuales se partió en la primera reacción fueron: cantidad estequiométrica de bromo (2 moles por cada mol de anhídrido), 20 moles de ácido sulfúrico por mol de anhídrido ftálico, 2 moles de peróxido de hidrógeno por cada mol de AF y 0.003 moles de yodo por mol de AF.

Las reacciones 1, 2 y 3 se realizaron a la misma temperatura (60°C) y el tiempo de reacción (6 horas) también fue el mismo para los tres casos. Las diferencias entre estas tres reacciones es que, para la reacción 2 se aumentó la cantidad de ácido sulfúrico al doble respecto a la reacción 1. Para la reacción 3, se incrementó la relación molar de catalizador de 0.003 hasta 0.1.

Tabla 4.1 Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 1 a 3.

Condiciones	R1 (A1)	R2 (A2)	R3 (A3)
AF.	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	40	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.003	0.003	0.1
Temp.	60°C	60°C	60°C
Tiempo de reacción	6 h	6 h	6 h
Producto(s)			
AF	83.79%	81.45%	82.65%
MB	16.21%	18.55%	17.35%
DB	0	0	0
TrB	0	0	0
TeB	0	0	0
% de bromación	4.05	4.64	4.34

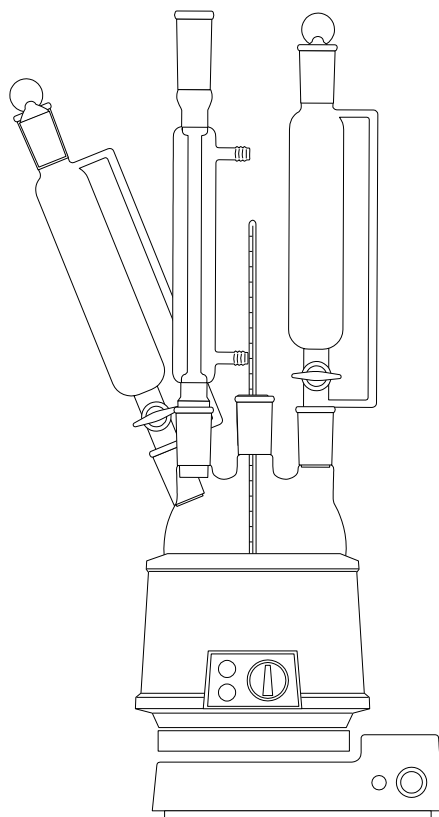
En las tres reacciones el porcentaje de bromación alcanzado fue menor al 5%, teniendo en mayor proporción materia prima al final de la reacción. El compuesto bromado obtenido era anhídrido monobromado, en la reacción dos se obtuvo el mayor porcentaje de este compuesto, con un 18.5% del producto final.

Se observó que la adición del peróxido de hidrógeno era demasiado violenta, además de que era muy evidente el incremento de la temperatura cada que se adicionaba a la mezcla de reacción.



Por ello, se decidió realizar una mezcla equimolar del peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico y de esa manera realizar la adición al sistema de reacción. La cantidad total de ácido sulfúrico usado será la suma del ácido empleado en la solución con el anhídrido más la cantidad usada en la mezcla con el peróxido de hidrógeno.

Para la reacción 4 hubo un cambio en el sistema de reacción; se cambió el embudo de 3 bocas por uno de 4 bocas y se agregó un segundo embudo de adición, en la Figura 4.2 se puede observar el sistema de reacción B, que fue el empleado para esta reacción. La adición del bromo y del peróxido se realizó de manera simultánea. La adición del bromo duro 45 minutos y la del peróxido de hidrógeno (en solución con ácido sulfúrico) 51 minutos. Una vez concluidas las adiciones, se dejó la reacción una hora más. Todas las demás condiciones se mantuvieron respecto a la reacción 1.



---

Figura 4.2. Sistema de reacción B.

Tabla 4.2. Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 1, 4 y 5.

Condiciones	R1 (A1)	R4 (A4)	R5 (A5)
AF	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.003	0.003	0.003
Temp. (°C)	60	60	50
Tiempo de reacción	6 h	1 h 51 min	5 h
Sistema de reacción	A	B	A
Producto(s)			
AF	83.79%	71.15%	0
MB	16.21%	28.85%	21.17%
DB	0	0	73.44%
TrB	0	0	5.39%
TeB	0	0	0
% bromación	4.05	7.21	46.06

Para la reacción 5 se colocó el bromo desde el inicio en la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Una vez que se tuvo una mezcla homogénea en el reactor, se procedió a iniciar el calentamiento. La reacción tuvo una duración de cinco horas, durante las primeras cuatro horas se adicionó el peróxido de hidrógeno mezclado con el ácido sulfúrico. La temperatura de reacción fue de 50°C. Las demás condiciones se mantuvieron iguales a la reacción 1. Se usó el sistema de reacción A. En la Tabla 4.2 se muestran las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las reacciones 4 y 5, y se comparan con las condiciones de la reacción 1.

La adición del peróxido de hidrógeno mezclado con el ácido sulfúrico mostró un comportamiento más amigable, por lo que se decidió continuar trabajando de ese modo. La adición del bromo desde el inicio en la mezcla de reacción permitió tener una mayor bromación; se decidió que era necesario tener el bromo desde el inicio en la mezcla de reacción para que se pudiera incorporar de mejor manera en la reacción, pues dada su alta volatilidad cuando este se incorpora a una temperatura mayor a la temperatura ambiente, le resulta difícil incorporarse.

La adición simultánea permitió obtener una mayor bromación, alcanzando poco más del 7%; sin embargo, el producto mayoritario de la reacción es la materia prima original, es decir, el anhídrido ftálico. El producto bromado obtenido es anhídrido monobromoftálico.

La incorporación del bromo a temperatura ambiente a la mezcla de reacción durante el tiempo cero tuvo un impacto considerable, sumado a que la temperatura a la que se realizó la reacción fue de 10°C menos, mostró un muy buen comportamiento, pues en el producto de la reacción ya no se tuvo materia prima, esta se bromó en una, dos e incluso hasta en tres posiciones, siendo el anhídrido tribromoftálico el producto principal. El porcentaje de bromación total que se obtuvo en esta reacción fue del 46%, lo que muestra el gran impacto que tuvieron las modificaciones realizadas en esta reacción respecto a las reacciones antes realizadas.

Dado que al trabajar con una temperatura 10°C menos se tuvo un mejor resultado, se consideró la opción de trabajar a una temperatura aún menor. La reacción 6 se realizó a 30°C y con ocho horas de reacción; durante las primeras 6 horas se realizó la adición del peróxido de hidrógeno en mezcla equimolar con ácido sulfúrico. Posteriormente, se dejó la reacción durante 2 horas más. Las demás condiciones de la reacción se dejaron iguales a las de la reacción 5; por lo tanto, el bromo se adicionó desde el minuto 0 a temperatura ambiente.

La reacción 7 se realizó con las mismas condiciones que la reacción 6, con la diferencia de que el tiempo de adición de la mezcla equimolar  $H_2O_2/H_2SO_4$  fue

de 7 horas y la reacción se dejó una hora más. El tiempo total de reacción fue al igual que en la reacción 6; es decir, de 8 horas totales.

Tabla 4.3. Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 5, 6, 7 y 9.

Condiciones	R5 (A5)	R6 (A6)	R7 (A7)	R9 (A8)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2	2	2	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.003	0.003	0.003	0.003
Temp. (°C)	50	30	50	60-90
Tiempo de reacción	5 h	8 h	8 h	4.5 h
Sistema de reacción	A	A	A	A
Producto(s)				
AF	0	13.71%	6.89%	75.28%
MB	21.17%	6.3%	18.23%	24.72%
DB	73.44%	79.99%	74.88%	0
TrB	5.39%	0	0	0
TeB	0	0	0	0
% bromación	46.06	41.57	41.99	6.18

Para la reacción 9 se trabajó un tiempo de reacción de 4.5 horas, las primeras 3.5 horas serían para la adición de la mezcla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La temperatura de trabajo fue entre 60 y 90°C. Durante la adición del peróxido de hidrógeno la

temperatura se mantuvo a 60°C, mientras que la última hora de reacción se elevó la temperatura hasta los 90°C. Las demás condiciones de la reacción se mantuvieron. En la Tabla 4.3 se muestran las condiciones de las reacciones 6, 7 y 9, así como la comparación con de éstas con la reacción 5.

Los resultados de las reacciones 6 y 7 tuvieron un porcentaje de bromación de poco más del 40%, aunque en ambos casos se quedaron por debajo del porcentaje obtenido en la reacción 5. Además, tanto la reacción 6 como la reacción 7 presentaron materia prima (anhídrido ftálico) en el producto final, algo que ya no se encontraba en la reacción 5.

En el caso de la reacción 6, resulta bastante interesante que aun cuando se tiene una temperatura 20°C por debajo de la usada en la reacción 5, el resultado final se queda relativamente cercano.

En el caso de la reacción 9, se observa que al incrementar la temperatura el porcentaje de bromación se ve disminuido drásticamente, teniendo en su mayoría anhídrido ftálico en el producto de la reacción.

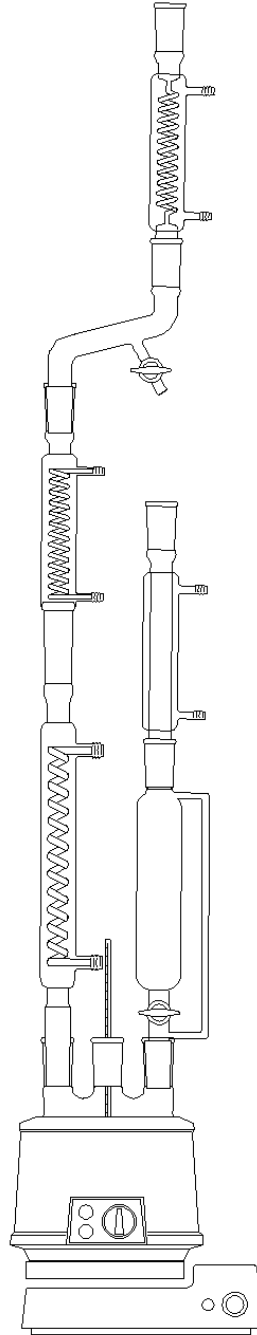
En las primeras 9 reacciones no se llegó a obtener el producto bromado en las 4 posiciones. La reacción 5 logró bromar 3 posiciones, aunque en muy baja cantidad. El producto bromado en 2 posiciones en general fue el producto mayoritario. La bromación total obtenida en ningún caso logró tener siquiera el 50%.

Dada la gran volatilidad que tiene el bromo, en las primeras nueve reacciones se tuvieron problemas para contener al bromo. El sistema de enfriamiento era insuficiente para mantener al bromo en el sistema; cierta cantidad de bromo se perdía por evaporación.

Para contrarrestar dicho problema, se modificó el sistema de reacción. Se agregaron más condensadores al sistema. En la Figura 4.3 se muestra el sistema de reacción C, el cual incorpora un total de cuatro condensadores.

De estos cuatro condensadores, uno de ellos se colocó sobre el embudo de adición. Los otros tres condensadores se colocaron en línea uno sobre el otro,

colocando entre los dos condensadores superiores un accesorio para aumentar la distancia por recorrer de los gases.



---

Figura 4.3. Sistema de reacción C

En la Tabla 4.4 se enlistan las condiciones de reacción, así como los resultados obtenidos en las reacciones 10 y 11, también se comparan estas reacciones con la reacción 5.

Tabla 4.4. Condiciones de trabajo y resultados de las reacciones 10, 11 y comparación con la reacción 5

Condiciones	R5 (A5)	R10 (A9)	R11 (A10)
AF	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.003	0.003	0.006
Temp. (°C)	50	30	50
Tiempo de reacción	5 h	5 h	5 h
Sistema de reacción	A	C	C
<b>Producto(s)</b>			
AF	0	4.3%	0
MB	21.17%	38.68%	16.24%
DB	73.44%	52.67%	72.22%
TrB	5.39%	4.35%	11.54%
TeB	0	0	0
% bromación	46.06	39.27	48.83

La reacción 10 se realizó conservando las condiciones originales de la reacción 1, empleando temperatura de reacción de 60°C y con el sistema de reacción C. El tiempo de reacción fue de 5 horas, las primeras cuatro horas correspondieron a la adición de la mezcla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Además, se aumentó la cantidad de bromo adicionada, pasando de incorporar la cantidad estequiométrica necesaria, a colocar un 20% de exceso.

Para la reacción 11, se incrementó la cantidad de catalizador, pasando de tener una relación molar de 0.003 a 0.006. La temperatura usada fue de 60°C. Todas las demás condiciones se mantuvieron. El exceso de bromo del 20% también fue usado para esta reacción.

En la reacción 10, aunque se alcanza a formar anhídrido tribromoftálico, también hay presencia de anhídrido ftálico sin reaccionar al final de la reacción. El porcentaje de bromación total se encuentra por debajo del alcanzado en la reacción 5.

La reacción 11 mostró un resultado ligeramente mejor respecto a la reacción 5. No hay presencia de anhídrido ftálico al final de la reacción y el producto mayoritario es el anhídrido dibromoftálico. El porcentaje de bromación total situó en 48.8%.

Estas reacciones mostraron que el incremento en la cantidad empleada de catalizador permitió alcanzar una mayor bromación.

Estas primeras reacciones fueron muy importantes, ya que sirvieron para establecer las condiciones de inicio. Debido a la poca información que hay en la bibliografía sobre polibromaciones en compuestos aromáticos, había desconocimiento del comportamiento que tendría el sistema.

### 4.1.2 TIEMPO DE REACCIÓN

Hasta el momento no se había establecido un tiempo de reacción, por lo que se decidió trabajar con una serie de reacciones que permitieran determinar el tiempo de reacción adecuado para la reacción.



Un total de 9 reacciones fueron realizadas para cumplir con este objetivo. La Tabla 4.5 muestra las condiciones bajo las cuales se realizó cada una de las reacciones de esta serie, así como los resultados obtenidos en cada una de ellas. Se trabajó a la par el tiempo total de reacción, así como el tiempo que duraría la adición del peróxido de hidrógeno

Tabla 4.5. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar tiempo de reacción.

Condiciones	R14 (B1)	R13 (B2)	R11 (B3)	R16 (B4)	R15 (B5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Temp. (°C)	60	60	60	60	60
Tiempo de reacción	2 h 110 min ad	4 h 3 h ad	5 h 4 h ad	6 h 5 h ad	7 h 6 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
Producto(s)					
AF	31.53%	8.24%	0	41.62%	42.31%
MB	50.25%	35.28%	16.24%	58.38%	57.69%
DB	18.22%	56.48%	72.22%	0	0
TrB	0	0	11.54%0	0	0
TeB	0	0	0	0	0
% bromación	21.67	37.06	48.83	14.59	14.42

Tabla 4.5. (Continuación). Condiciones y resultados de las reacciones para determinar tiempo de reacción.

Condiciones	R18 (B6)	R19 (B7)	R17 (B8)	R20 (B9)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.006	0.006	0.006	0.006
Temp. (°C)	60	60	60	60
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 2.5 h ad	5.5 h 4.5 h ad	7.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C
Producto(s)				
AF	0	17.96%	11.77%	11.55%
MB	34.79%	48.77%	35.25%	21.01%
DB	54.77%	31.21%	49.33%	61.99%
TrB	10.44%	2.06%	3.65%	5.45%
TeB	0	0	0	0
% bromación	43.91	29.34	36.21	40.34

La reacción 11 presenta el mayor porcentaje de bromación total, reacción que se realizó en 5 horas. Durante las primeras cuatro horas se llevó a cabo la adición de la mezcla equimolar de peróxido de hidrogeno con ácido sulfúrico.

Las reacciones 13 y 14 muestran una baja considerable en el porcentaje de bromación total, lo que nos indica que los tiempos de reacción cortos no son

favorables. En ambos casos se tiene la presencia de anhídrido ftálico en los productos de la reacción. En la reacción 13, el producto mayoritario es anhídrido dibromoftálico, mientras que en la reacción 14 el anhídrido monobromoftálico es el producto mayoritario, esto muestra que mientras menor sea el tiempo de reacción menor rendimiento se obtendrá.

Las reacciones 15 y 16 tienen un porcentaje de bromación aún menor que el de las reacciones 13 y 14. Esto nos indica que tampoco son convenientes tiempos de reacción prolongados. El resultado de ambas reacciones es muy similar, de aproximadamente 14% de bromación. Anhídrido ftálico y anhídrido monobromoftálico son los productos al final de la reacción.

La reacción 17 tiene un tiempo de reacción de 30 minutos más que la reacción 11, de igual forma el tiempo de adición del peróxido fue de 30 minutos más. El porcentaje de bromación de la reacción 17 es de 12 puntos porcentuales menos que el de la reacción 11.

La reacción 18 se realizó en cuatro horas y media, mientras que la adición del peróxido de hidrógeno se realizó durante la primera hora y media. Se observa que el resultado muestra una bromación total del 43.9%, ligeramente inferior al 48.8% de bromación alcanzada en la reacción 11. A pesar de ese menor porcentaje de bromación, se decidió continuar trabajando con los tiempos de la reacción 18 ya que la cantidad de anhídrido tribromoftálico (que en ambos casos es el producto más bromado) es prácticamente igual a pesar del menor tiempo de reacción y adición respecto a los de la reacción 11.

La reacción 19 tuvo un tiempo de reacción de 4.5 horas, pero con 2.5 horas de adición. El incremento en el tiempo de adición tuvo un efecto negativo en el porcentaje de bromación respecto a la reacción 18, pues, aunque tenían el mismo tiempo total de reacción, el producto mayoritario fue anhídrido monobromoftálico, además de que había presencia de anhídrido ftálico en el producto de la reacción

La reacción 20 conservó el tiempo de adición de la reacción 18, pero su tiempo total de reacción se incrementó hasta las 7.5 horas. El resultado de esta

reacción confirmó lo que se había observado en las reacciones 15 y 16, es decir, que tiempos prolongados de reacción no favorecen a la reacción; estas mismas reacciones muestran que tiempos más cortos de adición del peróxido de hidrógeno favorecen a la reacción. El producto mayoritario fue anhídrido dibromoftálico y hay presencia de anhídrido tribromoftálico, sin embargo, también hay presencia de anhídrido ftálico.

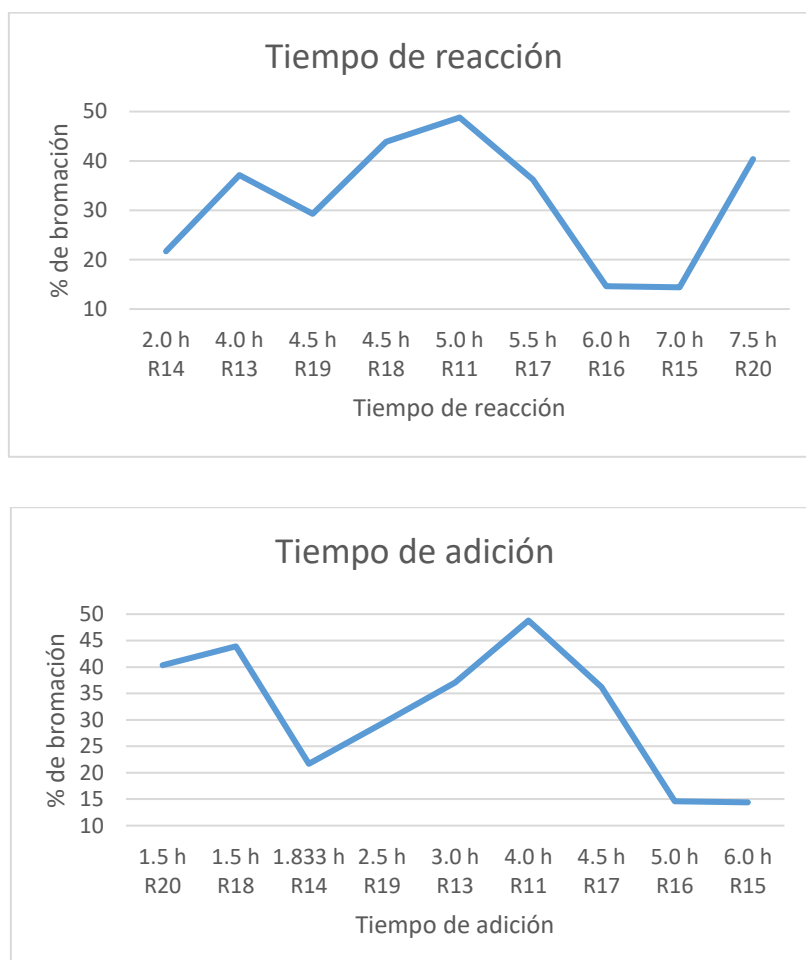


Figura 4.4. Tendencias de las reacciones para determinar el tiempo de reacción.

De esta manera, 4.5 horas totales de reacción y 1.5 horas de adición se seleccionaron para continuar con las siguientes reacciones. En la Figura 4.4 se muestran las tendencias de las reacciones correspondientes a esta serie.

El tiempo de reacción y de adición tienen una relación directa. Por ejemplo, aunque las reacciones 15 y 16 tienen duración similar a la de la reacción 20, el porcentaje de bromación alcanzado difiere, pues en la reacción 20, el tiempo de adición del peróxido es menor. Las reacciones 18 y 20 tienen el mismo tiempo de adición, pero al prolongar el tiempo de reacción el porcentaje de bromación se ve disminuido.

### 4.1.3 TEMPERATURA

Una vez establecido el tiempo de reacción total, así como el tiempo de adición de peróxido de hidrógeno, se prosiguió a trabajar con la temperatura de reacción.

Se trabajaron 3 temperaturas diferentes. Las condiciones bajo las cuales se realizaron dichas reacciones se enlistan en la Tabla 4.6.

La reacción 12 se realizó a 60°C durante la adición del peróxido. Posteriormente, se llevó la temperatura hasta los 90°C.

El aumento de la temperatura en la reacción 12 mostró un mal resultado, ya que el porcentaje de bromación quedó por debajo del 40%. Además, en los productos de la reacción se encuentra anhídrido ftálico sin reaccionar.

La reacción 18 se realizó a 60°C. La totalidad del anhídrido ftálico cargado al sistema fue consumida. El producto mayoritario de la reacción fue anhídrido dibromoftálico. El porcentaje de bromación alcanzado fue de 43.9%.

Para la reacción 21 se trabajó a 50°C. El producto mayoritario al final de la reacción fue anhídrido dibromoftálico. La cantidad de anhídrido tribromoftálico fue superior a todas las reacciones anteriores. El porcentaje de bromación se situó en 47.64%.

Además, el trabajar a 50 °C representó una situación favorable para el control de la reacción, ya que la cantidad de gases formados (principalmente por la evaporación del bromo) disminuyeron considerablemente.

Tabla 4.6. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar temperatura de reacción.

Condiciones	R12 (C1)	R18 (C2)	R21 (C3)
AF	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.006	0.006	0.006
Temp. (°C)	60-90	60	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C
Producto(s)			
AF	3.62%	0	0
MB	36.99%	34.79%	26.09%
DB	59.39%	54.77%	57.26%
TrB	0	10.44%	16.65%
TeB	0	0	0
% bromación	38.94	43.91	47.64

Se tomó la decisión de continuar para las siguientes reacciones con la temperatura de 50°C.

#### 4.1.4 CANTIDAD DE CATALIZADOR

La siguiente serie de reacciones que se realizó tuvo como objetivo establecer la cantidad adecuada de catalizador. Fueron 5 reacciones las que se integraron a esta serie. En la Tabla 4.7 se enlistan las condiciones bajo las cuales se

realizaron estas reacciones, así como los resultados obtenidos en cada una de ellas.

Tabla 4.7. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar cantidad de catalizador.

Condiciones	R23 (D1)	R21 (D2)	R24 (D3)	R22 (D4)	R25 (D5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	2	2	2
I <sub>2</sub>	0.003	0.006	0.012	0.03	0.03
Temp. (°C)	50	50	50	60	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
Producto(s)					
AF	13.82%	0	0%	35.39%	9.84%
MB	9.46%	26.09%	10.58%	41.54%	18.65%
DB	76.72%	57.26%	77.25%	23.07%	71.51%
TrB	0	16.65%	12.17%	0	0
TeB	0	0	0	0	0
% bromación	40.73	47.64	50.39	21.92	40.42

Todas las reacciones se realizaron con 4.5 horas de reacción total y 1.5 horas de adición. La temperatura de trabajo fue de 50°C, excepto en la reacción 22,

donde se trabajó a 60°C. Las relaciones molares de catalizador que se usaron fueron de 0.003, 0.006, 0.012 y 0.03.

Se puede observar que existe una cantidad adecuada de catalizador para la reacción, ya que, si se incorpora una cantidad mayor o menor de éste, el rendimiento se ve afectado.

Al notar que el porcentaje de bromación disminuía cuando se usaba la relación de 0.03 respecto a la relación de 0.012, se decidió trabajar esa misma reacción, pero con mayor temperatura.

La reacción 22 y 25 se hicieron con la misma cantidad de catalizador, pero con la diferencia de que se trabajaron a 60 y 50°C respectivamente. Cuando se trabajó a mayor temperatura el porcentaje de bromación se vio disminuido considerablemente.



Figura 4.5. Impacto del incremento de la cantidad de catalizador.

Únicamente en las reacciones 21 y 24 se logró que en los productos no hubiera anhídrido ftálico. La reacción 21 tiene una pequeña mayor cantidad de



anhídrido tribromoftálico que la reacción 24, también tenía más anhídrido monobromoftálico. El porcentaje de bromación es mayor en la reacción 24. Por todo lo anterior, se decidió continuar trabajando con la cantidad de catalizador de la reacción 24. La Figura 4.5 muestra el impacto que tiene el incremento en la cantidad de catalizador en el rendimiento de la reacción.

### 4.1.5 CANTIDAD DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El siguiente parámetro por trabajar fue la cantidad de peróxido de hidrógeno. La serie de reacciones para determinar la relación adecuada de peróxido de hidrógeno constó de 8 reacciones. En la Tabla 4.8 se muestran las condiciones de trabajo y los resultados de las reacciones de esta serie.

Modificar la cantidad de peróxido de hidrógeno mostró resultados muy interesantes. Por primera vez se logró obtener anhídrido tetrabromoftálico, que es el producto que se desea tener.

Trabajando con la relación molar de 2 en la reacción 24, el porcentaje de bromación es del 50.39%, cuando se pasa a trabajar con la relación de 3, en la reacción 26 el porcentaje de bromación sube a 54.49%.

Cuando se da el salto a trabajar en la reacción 27 con la relación molar de 6, el porcentaje de bromación alcanzado es de 67.14% y se obtuvo anhídrido tetrabromoftálico. En el producto final la cantidad presente de este compuesto es del 8.04%. Además, el producto mayoritario fue anhídrido tribromoftálico.

Al incrementar la relación molar de peróxido de hidrógeno a 10 en la reacción 28, el porcentaje de bromación fue de 58.09%. A pesar de que también había producto bromado en las 4 posiciones, su proporción en la mezcla de productos era del 1.58%. El producto en mayor proporción fue el anhídrido dibromoftálico.

Tabla 4.8. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Condiciones	R24 (E1)	R26 (E2)	R30 (E3)	R27 (E4)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	3	5	6
I <sub>2</sub>	0.012	0.012	0.012	0.012
Temp. (°C)	50	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C
<b>Producto(s)</b>				
AF	0%	0	0	0
MB	10.58%	3.89%	0	0
DB	77.25%	74.25%	53.29%	39.45%
TrB	12.17%	21.86%	41.56%	52.51%
TeB	0	0	5.15%	8.04%
% bromación	50.40	54.49	62.96	67.15

Emplear en la reacción 29 la relación molar de 8, muestra un comportamiento muy parecido al de la reacción 28. El porcentaje de bromación obtenido fue de 58.33% con un contenido de 1.78% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

Tabla 4.8. (continuación) Condiciones y resultados de las reacciones para determinar cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Condiciones	R33 (E5)	R31 (E6)	R29 (E7)	R28 (E8)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.5	7	8	10
I <sub>2</sub>	0.012	0.012	0.012	0.012
Temp. (°C)	50	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C
Producto(s)				
AF	0	0	0	0
MB	0	0	0	0
DB	59.04%	47.57%	68.44%	69.19%
TrB	36.02%	46.23%	29.78%	29.23%
TeB	4.94%	6.2%	1.78%	1.58%
% bromación	61.47	64.66	58.33	58.10

La relación molar de 5 de peróxido de hidrógeno usada en la reacción 30 permitió alcanzar un porcentaje de bromación 62.96%. El producto principal fue anhídrido dibromoftálico, mientras que el anhídrido tetrabromoftálico se encuentra en una concentración de 5.15% en la mezcla de productos final.

Usando en la reacción 31 la relación molar de 7, el porcentaje de bromación alcanzado fue superior al de la reacción 30, pero inferior al de la reacción 27. El porcentaje de bromación fue de 64.65% con un 6.2% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

En la reacción 33 se utilizó la relación molar de 6.5, el porcentaje de bromación logrado fue del 65.56%. Este resultado fue superior ligeramente al de la reacción 31 pero inferior al de la reacción 27. El contenido de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos fue del 6.3%.

De esta serie de reacciones, se determinó que la relación molar de 6 para el peróxido de hidrógeno era la cantidad adecuada. En la Figura 4.6 se observa el impacto que tuvo el incremento de la cantidad de peróxido de hidrógeno en el porcentaje de bromación de la reacción.



Figura 4.6. Impacto de la cantidad de  $H_2O_2$  en el porcentaje de bromación.

Debido al impacto que tuvo la serie para determinar la cantidad de peróxido de hidrógeno, se decidió reexaminar la cantidad de catalizador adecuada. Para

ello, se realizó una segunda serie para determinar la cantidad de catalizador adecuada.

#### 4.1.6 CANTIDAD DE CATALIZADOR, SEGUNDA SERIE

Un total de 9 reacciones se realizaron en esta serie. Las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo cada una de estas reacciones, así como los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.9.

La reacción 27 se realizó la relación molar de 0.012 de yodo. El porcentaje de bromación obtenido fue del 67.14%. El contenido de anhídrido tetrabromoftálico en el producto de la reacción fue del 8.04%, mientras que no había presencia de anhídrido ftálico ni anhídrido monobromoftálico.

La reacción 34 se realizó usando la relación molar de 0.006 de yodo, la mitad de la cantidad usada en la reacción 27. El porcentaje de bromación obtenido fue del 48.39%. En el producto final no hubo presencia de anhídrido ftálico, pero tampoco de anhídrido tetrabromoftálico.

La reacción 35 empleó la relación molar de 0.018 de yodo. El porcentaje de bromación que se obtuvo fue del 62.14%. La cantidad de anhídrido tetrabromoftálico presente en la mezcla de productos fue del 4.15, esta cantidad representa poco más de la mitad que se obtuvo en reacción 27.

La relación molar de 0.009 de yodo fue usada en la reacción 36, el porcentaje de bromación obtenido fue del 51.20%. El producto de la reacción no contenía anhídrido ftálico, pero tampoco anhídrido tetrabromoftálico.

En la reacción 37 se utilizó la relación molar de 0.015 de yodo. Se logró obtener un porcentaje de bromación del 65.29%. En la mezcla de productos, el contenido de anhídrido tetrabromoftálico fue del 6.15%; no hay presencia de anhídrido ftálico ni anhídrido monobromoftálico.

Debido a la tendencia que seguía el porcentaje de bromación obtenido en las distintas reacciones, se considera que la cantidad adecuada de catalizador era el 0.012; la distancia que existía en las cantidades de yodo utilizadas hacía

pensar si la cantidad adecuada era realmente la relación molar de 0.012 o era una cercana a ella.

Tabla 4.9. Condiciones y resultados de la 2da serie para determinar cantidad de catalizador.

Condiciones	R34 (F1)	R36 (F2)	R27 (F3)	R37 (F4)	R35 (F5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6	6	6	6	6
I <sub>2</sub>	0.006	0.009	0.012	0.015	0.018
Temp. (°C)	50	50	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
Producto(s)					
AF	0	0	0	0	0
MB	9.31%	5.31%	0	0	0
DB	87.82%	84.6%	39.45%	44.97%	55.59%
TrB	2.87%	10.09%	52.51%	48.88%	40.26%
TeB	0	0	8.04%	6.15%	4.15%
% bromación	48.39	51.20	67.15	65.29	62.14

Tabla 4.9. (Continuación). Condiciones y resultados de la 2da serie para determinar cantidad de catalizador.

Condiciones	R38 (F6)	R39 (F7)	R40 (F8)	R41 (F9)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6	6	6	6
I <sub>2</sub>	0.0105	0.0114	0.0129	0.12
Temp. (°C)	50	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C	C	C
Producto(s)				
AF	0	0	0	2.62%
MB	0	0	0	9.18%
DB	68.13%	53.18%%	45.1%	88.2%
TrB	31.87%	40.52%	48.3%	0
TeB	0	6.3%	6.6%	0
% bromación	57.97	63.28	65.38	46.39

Las reacciones 38, 39 y 40 se realizaron usando las relaciones molares de 0.0105, 0.0114 y 0.0129 respectivamente. Los porcentajes de bromación obtenido en cada reacción fue del 57.96%, 63.28% y 65.38% respectivamente.

La reacción 41 se realizó con la relación molar de 0.12. El porcentaje de bromación fue del 46.39%. En la mezcla de productos se obtuvo anhídrido

ftálico, anhídrido monobromoftálico y anhídrido dibromoftálico, no hubo presencia de anhídrido tribromoftálico y anhídrido tetrabromoftálico.

Fue muy interesante observar la tendencia que se obtuvo en estas reacciones. En la Figura 4.7 se observa el impacto que tuvo la cantidad de catalizador en el porcentaje de bromación obtenido. En la reacción 41 la cantidad de yodo que se utilizó fue diez veces más que en la reacción 27; sin embargo, el porcentaje de bromación disminuyó en gran medida.

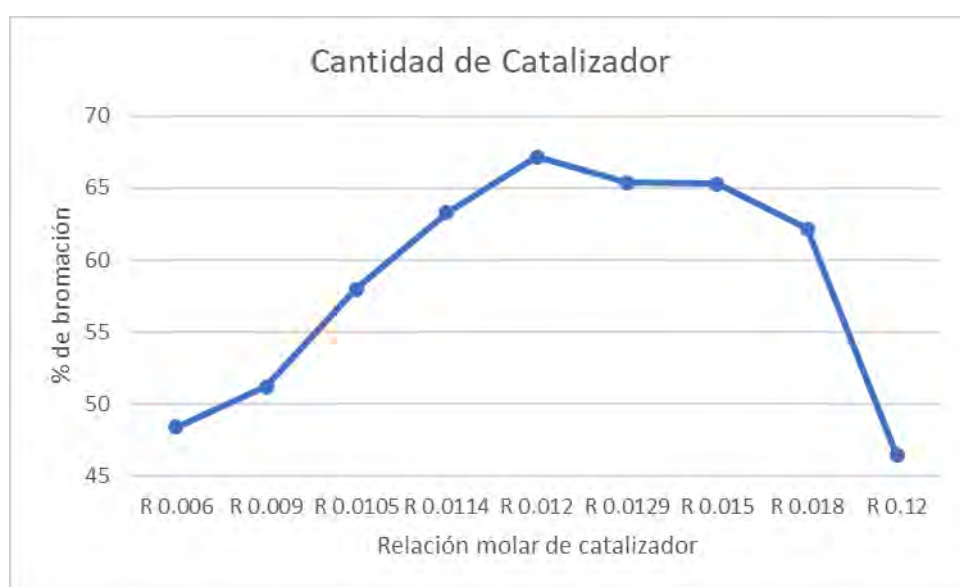


Figura 4.7. Impacto de la cantidad de catalizador en el porcentaje de bromación.

La relación molar de yodo que mejor porcentaje de bromación otorgó fue la 0.012, por lo que se determinó que dicha cantidad sería elegida para continuar con las siguientes reacciones.

#### 4.1.7 REACCIONES 42 Y 43

Los resultados obtenidos al modificar la cantidad de peróxido de hidrógeno y de yodo (catalizador) mostraron que había una relación entre la cantidad que se agregaba a la reacción de cada uno de estos reactivos. Por ello, se decidió



aumentar la cantidad de cada uno de ellos de manera homóloga. La reacción 42 se realizó bajo esa premisa. En la Tabla 4.10 se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 42.

Tabla 4.10. Condiciones y resultados de las reacciones 42 y 43.

Condiciones	R42 (G1)	R43 (G2)
AF	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	6
I <sub>2</sub>	0.018	0.012
Temp. (°C)	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h 1.5 h ad	4.5 h 1.5 h ad
Sistema de reacción	C	C
<b>Producto(s)</b>		
AF	0	0
MB	8.4%	0
DB	91.6%	41.43%
TrB	0	53%
TeB	0	5.57%
% bromación	47.9	66.03

Las cantidades de peróxido de hidrógeno y de yodo se multiplicaron por 1.5, dichas cantidades fueron las que se agregaron al reactor para la reacción 42;

esto implica que la relación molar de peróxido de hidrógeno usada fue de 9, mientras que la de yodo fue de 0.018.

El resultado obtenido en la reacción 42 no fue mejor que el de la reacción 27. Si bien no hay anhídrido ftálico en los productos de la reacción, tampoco se obtuvo anhídrido tribromoftálico ni mucho menos anhídrido tetrabromoftálico. El producto mayoritario fue anhídrido dibromoftálico.

Dado el resultado obtenido en la reacción 42, se prosiguió a realizar una prueba para la cantidad de ácido sulfúrico, esto se realizó en la reacción 43.

Treinta fue la relación molar elegida para usar en la reacción 43, todos los demás parámetros de la reacción se mantuvieron igual a los de la reacción 27, estos se pueden observar a detalle en la tabla 3.10.

El resultado obtenido en esta reacción fue ligeramente inferior al de la reacción 27. El porcentaje de bromación obtenido fue del 66.03%, a penas menor al 67.14% de la reacción 27, mientras que el contenido de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos fue del 5.57%, inferior al 8.04% de la reacción 27.

Si bien la diferencia en el resultado es pequeña, la cantidad de ácido sulfúrico usada en la reacción 43 es de 1.5 veces la cantidad usada en la reacción 27.

#### 4.1.8 TIEMPO DE ADICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y YODO

Estos resultados llevaron a realizar la adición del peróxido de hidrógeno y del yodo en varias etapas. Un total de once reacciones se realizaron en una serie cuyo objetivo fue determinar los tiempos de adición de peróxido de hidrógeno y de yodo.

La reacción 42 fue la base para realizar esta serie de reacciones. La cantidad de yodo y peróxido de hidrógeno utilizada fue 1.5 veces la cantidad que se determinó para cada uno de estos reactivos en las series correspondientes. La adición se realizó en la primer hora y media de reacción. La Tabla 4.11 muestra las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las reacciones de esta serie.

Tabla 4.11. Condiciones y resultados de la serie de reacciones para determinar tiempo y número de adiciones.

Condiciones	R42 (H1)	R45 (H2)	R44 (H3)	R46 (H4)	R47 (H5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	23	23	21.5	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	9	9	9
I <sub>2</sub>	0.018	0.012	0.018	0.018	0.018
Temp. (°C)	50	50	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	1.5 h	3 h	3 h	3 h	3 h
No. adiciones	1	2	2	2	2
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
<b>Producto(s)</b>					
AF	0	0	0	0	0
MB	8.4%	0	0	0	0
DB	91.6%	38.53%	29.1%	27.33%	44.3%
TrB	0	49.54%	57.4%	57.46%	50.45%
TeB	0	11.93%	13.5%	15.21%	5.25%
% bromación	47.9	68.35	71.1	71.97	65.24

Tabla 4.11. (Continuación). Condiciones y resultados de la serie de reacciones para determinar tiempo y número de adiciones.

Condiciones	R50 (H6)	R48 (H7)	R51 (H8)	R49 (H9)	R53(H10)	R52(H11)
AF	1	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.5	26	26	23	23	18
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	18	12	12	9	12
I <sub>2</sub>	0.018	0.036	0.018	0.024	0.018	0.018
Temp. (°C)	50	50	50	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	3 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	2	3	3	3	3	3
Sistema de reacción	C	C	C	C	C	C
Producto(s)						
AF	0	0	0	0	0	0
MB	11.83%	0	0	0	0	0
DB	88.17%	71.2%	31%	60.9%	23.22%	71.5%
TrB	0	25.8%	60.15%	35.1%	56%	28.5%
TeB	0	3%	8.85%	4%	20.78%	0
% bromación	47.04	57.95	69.46	60.78	74.39	57.13

La reacción 44 se realizó utilizando la misma cantidad de peróxido de hidrógeno y de yodo que en la reacción 42, con la diferencia de que la adición se realizó durante 3 horas. En la primera hora y media se adicionaron 2/3

partes del catalizador y del peróxido de hidrógeno, el restante se adicionó en la siguiente hora y media. En la Figura 4.8 se muestra un esquema que señala la forma en que se realizan las adiciones de yodo y peróxido de hidrógeno. Dicho esquema ejemplifica una reacción donde hay 3 etapas de adición que en conjunto duran 4.5 horas, el mismo tiempo total de la reacción. La adición del peróxido de hidrógeno se realiza a lo largo de todo el tiempo, mientras que el yodo es adicionado únicamente en el tiempo inicial de cada etapa de adición, esto es, que si cada etapa de adición dura 1.5 horas, el yodo será adicionado en los minutos cero, noventa y ciento ochenta.

El porcentaje de bromación de la reacción 44 fue del 71.1%, con un contenido anhídrido tetrabromoftálico del 13.5% en la mezcla de productos. Este resultado mostró la importancia de la adición del yodo y del peróxido de hidrógeno, pues a pesar de que tanto la reacción 42 como la 44 tienen la misma cantidad de estos 2 reactivos, existe una gran diferencia en el porcentaje de bromación alcanzado en cada reacción.

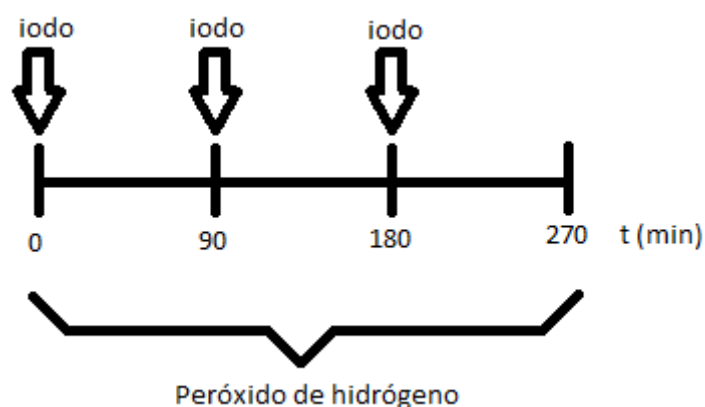


Figura 4.8. Esquema de las adiciones múltiples de yodo y peróxido.

La reacción 45 se realizó con las condiciones similares a las de la reacción 44, con la diferencia de que en la segunda adición no se agregó catalizador, únicamente se realizó la adición del peróxido de hidrógeno. El porcentaje de

bromación obtenido fue del 68.35%, que si bien es superior al de las reacciones 42 y 27 (se compara con la reacción 27 porque hasta antes de realizar esta serie, el mejor resultado correspondía a dicha reacción), se queda por debajo del obtenido en la reacción 44.

La reacción 46 se realizó con las mismas condiciones de la reacción 44, con la diferencia de que el contenido de ácido sulfúrico en la mezcla de peróxido de hidrógeno con el ácido sulfúrico. Hasta este momento, dicha mezcla se había conservado como una mezcla equimolar. Para esta reacción se disminuyó la concentración de ácido sulfúrico a la mitad.

Se obtuvo un porcentaje de bromación del 71.97%, con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 15.21% en la mezcla de productos.

Para la reacción 47 se mantuvieron las condiciones de la reacción 44, se varió únicamente la mezcla de peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico. Se realizó la adición del peróxido de hidrógeno solo, es decir, sin mezclarse con el ácido sulfúrico.

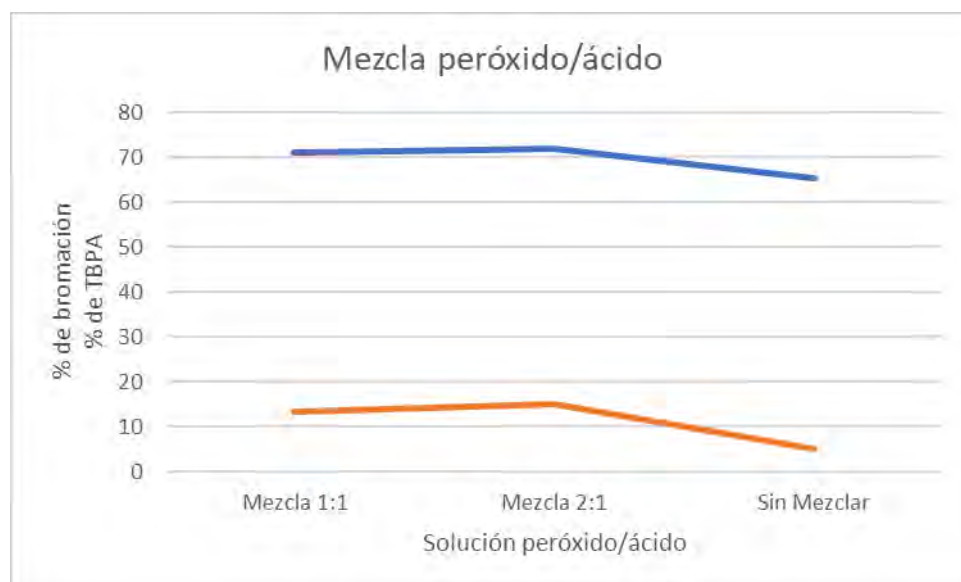


Figura 4.9. Porcentaje de bromación y de anhídrido tetrabromoftálico obtenido al modificar la mezcla de  $H_2O_2/H_2SO_4$ .

En las primeras 3 reacciones, al adicionar el peróxido de hidrógeno sin mezclarse con ácido sulfúrico, se emitía una gran cantidad de calor, lo que dificultaba el control de la temperatura. En la reacción 47 la adición del peróxido de hidrógeno sin mezclar no tuvo tal inconveniente. El porcentaje de bromación alcanzado fue del 65.23% con anhídrido tetrabromoftálico en una concentración del 5.25% en la mezcla de productos.

Dados los resultados al variar la concentración de la mezcla de peróxido de hidrógeno con ácido sulfúrico, se decidió continuar trabajando con la mezcla 2:1 molar de  $H_2O_2/H_2SO_4$ . En la Figura 4.9 se muestra la tendencia que tuvo el porcentaje de bromación al mover la concentración de la mezcla  $H_2O_2/H_2SO_4$ .

En la reacción 48 se realizaron 3 etapas de 1.5 horas cada una. En cada etapa se adicionaron 1/3 del total de yodo y peróxido de hidrogeno. La cantidad total de yodo y peróxido fue de 3 veces la cantidad establecida en las series correspondientes. El porcentaje de bromación alcanzado fue del 57.95% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 3% en la mezcla de productos.

Para la reacción 49 se utilizaron 3 etapas de adición de 1.5 horas cada una, en la primera etapa se adicionó la mitad de la cantidad total de yodo y peróxido de hidrógeno, en cada una de las siguientes 2 etapas se adicionó un cuarto de la cantidad de yodo y peróxido. La cantidad usada de estos 2 reactivos fue de 2 veces la cantidad establecida en las series correspondientes. El porcentaje de bromación fue del 60.77% con un contenido del 5% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

La reacción 50 se realizó bajo las condiciones de la reacción 46, con la diferencia de que la cantidad total de ácido sulfúrico fue menor. El porcentaje de bromación obtenido fue del 47.04%. No se obtuvo anhídrido tetrabromoftálico, el producto mayoritario fue anhídrido dibromoftálico.

La reacción 51 se realizó conservando las condiciones de la reacción 44, con la diferencia de que se agregó una etapa de adición extra de peróxido de hidrógeno. La cantidad de peróxido de hidrógeno adicionada durante esa tercera etapa fue igual a la que se adicionó durante la segunda etapa. Se

obtuvo un porcentaje de bromación del 69.46% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 8.85%.

Con las condiciones de la reacción 51, pero con una cantidad menor de ácido se realizó la reacción 52. El porcentaje de bromación alcanzado fue de apenas el 57.13%; no se obtuvo anhídrido tetrabromoftálico en los productos.

La siguiente reacción, reacción 53, se realizó con las cantidades de la reacción 46, pero la adición del peróxido de hidrógeno y del yodo se realizó en tres etapas de 1.5 horas, se adicionó 1/3 de la cantidad total en cada una. El porcentaje de bromación obtenido fue del 74.39%, con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 20.78% en la mezcla de productos.

El resultado de la reacción 53 es muy interesante, ya que, en otras reacciones donde incluso se adicionan cantidades mayores de yodo y de peróxido de hidrógeno, su resultado se encuentra por debajo de lo alcanzado en esta reacción.

La cantidad de ácido sulfúrico utilizada se calculó de la siguiente manera: la cantidad que había sido determinada para usarse en las reacciones (relación molar de 20) es la suma de la cantidad utilizada para la disolución del anhídrido ftálico y la cantidad usada en la mezcla con el peróxido de hidrógeno solo para la primera etapa de adición. La cantidad utilizada en las adiciones posteriores es adicional y se suma a la cantidad antes establecida. Esto es lo que provocó que hubiera variaciones en la cantidad total de ácido sulfúrico.

### 4.1.9 NÚMERO DE ADICIONES

Tras observar los resultados de la serie anterior, se prosiguió a realizar una nueva serie de 3 reacciones donde el objeto a estudiar fue la cantidad de adiciones adecuadas sin mover la cantidad de peróxido de hidrógeno y de yodo. Las condiciones y los resultados obtenidos en estas reacciones se pueden ver en la Tabla 4.12.



Tabla 4.12. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar número de adiciones.

Condiciones	R53 (I1)	R54 (I2)	R55 (I3)
AF	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23	23.6	24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	9
I <sub>2</sub>	0.018	0.018	0.018
Temp. (°C)	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	3	5	8
Sistema de reacción	C	C	C
Producto(s)			
AF	0	0	0
MB	0	0	0
DB	23.22%	20.04%	16.4%
TrB	56%	56.84%	63%
TeB	20.78%	23.12%	20.6%
% bromación	74.39	75.77	76.05

La diferencia básica en las reacciones 53, 54 y 55 fue la cantidad de adiciones realizadas, las cuales fueron 3 adiciones de 1.5 h, 5 adiciones de 54 minutos y 8 adiciones de 34 minutos, respectivamente; el tiempo total de adición en todos los casos fue de 4.5 horas, mismo tiempo total de reacción.

La cantidad total de ácido sulfúrico usado se calculó y siguió el mismo principio que el descrito en la serie anterior. Por ello dicha cantidad sufrió ligeras variaciones en cada reacción.

El resultado de las 3 reacciones es bastante parecido. La reacción 55 tiene un mayor porcentaje de bromación, el cual es de 76.05%, mientras que en las reacciones 54 y 53 es de 75.77% y 74.39% respectivamente. Por otro lado, la reacción 54 fue la que mayor contenido de anhídrido tetrabromoftálico presentó en la mezcla de productos con 23.12%, mientras que las reacciones 53 y 55 presentaron 20.78% y 20.6% respectivamente. De esta forma, se determinó que 5 adiciones era lo adecuado lograr el mayor contenido de anhídrido tetrabromoftálico, pues a pesar de que con ocho adiciones se tiene mayor porcentaje de bromación, no es la reacción que produjo mayor contenido de anhídrido tetrabromoftálico.

#### 4.1.10 RELACIÓN YODO/PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Tres reacciones se realizaron en una nueva serie, la cual tuvo por objeto examinar la cantidad adecuada de yodo y peróxido de hidrógeno bajo las condiciones encontradas. Las condiciones y resultados de esta serie se encuentran enlistados en la Tabla 4.13.

El resultado de estas reacciones fue interesante. Cuando se utiliza la mayor cantidad, 2 veces la cantidad establecida para yodo y peróxido de hidrógeno, en la reacción 57, se tiene el porcentaje de bromación más bajo de estas tres reacciones.

La reacción 54 y 58 tienen un porcentaje de bromación casi igual, 75.77% y 75.61% respectivamente, mientras que el contenido de anhídrido tetrabromoftálico en los productos es de 23.12 y 21.5%, respectivamente.

Es destacable que como con la mitad de yodo y peróxido que se utiliza en la reacción 58 respecto a la reacción 57, el resultado es mejor. En la Figura 4.10 se muestra la diferencia de bromación alcanzada en las distintas reacciones de esta serie.

Tabla 4.13. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar relación yodo/peróxido.

Condiciones	R57 (J1)	R54 (J2)	R58 (J3)
AF	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24.755	23.565	22.377
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12	9	6
I <sub>2</sub>	0.024	0.018	0.012
Temp. (°C)	50	50	50
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	5	5	5
Sistema de reacción	C	C	C
Producto(s)			
AF	0	0	0
MB	0	0	0
DB	34.3%	20.04%	19%
TrB	48.3%	56.84%	59.5%
TeB	17.4%	23.12%	21.5%
% bromación	70.77	75.77	75.61

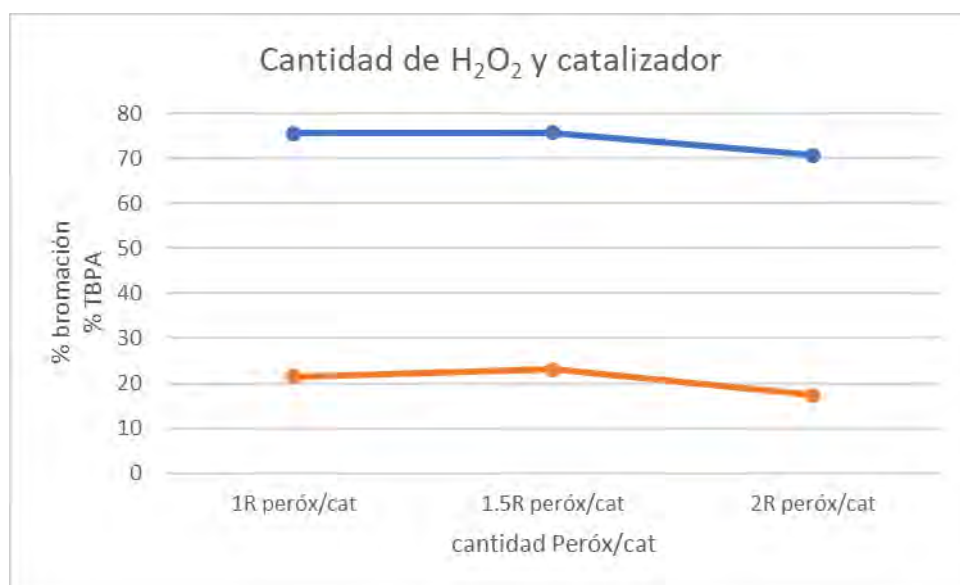


Figura 4.10. Porcentaje de bromación y de contenido de TBPA en las reacciones 54, 57 y 58.

#### 4.1.11 TEMPERATURA DE REACCIÓN, SEGUNDA SERIE

Se determinó utilizar 50°C como temperatura de reacción, debido a la dificultad que se tenía en un principio para controlar la reacción. Una vez conocido y dominado el sistema de reacción, este parámetro podía ser modificado.

Una serie de diez reacciones sirvió para determinar la temperatura de reacción adecuada, en la Tabla 4.14 se enlistan las condiciones y los resultados de las reacciones de esta serie.

Se tiene que, al trabajar a 50°C en la reacción 54, se logra un porcentaje de bromación del 75.77% y un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 23.12%.

La reacción 60 inició a 50°C, se mantuvo a esa temperatura la mitad del tiempo total de reacción, lo cual son 2 horas y 15 minutos. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 90°C y se mantuvo hasta el final de la reacción. El

porcentaje de bromación alcanzado en esta reacción fue de 73.83% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 19.09% en la mezcla de productos.

Tabla 4.14. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar temperatura de reacción.

Condiciones	R54 (K1)	R60 (K2)	R61(K3)	R62 (K4)	R63 (K5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	9	9	9
I <sub>2</sub>	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
Temp. (°C)	50	50-90	50-70	50-30	70
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	5	5	5	5	5
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
Producto(s)					
AF	0	0	0	0	0
MB	0	0	0	0	6.95%
DB	20.04%	23.75%	16.22%	50.47%	93.05%
TrB	56.84%	57.16%	56.92%	42.06%	0
TeB	23.12%	19.09%	26.86%	7.47%	0
% bromación	75.77	73.84	77.66	64.25	48.26

Tabla 4.14. (Continuación). Condiciones y resultados de las reacciones para determinar temperatura de reacción.

Condiciones	R64 (K6)	R65 (K7)	R66 (K8)	R72 (K9)	R73 (K10)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	9	9	9
I <sub>2</sub>	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
Temp. (°C)	30-70	50-70	50-70	50-70	50-70
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	5	5	5	5	5
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
Producto(s)					
AF	0	0	0	0	0
MB	0	4.93%	0	0	0
DB	72.72%	62.42%	11.55%	15.54%	17.87%
TrB	27.28%	32.65%	56.43%	62.69%	61.56%
TeB	0	0	32.02%	21.77%	20.57%
% bromación	56.82	56.93	80.12	76.56	75.68

Para la reacción 61 se utilizaron 50°C como temperatura de reacción durante dos horas y media; se elevó la temperatura a 70°C y se mantuvo a hasta el final de la reacción. Se obtuvo 77.66% como porcentaje de bromación y el

contenido de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos fue del 26.86%.

A 50°C inició la reacción 62 y se mantuvo a esa temperatura durante las primeras dos horas y media de reacción, se redujo la temperatura a 30°C y dicha temperatura se mantuvo hasta el final de la reacción. El porcentaje de bromación obtenido fue del 64.25% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 7.47% en la mezcla de productos.

La reacción 63 se realizó a 70°C, dicha temperatura se mantuvo durante las 4.5 horas de reacción. Se obtuvo un porcentaje de bromación del 48.26% y no hubo presencia de anhídrido tetrabromoftálico al final de la reacción. El producto contiene anhídrido monobromoftálico y anhídrido dibromoftálico, este último es el producto mayoritario con un contenido del 93.05%.

La reacción 64 se comenzó a 30°C, se mantuvo dicha temperatura durante 202 minutos, lo que representa 3/4 partes del tiempo total de reacción. Posteriormente, se elevó la temperatura a 70°C y así se mantuvo hasta el final de la reacción. El porcentaje de bromación que se alcanzó fue del 56.82%. No hubo presencia de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos. El producto mayoritario fue anhídrido dibromoftálico; además se obtuvo anhídrido tribromoftálico.

Se comenzó la reacción 65 a 50°C de temperatura, esta se mantuvo durante 67 minutos, que representa una cuarta parte del tiempo total de reacción. Pasado ese tiempo se llevó la reacción hasta los 70°C y esa temperatura se mantuvo hasta el final de la reacción. Se consiguió un porcentaje de bromación del 56.93% sin presencia de anhídrido tetrabromoftálico en el producto.

En la reacción 66 se comenzó a 50°C y se mantuvo esa temperatura durante tres cuartas partes del tiempo total de reacción, esto es, durante 202 minutos. Después de ese tiempo, se subió la temperatura hasta los 70°C y con esa temperatura transcurrió el tiempo restante de reacción. El porcentaje de bromación obtenido fue del 80.12% con un contenido del 32.02% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

La reacción 72 se trabajó inicialmente a 50°C, esa temperatura se mantuvo durante 169 minutos, lo que equivale a 5/8 de tiempo total de reacción, después se llevó la reacción hasta los 70°C. El porcentaje de bromación alcanzado fue del 76.55% y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico en el producto fue del 21.77%.

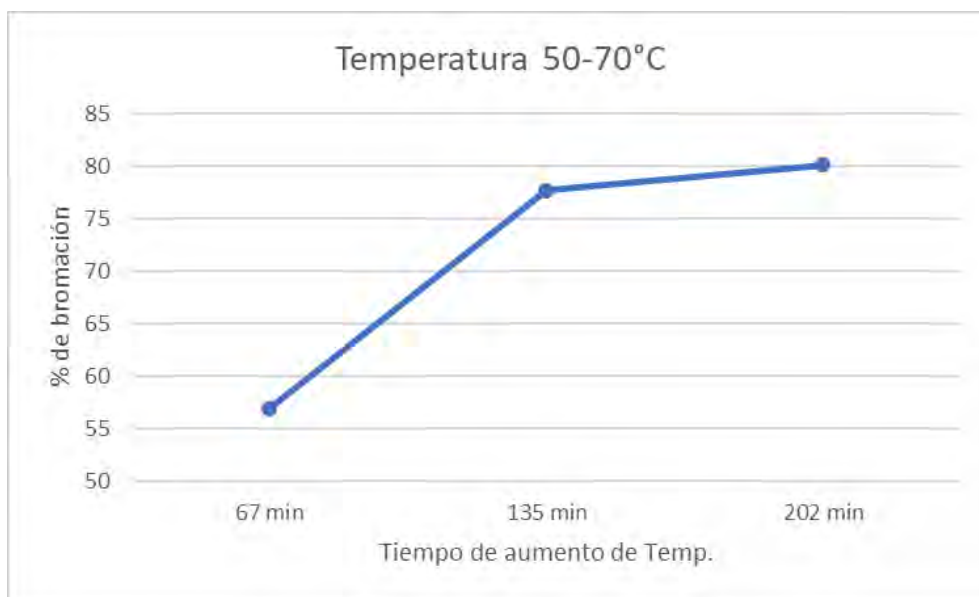


Figura 4.11. Porcentaje de bromación de las reacciones con temperatura de 50 a 70°C.

La reacción 73 se realizó a 50°C desde el inicio y hasta 7/8 del tiempo total de reacción, lo cual equivale a 235 minutos. Pasado ese tiempo se elevó la temperatura a 70°C y mantuvo el resto del tiempo de reacción. El porcentaje de bromación que se alcanzó fue del 75.68% y tuvo un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 20.57% en la mezcla de productos.

Las reacciones 73, 72, 66, 65 y 61 se iniciaron a 50°C y en un punto se subió la temperatura a 70°C. Es muy interesante como el rendimiento obtenido en cada una de ellas difiere considerablemente solo por el punto en el que se subió la temperatura. En la Figura 4.11 se muestra la variación en el porcentaje de bromación de estas reacciones.



#### 4.1.12 ADICIÓN DE BROMO

En las primeras reacciones se estableció el adicionar la totalidad del bromo al tiempo cero y a temperatura ambiente. Sin embargo, se tenía la incógnita de si era conveniente adicionarlo de esa forma. Un total de 4 reacciones se realizaron para determinar el tiempo adecuado de adicionar el bromo. En la Tabla 4.15 se muestran las condiciones y el resultado de las reacciones de esta serie.

La reacción 66 se realizó a 50°C desde el inicio y hasta los 202 minutos de reacción, posteriormente se elevó la temperatura a 70°C. El bromo se adicionó en su totalidad al inicio de reacción (minuto cero) y estando a temperatura ambiente. El porcentaje de bromación obtenido fue del 80.12%.

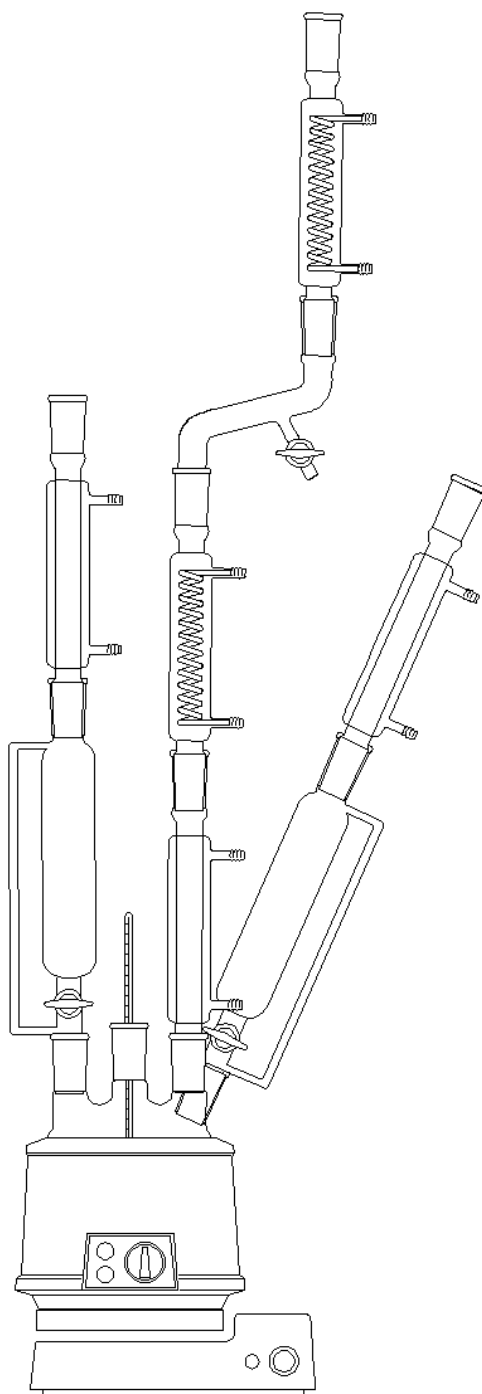
La reacción 56 se realizó a 50°C durante toda la reacción. El bromo se fue adicionando de manera continua durante todo el tiempo de reacción. El porcentaje de bromación logrado fue del 52.43% y no hubo anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

Para la reacción 59, la cual se realizó a 50°C, se determinó dividir la cantidad total de bromo y dividirlo en 5 partes, cada una de ellas se adicionó al inicio de cada uno de los 5 lapsos de adición establecidos para el catalizador, es decir, el bromo se adicionó al mismo tiempo que el yodo, esto es, a los cero, 54, 108, 162 y 216 minutos. Se obtuvo un porcentaje de bromación del 53.60% y no hubo presencia de anhídrido tetrabromoftálico en el producto.

La reacción 71 se realizó a 50°C durante 202 minutos y a 70°C en los últimos 68 minutos. Se hicieron cuatro adiciones de bromo a los minutos cero, 54, 135 y 202. La cantidad adicionada a cada tiempo fue del 80%, 20%, 10% y 10% (considerando que se estaba agregando en total un 20% de exceso de bromo respecto a la cantidad estequiométrica necesaria), sumando el 120% de bromo total que se agrega al sistema. El porcentaje de bromación alcanzado en esta reacción fue del 69.19% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 10.93%.

Tabla 4.15. Condiciones y resultados de las reacciones para determinar adición de bromo.

Condiciones	R56 (L1)	R59 (L2)	R66 (L3)	R71 (L4)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.6	23.6	23.6	23.6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	9	9
I <sub>2</sub>	0.018	0.018	0.018	0.018
Temp. (°C)	50	50	50 a 70	50 a 70
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	5	5	5	5
Adición de bromo	Continuo en las 4.5 h	5 partes cada 54 min	Inicio	4 partes a 0, 54, 135 y 202 min
Sistema de reacción	D	D	C	D
Producto(s)				
AF	0	0	0	0
MB	0	5.85%	0	0
DB	90.26%	73.86%	11.55%	34.15%
TrB	9.74%	20.29	56.43%	54.92%
TeB	0	0	32.02%	10.93%
% bromación	52.43	53.61	80.12	69.19



---

Figura 4.12. Sistema de reacción D.

Las reacciones 56, 59 y 71 requerían de un segundo embudo de adición, por lo que se tuvo que emplear un sistema de reacción ligeramente distinto. Dicho sistema se muestra en la Figura 4.12. Difiere del sistema C en el uso de un

embudo de 4 bocas en lugar del de 3 bocas y la incorporación de un embudo de adición y un refrigerante más.

Se puede observar en estas reacciones que la adición de la cantidad total de bromo, o bien, de una cantidad parcial del bromo dificulta su correcta incorporación a la mezcla de reacción. Por ello, es preferible trabajar con la cantidad total del bromo desde el inicio de la reacción.

#### 4.1.13 AUMENTO DE TIEMPO

A partir de las condiciones de la reacción 66, se diseñó una serie de 5 reacciones (incluyendo la reacción 66) donde se aumentó el tiempo de reacción en el equivalente a una etapa de adición (54 minutos), en algunas se realizó adición de yodo y peróxido de hidrógeno. Los detalles de las condiciones y los resultados de cada reacción se muestran en la Tabla 4.16.

La reacción 66 tiene las condiciones base para las otras reacciones de la serie, teniendo como resultado un porcentaje de bromación del 80.12%.

A la reacción 67 se le aumentó el tiempo de reacción, el tiempo total fueron 5.4 horas, se conservaron las 5 etapas de adición en 4.5 horas. La temperatura inicial fue de 50°C. Esta temperatura se mantuvo durante 270 minutos (4.5 horas), se aumentó la temperatura a 70 °C para los siguientes y últimos 54 minutos. El porcentaje de bromación de esta reacción fue del 76.74% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 22.55%.

La reacción 68 se realizó de la misma manera que la reacción 67, con la diferencia de que durante los 54 minutos adicional se realizó otra adición de peróxido de hidrógeno y yodo de manera equivalente a lo agregado en cada etapa de adición. El porcentaje de bromación que se alcanzó fue de 76.33% y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico en los productos fue del 25.66%.

De manera análoga a la reacción 67, se realizó la reacción 69, con la diferencia del tiempo de aumento de la temperatura, la cual se realizó a los 202 minutos. El porcentaje de bromación obtenido fue del 77.68% y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico fue del 95.98%.

Tabla 4.16. Condiciones y resultados de las reacciones basadas en la reacción 66.

Condiciones	R66 (M1)	R67 (M2)	R68 (M3)	R69 (M4)	R70 (M5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.6	23.6	24.5	23.6	24.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	10.8	9	10.8
I <sub>2</sub>	0.018	0.018	0.0216	0.018	0.0216
Temp. (°C)	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70
Tiempo de reacción	4.5 h	5.4 h	5.4 h	5.4 h	5.4 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	5.4 h	4.5 h	5.4 h
No. adiciones	5	5	6	5	6
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
Producto(s)					
AF	0	0	0	0	0
MB	0	0	0	0	0
DB	11.55%	15.58%	20.32%	15.20%	14.07%
TrB	56.43%	61.87%	54.02%	58.87%	54.03%
TeB	32.02%	22.55%	25.66%	25.93%	31.90%
% bromación	80.12	76.74	76.34	77.68	79.46

La reacción 70 se hizo con las condiciones de la reacción 69, variando únicamente en que durante los 54 minutos adicionales se realizó adición de yodo y peróxido de hidrógeno equivalente a lo de una etapa de adición. El

porcentaje de bromación que se alcanzó fue del 79.46% con un contenido del 31.89% de anhídrido tetrabromoftálico en los productos.

Estas reacciones mostraron que a pesar de aumentar el tiempo de reacción e incluso en ese tiempo extra agregar más peróxido de hidrógeno y más yodo, el porcentaje de bromación no aumenta. Por ello, se eligieron las condiciones de la reacción 66 para continuar la investigación.

#### 4.1.14 REACCIONES CON UN MAYOR CONTENIDO DE BROMO

Se realizó una serie de 9 reacciones, donde la cantidad de bromo fue mayor. En todas ellas se utilizó un 40% de exceso de bromo adicional al 20% que ya se estaba utilizando. Las condiciones y los resultados de estas reacciones se enlistan en la Tabla 4.17.

La reacción 74 se realizó con las condiciones de la reacción 66, con la única diferencia de la cantidad de bromo utilizada. El porcentaje de bromación alcanzado es de 80.66%, con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 32.26%.

En la reacción 75 se mantienen las condiciones de la reacción 74, con la diferencia de la forma de adicionar el bromo, mientras en la reacción 74 la totalidad del bromo se adiciona al principio, en esta reacción la adición se hace en 3 partes: del 160% total, el 120% se adiciona en el tiempo cero y a temperatura ambiente, 20% más se adiciona a los 54 minutos y el restante 20% se adiciona a los 108 minutos. El porcentaje de bromación logrado fue del 77.13% con un contenido del 21.09% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

En la reacción 76 se conservaron nuevamente las condiciones de la reacción 74, pero se varió la cantidad de yodo y de peróxido de hidrógeno, teniendo un 33% más de ambos reactivos. El porcentaje de bromación que se obtuvo fue del 73.23% con 14.70% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

Tabla 4.17. Condiciones y resultados de las reacciones con mayor contenido de bromo.

Condiciones	R74 (N1)	R75 (N2)	R76 (N3)	R77 (N4)	R78 (N5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	12	12	6
I <sub>2</sub>	0.018	0.018	0.024	0.018	0.018
Temp. (°C)	50-70	50-70	50-70	50-70	50-70
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	5	5	5	5	5
Sistema de reacción	C	D	C	C	C
Producto(s)					
AF	0	0	0	0	0
MB	0	0	0	0	0
DB	9.62%	12.57%	21.76%	16.79%	49.65%
TrB	58.12%	66.34%	63.54%	66.11%	50.35%
TeB	32.26%	21.09%	14.70%	17.10%	0
% bromación	80.66	77.13	73.23	75.08	62.59

En la reacción 77 se conservaron nuevamente las condiciones de la reacción 74, aunque se aumentó la cantidad de peróxido de hidrógeno y se mantuvo fija la cantidad de yodo. El porcentaje de bromación que se obtuvo fue del 75.08%

y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico fue del 17.11% en la mezcla de productos.

Tabla 4.17. (Continuación). Condiciones y resultados de las reacciones con mayor contenido de bromo.

Condiciones	R79 (N6)	R80 (N7)	R81 (N8)	R82 (N9)
AF	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	3.2	3.2	3.2	3.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.6	23.6	23.6	23.6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	9	9	9
I <sub>2</sub>	0.015	0.021	0.03	0.025
Temp. (°C)	50-70	50-70	50-70	50-70
Tiempo de reacción	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
Tiempo de ad.	4.5 h	4.5 h	4.5 h	4.5 h
No. adiciones	5	5	5	5
Sistema de reacción	C	C	C	C
Producto(s)				
AF	0	0	0	0
MB	0	0	0	0
DB	13.13%	7.35%	14.73%	14.43%
TrB	61.56%	58.16%	58.47%	58.58%
TeB	25.31%	34.49%	26.80%	26.99%
% bromación	78.05	81.78	78.02	78.14



Para la reacción 78, también se conservaron las condiciones de la reacción 74, en este caso se disminuyó únicamente la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado. Se obtuvo un porcentaje de bromación del 62.59% y no hubo contenido de anhídrido tetrabromoftálico en los productos.

A la reacción 79 únicamente se le disminuyó la cantidad de yodo respecto a las condiciones de la reacción 74. El porcentaje de bromación logrado fue del 78.05% y su contenido de anhídrido tetrabromoftálico en los productos fue del 25.31%.

La reacción 80 se realizó bajo las condiciones de la reacción 74, con la diferencia de que se aumentó la cantidad de yodo. El porcentaje de bromación que se obtuvo fue del 81.78% y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico fue del 34.49% en la mezcla de productos.

La reacción 81 mantuvo las condiciones de la reacción 74, con la diferencia del incremento en la cantidad de yodo. La cantidad de yodo fue superior también a la usada en la reacción 80. Se logró un porcentaje de bromación del 78.02% y un contenido de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos del 26.80%.

Por último, la reacción 82 se realizó también manteniendo las condiciones de la reacción 74, cambiando en cantidad de yodo usado. La cantidad de yodo se mantuvo por debajo de la usada en la reacción 81 pero por arriba de la usada en las reacciones 80, 79 y 74. El porcentaje de bromación obtenido fue del 78.14% y el contenido de anhídrido ftálico fue del 26.99% en la mezcla de productos.

De todas estas reacciones, en la que se logró el mejor resultado fue la reacción 80, teniendo incluso mejor resultado que la reacción 66. Sin embargo, la cantidad necesaria de bromo y yodo necesaria también fue bastante mayor. Por eso, se decidió continuar con las condiciones de la reacción 66.

#### 4.1.15 REACCIONES CON SEPARACIONES INTERMEDIAS

Los resultados obtenidos en las reacciones hasta este momento mostraron la dificultad para bromar al anhídrido ftálico en las 4 posiciones.

Para la siguiente serie de reacciones, se decidió realizarlas con separaciones intermedias, donde el anhídrido polibromoftálico se recupera de la mezcla de reacción. Las condiciones de las distintas reacciones de esta serie se enlistan en la Tabla 4.18.

Las etapas de adición se realizaron de la misma manera en que venían siendo realizadas en las reacciones anteriores, es decir, cada etapa tiene una duración de 54 minutos, al inicio de cada una de ellas se realiza la adición del yodo, mientras que el peróxido de hidrógeno se adiciona a lo largo de todo el tiempo de reacción. La adición del bromo se realiza al inicio de la reacción y después de cada separación. El ácido sulfúrico es cambiado por ácido sulfúrico fresco después de la separación, la cantidad total de ácido sulfúrico es la suma de la cantidad de ácido inicial (20 moles que son la cantidad que se mezcla con el anhídrido ftálico o anhídrido bromado y la cantidad mezclada con el peróxido de hidrógeno usado en la primera adición) más la cantidad mezclada con el peróxido de hidrógeno de las adiciones siguientes.

La reacción 83 se realizó en 2 partes con una fase de separación intermedia. En la primera parte, se respetaron las condiciones de la reacción 66, tanto en tiempo de reacción, temperatura (incluyendo aumentos de temperatura), tiempos de adición, cantidad de reactivos, etcétera. Esto es, 4.5 horas de reacción, mismo tiempo de adición, dividido en 5 etapas de 54 minutos cada una, temperatura de 50°C durante 202 minutos y 70°C durante los siguientes 68 minutos. Cada etapa de adición se agrega 1.8 RM de peróxido de hidrógeno (en mezcla 2:1 con ácido sulfúrico) y 0.0036 RM de yodo. El bromo se agrega con un 20% de exceso respecto a la cantidad estequiométrica necesaria. Una vez transcurrido las 4.5 horas (y las 5 etapas de adición) de esa primera parte, se enfrió el sistema y se realizó una separación del anhídrido polibromoftálico mediante filtración a vacío. El producto sólido se regresó al reactor y se le

agregó ácido sulfúrico fresco, así como catalizador y bromo. Se continuó con las 3 etapas de adición de 54 minutos (162 minutos totales) de peróxido de hidrógeno y catalizador faltantes estando a 50°C. La cantidad de bromo adicionada para la segunda parte de la reacción es el 120% de la cantidad necesaria de bromo faltante. El tiempo total de reacción fue de 7.2 horas. El porcentaje de bromación obtenido fue del 96.22%. El contenido de anhídrido tetrabromoftálico en el producto fue del 84.91%.

Se puede observar que hay un incremento importante tanto en el porcentaje de bromación como en la cantidad de anhídrido tetrabromoftálico obtenido respecto a la reacción 66.

Para la reacción 84 se mantuvieron las mismas condiciones que en la reacción 83 para la primera parte de la reacción. Después de realizar la separación del anhídrido tetrabromoftálico se agregó 300% del bromo estequiométrico faltante. Se realizaron 5 etapas de adición de 54 minutos cada una (4.5 horas totales) a 50°C. Se obtuvo un porcentaje de bromación del 96.02% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 84.09% en los productos.

Como se puede ver, a pesar de incrementar el tiempo de reacción y con ello el número de adiciones de yodo y peróxido de hidrógeno, así como la cantidad de bromo usada en la segunda etapa respecto a lo usado en la reacción 83, el resultado es prácticamente el mismo.

En la reacción 85 se emplearon en la primera parte las condiciones de la reacción 56, es decir, 4.5 horas de reacción, con 5 etapas de adición de 54 minutos, 20 % exceso de bromo, el cual se adicionó de manera continua a lo largo de la reacción, 0.0036 RM de yodo y 1.8 RM de peróxido de hidrógeno en cada etapa de adición y 50°C. Después de la filtración, se llevó a cabo la segunda parte de la reacción, la cual tuvo un tiempo de reacción de 4.5 horas, con mismo tiempo de adición dividido en 5 etapas de 54 minutos cada una. La cantidad de bromo adicionada fue del 300% de la cantidad de bromo faltante necesaria, la temperatura se mantuvo en 50°C. El porcentaje de bromación

alcanzado fue de 95.99% con contenido del 83.96% de anhídrido tetrabromoftálico en la mezcla de productos.

Tabla 4.18. Condiciones y resultados de las reacciones con separaciones intermedias.

Condiciones	R83 (O1)	R84 (O2)	R85 (O3)	R86 (O4)	R87 (O5)
AF	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	2.8772	3.593	5.254	2.8772	2.968
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45.4	47.2	47.2	45.4	66.4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14.4	18	18	14.4	18
I <sub>2</sub>	0.0288	0.032	0.032	0.0288	0.032
Temp. (°C)	50-70	50-70	50	50-70	50-70
Tiempo de reacción	7.2 h	9 h	9 h	7.2 h	9 h
Tiempo de ad.	7.2 h	9 h	9 h	7.2 h	9 h
No. adiciones	8	10	10	8	10
Sistema de reacción	C	C	C	C	C
No. Sep..	1	1	1	1	2
Producto(s)					
AF	0	0	0	0	0
MB	0	0	0	0	0
DB	0	0	0	0	0
TrB	15.09%	15.91%	16.04%	13.45%	5.12%
TeB	84.91%	84.09%	83.96%	86.55%	94.88%
% bromación	96.23	96.02	95.99	96.64	98.72

Tabla 4.18. (Continuación). Condiciones y resultados de las reacciones con separaciones intermedias.

Condiciones	R88 (O6)	R89 (O7)	R90 (O8)	R91 (O9)	R92(O10)	R93(O11)
AF	1	1	1	1	1	1
Br <sub>2</sub>	3.5416	2.9816	3.1002	2.968	3.1364	2.968
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45.4	45.4	66.3	66.3	86.3	66.3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14.4	14.4	18	18	19.8	18
I <sub>2</sub>	0.0288	0.0288	0.032	0.032	0.0356	0.032
Temp. (°C)	50	50	50	50-70	50	50-70-90
Tiempo de reacción	7.2 h	7.2 h	9 h	9 h	9.9 h	9 h
Tiempo de ad.	7.2 h	7.2 h	9 h	9 h	9.9 h	9 h
No. adiciones	8	8	10	10	11	10
Sistema de reacción	C	C	C	C	C	C
No. Sep..	1	1	2	2	3	2
Producto(s)						
AF	0	0	0	0	0	0
MB	0	0	0	0	0	0
DB	0	0	0	0	0	0
TrB	50.48%	19.78%	5.69%	5.31%	5.77%	5.01
TeB	49.52%	80.22%	94.31%	94.69%	94.23%	94.99
% bromación	87.38	95.05	98.58	98.67	98.56	98.75

La reacción 86 se realizó bajo las mismas condiciones de la reacción 83, con la diferencia de que la temperatura durante la segunda parte de la reacción fue 70°C. El porcentaje de bromación que se obtuvo fue del 96.36% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 86.55% en la mezcla de productos.

La reacción 87 se realizó en 3 partes con 2 fases de separación. Las condiciones bajo las cuales se realizó esta reacción fueron las mismas de la reacción 83, tanto en la primera como en la segunda parte, la diferencia es precisamente la incorporación de una segunda separación y una tercera parte de reacción. Esta tercera parte se realizó a 50°C durante 108 minutos, con 2 etapas de adición de 54 minutos. Estas etapas de adición de yodo y peróxido de hidrógeno se realizaron exactamente igual a los de la primera y segunda parte de reacción. El porcentaje de bromación alcanzado fue del 98.72%, con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 94.88% en los productos.

Para la reacción 88 se conservaron las condiciones de la reacción 85 con la diferencia de que la segunda parte de la reacción tuvo una duración de 162 minutos, con tres etapas de adición de yodo y peróxido de hidrógeno y la cantidad de bromo adicionada fue del 120% de la cantidad faltante necesaria. El porcentaje de bromación logrado fue del 87.38% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 49.52%.

La reacción 89 se realizó bajo las condiciones de la reacción 54 para la primera parte, esto es, 50°C como temperatura de reacción, 20% de exceso de bromo respecto a la cantidad estequiométrica, 4.5 horas de reacción divididas en 5 etapas de adición de 54 minutos, 0.0036 RM de yodo y 1.8 RM de peróxido de hidrógeno por cada etapa de adición. Después se realizó la fase de separación; para la segunda parte de la reacción se mantuvo la temperatura de 50°C, en 162 minutos dividido en tres etapas de adición de yodo y peróxido de hidrógeno. El porcentaje de bromación obtenido fue del 95.05%, con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 80.22% en la mezcla de productos.

Para la reacción 90 se tomaron las condiciones de la reacción 89, tanto las de la primera como las de la segunda parte de la reacción. En esta reacción se

agrega una segunda fase de separación y una tercera parte de reacción, con una duración de 108 minutos dividida en 2 etapas de adición de 54 minutos cada una con la adición de yodo y peróxido en las mismas proporciones que las de la primera y segunda etapa. La cantidad de bromo adicionada para la tercera parte de la reacción fue del 120% de la cantidad faltante necesaria. El porcentaje de bromación alcanzada fue del 98.58% con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 94.31% en la mezcla de productos.

La reacción 91 se realizó con las condiciones de la reacción 87 para las 3 partes de la reacción, variando únicamente en la temperatura de la tercera parte, donde se utilizó 70°C. El porcentaje de bromación que se obtuvo fue del 98.67% y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico en el producto fue del 94.69%.

La reacción 92 se realizó con las condiciones de la reacción 87 para la primera, segunda y tercera parte. Adicional a esas tres partes de la reacción se agregó una tercera fase de separación y una cuarta parte de reacción. Esta cuarta parte de reacción duró 54 minutos con una etapa de adición de yodo y peróxido de hidrógeno, la temperatura fue de 50°C y la cantidad de bromo adicionada fue del 120% de la cantidad necesaria faltante. El porcentaje de bromación obtenido fue del 98.55% y el contenido de anhídrido tetrabromoftálico en el producto fue del 94.22%.

Para la reacción 93 tomó como base las condiciones de la reacción 87, con la diferencia de que la tercera parte de la reacción se llevó a cabo a 90°C. El porcentaje de bromación obtenido fue del 98.74%, con un contenido de anhídrido tetrabromoftálico del 94.99%.

En todas las reacciones de esta serie, el producto de la reacción fue una mezcla únicamente de anhídrido tribromoftálico y anhídrido tetrabromoftálico.

La reacción que tuvo un mayor porcentaje de bromación fue la reacción 93, también fue la que mayor contenido de anhídrido tetrabromoftálico presentó en los productos. La diferencia con la reacción 90 fue mínima, tanto en porcentaje de bromación como en contenido de anhídrido tetrabromoftálico. La reacción

93 requiere en ciertos momentos mayor temperatura que la reacción 90, aunque el consumo de bromo en la reacción 90 es ligeramente mayor que el de la reacción 93.

Las condiciones de la reacción 90, en general, permiten obtener un buen producto con alto porcentaje de bromación y con un contenido neto de poco más del 94% de anhídrido tetrabromoftálico.

Las filtraciones permiten separar el agua que se ha formado en la reacción y que interfiere con el catalizador, pues lo desactiva, lo que impide que la reacción continúe; al agregar reactivos frescos se fomenta que la reacción continúe.

#### 4.2 MECANISMO DE REACCIÓN

Se realizó la propuesta de mecanismo mediante el cual transcurre esta reacción. El mecanismo de reacción se muestra en la Figura 4.13.

Los pares de electrones de los oxígenos del peróxido de hidrógeno interactúan con los protones del medio ácido; un protón se enlaza a alguno de los oxígenos del peróxido de hidrógeno; dicho oxígeno queda con carga positiva, por lo que busca recuperar sus electrones. Esto lo logra al tomar los electrones del enlace con el otro oxígeno adyacente para formar agua y "OH<sup>+</sup>".

El yodo tiene varios pares de electrones libres, los cuales interactúan con el OH<sup>+</sup> que está carente de electrones, dicha interacción genera IOH y cationes de yodo. A su vez, el I<sup>+</sup> interactúa con los pares de electrones libres del bromo, lo que genera una especie que es lo suficientemente electrofílica para reaccionar con el anhídrido tetrabromoftálico. Los electrones pi del anillo bencénico atacan al Br<sub>2</sub>I dando paso a una sustitución electrofílica aromática en la que un bromo sustituye a un hidrógeno. De esta manera, se obtiene anhídrido monobromoftálico y yoduro de bromonio.



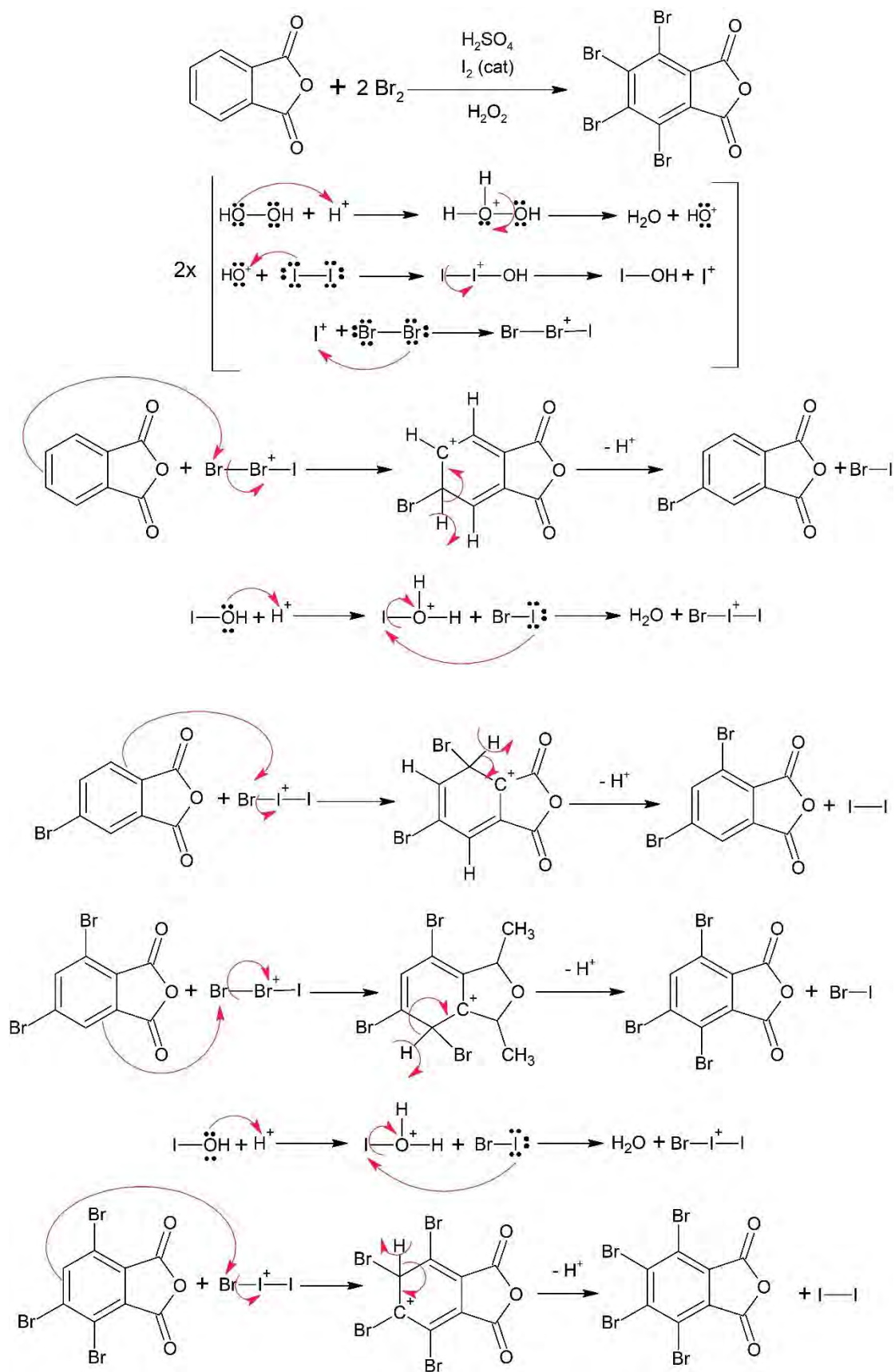


Figura 4.13. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de bromación de AF.

El IOH formado anteriormente, reacciona con los protones del medio ácido para generar el intermediario  $\text{IO}^+\text{H}_2$ , el cual reacciona con el yoduro de bromonio y producen agua y  $\text{BrI}_2$ . El  $\text{BrI}_2$  sufre el ataque electrofílico de los electrones pi del anillo bencílico del AF y se da una segunda sustitución electrofílica aromática, en la cual se produce anhídrido dibromoftálico y se recupera al yodo. Para la tercera y cuarta bromación se sigue el mismo proceso que para la primera y segunda bromación.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO

El producto fue caracterizado por cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-MS), así como por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier.

- Cromatografía de gases con espectrometría de masas

Cuando una muestra es introducida al cromatógrafo, los diferentes compuestos que se encuentran en dicha muestra son separados según su punto de ebullición.

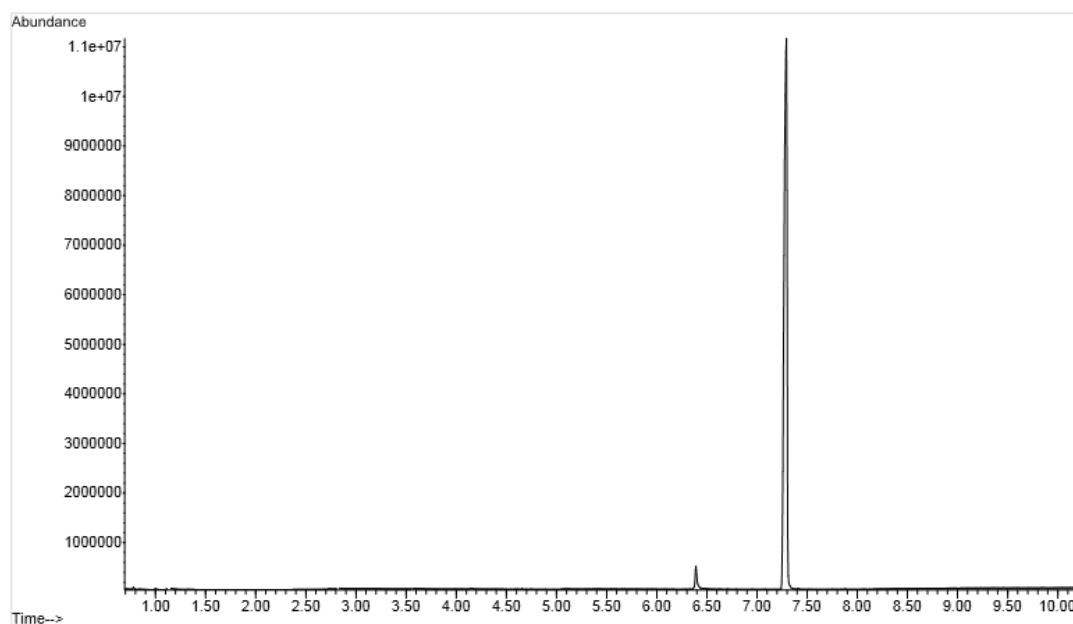


Figura 4.14. Cromatograma del producto de la reacción 90.

Se obtuvo el cromatograma mostrado en la Figura 4.14. para el producto de la reacción 90. El pico que aparece a los 6.40 minutos corresponde al anhídrido tribromoftálico, mientras que el pico que aparece a los 7.30 minutos corresponde al anhídrido tetrabromofálico.

Posteriormente, los compuestos que ya han sido separados son introducidos al espectrómetro de masas, donde la muestra es ionizada. El haz de iones que se produce es específico para cada compuesto, lo que permite identificarlo.

- Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier

Los enlaces en las moléculas tienen movimientos de rotación y vibración. Dichos movimientos son específicos según el tipo de enlace. Cuando una muestra es sometida a radiación infrarroja se producen movimientos específicos que pueden ser asociados a ciertos grupos funcionales, lo que permite determinar la estructura de una molécula. En la figura 4.15 se muestra el espectro de infrarrojo que se obtuvo para el producto de la reacción 90.

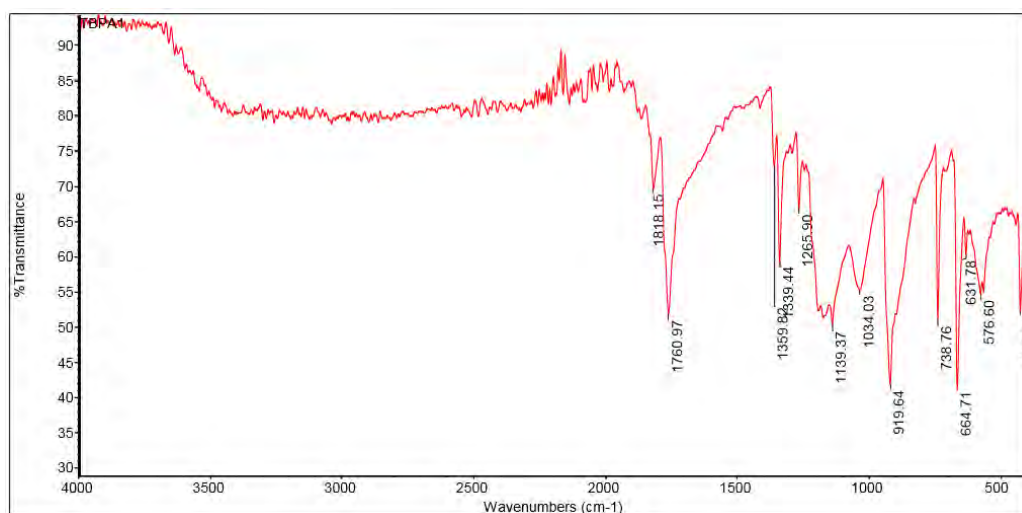


Figura 4.15. Espectro de infrarrojo del producto de la reacción 90.

El pico a la frecuencia de 425  $\text{cm}^{-1}$  representa la vibración de los enlaces C-Br.

El pico a la frecuencia de  $1665\text{ cm}^{-1}$  representa las vibraciones de los enlaces C=O de los 2 carbonilos del grupo anhídrido.

El pico del enlace C-O aparece a la frecuencia de  $1265\text{ cm}^{-1}$ .

Los picos que se encuentran entre las frecuencias de  $1239$  y  $1760\text{ cm}^{-1}$  representan las distintas vibraciones que presenta el anillo bencénico.

#### 4.4 PROPUESTA DE PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO TETRABROMOFTÁLICO

Con base en los resultados experimentales obtenidos en la sección anterior, se realizó la propuesta de un proceso para producir industrialmente anhídrido tetrabromoftálico.

##### 4.4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Se realizó un diagrama de flujo de proceso (DFP) para la propuesta para producir anhídrido tetrabromoftálico, este DFP es mostrado en la Figura 4.16.

El proceso es de tipo "Batch", es decir, por lotes. La reacción de halogenación tiene lugar en el reactor RA-01. Antes de iniciar la carga, se debe verificar que todas las válvulas se encuentren cerradas.

El reactor es alimentado de anhídrido ftálico proveniente del tanque de almacenamiento TA-03, a través de la corriente 6; para ello se requiere de la apertura de las válvulas V10 y V11. Una vez cargada la cantidad necesaria de este reactivo, se cierran ambas válvulas.

Posteriormente, se alimenta ácido sulfúrico concentrado proveniente del tanque TA-03 al reactor, a través de la corriente 1 sale del tanque y llega al reactor a través de la corriente 2, para ello se abren las válvulas V1, V2 y V9.

Después de ser alimentada la cantidad adecuada de ácido sulfúrico, se cierran las tres válvulas.

En seguida, se debe cargar la cantidad inicial de catalizador. Este parte del tanque TA-05 a través de la corriente 8. Es necesario abrir las válvulas V14 y V15 para esta tarea. Ya que ha sido cargado, se cierra las dos válvulas.

Después, es necesario que se cargue el bromo al reactor, este viene del tanque TA-04 y ocurre a través de la corriente 7; se necesita la apertura de válvulas V12 y V13. Una vez cargado, se deben cerrar las dos válvulas.

Lo siguiente es calentar la mezcla de reacción en el reactor RA-01 hasta la temperatura de trabajo; es decir, 50°C. Una vez que dicha temperatura es alcanzada, se comienza con la adición del peróxido de hidrógeno.

Previamente, se requiere la mezcla de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno. Dos moles de peróxido se mezclan con uno mol de ácido sulfúrico; dicha mezcla tiene lugar en el tanque TM-01. Primero se adiciona el peróxido de hidrógeno proveniente del tanque TA-02 a través de la corriente 4, se requiere la apertura de las válvulas V4 y V6. Una vez adicionada la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno las 2 válvulas deben ser cerradas. Posteriormente se adiciona el ácido sulfúrico proveniente del tanque TA-01, a través de las corrientes 1 y 3. Se requiere de la apertura de las válvulas V1, V3 y V5. Después de adicionarse la totalidad del ácido sulfúrico se deben cerrar las tres válvulas.

A través de la corriente 5 se adiciona la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico a lo largo del tiempo de reacción. La dosificación del peróxido de hidrógeno es controlada por las válvulas V7 y V8. Durante la reacción se genera oxígeno, el cual es sacado del sistema hacia la atmósfera a través de la corriente 26. La válvula V47 se abre para permitir liberar dicho oxígeno.

A los minutos 54, 108, 162 y 216 se adiciona yodo a través de la corriente 8; la válvula V14 se encarga de esta dosificación.

Transcurridas las primeras 4.5 horas de reacción, la mezcla de reacción contenida en el reactor RA-01 es enfriada a temperatura ambiente y se envía al filtro FL-01 a través de la corriente 9, las válvulas V16 y V17 se abren para permitir dicha tarea. Una vez que la mezcla de reacción se encuentra en el filtro, se cierran las dos válvulas.

Del filtro se obtienen 2 productos: uno sólido y otro líquido. El producto sólido es anhídrido polibromoftálico el cual sale del filtro a través de la corriente 10, para ello se debe de abrir la válvula V18 y a través de la corriente 11 es llevada de vuelta al reactor RA-01. Es necesaria la apertura de las válvulas V19 y V28. Una vez que se tiene al anhídrido polibromado en el reactor se cierran las tres válvulas que fueron abiertas

El producto líquido se manda al tanque de neutralización TN-01 a través de la corriente 13, para lo cual es necesario abrir las válvulas V21 y V22. Una vez que los 2 productos han salido en su totalidad del filtro se cierran todas las válvulas que fueron abiertas.

Además del producto líquido, también entra al tanque de neutralización TN-01 una solución 3.5 M de hidróxido de sodio proveniente de la corriente 21. El ácido sulfúrico y el hidróxido reaccionan para generar agua y sulfato de sodio.

Para que esto pueda ocurrir, previamente se prepara la solución de hidróxido de sodio. Al tanque TM-02 se alimenta agua a través de las corrientes 18 y 20, se requiere abrir las válvulas V31, V33 y V34. El hidróxido de sodio es alimentado al tanque TM-02 a través de la corriente 17, para lo cual es necesario abrir las válvulas V35 y V36, una vez cargado, cierran todas las válvulas que fueron abiertas.

Ya que se tiene lista la solución, ésta es alimentada al tanque TN-01, que contiene al producto líquido de la filtración, a través de la corriente 21. Se deben abrir para ello las válvulas V37 y V38. Una vez alimentado, ambas válvulas se cierran.

El producto de la neutralización es retirado del tanque TN-01 a través de la corriente 14 y llevado al filtro FL-01 por la corriente 15, para ello se abren las válvulas V23, V24 y V26. Una vez llevado al filtro se cierran las tres válvulas.

En el filtro se obtendrán 2 productos: uno sólido y otro líquido. El sólido (anhídrido dibromoftálico) es llevado a través de las corrientes 10 y 11 al reactor RA-01. Para ello se deben abrir las válvulas V18, V19 y V28. Una vez que el anhídrido dibromoftálico está en el reactor se cierran las tres válvulas.

El residuo líquido es llevado al tanque de residuo TA-08 a través de la corriente 28; deben ser abiertas las válvulas V49 y V50. Cuando el residuo se encuentra en el tanque las dos válvulas son cerradas.

Al reactor RA-01 se le añade ácido sulfúrico, yodo y bromo a través de las corrientes 1-2, 8 y 7 respectivamente. Se abren y cierran las válvulas correspondientes como se indicó en la primera carga de reactivos.

Se calienta la mezcla de reacción hasta los 50°C. Una vez alcanzada la temperatura se comienza con la adición del peróxido de hidrógeno (mezclado con ácido sulfúrico) a través de la corriente 5. Las válvulas V7 y V8 se encargan de la dosificación a lo largo del tiempo de reacción.

A los 54 y 108 minutos se adiciona yodo a través de la corriente 8 empleado las válvulas V14 y V15 para controlar su dosificación. El oxígeno formado se libera a la atmósfera a través de la corriente 26, la válvula V47 es responsable de permitir dicha actividad. El oxígeno formado durante la reacción es mandado a la atmósfera a través de la corriente 26; la válvula V47 se encarga de permitir su eliminación.

Una vez que transcurren los 162 minutos de la segunda etapa de reacción se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

La mezcla de reacción sale del reactor RA-01 y es llevada al filtro FL-01 a través de la corriente 9. Para ello se requiere la apertura de las válvulas V16 y V17. Una vez que toda la mezcla de reacción ha ingresado al filtro se cierran las 2 válvulas. El producto sólido (anhídrido tribromoftálico y anhídrido

tetrabromoftálico) es regresado al reactor RA-01 a través de las corrientes 10 y 11, para ello se requiere la apertura de las válvulas V18, V19 y V28. Una vez que el producto ha ingresado al reactor, las 3 válvulas son cerradas nuevamente

El residuo líquido es llevado a través de la corriente 13 al tanque TN-01, las válvulas V21 y V22 son abiertas para permitir esta tarea. Una vez que el líquido se encuentra en el reactor las dos válvulas son cerradas.

Al tanque TN-01 es alimentada una solución 3.5 M de hidróxido de sodio proveniente del tanque TM-02 a través de la corriente 21, abriendo las válvulas 37 y V38. Posteriormente las dos válvulas son cerradas.

El producto de la neutralización es llevado al tanque de residuo TA-08 a través de las corrientes 14 y 16, para ello se abren las válvulas V23, V25 y V27. Una vez que el residuo se encuentra en el tanque, las tres válvulas son cerradas.

Al reactor RA-01 es alimentado ácido sulfúrico por la corriente 1 y 2, yodo por la corriente 8 y bromo por la corriente 7. Se abren las válvulas necesarias para cada uno de los reactivos. Una vez alimentados las válvulas son cerradas.

Posteriormente, la mezcla de reacción es calentada hasta los 50°C. Ya alcanzada la temperatura de reacción se comienza con la adición del peróxido de hidrógeno (mezclado con ácido sulfúrico) a través de la corriente 5. Las válvulas V7 y V8 son responsables de su dosificación. A los 54 minutos es añadido yodo a través de la corriente 8, las válvulas V14 y V15 se encargan de su dosificación. El oxígeno que se forma es expulsado hacia la atmósfera por la corriente 26, la válvula V47 se encarga de permitir la salida del gas a la atmósfera.

Transcurridos los 108 minutos de reacción se enfría la mezcla de reacción. Una vez que se tiene a temperatura ambiente, la mezcla es llevada al filtro FL-01 a través de la corriente 9, por lo que se abren las válvulas V16 y V17; las válvulas son cerradas una vez que la mezcla se encuentra en el filtro.



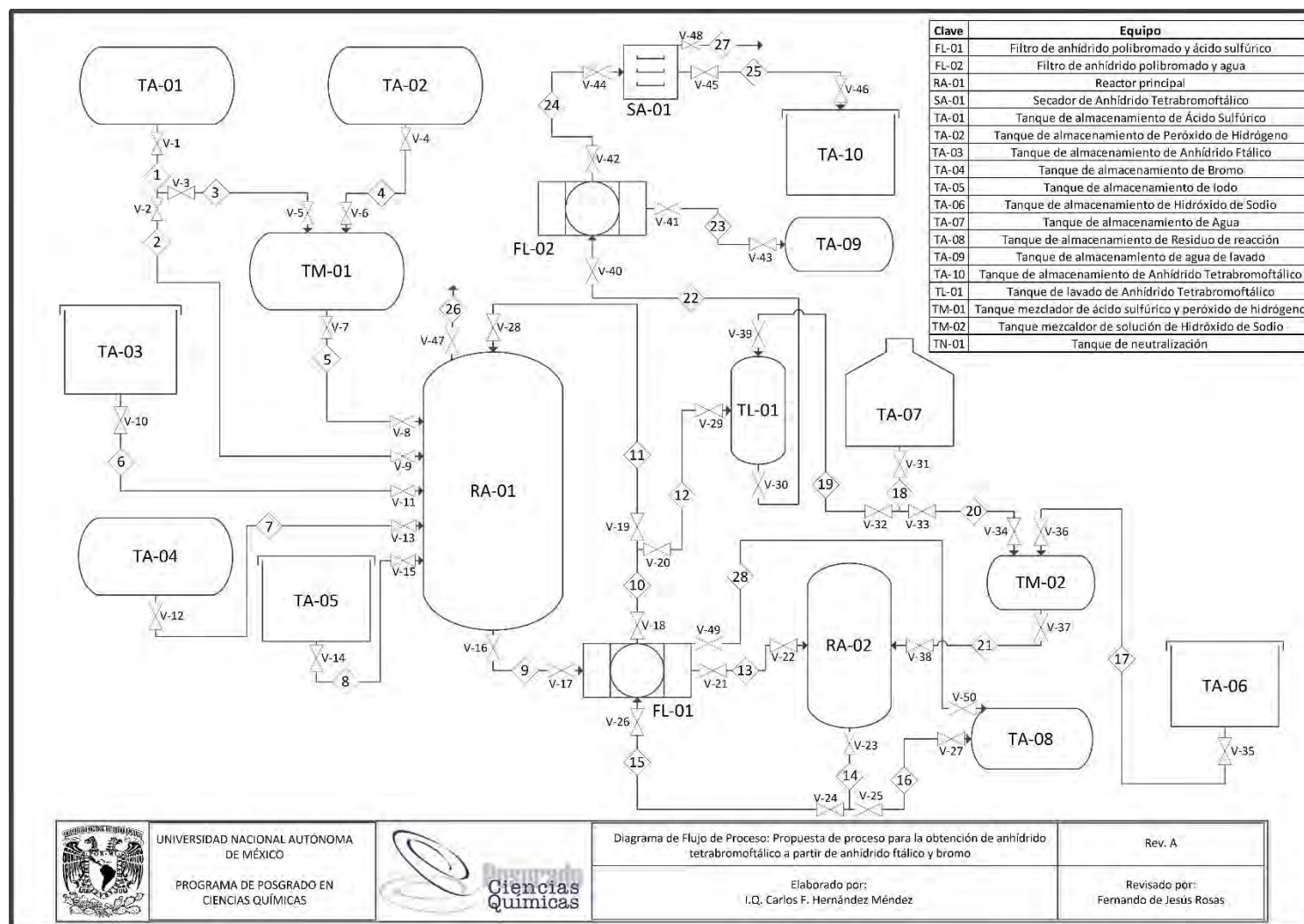


Figura 4.16. Diagrama de flujo de proceso: Propuesta de proceso para la obtención de anhídrido tetrabromofáltico.

Del filtro se obtiene el producto sólido (anhídrido tetrabromoftálico) que es llevado a través de las corrientes 10 y 12 al tanque de la lavado TL-01. Para esto se requiere abrir las válvulas V18, V20 y V29. Una vez que se tiene al producto en el tanque de lavado, todas las válvulas son cerradas.

También se obtiene del filtro el residuo líquido, el cual es llevado al tanque de neutralización TN-01 a través de la corriente 13; para lo cual se requiere la apertura de las válvulas V21 y V22, estas son cerradas una vez que el residuo se encuentra en el tanque. Al tanque TN-01 se adiciona solución 3.5 M de NaOH proveniente del tanque TA-08 por la corriente 21, las válvulas V37 y V38 son abiertas para permitir esta acción; una vez que la solución se encuentra en el tanque, las dos válvulas son cerradas.

El producto de la neutralización es llevado al tanque TA-08 a través de las corrientes 14 y 16, las válvulas V23, V25 y V27 se abren para permitir el paso de la corriente, posteriormente son cerradas.

Al tanque de lavado TL-01 se adiciona agua proveniente del tanque TA.07 a través de las corrientes 18 y 19, para esto son abiertas las válvulas V31, V32 y V39, las tres válvulas son cerradas una vez que el agua ha ingresado al tanque de lavado.

El TBPA y el agua salen del tanque de lavado TL-01 y llevados al filtro FL-02 a través de la corriente 22. Se requiere la apertura de las válvulas V30 y V40, las cuales se cierran una vez que la mezcla ha ingresado al filtro.

Del filtro se obtiene el residuo líquido, que es agua y el ácido sulfúrico que se había quedado contenido en el producto sólido. Esta mezcla sale del filtro hacia el tanque TA-09 a través de la corriente 23, las válvulas V41 y V43 son abiertas para permitir el paso del agua con ácido sulfúrico; una vez que dicho residuo se encuentra en el tanque TA-09, las dos válvulas son cerradas.

El anhídrido tetrabromoftálico sale del filtro y es enviado al secador SA-01, a través de la corriente 24, las válvulas V42 y V44 se abre para permitir su paso y cierran una vez que todo el TBPA ha ingresado al secador.

En el secador se elimina el agua que se había quedado contenida en el sólido, esta sale del secador a través de la corriente 27, la válvula V48 se encarga de permitir que el agua salga del equipo.

Una vez que el anhídrido tetrabromoftálico ha quedado seco, es sacado del secador y enviado al tanque de almacenamiento TA-09 a través de la corriente 25, las válvulas V41 y V43 son abiertas para permitir el paso del producto. Una vez que todo el TBPA se encuentra en el tanque, se cierran las dos válvulas.

#### 4.4.2 BALANCE DE MASA

Se realizó un balance de masa para el proceso de producción de anhídrido tetrabromoftálico tomando como base una carga de 10 toneladas de anhídrido ftálico. En la Tabla 4.19 se muestran los flujos para cada corriente.

Los criterios para realizar este balance se basan en los resultados de la parte experimental, es decir:

- 18 moles de peróxido de hidrógeno por mol de AF
- 0.036 moles de yodo por mol de AF
- 3.1002 moles de bromo por mol de AF
- 66.3 moles de ácido sulfúrico por mol de AF
- 1.97 moles de peróxido de hidrógeno se descompone de la forma en que se muestra en el mecanismo de reacción, el resto se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:  $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$
- Porcentaje de bromación del 98.578%
- Ácido sulfúrico al 95% v/v
- Peróxido de hidrógeno al 70% v/v
- Solución 3.5 M de NaOH para neutralizar al  $H_2SO_4$
- El producto sólido recuperado en el filtro FL-01 tiene un contenido del 0.1% de líquido (mezcla ácido/agua)

Tabla 4.19. Balance de masa del proceso para producir anhídrido tetrabromoftálico.

Corriente	Contenido de la corriente	Flujo por especie (Kg/carga)	Flujo total (Kg/carga)
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	439075.219	451596.901
	H <sub>2</sub> O	12521.682	
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	379472.249	390294.155
	H <sub>2</sub> O	10821.906	
2-A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126490.749	130098.051
	H <sub>2</sub> O	3607.302	
2-B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126490.749	130098.051
	H <sub>2</sub> O	3607.302	
2-C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126490.749	130098.051
	H <sub>2</sub> O	3607.302	
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59602.971	61302.747
	H <sub>2</sub> O	1699.776	
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	41335.584	53951.373
	H <sub>2</sub> O	12615.789	
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59602.971	115254.120
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	41335.584	
	H <sub>2</sub> O	14315.565	
5-A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29801.485	57627.06
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20667.792	
	H <sub>2</sub> O	7157.782	
5-B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17880.891	34576.236
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12400.675	
	H <sub>2</sub> O	4294.669	

## Resultados y Análisis de Resultados

5-C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11920.594	23050.824
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8267.117	
	H <sub>2</sub> O	2863.113	
6	FA	10000	10000
7	Br <sub>2</sub>	33451.049	33451.049
7-A	Br <sub>2</sub>	25896.016	25896.016
7-B	Br <sub>2</sub>	6274.604	6274.604
7-C	Br <sub>2</sub>	1280.429	1280.429
8	I <sub>2</sub>	548.386	548.386
8-A	I <sub>2</sub>	274.193	274.193
8-B	I <sub>2</sub>	164.516	164.516
8-C	I <sub>2</sub>	109.677	109.677
9-A	Br <sub>2</sub>	9544.840	215165.269
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	156292.235	
	I <sub>2</sub>	274.193	
	DB	5239.600	
	TrB	14861.106	
	TeB	6044.841	
	H <sub>2</sub> O	22908.493	
59-B	Br <sub>2</sub>	2112.791	192353.393
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	144599.107	
	I <sub>2</sub>	164.515	
	TrB	5983.829	
	TeB	24271.144	
	H <sub>2</sub> O	15222.006	
9-C	Br <sub>2</sub>	520.273	181677.189
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	138674.562	
	I <sub>2</sub>	109.677	

## Resultados y Análisis de Resultados

	TrB	1763.597	
	TeB	29241.971	
	H <sub>2</sub> O	11367.110	
10-A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	222.907	25877.767
	DB	4715.604	
	TrB	14861.106	
	TeB	6044.841	
	H <sub>2</sub> O	33.308	
10-B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.558	529.196
	DB	523.956	
	H <sub>2</sub> O	0.681	
10-C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	263.218	30557.523
	TrB	5983.829	
	TeB	24271.144	
	H <sub>2</sub> O	39.331	
10-D	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	269.748	31321.189
	TrB	1763.597	
	TeB	29241.971	
	H <sub>2</sub> O	45.873	
11-A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	222.907	25877.767
	DB	4715.604	
	TrB	14861.106	
	TeB	6044.841	
	H <sub>2</sub> O	33.308	
11-B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.558	529.196
	DB	523.956	
	H <sub>2</sub> O	0.681	
11-C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	263.218	30557.523
	TrB	5983.829	

## Resultados y Análisis de Resultados

	TeB	24271.144	
	H <sub>2</sub> O	39.331	
12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	269.748	31321.189
	TrB	1763.597	
	TeB	29241.971	
	H <sub>2</sub> O	45.873	
13-A	Br <sub>2</sub>	9544.840	189287.502
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	156069.328	
	I <sub>2</sub>	274.193	
	DB	523.960	
	H <sub>2</sub> O	22875.185	
13-B	Br <sub>2</sub>	2112.273	161795.870
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	144335.888	
	I <sub>2</sub>	164.516	
	H <sub>2</sub> O	15182.674	
13-C	Br <sub>2</sub>	520.273	150356
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	138404.814	
	I <sub>2</sub>	109.677	
	H <sub>2</sub> O	11321.237	
14-A	Br <sub>2</sub>	9544.840	1163561.989
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	226033.196	
	I <sub>2</sub>	274.193	
	H <sub>2</sub> O	927185.804	
	DB	523.956	
14-B	Br <sub>2</sub>	2112.791	1062823.483
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	209039.807	
	I <sub>2</sub>	164.516	
	H <sub>2</sub> O	851506.369	
14-C	Br <sub>2</sub>	520.273	1014358.434
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200449.908	

## Resultados y Análisis de Resultados

	I <sub>2</sub>	109.677	
	H <sub>2</sub> O	813278.576	
15	Br <sub>2</sub>	9544.840	1163561.989
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	226033.196	
	I <sub>2</sub>	274.193	
	H <sub>2</sub> O	927185.804	
	DB	523.956	
16-A	Br <sub>2</sub>	2112.791	1126500.570
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	209039.807	
	I <sub>2</sub>	164.516	
	H <sub>2</sub> O	915183.456	
16-B	Br <sub>2</sub>	520.273	1110223.320
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200449.908	
	I <sub>2</sub>	109.677	
	H <sub>2</sub> O	909143.461	
17	NaOH	357893.245	357893.245
18	H <sub>2</sub> O	2401411.288	2401411.288
19	H <sub>2</sub> O	20000	20000
20	H <sub>2</sub> O	2381411.288	2381411.288
21-A	H <sub>2</sub> O	846984.420	974274.487
	NaOH	127290.067	
21-B	H <sub>2</sub> O	783307.333	901027.613
	NaOH	117720.280	
21-C	H <sub>2</sub> O	751119.535	864002.433
	NaOH	112882.898	
22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	269.748	51321.189
	TrB	1763.597	



## Resultados y Análisis de Resultados

	TeB	29241.971	
	H <sub>2</sub> O	20045.873	
23	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	269.748	20284.616
	H <sub>2</sub> O	20014.867	
24	TrB	1763.597	31036.573
	TeB	29241.971	
	H <sub>2</sub> O	31.006	
25	TrB	1763.597	31005.567
	TeB	29241.971	
26-A	O <sub>2</sub>	8658.172	8658.172
26-B	O <sub>2</sub>	5194.903	5194.903
26-C	O <sub>2</sub>	3463.269	3463.269
27	H <sub>2</sub> O	31.006	31.006
28	Br <sub>2</sub>	9544.840	1163032.790
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	226033.196	
	I <sub>2</sub>	274.193	
	H <sub>2</sub> O	927180.565	

La suma de las distintas corrientes de alimentación es de 3308852.243 Kg, esta misma cantidad es la suma de las corrientes de salida.

En el apéndice A se muestran todos los cálculos realizados para el balance de masa.

## 5 CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se enlistan los resultados que se obtuvieron en la etapa experimental, se analizaron dichos resultados y se realizó una propuesta de proceso industrial basado en dichos resultados. En este capítulo se muestran las conclusiones a las que se llegó en este trabajo. Además, se dan sugerencias para trabajos futuros relacionados con la obtención de anhídrido tetrabromoftálico o bien, con la polibromación de compuestos aromáticos.

Las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- Se determinó una ruta para obtener anhídrido tetrabromoftálico a partir del anhídrido ftálico. El producto obtenido tiene un contenido del 94.31% de anhídrido tetrabromoftálico y 5.69% de anhídrido tribromoftálico.
- Se determinaron las condiciones de reacción para la reacción de bromación del anhídrido tetrabromoftálico. Dichas condiciones son las siguientes:
  - a. Temperatura de 50°C.
  - b. Tiempo de reacción de 9 horas, divididas en 3 partes, la primera de 270 minutos, la segunda de 162 minutos y la tercera y última de 108 minutos.
  - c. Se requieren 2 separaciones por filtración a los 270 y 432 minutos. En esta acción se separa el producto sólido de la fase líquida. Para continuar la reacción se requiere de la incorporación de reactivos frescos (bromo y ácido sulfúrico).
  - d. Se requiere de 0.036 moles de yodo por mol de anhídrido ftálico, de los cuales 0.0036 moles de yodo por mol de anhídrido ftálico son adicionados al sistema cada 54 minutos.
  - e. La cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno son 18 moles por mol de anhídrido ftálico. La totalidad del peróxido de hidrógeno es adicionada a lo largo de las 9 horas de reacción (1.8 moles de peróxido de hidrógeno por mol de anhídrido ftálico son adicionados durante cada etapa de adición de 54 minutos).

- f. Un total de 3.1002 moles de bromo por cada mol de anhídrido ftálico son adicionados al sistema. Al inicio de la reacción son adicionados 2.4 moles de bromo por mol de AF, después de la primera separación se adicionan 0.5816 moles de bromo por mol de AF (cantidad cargada original) y después de la tercera separación se adicionan 0.1186 moles de bromo por cada mol de anhídrido ftálico (cantidad cargada original).
  - g. Son necesarios 66.3 moles de ácido sulfúrico por mol de anhídrido ftálico. Al inicio de la reacción se requieren de 19.1 moles de ácido sulfúrico por mol de anhídrido ftálico, esta misma cantidad se adiciona al reactor después de cada una de las separaciones. La cantidad restante de ácido sulfúrico, que son 9 moles por mol de anhídrido ftálico, se mezcla con el peróxido de hidrógeno.
  - h. El peróxido de hidrógeno debe mezclarse con ácido sulfúrico para su adición. Se requiere de una mol de ácido sulfúrico por cada dos moles de peróxido de hidrógeno.
- Se realizó la caracterización del producto obtenido mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).
  - Se realizó la propuesta de un proceso para la producción del anhídrido tetrabromoftálico a partir de anhídrido ftálico basado en los resultados obtenidos experimentalmente. Dentro de esta propuesta, se realizó un balance de masa del proceso para una carga de 10 toneladas.

## 5.1 RECOMENDACIONES

Es necesario encontrar alternativas para recuperar el ácido sulfúrico de la segunda y tercera etapa de reacción; esto permitirá disminuir el consumo de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, pues esa cantidad de ácido sulfúrico no

sería neutralizado y desechado, sino que sería reutilizado para reacciones posteriores

Se requiere proponer distintas alternativas para la recuperación del bromo excedente que se obtiene en el residuo de la reacción.

Es importante considerar todos los aspectos de seguridad necesarios para llevar a cabo la reacción, se debe establecer un protocolo a seguir para evitar accidentes en el desarrollo de la reacción.

---

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. Absallah, M. (2015). Effect of bromine substitution on human dermal absorption of polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science and Technology*. 49(18), 10976-10983.
2. Andersson, S. (1992). Effects of salinity and bromine on zygotes and embryos of focus vesiculosus from the Baltic Sea. *Marine Biology*. 114(4), 661-665.
3. Bromine Compounds Ltd., Israel, Israel. *Intermediates to tetrabromophthalic anhydride and process therefor*. Shorr, Leonard M., et al. US Int, Cl.5: C07D 307/89. US 5225573. 6 julio 1993.
4. Bromine Compounds Ltd., Israel, Israel. *Preparation of tetrabrotetralin*. Shorr, Leonard M., et al. US Int, Cl.5: C08K 5/03. US 5015685. 14 mayo 1995.
5. Danilin, M. Y. (1995). Stratospheric effects of bromine activation on/in sulfate aerosol. *Journal of Geophysical Research*. 100(D6) 11237-11243.
6. Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt (Main), Germany. *Process for the production of tetrabromophthalic anhydride*. Hein, Hilmar., et al. US, Int, Cl: C07c 63/14. US 3875186. 01 abril 1975.
7. Dewkar, G. K., Narina, S. V., y Sudalai, A. (2003). NaIO<sub>4</sub>-Mediated Selective Oxidative Halogenation of alkenes and aromatics using alkali metal halides. *Organic Letters*. 5(23), 4501-4504.

8. Groweiss, Amiram. (2000). Use of sodium bromate for aromatic bromination: research and development. *Organic Process Research & Development*. 4(1), 30-33.
9. Hindersinn, R. R. (1990). Historical aspects of polymer fire retardance. Nelson, G. L. (Ed). *Fire and Polymers. Hazards Identification and Prevention* (pp. 87-96). Dallas, Texas, USA: ACS Symposium Series.
10. Horricks, A. R. (Ed). (2008). *Advances in fire retardant materials*. Cornwall, England: Woodhead Publishing Limited.
11. Kumar, L., Mahajan, T., y Agarwall, D. D. (2012). Bromination of deactivated aromatic compounds with sodium bromide/sodium periodate under mild acidic condition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51(36), 11593-11597.
12. Kumar, L., Mahajan, T. Sharma, V. y Agarwall, D. D. (2011). Environmentally-benign and rapid bromination of industrially-important aromatics using an aqueous  $\text{CaBr}_2\text{-Br}_2$  systems as an instant and renewable brominating reagent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50(2), 705-712.
13. Lee, K. P. (1975). Bromine tissue residue and hepatotoxic effects of octabromobiphenyl in rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 34(1), 115-127.
14. Lu, Shui-Yu., Hamerton, Ian. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*. 27, 1661-1712.
15. Maass, O., Hiebert, P. G. (1924). The properties of pure hydrogen peroxide. IV. Action of the halogens and halogen hydrides. *Journal of American Chemical Society*. 46(2) 290-308.

- 
16. McMurry, John E. (2012). *Organic chemistry*. USA: Cengage Learning.
17. Michael B. (1986). Reductions of antartic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*. 321, 759-762.
18. Mills, J. F. (1973). Bromine chloride: an alternative to bromine. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. 12(3), 160-165.
19. Plewa, M. J. (2015). Charting a new path to resolve the adverse health effects of DBPs. Karanfil, T. (Ed). *Recent advances in disinfection by-products* (pp. 3-23). USA: ACS Symposium Series.
20. Prausnitz, J. M. (1987). *The properties of gases and liquids*. USA: McGraw-Hill.
21. Redacción. (2 de agosto de 2017). Incendios en México aumentan un 10 por ciento anual: CONAPCI. *Excelsior*. Recuperado de: <http://www.excelsior.com.mx/nacional/2017/08/02/1179334>.
22. Renfrew, M. M. (1979). Fire safety and fire control in the chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*. 56(10), A311-A315.
23. Shechner M. (2017). Ozone formation induced by the impact of reactive bromine and iodine species on photochemistry in a polluted marine environment. *Environmental Science and Technology*. 51(24), 14030-14037.
24. Trujillo, M. F. (2009). *Seguridad Ocupacional*. Bogotá, Colombia: Ecoe Ediciones.

25. Wan, Yi, et al. (2010). Contribution of synthetic and naturally occurring organobromine compounds to bromine mass in marine organisms. *Environmental Science and Technology*. 44(16), 6068-6073.
26. Young, J. A. (2009). Bromine. *Journal of Chemical Education*. 86(10), 1173.



**APÉNDICE A**  
**CÁLCULOS REALIZADOS PARA EL BALANCE DE MASA**

En este apéndice se muestran a detalle los cálculos que se realizaron para obtener el balance de masa de la propuesta de proceso.

**Corriente 1. Ácido sulfúrico.**

Contenido de ácido sulfúrico en la corriente:

*Se requieren 66.3 moles de ácido por cada mol de FA*

$$10000 \frac{\text{Kg FA}}{\text{carga}} * \frac{66.3 * (98.08 \text{ Kg } H_2SO_4)}{148.1 \text{ Kg FA}} = 439075.2194 \frac{\text{Kg } H_2SO_4}{\text{carga}}$$

Contenido de agua en la corriente:

*El ácido tiene una concentración del 95%  $\frac{v}{v}$*

$$\rho_{H_2SO_4} = 1.84 \text{ kg/L}$$

$$\frac{439075.2194 \frac{\text{Kg } H_2SO_4}{\text{carga}}}{1.84 \frac{\text{Kg}}{\text{L}}} = 238627.8366 \text{ L } \frac{H_2SO_4}{\text{carga}} * \frac{1}{0.95} =$$

$$= 251187.1965 \text{ L sol/carga}$$

$$251187.1965 \text{ L sol/carga} - 238627.8366 \text{ L } H_2SO_4/\text{carga}$$

$$= 12559.3599 \text{ L Agua/carga}$$

$$\rho_{\text{agua}} = 0.997 \text{ kg/L}$$

$$12559.3599 \text{ L Agua/carga} * 0.997 \frac{\text{Kg}}{\text{L}} = 12521.6818 \text{ Kg agua/carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$12521.6818 \text{ Kg/carga} + 439075.2194 \text{ Kg/carga} = 451596.901 \text{ Kg/carga}$$

**Corriente 2. Ácido sulfúrico alimentado al reactor.**

Contenido de ácido sulfúrico en la corriente:

*Se alimentan 57.3 moles de ácido sulfúrico por cada mol de FA*

$$10000 \frac{Kg FA}{carga} * \frac{57.3 * (98.08 Kg H_2SO_4)}{148.1 Kg FA} = 379472.2485 \frac{Kg H_2SO_4}{carga}$$

Contenido de agua en la corriente:

$$\frac{379472.2485 \frac{Kg H_2SO_4}{carga}}{1.84 \frac{Kg}{L}} = 206234.9177 L \frac{H_2SO_4}{carga} * \frac{1}{0.95} =$$

$$= 217089.3870 L sol/carga$$

$$217089.3870 L sol/carga - 206234.9177 L H_2SO_4/carga$$

$$= 10854.4693 L Agua/carga$$

$$10854.4693 L/carga * 0.997 \frac{Kg}{L} = 10821.9059 Kg agua/carga$$

Contenido total de la corriente:

$$10821.9059 Kg/carga + 379472.2485 Kg/carga = 390294.154 Kg/carga$$

**Contenido de las corrientes 2-A, 2-B y 2-C.**

La cantidad total de la corriente 2 se divide en tres partes iguales, dichas cantidades son alimentadas al reactor al inicio de la reacción y después de las dos separaciones.

Cantidad total de corrientes 2-A, 2-B y 2-C.

$$\frac{390294.154 \frac{Kg}{carga}}{3} = 130098.051 Kg/carga$$

Contenido de ácido sulfúrico en 2-A, 2-B y 2-C:

$$\frac{379472.2485 \frac{Kg H_2SO_4}{carga}}{3} = 126490.7495 \frac{Kg H_2SO_4}{carga}$$

Contenido de agua en 2-A, 2-B y 2-C:

$$\frac{10821.9059 \frac{Kg Agua}{carga}}{3} = 3607.3020 \frac{Kg Agua}{carga}$$

### Corriente 3. Ácido sulfúrico.

Se requieren 0.5 moles de ácido sulfúrico por cada mol de peróxido de hidrógeno. Dado que se requieren 18 moles de peróxido de hidrógeno por cada mol de anhídrido ftálico, se necesitan 9 moles de ácido sulfúrico por cada mol de FA. Además, el contenido de la corriente 3 es la diferencia entre las corrientes 1 y 2.

Contenido total de la corriente 3:

$$C3 = C1 - C2$$

$$451596.902 \frac{Kg}{carga} - 390294.154 \frac{Kg}{carga} = 61302.7468 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua.

$$12521.6818 \frac{Kg}{carga} - 10821.9060 \frac{Kg}{carga} = 1699.7758 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$439075.2194 \frac{Kg}{carga} - 379472.2485 \frac{Kg}{carga} = 59602.9709 \frac{Kg}{carga}$$

### Corriente 4. Peróxido de hidrógeno.

Contenido de peróxido de hidrógeno en la corriente:

Son necesarios 18 moles por cada mol de AF.

$$10000 \frac{Kg FA}{carga} = \frac{(18)(34.01 Kg H_2O_2)}{148.1 Kg FA} = 41335.5841 \frac{Kg H_2O_2}{carga}$$

Contenido de agua en la corriente:

*El peróxido tiene una concentración del 70% v/v*

$$\frac{41335.5841 \frac{\text{Kg } H_2O_2}{\text{carga}}}{1.4 \frac{\text{Kg}}{\text{L}}} = 29525.4172 \text{ L} \frac{H_2O_2}{\text{carga}} * \frac{1}{0.70} =$$

$$42179.1675 = \text{L sol/carga}$$

$$42179.1675 \text{ L sol/carga} - 29525.4172 \text{ L } H_2O_2/\text{carga} \\ = 12653.7503 \text{ L Agua/carga}$$

$$12653.7503 \text{ L/carga} * 0.997 \frac{\text{Kg}}{\text{L}} = 12615.7890 \text{ Kg agua/carga}$$

Contenido total de la corriente 4:

$$12615.7890 \frac{\text{Kg Agua}}{\text{carga}} + 41335.5841 \frac{\text{Kg } H_2O_2}{\text{carga}} = 53951.373 \frac{\text{Kg}}{\text{carga}}$$

**Corriente 5. Mezcla peróxido de hidrógeno/ácido sulfúrico.**

$$C5 = C4 + C3$$

Contenido total de la corriente 5:

$$53951.373 \frac{\text{Kg}}{\text{carga}} + 61302.7468 \frac{\text{Kg}}{\text{carga}} = 115254.12 \frac{\text{Kg}}{\text{carga}}$$

Cantidad de ácido sulfúrico:

$$C5H_2SO_4 = C3H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 = 59602.9709 \frac{\text{Kg}}{\text{carga}}$$

Cantidad de peróxido de hidrógeno:

$$C5H_2O_2 = C4H_2O_2$$

$$H_2O_2 = 41335.5841 \frac{KgH_2O_2}{carga}$$

Cantidad de agua:

$$C5H_2O = C3H_2O + C4H_2O$$

$$12615.7890 \frac{KgAgua}{carga} + 1699.7758 \frac{KgAgua}{carga} = 14315.5648 \frac{KgAgua}{carga}$$

**Corrientes 5-A, 5-B y 5-C. Ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno.**

La corriente 5 se divide en 3 (A, B y C), dichas cantidades son las que se adicionan en la primera, segunda y tercera etapa de reacción. La corriente 5-A contiene 1/2 de la corriente 5. La corriente 5-B contiene 3/10 de la corriente 5. La corriente 5-C contiene 1/5 de la corriente 5.

Contenido de peróxido de hidrógeno:

$$5 - A = \left( 41335.5841 \frac{KgH_2O_2}{carga} \right) * 0.5 = 20667.7921 \frac{KgH_2O_2}{carga}$$

$$5 - B = \left( 41335.5841 \frac{KgH_2O_2}{carga} \right) * 0.3 = 12400.6752 \frac{KgH_2O_2}{carga}$$

$$5 - C = \left( 41335.5841 \frac{KgH_2O_2}{carga} \right) * 0.2 = 8267.1168 \frac{KgH_2O_2}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$5 - A = \left( 59602.9709 \frac{KgH_2SO_4}{carga} \right) * 0.5 = 29801.4855 \frac{KgH_2SO_4}{carga}$$

$$5 - B = \left( 59602.9709 \frac{KgH_2SO_4}{carga} \right) * 0.3 = 17880.8913 \frac{KgH_2SO_4}{carga}$$

$$5 - C = \left( 59602.9709 \frac{KgH_2SO_4}{carga} \right) * 0.2 = 11920.5942 \frac{KgH_2SO_4}{carga}$$

Cantidad de agua:

$$5 - A = \left( 14315.5648 \frac{KgH_2O}{carga} \right) * 0.5 = 7157.7824 \frac{KgH_2O}{carga}$$

$$5 - B = \left( 14315.5648 \frac{KgH_2O}{carga} \right) * 0.3 = 4294.6694 \frac{KgH_2O}{carga}$$

$$5 - C = \left( 14315.5648 \frac{KgH_2O}{carga} \right) * 0.2 = 2863.1130 \frac{KgH_2O}{carga}$$

Cantidad total de la corriente:

$$5 - A = \left( 115254.12 \frac{Kg}{carga} \right) * 0.5 = 57627.06 \frac{Kg}{carga}$$

$$5 - B = \left( 115254.12 \frac{Kg}{carga} \right) * 0.3 = 34576.236 \frac{Kg}{carga}$$

$$5 - C = \left( 115254.12 \frac{Kg}{carga} \right) * 0.2 = 23050.824 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 6. Anhídrido ftálico.**

Es la base sobre la cual se realizó el balance de masa, es decir, se fijó la cantidad en 10 toneladas (10000 Kg).

**Corriente 7. Bromo.**

Se requieren 3.1002 moles de bromo por cada mol de FA.

$$10000KgFA * \left( \frac{(3.1002) * 159.8KgBr_2}{148.1KgFA} \right) = 33451.0495KgBr_2$$

**Corriente 7-A, 7-B y 7-C.**

La cantidad total de bromo se agrega en tres partes, al inicio de la reacción y después de cada una de las 2 separaciones.

$$7 - A = 10000KgFA * \left( \frac{(2.4) * 159.8KgBr_2}{148.1KgFA} \right) = 25896.0162KgBr_2$$

$$7 - B = 10000KgFA * \left( \frac{(0.5816) * 159.8KgBr_2}{148.1KgFA} \right) = 6274.6047KgBr_2$$

$$7 - C = 10000KgFA * \left( \frac{(0.1186) * 159.8KgBr_2}{148.1KgFA} \right) = 1280.4285KgBr_2$$

### Corriente 8. Yodo.

Se requieren 0.036 moles de yodo por cada mol de FA.

$$10000KgFA * \left( \frac{(0.036) * 253.8KgI_2}{148.1KgFA} \right) = 548.3862KgI_2$$

### Corriente 8-A, 8-B y 8-C.

La cantidad total de yodo se divide en 3 partes, que corresponde a la cantidad adicionada durante cada una de las 3 etapas de la reacción.

$$8 - A = 10000KgFA * \left( \frac{(0.018) * 253.8KgI_2}{148.1KgFA} \right) = 274.1931KgI_2$$

$$8 - B = 10000KgFA * \left( \frac{(0.0108) * 253.8KgI_2}{148.1KgFA} \right) = 164.5159KgI_2$$

$$8 - C = 10000KgFA * \left( \frac{(0.0072) * 253.8KgI_2}{148.1KgFA} \right) = 109.6772KgI_2$$

### Corriente 9-A

La corriente 9 se divide en 3 (9-A, 9-B y 9-C), no puede calcularse una sola corriente 9, ya que su composición es diferente, pues se trata del producto de la reacción en sus 3 diferentes etapas.

La corriente 9-A contiene al producto de la 1ra etapa de la reacción (anhídrido polibromado), el bromo que no reacciona, el agua contenida en los reactivos y la formada, el yodo y el ácido sulfúrico.

Contenido de bromo:

$$Br_2 \text{ restante} = Br_2 \text{ alimentado} - Br_2 \text{ reaccionado}$$

$$\% \text{ bromacion} = 75.77$$

$$Br_2 \text{ consumido} = 21580.0135 \frac{Kg}{carga} * 0.7577 = 16351.1762 \frac{Kg}{carga}$$

$$Br_2 \text{ restante} = 25896.0162 \frac{Kg}{carga} - 16351.1762 \frac{Kg}{carga} = 9544.840 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$H_2SO_4 \text{ contenido} = C2A H_2SO_4 + C5A H_2SO_4$$

$$126490.7495 \frac{Kg}{carga} + 29801.4855 \frac{Kg}{carga} = 156292.235 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 \text{ final} = I_2 \text{ inicial}$$

$$I_2 = 274.1931 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de DB, TrB y TeB:

$$\text{Cantidad de Anhídrido polibromado} = FA_{\text{alim}} + Br_2 \text{ reac} - H_{\text{sal}}$$

$$H_{\text{sal}} = 10000 \frac{KgFA}{carga} * \left( \frac{4.02KgH}{148.1KgFA} \right) * 0.7577 = 205.6687KgH$$

$$10000 \frac{Kg}{carga} + 16351.1762 \frac{Kg}{carga} - 205.6687 \frac{Kg}{carga} = 26145.5075 \frac{Kg}{carga}$$

Composición del producto: DB = 20.04%, TrB = 56.84%, TeB = 23.12%

$$DB = 26145.5075 \frac{Kg}{carga} * 0.2004 = 5239.5597 \frac{Kg}{carga}$$



$$TrB = 26145.5075 \frac{Kg}{carga} * 0.5684 = 14861.1064 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 26145.5075 \frac{Kg}{carga} * 0.2312 = 6044.8413 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$Agua_{tot} = Agua_{C5-A} + Agua_{C2-A} + Agua_{reac}$$

Agua producida:

$$\left( 20667.7921 \frac{KgH_2O_2}{carga} * \frac{67.0527}{612.18} * \frac{36.02KgAgua}{34.01KgH_2O_2} \right) = 2397.5534 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$\left( \left( 20667.7921 \frac{KgH_2O_2}{carga} - \left( 20667.7921 \frac{KgH_2O_2}{carga} * \frac{67.0527}{612.18} \right) \right) * \frac{18.01KgAgua}{34.01KgH_2O_2} \right)$$

$$= 9745.8553 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$7157.7824 \frac{KgAgua}{carga} + 3607.3020 \frac{KgAgua}{carga} + 2397.5534 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$+ 9745.8553 \frac{KgAgua}{carga} = 22908.4931 \frac{KgAgua}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$9544.840 \frac{Kg}{carga} + 156292.235 \frac{Kg}{carga} + 274.1931 \frac{Kg}{carga} + 5239.5597 \frac{Kg}{carga}$$

$$+ 14861.1064 \frac{Kg}{carga} + 6044.8413 \frac{Kg}{carga} + 22908.4931 \frac{Kg}{carga} =$$

$$= 215165.2686 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 9-B.**

Contenido de bromo:

$$Br_2\text{restante} = Br_2\text{alimentado} - Br_2\text{reaccionado}$$

$$\%bromacion = 95.0555$$

$$Br_2\text{totcons} = 21580.0135 \frac{Kg}{carga} * 0.950555 = 20512.9897 \frac{Kg}{carga}$$

$$Br_2\text{cons} = 20512.9897 \frac{Kg}{carga} - 16351.1762 \frac{Kg}{carga} = 4161.8135 \frac{Kg}{carga}$$

$$Br_2\text{restante} = 6274.6047 \frac{Kg}{carga} - 4161.8135 \frac{Kg}{carga} = 2112.7912 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$H_2SO_4\text{contenido} = C2B H_2SO_4 + C5B H_2SO_4 + C11A H_2SO_4 + C11B H_2SO_4$$

$$\begin{aligned} 126490.7495 \frac{Kg}{carga} + 17880.8913 \frac{Kg}{carga} + 222.9075 \frac{Kg}{carga} + 4.5584 \frac{Kg}{carga} = \\ = 144599.1067 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

Contenido de yodo:

$$I_2\text{final} = I_2\text{inicial}$$

$$I_2 = 164.5159 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de TrB y TeB:

$$\text{Cantidad de Anhídrido polibromado} = APBFalim + Br_2\text{reac} - Hsal$$

$$10000 \frac{KgFA}{carga} * \left( \frac{4.02KgH}{148.1KgFA} \right) * 0.950555 = 258.0169KgH$$

$$Hsal = 258.0169KgH - 205.6687KgH = 52.3482KgH$$

$$26145.5075 \frac{Kg}{carga} + 4161.8135 \frac{Kg}{carga} - 52.3482 \frac{Kg}{carga} = 30254.9728 \frac{Kg}{carga}$$

Composición del producto:  $TrB = 19.778\%$ ,  $TeB = 80.222\%$

$$TrB = 30254.9728 \frac{Kg}{carga} * 0.19778 = 5983.8285 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 30254.9728 \frac{Kg}{carga} * 0.80222 = 24271.1443 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$Agua_{tot} = Agua_{C5-B} + Agua_{C2-B} + Agua_{reac} + Agua_{C11-A} + Agua_{C11-B}$$

Agua producida:

$$\left( 12400.6752 \frac{KgH_2O_2}{carga} * \frac{67.0527}{612.18} * \frac{36.02KgAgua}{34.01KgH_2O_2} \right) = 1438.5321 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$\left( \left( 12400.6752 \frac{KgH_2O_2}{carga} - \left( 12400.6752 \frac{KgH_2O_2}{carga} * \frac{67.0527}{612.18} \right) \right) * \frac{18.01KgAgua}{34.01KgH_2O_2} \right) = 5847.5132 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$4294.6694 \frac{KgAgua}{carga} + 3607.3020 \frac{KgAgua}{carga} + 5847.5132 \frac{KgAgua}{carga} + 1438.5321$$

$$\frac{KgAgua}{carga} + 33.3080 \frac{KgAgua}{carga} + 0.6811 \frac{KgAgua}{carga} = 15222.0058 \frac{KgAgua}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$2112.7912 \frac{Kg}{carga} + 144599.1067 \frac{Kg}{carga} + 164.5159 \frac{Kg}{carga} + 5983.8285 \frac{Kg}{carga}$$

$$+ 24271.1443 \frac{Kg}{carga} + 15222.0058 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 192353.393 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 9-C.**

Contenido de bromo:

$$Br_2 \text{ restante} = Br_2 \text{ alimentado} - Br_2 \text{ reaccionado}$$

$$\% \text{ bromacion} = 98.578$$

$$Br_2 \text{ totcons} = 21580.0135 \frac{Kg}{carga} * 0.98578 = 21273.1457 \frac{Kg}{carga}$$

$$Br_2 \text{ cons} = 21273.1457 \frac{Kg}{carga} - 20512.9897 \frac{Kg}{carga} = 760.1560 \frac{Kg}{carga}$$

$$Br_2 \text{ restante} = 1280.4185 \frac{Kg}{carga} - 760.1560 \frac{Kg}{carga} = 520.2725 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$H_2SO_4 \text{ contenido} = C2C H_2SO_4 + C5C H_2SO_4 + C11C H_2SO_4$$

$$\begin{aligned} 126490.7495 \frac{Kg}{carga} + 11920.5942 \frac{Kg}{carga} + 163.2183 \frac{Kg}{carga} \\ = 138674.562 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 \text{ final} = I_2 \text{ inicial}$$

$$I_2 = 109.6772 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de TrB y TeB:

$$\text{Cantidad de Anhídrido polibromado} = APBFalim + Br_2 \text{ reac} - Hsal$$

$$10000 \frac{KgFA}{carga} * \left( \frac{4.02KgH}{148.1KgFA} \right) * 0.98578 = 267.5784KgH$$

$$Hsal = 267.5784KgH - 258.0169KgH = 9.5614KgH$$

$$30254.9728 \frac{Kg}{carga} + 760.1560 \frac{Kg}{carga} - 9.5614 \frac{Kg}{carga} = 31005.5673 \frac{Kg}{carga}$$

Composición del producto:  $TrB = 5.688\%$ ,  $TeB = 94.312\%$

$$TrB = 31005.5673 \frac{Kg}{carga} * 0.05688 = 1763.5967 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 31005.5673 \frac{Kg}{carga} * 0.94312 = 29241.9707 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$Agua_{tot} = Agua_{C5-C} + Agua_{C2-C} + Agua_{reac} + Agua_{C11-C}$$

Agua producida:

$$\left( 8267.1168 \frac{KgH_2O_2}{carga} * \frac{67.0527}{612.18} * \frac{36.02KgAgua}{34.01KgH_2O_2} \right) = 959.0214 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$\left( \left( 8267.1168 \frac{KgH_2O_2}{carga} - \left( 8267.1168 \frac{KgH_2O_2}{carga} * \frac{67.0527}{612.18} \right) \right) * \frac{18.01KgAgua}{34.01KgH_2O_2} \right)$$

$$= 3898.3421 \frac{KgAgua}{carga}$$

$$2863.1130 \frac{KgAgua}{carga} + 3607.3020 \frac{KgAgua}{carga} + 959.0214 \frac{KgAgua}{carga} + 3898.3421$$

$$\frac{KgAgua}{carga} + 39.3315 \frac{KgAgua}{carga} = 11367.1099 \frac{KgAgua}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$520.2725 \frac{Kg}{carga} + 138674.562 \frac{Kg}{carga} + 109.6772 \frac{Kg}{carga} + 1763.5967 \frac{Kg}{carga}$$

$$+ 29241.9707 \frac{Kg}{carga} + 11367.1099 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 181677.189 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 10-A. Anhídrido polibromoftálico.**

El contenido de la corriente 10-A corresponde al anhídrido polibromoftálico formado en el reactor y que sale del reactor por la corriente 9-A menos el 10% del anhídrido dibromoftálico que se queda solubilizado en el ácido sulfúrico, además incluye a una pequeña cantidad de líquido que se queda impregnado en el sólido, dicha cantidad corresponde al 0.1% de la cantidad de producto sólido. A su vez, el líquido, que es una mezcla de agua y ácido sulfúrico, contiene 87%p/p de ácido y 13%p/p de agua.

Contenido de anhídrido polibromoftálico:

$$DB = 5239.5597 \frac{Kg}{carga} - \left( 5239.5597 \frac{Kg}{carga} * 0.1 \right) = 4715.6037 \frac{Kg}{carga}$$

$$TrB = 14861.1064 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 6044.8413 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$19576.7102 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 222.9075 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$19576.7102 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 33.3080 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$33.3080 \frac{Kg}{carga} + 222.9075 \frac{Kg}{carga} + 4715.6037 \frac{Kg}{carga} + 14861.1064 \frac{Kg}{carga} \\ + 6044.8413 \frac{Kg}{carga} = 25877.767 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 10-B. Anhídrido dibromoftálico.**

Esta corriente contiene al anhídrido dibromoftálico que se había quedado contenido en el ácido sulfúrico. A demás incluye a la mezcla líquida que se queda impregnada.

Contenido de anhídrido dibromoftálico.:

$$DB = 5239.5597 \frac{Kg}{carga} * 0.1 = 523.9560 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$523.9560 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 0.6811 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$523.9560 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 4.5584 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$4.5584 \frac{Kg}{carga} + 523.9560 \frac{Kg}{carga} + 0.6811 \frac{Kg}{carga} = 529.1955 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 10-C. Anhídrido tetrabromoftálico.**

Esta corriente contiene al producto sólido de la segunda etapa de reacción. Además, contiene al agua y ácido que se quedan impregnados.

Contenido de anhídrido tri y tetrabromoftálico:

$$TrB = 5983.8285 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 24271.1443 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$30254.9728 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 39.3315 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$30254.9728 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 263.2182 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$\begin{aligned} 263.2182 \frac{Kg}{carga} + 5983.8285 \frac{Kg}{carga} + 24271.1443 \frac{Kg}{carga} + 39.3315 \frac{Kg}{carga} \\ = 30557.5225 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

#### **Corriente 10-D. Anhídrido tetrabromoftálico.**

Esta corriente contiene al producto sólido de la tercera etapa de reacción. Además, contiene al agua y ácido que se quedan impregnados.

Contenido de anhídrido tri y tetrabromoftálico:

$$TrB = 1763.5967 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 29241.9707 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$31005.5673 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 45.8729 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$31005.5673 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 269.7484 \frac{Kg}{carga}$$



Contenido total de la corriente:

$$269.7484 \frac{Kg}{carga} + 1763.5967 \frac{Kg}{carga} + 29241.9707 \frac{Kg}{carga} + 45.8729 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 31321.1886 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 11-A. Anhídrido polibromoftálico.**

Esta corriente es exactamente igual a la corriente 10-A, es decir, contiene los mismos componentes y mismas cantidades.

Contenido de anhídrido polibromoftálico:

$$DB = 4715.6037 \frac{Kg}{carga}$$

$$TrB = 14861.1064 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 6044.8413 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$19576.7102 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 222.9075 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$19576.7102 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 33.3080 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$33.3080 \frac{Kg}{carga} + 222.9075 \frac{Kg}{carga} + 4715.6037 \frac{Kg}{carga} + 14861.1064 \frac{Kg}{carga}$$

$$+ 6044.8413 \frac{Kg}{carga} = 25877.767 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 11-B. Anhídrido dibromoftálico.**

Esta corriente es exactamente igual a la corriente 10-B, es decir, contiene los mismos componentes y mismas cantidades.

Contenido de anhídrido dibromoftálico:

$$DB = 523.9560 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$523.9560 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 0.6811 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$523.9560 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 4.5584 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$4.5584 \frac{Kg}{carga} + 523.9560 \frac{Kg}{carga} + 0.6811 \frac{Kg}{carga} = 529.1955 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 11-C. Anhídrido tetrabromoftálico.**

Esta corriente es exactamente igual a la corriente 10-C, es decir, contiene los mismos componentes y mismas cantidades.

Contenido de anhídrido tri y tetrabromoftálico:

$$TrB = 5983.8285 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 24271.1443 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$30254.9728 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 39.3315 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$30254.9728 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 263.2182 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$\begin{aligned} 263.2182 \frac{Kg}{carga} + 5983.8285 \frac{Kg}{carga} + 24271.1443 \frac{Kg}{carga} + 39.3315 \frac{Kg}{carga} \\ = 30557.5225 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

**Corriente 12. Anhídrido tetrabromoftálico.**

Esta corriente es exactamente igual a la corriente 10-D, es decir, contiene los mismos componentes y mismas cantidades.

Contenido de anhídrido tri y tetrabromoftálico:

$$TrB = 1763.5967 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 29241.9707 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$31005.5673 \frac{Kg}{carga} * 0.0013 = 45.8729 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$31005.5673 \frac{Kg}{carga} * 0.0087 = 269.7484 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$269.7484 \frac{Kg}{carga} + 1763.5967 \frac{Kg}{carga} + 29241.9707 \frac{Kg}{carga} + 45.8729 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 31321.1886 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 13-A. Residuo de filtración.**

El contenido de esta corriente es el restante de la corriente 9-A cuando ya se ha retirado lo correspondiente a la corriente 10-A.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 9544.840 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$156292.235 \frac{Kg}{carga} - 222.9075 \frac{Kg}{carga} = 156069.3275 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo

$$I_2 = 274.1931 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de anhídrido dibromoftálico:

$$DB = 523.9660 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$22908.4931 \frac{Kg}{carga} - 33.3080 \frac{Kg}{carga} = 22875.1851 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$9544.840 \frac{Kg}{carga} + 156069.3275 \frac{Kg}{carga} + 274.1931 \frac{Kg}{carga} + 523.9560 \frac{Kg}{carga} \\ + 22875.1851 \frac{Kg}{carga} = 189287.502 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 13-B. Residuo de filtración.**

El contenido de esta corriente es el restante de la corriente 9-B cuando ya se ha retirado lo correspondiente a la corriente 10-C.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 2112.7912 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$144599.1067 \frac{Kg}{carga} - 263.2182 \frac{Kg}{carga} = 144335.8884 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo

$$I_2 = 164.5159 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$15222.0058 \frac{Kg}{carga} - 39.3315 \frac{Kg}{carga} = 15182.6744 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$\begin{aligned} & 2112.7912 \frac{Kg}{carga} + 144335.8884 \frac{Kg}{carga} + 164.5159 \frac{Kg}{carga} \\ & + 15182.6744 \frac{Kg}{carga} = 161795.870 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

**Corriente 13-C. Residuo de filtración.**

El contenido de esta corriente es el restante de la corriente 9-C cuando ya se ha retirado lo correspondiente a la corriente 10-D.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 520.2725 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de ácido sulfúrico:

$$138674.562 \frac{Kg}{carga} - 263.2183 \frac{Kg}{carga} = 138404.8135 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo

$$I_2 = 109.6772 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$11367.1099 \frac{Kg}{carga} - 45.8729 \frac{Kg}{carga} = 11321.2371 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$\begin{aligned} 520.2725 \frac{Kg}{carga} + 138404.8135 \frac{Kg}{carga} + 109.6772 \frac{Kg}{carga} + 11321.2371 \frac{Kg}{carga} \\ = 150356 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

**Corriente 14-A. Residuo neutralizado con anhídrido dibromoftálico.**

Esta corriente es la suma de las corrientes 13-A y 21-A. A demás el ácido sulfúrico y la sosa reaccionan formando agua y sulfato de sodio.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 9544.840 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 = 274.1931 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de anhídrido dibromoftálico:

$$DB = 523.9660 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$22875.1851 \frac{Kg}{carga} + 846984.4199 \frac{Kg}{carga} + 57326.1989 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 927185.8039 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de Sulfato de sodio:

$$127290.0671 \frac{Kg}{carga} * \left( \frac{142.048 \frac{Kg}{carga}}{79.994 \frac{Kg}{carga}} \right) = 226033.1957 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$9544.840 \frac{Kg}{carga} + 274.1931 \frac{Kg}{carga} + 523.9660 \frac{Kg}{carga} + 927185.8039 \frac{Kg}{carga}$$

$$226033.1957 \frac{Kg}{carga} = 1163561.9987 \frac{Kg}{carga}$$

#### Corriente 14-B. Residuo neutralizado.

Esta corriente es la suma de las corrientes 13-B y 21-B. A demás el ácido sulfúrico y la sosa reaccionan formando agua y sulfato de sodio.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 2112.7912 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 = 164.5159 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$15222.0058 \frac{Kg}{carga} + 783307.3334 \frac{Kg}{carga} + 53016.3613 \frac{Kg}{carga}$$

$$-39.3314 \frac{Kg}{carga} = 851506.3691 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de Sulfato de sodio:

$$117720.28 \frac{Kg}{carga} * \left( \frac{142.048 \frac{Kg}{carga}}{79.994 \frac{Kg}{carga}} \right) = 209039.8071 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$2112.7912 \frac{Kg}{carga} + 164.5159 \frac{Kg}{carga} + 851506.3691 \frac{Kg}{carga}$$

$$+ 209039.8071 \frac{Kg}{carga} = 1062823.4833 \frac{Kg}{carga}$$

#### Corriente 14-C. Residuo neutralizado.

Esta corriente es la suma de las corrientes 13-C y 21-C. A demás el ácido sulfúrico y la sosa reaccionan formando agua y sulfato de sodio.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 520.2725 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 = 109.6772 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$11367.1099 \frac{Kg}{carga} + 751119.535 \frac{Kg}{carga} + 50837.8040 \frac{Kg}{carga}$$

$$-45.8729 \frac{Kg}{carga} = 813278.576 \frac{Kg}{carga}$$



Contenido de Sulfato de sodio:

$$112882.8982 \frac{Kg}{carga} * \left( \frac{142.048 \frac{Kg}{carga}}{79.994 \frac{Kg}{carga}} \right) = 200449.9077 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$\begin{aligned} 520.2725 \frac{Kg}{carga} + 109.6772 \frac{Kg}{carga} + 813278.576 \frac{Kg}{carga} + 200449.9077 \frac{Kg}{carga} \\ = 1014358.434 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

**Corriente 15. Anhídrido dibromoftálico recuperado.**

Es igual a la corriente 14-A, tanto en cantidad como en composición.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 9544.840 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 = 274.1931 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de anhídrido dibromoftálico:

$$DB = 523.9660 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$\begin{aligned} 22875.1851 \frac{Kg}{carga} + 846984.4199 \frac{Kg}{carga} + 57326.1989 \frac{Kg}{carga} \\ = 927185.8039 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

Contenido de Sulfato de sodio:

$$127290.0671 \frac{Kg}{carga} * \left( \frac{142.048 \frac{Kg}{carga}}{79.994 \frac{Kg}{carga}} \right) = 226033.1957 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$9544.840 \frac{Kg}{carga} + 274.1931 \frac{Kg}{carga} + 523.9660 \frac{Kg}{carga} + 927185.8039 \frac{Kg}{carga}$$

$$226033.1957 \frac{Kg}{carga} = 1163561.9987 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 16-A. Residuo.**

Es igual a la corriente 14-B, tanto en cantidad como en composición.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 2112.7912 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 = 164.5159 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$15222.0058 \frac{Kg}{carga} + 783307.3334 \frac{Kg}{carga} + 53016.3613 \frac{Kg}{carga}$$

$$-39.3314 \frac{Kg}{carga} = 851506.3691 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de Sulfato de sodio:

$$117720.28 \frac{Kg}{carga} * \left( \frac{142.048 \frac{Kg}{carga}}{79.994 \frac{Kg}{carga}} \right) = 209039.8071 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$2112.7912 \frac{Kg}{carga} + 164.5159 \frac{Kg}{carga} + 851506.3691 \frac{Kg}{carga} \\ + 209039.8071 \frac{Kg}{carga} = 1062823.4833 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 16-B. Residuo.**

Es igual a la corriente 14-C, tanto en cantidad como en composición.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 520.2725 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo:

$$I_2 = 109.6772 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$11367.1099 \frac{Kg}{carga} + 751119.535 \frac{Kg}{carga} + 50837.8040 \frac{Kg}{carga} \\ - 45.8729 \frac{Kg}{carga} = 813278.576 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de Sulfato de sodio:

$$112882.8982 \frac{Kg}{carga} * \left( \frac{142.048 \frac{Kg}{carga}}{79.994 \frac{Kg}{carga}} \right) = 200449.9077 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$520.2725 \frac{Kg}{carga} + 109.6772 \frac{Kg}{carga} + 813278.576 \frac{Kg}{carga} + 200449.9077 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 1014358.434 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 17. Hidróxido de sodio.**

Es la cantidad necesaria para las corrientes 21-A, 21-B Y 21-C.

$$156292.235KgH_2SO_4 * \left( \frac{79.994KgNaOH}{98.08KgH_2SO_4} \right) = 127290.0671 \frac{Kg}{carga}$$

$$144599.1067KgH_2SO_4 * \left( \frac{79.994KgNaOH}{98.08KgH_2SO_4} \right) = 117720.28 \frac{Kg}{carga}$$

$$138674.562KgH_2SO_4 * \left( \frac{79.994KgNaOH}{98.08KgH_2SO_4} \right) = 112882.8982 \frac{Kg}{carga}$$

$$\begin{aligned} & 127290.0671 \frac{Kg}{carga} + 117720.28 \frac{Kg}{carga} + 112882.8982 \frac{Kg}{carga} \\ & = 357893.2452 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

**Corriente 18. Agua.**

Es la cantidad necesaria para realizar una solución 3.5 M de hidróxido de sodio y la cantidad necesaria para el lavado del anhídrido tetrabromoftálico.

$$20000 \frac{Kg}{carga} + 2381411.288 \frac{Kg}{carga} = 2401411.288 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 19. Agua para lavado.**

Cantidad necesaria para lavar el anhídrido tetrabromoftálico. Se requieren de 10 g de agua por cada 5 g de anhídrido ftálico cargado.

$$10000 \frac{KgFA}{carga} * \left( \frac{10 \frac{KgAgua}{carga}}{5 \frac{KgFA}{carga}} \right) = 20000 \frac{KgAgua}{carga}$$

**Corriente 20. Agua para solución.**

Se toma como consideración que para preparar 10 litros de una solución 3.5M de NaOH requiere de 1.3999Kg de sosa, que representa un volumen de 0.65722 litros, además se requieren de 9.34278 litros de agua.

$$\left( \frac{\left( 357893.2453 \frac{KgNaOH}{carga} \right)}{2.13 \frac{KgNaOH}{LNaOH}} \right) \left( \frac{9.34278LAgua}{0.65722LNaOH} \right) \left( 0.997 \frac{Kg}{L} \right)$$

$$= 2381411.288 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 21-A. Solución de sosa.**

Cantidad de sosa:

$$156292.235KgH_2SO_4 * \left( \frac{79.994KgNaOH}{98.08KgH_2SO_4} \right) = 127290.0671 \frac{Kg}{carga}$$

Cantidad de agua:

$$\left( \frac{\left( 127290.0671 \frac{KgNaOH}{carga} \right)}{2.13 \frac{KgNaOH}{LNaOH}} \right) \left( \frac{9.34278LAgua}{0.65722LNaOH} \right) \left( 0.997 \frac{Kg}{L} \right)$$

$$= 846984.4199 \frac{KgAgua}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$127290.0671 \frac{Kg}{carga} + 846984.4199 \frac{Kg}{carga} = 974274 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 21-B. Solución de sosa.**

Cantidad de sosa:

$$144599.1067KgH_2SO_4 * \left( \frac{79.994KgNaOH}{98.08KgH_2SO_4} \right) = 117720.28 \frac{Kg}{carga}$$

Cantidad de agua:

$$\left( \frac{\left( 117720.28 \frac{KgNaOH}{carga} \right)}{2.13 \frac{KgNaOH}{LNaOH}} \right) \left( \frac{9.34278LNaOH}{0.65722LAgua} \right) \left( 0.997 \frac{Kg}{L} \right) = 783307.3334 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$783307.3334 \frac{Kg}{carga} + 117720.28 \frac{Kg}{carga} = 901027.6134 \frac{Kg}{carga}$$

### Corriente 21-C. Solución de sosa.

Cantidad de sosa.

$$138674.562KgH_2SO_4 * \left( \frac{79.994KgNaOH}{98.08KgH_2SO_4} \right) = 112882.8982 \frac{Kg}{carga}$$

Cantidad de agua:

$$\left( \frac{\left( 112882.8982 \frac{KgNaOH}{carga} \right)}{2.13 \frac{KgNaOH}{LNaOH}} \right) \left( \frac{9.34278LNaOH}{0.65722LAgua} \right) \left( 0.997 \frac{Kg}{L} \right) = 751119.535 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$751119.535 \frac{Kg}{carga} + 112882.8982 \frac{Kg}{carga} = 864002.4332 \frac{Kg}{carga}$$

### Corriente 22. TBPA con agua de lavado.

Es la suma de las corrientes 12 y 19.

Contenido de ácido sulfúrico:

$$H_2SO_4 = 269.7484 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de TBPA:

$$TrB = 1763.6967 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 29241.9707 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$Agua = 20000 \frac{Kg}{carga} + 45.8729 \frac{Kg}{carga} = 20045.8729 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$\begin{aligned} 269.7484 \frac{Kg}{carga} + 1763.5967 \frac{Kg}{carga} + 29241.9707 \frac{Kg}{carga} + 20045.8729 \frac{Kg}{carga} \\ = 51321.1886 \frac{Kg}{carga} \end{aligned}$$

### Corriente 23. Agua de lavado.

Esta corriente contiene al ácido que estaba contenido en el TBPA, así como al agua de lavado, excepto la cantidad que se queda contenida en el producto sólido, esta cantidad corresponde al 0.1% de la masa del sólido.

Contenido de ácido sulfúrico:

$$H_2SO_4 = 269.7484 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$20045.8729 \frac{Kg}{carga} - \left( \left( 31005.5673 \frac{Kg}{carga} \right) * 0.001 \right) = 20014.8673 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$269.7484 \frac{Kg}{carga} + 20014.8673 \frac{Kg}{carga} = 20284.6157 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 24. TBPA húmedo.**

Corresponde al producto tri y tetrabromado con agua.

Contenido de TBPA:

$$TrB = 1763.6967 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 29241.9707 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$\left( \left( 31005.5673 \frac{Kg}{carga} \right) * 0.001 \right) = 31.0056 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$1763.5967 \frac{Kg}{Carga} + 29241.9707 \frac{Kg}{Carga} + 31.0056 \frac{Kg}{carga} = 31036.5729 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 25. TBPA.**

Se trata del producto seco.

$$TrB = 1763.6967 \frac{Kg}{carga}$$

$$TeB = 29241.9707 \frac{Kg}{carga}$$

$$Total = 31005.5673 \frac{Kg}{Carga}$$

**Corriente 26-A. Oxígeno.**

Se forma en el reactor producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno que no reacciona con el yodo durante la primera etapa de reacción.

$$18404.0277 \frac{KgPeróx}{carga} * \left( \frac{16KgOx}{34.01KgPeróx} \right) = 8658.1724 \frac{KgOx}{carga}$$



**Corriente 26-B. Oxígeno.**

Se forma en el reactor producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno que no reacciona con el yodo durante la segunda etapa de reacción.

$$11042.4166 \frac{KgPeróx}{carga} * \left( \frac{16KgOx}{34.01KgPeróx} \right) = 5194.9034 \frac{KgOx}{carga}$$

**Corriente 26-C. Oxígeno.**

Se forma oxígeno en el reactor producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno que no reacciona con el yodo durante la primera etapa de reacción.

$$7361.6111 \frac{KgPeróx}{carga} * \left( \frac{16KgOx}{34.01KgPeróx} \right) = 3463.2690 \frac{KgOx}{carga}$$

**Corriente 27. Agua.**

Corresponde al agua que se había quedado impregnada en el TBPA, la cantidad es la diferencia entre las corrientes 25 y 24.

$$Agua = 31.0056 \frac{Kg}{carga}$$

**Corriente 28. Residuo.**

Es la diferencia entre las corrientes 15 y 10-B.

Contenido de bromo:

$$Br_2 = 9544.840 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de yodo

$$I_2 = 274.1931 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de sulfato de sodio:

$$Na_2SO_4 = 226033.1957 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido de agua:

$$22875.1851 \frac{Kg}{carga} + 846984.4199 \frac{Kg}{carga} + 57326.1989 \frac{Kg}{carga} - 5.2395 \frac{Kg}{carga}$$

$$= 927180.5644 \frac{Kg}{carga}$$

Contenido total de la corriente:

$$9544.840 \frac{Kg}{carga} + 274.1931 \frac{Kg}{carga} + 226033.1957 \frac{Kg}{carga}$$

$$+ 927180.5644 \frac{Kg}{carga} = 1163032.793 \frac{Kg}{carga}$$

---

---

## APÉNDICE B

### CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS EN LA MEZCLA DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN

En la mezcla de productos de la reacción se podían encontrar 5 compuestos diferentes: anhídrido ftálico (materia prima), anhídridos monobromoftálico, dibromoftálico y tribromoftálico (productos intermedios) y anhídrido tetrabromoftálico (producto final). Mediante cromatografía de gases fue posible distinguirlos a cada uno de ellos, ya que aparecían a distintos tiempos de retención.

En la Figura B1 se puede observar el pico correspondiente al minuto 4.30, el compuesto al que pertenece dicho pico es el anhídrido ftálico. A los minutos 4.85 y 5.05 aparecen dos picos que corresponden al anhídrido monobromoftálico. Los picos que aparecen a los minutos 5.80 y 5.90 corresponden al anhídrido dibromoftálico.

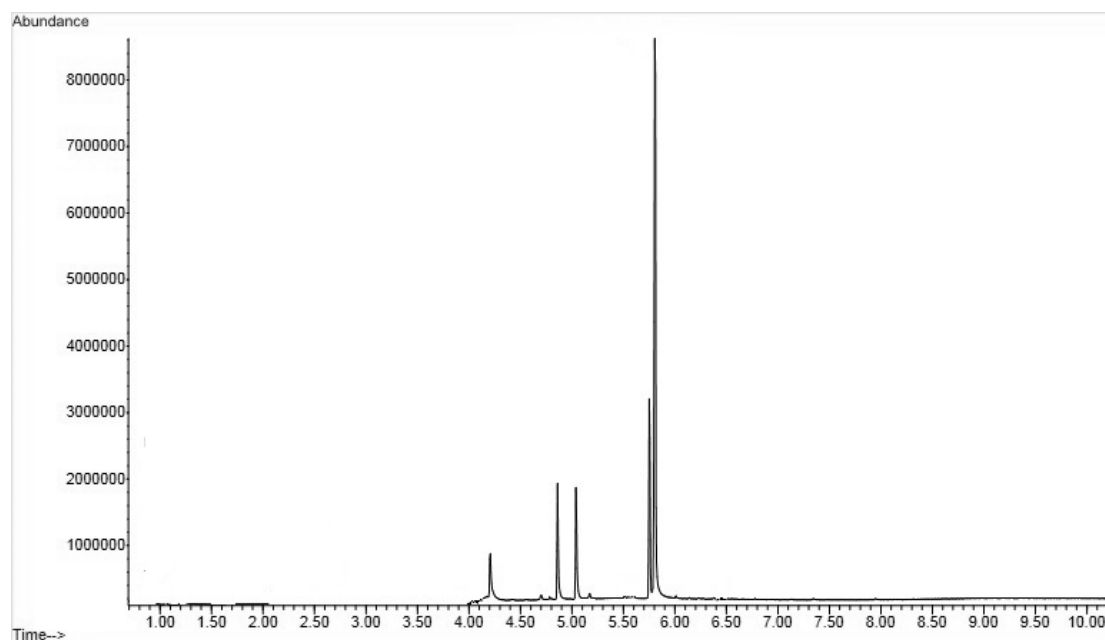


Figura B1. Cromatograma de materia prima y anhídridos mono y dibromoftálico.

En la Figura B2 puede observarse los picos de los minutos 6.40 y 7.30, los cuales corresponden al anhídrido tribromoftálico y anhídrido tetrabromoftálico respectivamente.

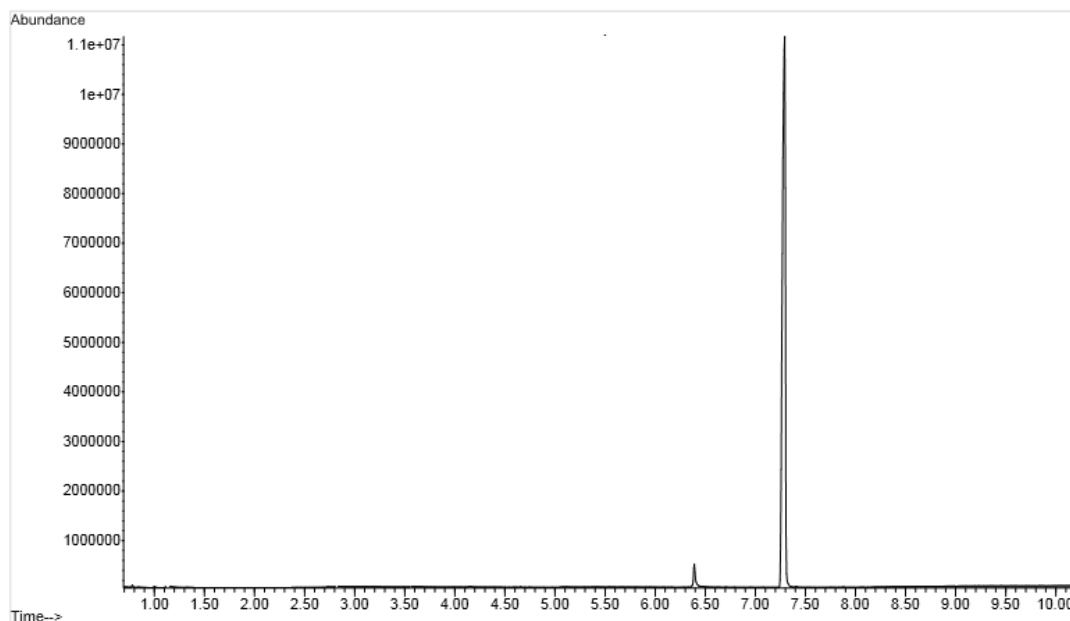


Figura B2. Cromatograma de anhídrido tri y tetrabromoftálico

Esta información fue utilizada para analizar el producto de cada una de las reacciones.

Para el análisis se utilizó: columna Agilent 190915-431UI HP-5msUltraInert 60°C-325°C (350°C) 30m x 250µm x 0.25µm; gas de arrastre: helio de ultra alta pureza; Flujo: 0.8mL/min de gas; volumen de inyección: 0.2 microlitros; Split: 60 a 1; flujo de Split: 48mL/min; temperatura inicial: 50°C, rampa de calentamiento: 50°C/min, temperatura final: 310°C, postrun: 1 min a 310°C; concentración: 5 mg de muestra en 1.5mL de acetona.