

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

LA ADICION DE BROMURO DE HIDROGENO  
AL NONENO

35

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A

**PEDRO BECERRA BONILLA**

**MEXICO, D. F.**

**1974**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

CLAS Tesis  
AÑO 1974  
FECHA 1974  
PROC Oct-30



QUINDÍO

En memoria de mi madre,  
con respeto a mi padre  
y con cariño a toda mi  
familia.

En especial y con todo  
amor a mi esposa e hijos.

Con todo agradecimiento a  
mis maestros, compañeros y  
amigos.

CONTENIDO:

- 1.- OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO.
- 2.- ANTECEDENTES.
- 3.- TECNICA Y METODOS.
  - A) LABORATORIO.
  - B) PLANTA PILOTO.DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL  
EFECTUADO Y RESULTADOS.
- 4.- CONCLUSIONES.
  - A) TRABAJO EXPERIMENTAL EN EL LABORATORIO.
  - B) TRABAJO EXPERIMENTAL EN LA PLANTA PILOTO.
- 5.- BIBLIOGRAFIA.

## 1.- OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO.

El país actualmente consume crecido número de materias primas de importación que son básicas para su desarrollo industrial.

Buscando solución al problema y siendo la industria del petróleo, productora de un considerable volumen de fracciones orgánicas como consecuencia de sus procesos de refinación; surgió el presente estudio que como primer paso propone utilizar la fracción olefínica. Dicha fracción, conocida químicamente como octeno, se somete a tres cambios de estructura química para obtener finalmente un producto que sea materia prima básica en la cada día más avanzada industria de los polímeros.

El presente estudio se refiere únicamente a la reacción de hidrobromación del octeno, en la que se empleó bromuro de hidrógeno de manufactura extranjera. La adición de bromuro de hidrógeno a octeno, se lleva a cabo por el mecanismo de los radicales libres, y con el uso de un catalizador se obtiene el 1-bromo-octano, contrario a la regla de Markovnikov.

La reacción química de hidrobromación de octeno llevada a cabo primero en el laboratorio y en planta piloto después de varios ensayos programados, no fué del todo satisfactoria, debido al bajo porcentaje alcanzado que se mide en índice de bromo, y número de bromo.

Considerando el bajo rendimiento tenido en la adición de bromuro de hidrógeno a octeno, se decidió cambiar éste por una olefina de alta pureza, el noneno, significando ello un buen índice de seguridad en la reacción de hidrobromación. Por tal motivo se programaron los ensayos que se llevaron a cabo en el laboratorio y planta piloto que se describen con detalle en otro capítulo del presente estudio.

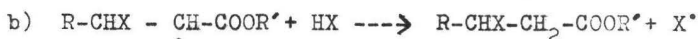
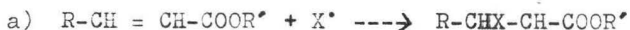
## 2.- ANTECEDENTES.

- a) Mecanismos de reacción.
- b) Comportamiento de algunas olefinas en la reacción de hidrobromación.
- c) Propiedades de los haloácidos en la reacción con los alquenos.
- d) Identificación de los productos de hidrobromación de olefinas.
- e) Catalizadores.
- f) Condiciones de reacción.

- a) Mecanismos de reacción.

Karasch (5) y otros investigadores encontraron que la adición de ácidos halogenados a diversas olefinas da origen a un producto formado por dos compuestos químicos, cuyos porcentajes varían según las condiciones de reacción. Uno de los compuestos químicos es un haloácido que sigue la regla Markovnikov y otro se aparta de ella; éste último compuesto químico interesó a los investigadores por ser materia prima básica en la fabricación de alcoholes primarios. Al mismo tiempo Karasch (6) presentó un modelo para explicar los mecanismos de reacción de la hidrobromación de olefinas.

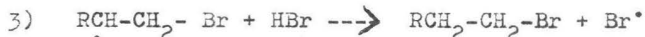
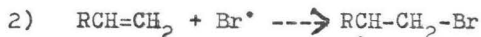
J.C. Smith (11) propuso que cuando se conjuga una ligadura etilénica con un grupo carboxilo, no hay tendencia del átomo de bromo a fijarse en el carbono beta, dado que no hay acumulación de electrones en el carbono alfa por lo cual no se formará el 2-bromo derivado. Este modelo puede representarse esquemáticamente por la siguiente reacción:



En el mecanismo iónico, el protón del ácido halogenado se combina con un electrón de la doble ligadura que une a los átomos de carbono, permaneciendo el otro átomo de carbono como ión positivo, el cual se une al ión haluro, pero esta unión es inestable por lo cual queda en libertad el ión haluro para promover la reacción en cadena. Se puede asegurar que el mecanismo de formación del 1-bromo octano por la teoría de los radicales libres, se lleva a cabo con facilidad con bromuro de hidrógeno como se verá más adelante, al hacer consideraciones termodinámicas correspondientes.

Karasch (4) expone otra teoría en la cual el bromuro de hidrogeno reacciona con el oxígeno o peróxido en presencia de luz con desprendimiento de átomos de bromo; estos átomos de bromo se adicionan a la doble ligadura, siempre en forma de átomos y en presencia de bromuro de hidrógeno, pues de lo contrario no se tendría la afinidad química ( reacción 3), dando origen al 1-bromo derivado.

Esquemáticamente lo explicamos a continuación:



La reacción (1) es lenta pero se puede acelerar con la presencia de peróxidos.

Sherman (10) propone otro mecanismo, según el cual la formación del 1-bromo-alqueno se debe a las propiedades paramagnéticas del oxígeno, y los óxidos metálicos que afectan la polaridad de la doble ligadura y ésta forma con el oxígeno un complejo según la reacción:





por la reacción:



- b) Comportamiento de algunas olefinas en la reacción de hidrobromación.

Lucas (8) y otros investigadores llevaron a cabo experiencias de adición de bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno al 1-buteno y 2-buteno, buscando una proporción ideal de ambos alquenos para obtener el 1-bromo o 1-yodo butano como compuesto químico único; ésto motivó a los investigadores a buscar los factores que cambiasen la orientación de la adición de dichos haluros de ácido a los alquenos y notaron una marcada influencia de los peróxidos orgánicos, así como la influencia del haluro de ácido utilizado, alqueno y halo alcano obtenido. Para conocer el rendimiento de la reacción se recurrió al índice de refracción y el catalizador empleado fué ascaridole disuelto en ligroín.

Kozacik (7) obtuvo bajo rendimiento en la hidrobromación de trideceno no obstante haber utilizado un 10 % de peróxido. Por tal motivo clasificó la hidrobromación de alquenos de peso molecular elevado en dos grupos:

- a) reacción de alquenos cuya velocidad de hidrobromación no es afectada por un aumento en el número de átomos de carbono en la molécula.
- b) reacción de alquenos cuya velocidad de hidrobromación es afectada por el aumento en el número de átomos de carbono en la molécula.

Kozacik (7) empleó peróxido de alta solubilidad en la reacción de hidrobromación de los primeros alquenos, mientras que en el segundo caso, empleó peróxidos de baja solubilidad.

Kozacik (7) estudió la relación existente entre el peso

molecular del alqueno y el porcentaje de I-bromo-alcano obtenido en la hidrobromación y propone que la adición iónica, según la regla Markovnikov de bromuro de hidrógeno a los alquenos de peso molecular elevado se elimina parcialmente como consecuencia de la disminución de la polaridad del alqueno, con lo que se facilita la formación de radicales libres de per-óxido.

**C) Propiedades de los haloácidos  
en la reacción con los alquenos.**

Los ácidos halogenados estudiados por Michael (9) en la adición a un alqueno; fueron fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno.

La adición de fluoruro de hidrógeno a los alquenos sigue siempre la regla Markovnikov, aún en presencia de peróxidos sea cual fuere su concentración.

La adición de cloruro de hidrógeno a los alquenos sigue la regla Markovnikov en ausencia de peróxidos, pero en presencia de estos se favorece la formación de radicales libres modificando la orientación de la adición a I-cloro-alcano.

La adición de bromuro de hidrógeno a los alquenos se ha estudiado con anterioridad; Karasch (4,5), Smith (II), Jones(2,3), 1937-1940.

La adición de yoduro de hidrógeno a los alquenos es la que se realiza más fácilmente por el mecanismo de radicales libres; a ello contribuyen tanto los aspectos químicos como termodinámicos ( calores de reacción con la doble ligadura ). Michael (9) da como referencia la tabla I.

Michael (9) basa las diferencias en los calores de hidrobromación de los alquenos en tres factores:

- a) calores de formación de los diferentes haloácidos.

- b) afinidad química de cada uno de los haloácidos hacia el átomo de carbono.
- c) energía necesaria para que se inicie el mecanismo de radicales libres y se logre la hidrobromación en la doble ligadura.

Tabla I

Calores de adición de haluros de ácido a alquenos.

reacción en cadena	H = ( Kcal.mol <sup>-1</sup> )			
	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
1) $RCH=CH_2 + X^{\bullet} \rightarrow R\dot{C}H-CH_2X$	64 $\frac{+}{-}$ 2	27 $\frac{+}{-}$ 2	13	-1 a + 4
2) $R\dot{C}H-CH_2X + HX \rightarrow RCH_2-\dot{C}H_2X + X^{\bullet}$	-60	-15	0	16

nota: 1) compuesto intermedio, él cual requiere para su formación una gran energía calorífica en el caso de los dos primeros haloácidos.

2) compuesto químico hidrohlogenado.

Según la tabla (I), Michael (6) concluye además que la reacción de alquenos con fluoruro y cloruro de hidrógeno es endotérmica ( mecanismo 2 ). En la reacción de alqueno con bromuro de hidrógeno existe un equilibrio termodinámico ( mecanismo 2 ). Finalmente la reacción de alqueno con yoduro de hidrógeno es exotérmica ( mecanismo 2 ).

Karasch y Brown (4) exponen en la tabla II, la hidrohlogenación de algunos alquenos:

Tabla II  
Hidrohlogenación de alquenos.

Alqueno	Fórmula	Producto de adición
ácido 2 pentenoico	$CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$	$CH_3-CH_2-CHCl-CH_2-COOH$
ácido undecenoico	$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH$	$CH_3-CHI-(CH_2)_8-COOH$
ácido tetróico	$CH_3-C\equiv C-COOH$	$CH_3-CI=CH-COOH$

d) Identificación de los productos  
de hidrobromación de olefinas.

Young (I6) enfocó el problema a la separación de I,2 y I,3 dibromo-propano resultante de la adición de bromuro de hidrógeno a bromuro de alilo, con objeto de conocer el índice de refracción de cada uno de ellos. Se utilizaron aminas, de preferencia terciarias, para obtener sales de amonio solubles en agua y posteriormente mediante adición de ácido sulfúrico concentrado regenerar el I,2 y I,3 dibromo-propano.

Así Young (I6) encontró los siguientes índices de refracción como resultado de su experiencia:

Solución de I,2 y I,3 dibromo-propano  $N_D = 1.5217$

Compuesto químico I,2 dibromo-propano  $N_D = 1.5194$

Compuesto químico I,3 dibromo-propano  $N_D = 1.5232$

La técnica anterior fué aplicada a todos los compuestos químicos obtenidos en la hidrobromación de alquenos, incluyendo los diénos.

e) Catalizadores.

En el presente estudio se mencionan nueve catalizadores ( peróxidos orgánicos ), y estos fueron clasificados conforme a su vida media en el seno de la reacción y su energía de activación. Para esta clasificación se tomó en cuenta además su grado de pureza, así como su desarrollo dentro del seno de un disolvente adecuado y se encontró que la eficiencia de un catalizador depende del número de radicales libres que libera en el seno de la reacción en fase líquida o gaseosa, dentro de su período de vida media; éste es afectado por los siguientes factores:

Temperatura, concentración y presión.

El comportamiento químico de los peróxidos orgánicos se puede comparar con el del peróxido de hidrógeno ( H - O - O - H ), que se puede considerar como la substitución de uno o ambos átomos de hidrógeno por radicales orgánicos. La fórmula general es la siguiente; R - O - O - R donde R puede ser radical orgánico homogéneo o heterogéneo, de naturaleza ácida o alquílica y su descomposición puede indicarse como una partición hemolítica del enlace O - O, para dar dos radicales R - O, siendo estos capaces de reaccionar con el monómero en el caso de una polimerización o adicionarse a la doble ligadura para formar radicales libres.

La variable que se consideró de vital importancia en la vida media de un catalizador fué la temperatura y para su estudio es necesario elegir un disolvente adecuado, así se escogió el benceno por su baja polaridad. Para reducir al mínimo el efecto de descomposición causado por el disolvente en el peróxido orgánico, se utilizaron soluciones diluidas.

A groso modo Karasch y Brown (4) experimentaron la siguiente técnica para controlar la descomposición técnica del catalizador:

Colocaron el peróxido orgánico y su disolvente en atmósfera de nitrógeno dentro de tubos de vidrio sellados y los sometieron a un calentamiento en baño María, retirándolos a diferentes intervalos de tiempo, determinando en cada caso, la cantidad de peróxido orgánico remanente. La gama de temperaturas que experimentaron comprendió desde los 50°C. hasta los 160°C.; cabe hacer notar que la concentración y la temperatura se mantuvieron constantes durante este experimento. Para determinar el % de peróxido orgánico remanente, Karasch y Brown (4) usaron un método analítico iodométrico en el que se verifican las siguientes reacciones:



Con las experiencias anteriores Karasch y Brown (4) lograron establecer la vida media de un peróxido orgánico mediante la siguiente ecuación:

$$T_{i/2} = \frac{0.693}{K}$$

K=Factor de velocidad constante.

Para obtener la vida media de un peróxido orgánico en el seno de una reacción, Urushibara (12,13) estableció una relación entre el porcentaje de descomposición del mismo y el recíproco de la temperatura a varias temperaturas.

La tabla III muestra el resultado de estos estudios.

Urushibara (12,13) tomó como tiempo de vida media del catalizador fracciones de minuto, minutos y horas, así por ejemplo a 85°C., la vida media del peróxido de benzofilo es de 2.15hs., en tanto que a 110°C., es de 0.15 hs.

Asimismo Urushibara (12,13) hace notar que el peróxido de 2,4, dicloro benzofilo tiene un tiempo de vida media prolongado a baja temperatura, y ello se traduce en una mayor actividad a bajas temperaturas. Otros peróxidos orgánicos son estables a elevadas temperaturas y por ende tienen un prolongado período de vida media, así podemos citar entre otros al peróxido de terbutilo, peracetato de terbutilo.

Al representar en forma gráfica la vida media de casi todos los peróxidos orgánicos, la curva resultante es prácticamente una línea recta, esto confirma que el tiempo de vida media de un peróxido orgánico en el seno de una reacción química en fase gaseosa o líquida, es una función lineal de la temperatura.

Urushibara (12,13) y otros investigadores proporcionaron la siguiente ecuación para calcular la energía de activación de un peróxido orgánico:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta E(T_2 - T_1)}{2.3R T_2 T_1} ; K = \frac{0.693}{T_{i/2}}$$

R = constante gral. edo. gaseoso.

Como una observación a la ecuación anterior, Urushibara (12,13) señala que los peróxidos orgánicos con alta energía de activación se descomponen entre ámbitos estrechos de temperatura, sucediendo lo contrario con los de baja energía de activación.

Tabla III

Datos estadísticos del tiempo de vida media de peróxidos orgánicos en benceno. (12,13).

peróxido orgánico	% oxígeno activo	temperatura grados centígrados	tiempo vida media hs.
2,4 dicloro peróxido de benzofilo	2.15	50	17.8
		70	1.41
		85	0.25
peróxido de laurilo	5.2	50	64.5
		70	9.7
		85	0.5
peróxido de benzofilo	6.5	70	13.0
		85	2.15
		100	0.40
para clorobenzofíl peróxido	2.55	50	310.0
		85	2.9
		100	0.5
peracetato de terbutilo	9.1	85	88.0
		100	12.5
		115	1.88
		130	0.34
peróxido de dicumilo	5.7	115	12.4
		130	1.84
		145	0.28
peróxido de terbutilo	10.8	100	218.0
		115	34.0
		130	6.4
hidroperóxido de cumeno	9.3	115	472.1
		130	115.0
		145	29.0
perbenzoato de terbutilo	8.07	130	67.0
		145	18.0
		160	6.1



f) Condiciones de reacción.

Urushibara (I3) propone que la adición de un catalizador en la reacción de hidrobromación de alquenos, se adicione como sigue:

- a) forma directa y total antes de iniciar la reacción.
- b) en forma directa por adiciones parciales durante el tiempo de reacción.
- c) disolviendo el catalizador y adicionándolo en cualquiera de las dos formas citadas arriba.

En los tres casos la velocidad de reacción de hidrobromación de alquenos sufrirá un incremento notable.

Los factores que afectan la hidrobromación de alquenos y que deben controlarse son: aire, temperatura, presión, disolvente, luz y catalizador.

Aire y temperatura.- Wachholtz (I4) sugiere que la presencia de aire en la hidrobromación baja el rendimiento de la reacción por la dificultad de formación de radicales libres. Asimismo Wachholtz (I4) muestra que el porcentaje de I-bromo-alcano en la reacción de hidrobromación de alquenos es mayor conforme se disminuye la temperatura. Por el contrario al aumentar la temperatura se favorece la adición iónica o regla Markovnikov.

Así por ejemplo el deceno diluido en pentano dió un alto porcentaje de I-bromo-alcano en la reacción de hidrobromación a cero grados centígrados. Esta forma de influencia de la temperatura en la reacción puede hacerse extensiva hasta alquenos con veinte átomos de carbono.

Presión.- La presión en la hidrobromación de alquenos es importante porque:

- a) acelera la velocidad de reacción.
- b) es mayor la actividad del catalizador.
- c) asegura la hidrobromación de alquenos en fase líquida o gaseosa.

Disolvente.- Walling (15) y otros investigadores observaron que en la obscuridad, con antioxidantes, con o sin peróxidos orgánicos, al vacío o en medio ambiente, la constante dieléctrica del disolvente no tiene influencia en el porcentaje de 1 o 2-bromoalcano resultante de la reacción de hidrobromación de alquenos. Para confirmar lo anterior se realizaron experiencias con disolventes cuya constante dieléctrica oscilaba de 1.8 ligroín hasta 80 para agua.

Tabla IV

Correlación entre la constante dieléctrica de varios disolventes y el porcentaje obtenido de dibromo-propano en la adición de bromuro de hidrógeno a bromuro de alilo.

disolvente	constante dieléctrica	dibromo propano % rendimiento
pentano	1.83	90
tetracloruro carbono	2.24	54
bisulfuro de carbono	2.60	95
cloroformo	5.05	87
ácido acético	6.4	16
ácido fórmico	47.9	16
agua	80.0	85

Aislamiento y efecto de la luz en la hidrobromación de los alquenos.- Walling (15) llevó a cabo la reacción de hidrobromación de alquenos, utilizando atmósferas de gases como: hidrógeno, argón, bióxido de carbono, etc., en recipientes sellados, obscuridad, con luz de diferentes regiones del espectro mediante el uso de filtros

adecuados. Walling (15) y otros investigadores encontraron que ciertas longitudes de onda, en presencia de gases inertes y al vacío se favorecía en gran escala la formación de 1,3 dibromò-propano en la hidrobromación de bromuro de alilo. En los ensayos con luz Walling (15) empleó una lámpara de 550 Watts.

### 3.- TECNICA Y METODOS.

En el presente estudio se menciona como guía ilustrativa la hidrólisis del I-bromo-octeno y I-bromo-nonano usando diversos reactivos; tales experiencias se resumen a continuación:

- a) con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, temperatura ambiente, tiempo de reacción un día, y agitación magnética. El porcentaje de conversión logrado fué bajo.
- b) con ácido clorhídrico diluido, temperatura ambiente, tiempo de reacción un día, y agitación magnética. El porcentaje de conversión logrado fué bajo.
- c) hidróxido de sodio solución hidro-alcohólica (isopropanol), temperatura ambiente y agitación magnética, tiempo de reacción un día. El porcentaje de conversión logrado fué bajo.
- d) solución agua-acetona, ácido oleico, emulsionante, diversos tiempos de reacción y agitación magnética, a diferente gama de temperaturas. El porcentaje de conversión logrado fué bajo.
- e) solución alcalina agua-acetona, emulsionante, diversos tiempos de reacción y agitación magnética, diversa gama de temperaturas. El porcentaje de conversión logrado fué superior a todos los ensayos anteriores.

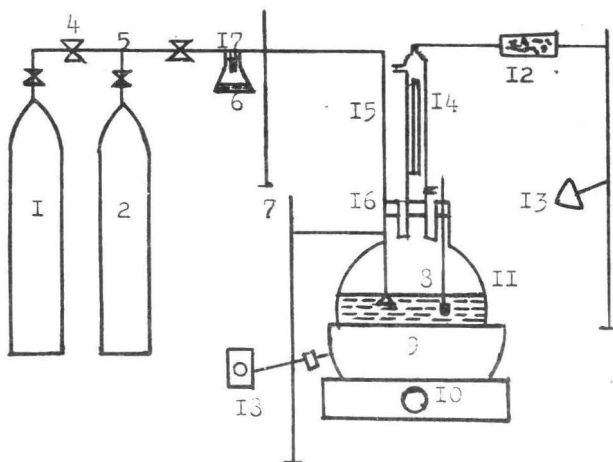
Se describe a continuación el equipo utilizado en los ensayos experimentales en el laboratorio en la hidrobromación de noneno:

- 1) cilindro con bromuro de hidrógeno.
- 2) cilindro con nitrógeno.
- 3) dos reducciones de acero inoxidable de 3/8" a 1/4" diámetro interior, dos tramos de tubo de acero inoxidable de 1/4" diámetro

interior.

- 4) dos válvulas de aguja de acero inoxidable 1/4" diámetro interior.
- 5) T acero inoxidable de 1/4" diámetro interior.
- 6) matraz erlenmayer de 500 ml. de capacidad.
- 7) tres soportes de fierro.
- 8) termómetro de inmersión de -20 a 150°C. , junta esmerilada para termómetro 24/40.
- 9) cesta de calentamiento.
- 10) equipo de agitación magnética.
- 11) bola de tres bocas de vidrio, cada boca con entrada 24/40, de 1000 ml. de capacidad.
- 12) secador plástico de 8 cm. longitud.
- 13) lámpara infrarrojo de 550 Watts.
- 14) refrigerante Graham de vidrio de 20 cm. de longitud, con juntas 24/40.
- 15) tramo de tubo de polivinilo 1/4" diámetro interior, tramo tubo y borboteador de cuarzo del mismo diámetro.
- 16) junta de vidrio esmerilada 24/40.
- 17) tapón de hule bihoradado.
- 18) Variag con extensión eléctrica.

DIAGRAMA NUMERO I - EQUIPO DE TRABAJO.



Para saber el porcentaje obtenido en hidrobromación de octeno se recurrió a los siguientes análisis por vía húmeda:

Número de bromo.- miligramos de bromo consumido por 100 gramos de muestra.

Índice de bromo.- miligramos de bromo liberados por 100 gramos de muestra.

Como disolvente se usa una solución formada por; 714 ml. de ácido acético glacial, 134 ml. de tetracloruro de carbono, 134 ml. de metanol y 18 ml. de solución de ácido sulfúrico (1:5). La valoración se hace con solución de bromuro-bromato, y utilizando un potenciómetro.

Plan de trabajo para efectuar la reacción de hidrobromación de octeno en el laboratorio.

La variable a estudiar es; temperatura.

La gama comprende desde la temperatura ambiente hasta 90°C.

Se programaron cinco reacciones en las condiciones siguientes; a presión atmosférica, peso de octeno constante, alimentación de bromuro de hidrógeno constante fluyendo sobre un lecho de dióxido de silicio anhidro. Ver diagrama número I ( accesorio número 6); la tabla V muestra los resultados obtenidos.

Tabla V

Adición de bromuro de hidrógeno a octeno.

temperatura de reacción °C	catalizador peróxido de benzoflo g	tiempo de reacción h	peso utilizado de octeno g	índice de bromo
ambiente	10	2	360	1.22
40	10	2	360	1.32
60	10	2	360	6.05
75	10	2	360	1.55
90	10	2	360	1.89

Plan de trabajo para efectuar  
la reacción de hidrobromación  
de noneno en el laboratorio.

La variable a estudiar es; temperatura.

Cuya gama comprende desde la temperatura ambiente hasta los 90°C.

Como primera parte se programaron cinco reacciones en las condiciones siguientes; a presión atmosférica, peso de noneno constante, alimentación de bromuro de hidrógeno constante fluyendo sobre un lecho de bióxido de silicio anhidro, en la salida del gas y vapores se adaptó una trampa de cloruro de calcio, una lámpara de infrarrojo (550 Watts) a una distancia de 20 cm. (Ver diagrama número I), la tabla VI muestra los resultados obtenidos.

Tabla VI

Adición de bromuro de hidrógeno a noneno.

temperatura de reacción °C	catalizador peróxido de benzoflo g	tiempo de reacción h	peso utilizado de noneno g	índice de bromo
medio ambiente	5	2	365	1.50
40	5	2	365	2.58
60	5	2	365	2.12
75	5	2	365	12.50
90	5	2	365	21.68

En la segunda parte las variables a estudiar son:

Temperatura; cuya gama comprende de la temperatura ambiente hasta 90°C.

Tiempo de reacción: 30-45 minutos.

Se programaron cinco reacciones en las condiciones siguientes; a presión atmosférica, el equipo de trabajo fué exactamente el mismo que se utilizó en el experimento anterior. La tabla VII muestra los resultados obtenidos.

Tabla VII

Adición de bromuro de hidrógeno a noneno.

temperatura de reacción °C	catalizador peróxido de benzofilo g	tiempo de reacción mtos.	peso utilizado de noneno g	índice de bromo
medio ambiente	5	30 a 45	365	0.67
40	5	30 a 45	365	1.15
60	5	30 a 45	365	1.36
75	5	30 a 45	365	2.00
90	5	30 a 45	365	15.84

En la tercera parte la variable a estudiar fué:

Temperatura; cuya gama comprende de la temperatura ambiente hasta 90°C.

Se programaron cinco reacciones en las condiciones siguientes; a la presión atmosférica, utilizando una olefina de alto grado de pureza. El equipo de trabajo exactamente el mismo que se utilizó en el experimento anterior. La tabla VIII muestra los resultados obtenidos.



Tabla VIII

Adición de bromuro de hidrógeno a noneno.

temperatura de reacción °C	catalizador peróxido de benzoilo g	tiempo de reacción h	peso utilizado de noneno g	índice de bromo
medio ambiente	3	2	365	0.46
40	3	2	365	0.77
60	3	2	365	2.38
75	3	2	365	17.14
90	3	2	365	alto.

#### 4.- CONCLUSIONES.

##### A).- Trabajo experimental en el laboratorio.

En los cuatro experimentos realizados en la adición de bromuro de hidrógeno a noneno ( contrario a la regla Markovnikov ), se observa que los factores determinantes para obtener alto porcentaje en la producción de I-bromo-alcano son:

- a).- Bromuro de hidrógeno anhidro y de alta pureza.
- b).- Catalizador de alta pureza y anhidro.
- c).- Noneno de la mayor pureza posible.
- d).- Equipo de trabajo sin fugas. Checar fugas durante todo el tiempo de reacción.

- e).- Utilizar agitación magnética o mecánica durante el tiempo de reacción.
- f).- Control lo más exacto posible de temperatura a la cual se desea la adición de bromuro de hidrogeno a noneno.
- g).- Uso de lámpara infrarrojo para calentar la parte alta de la bola.
- h).- Alimentación de calor hasta cese de la reacción, de acuerdo con los datos analíticos del laboratorio.
- i).- Conservación adecuada del producto obtenido (llevar a pH neutro y guardar en frasco ámbar perfectamente tapado).

### 3.- TECNICA Y METODOS.

#### B).-Planta Piloto.

Plan de trabajo para efectuar la reacción de hidrobromación de octen~~a~~ en autoclave.

La reacción se llevará a cabo en el reactor para alta presión (autoclave) diseñado en el IMP.

Las variables a estudiar son:

Presión:	2 - 5 Kg/cm <sup>2</sup>
temperatura:	70-90°C.
Catalizador:	0.5 - 2 % en mol.
Tiempo:	2 - 4 hr.

El equipo utilizado es el siguiente:

- 1).- Cilindro con nitrógeno.
- 2).- Cilindro con bromuro de hidrógeno.
- 3).- Dos manómetros de acero inoxidable.
- 4).-Reactor de acero inoxidable de dos litros de capacidad, con sistema de enfriamiento interior y termopozo.
- 5).- Sistema electromecánico de agitador magnético, polea, banda

trapezoidal, esta a su vez conectada a un moto-reductor de velocidad variable.

6.- Refrigerante Graham de 20 cm. de longitud.

7.- Termómetro y sistema de calentamiento eléctrico mediante termopar.

8.- Tabique refractario.

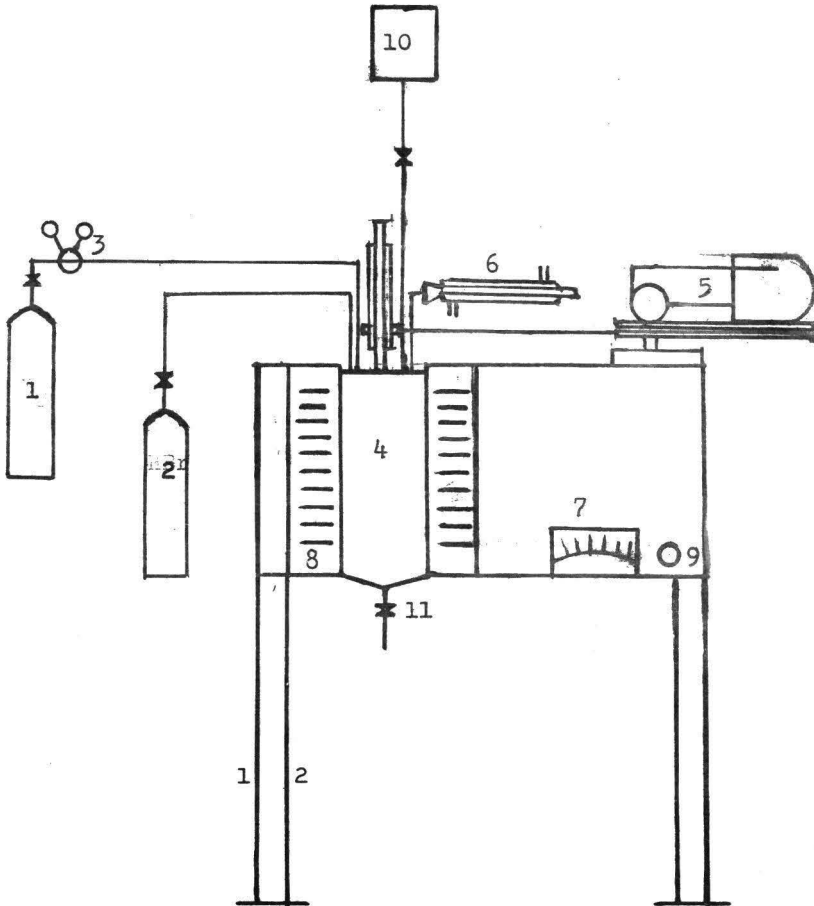
9.- Control manual de calentamiento eléctrico.

10.- Recipiente de acero inoxidable para alimentación del reactor.

11.- Válvulas, conexiones y tubo de acero inoxidable de 1/4".

12.- Armazón con base de hierro como soporte de todo el equipo de trabajo.

El diagrama número 2 muestra el  
equipo de trabajo en la planta  
piloto.



Los métodos analíticos vía húmeda utilizados para controlar la hidrobromación de octeno en la planta piloto, fueron los mismos de la experimentación en el laboratorio químico.

Como primera parte se programaron tres reacciones y la técnica de operación utilizada fué la siguiente:

- 1).- En equipo limpio y sin fugas, adición conjunta al reactor de octeno y catalizador, éste finamente molido y seco.
- 2).- Se destiló con agitación dentro del reactor una fracción equivalente al 5 % en peso de octeno.
- 3).- Enfriamiento del reactor a temperatura ambiente.
- 4).- A temperatura ambiente inyección de bromuro de hidrógeno al reactor con agitador en función hasta fijar la presión de trabajo establecida para cada reacción.
- 5).- En las anteriores condiciones proceder a calentar el reactor hasta conseguir la temperatura fijada para la reacción.
- 6).- Establecida la presión y temperatura en el seno del reactor proceder a tomar tiempo de reacción.

La tabla IX muestra los resultados obtenidos.

Tabla IX

Adición de bromuro de hidrógeno a octeno.

temperatura °C.	% mol catalizador	presión Kg/cm <sup>2</sup>	tiempo h	índice de bromo
70	0	5	2	2.45
90	2	2	2	6.45
70	0.5	5	4	4.35

En virtud de los bajos rendimientos obtenidos en la adición de bromuro de hidrógeno a octeno, se tomó la decisión de cam-

biar éste por noneno por considerarlo de mayor pureza ( según la gráfica de destilación del ASTM).

PLAN DE TRABAJO PARA EFECTUAR  
LA REACCION DE HIDROBROMACION  
DE NONENO EN AUTOCLAVE.

La reacción se llevará a cabo en el reactor para alta presión (autoclave) diseñado en el IMP. El equipo utilizado fué exactamente el mismo que en la hidrobromación de octeno.

Para determinar el porcentaje de I-bromo-nonano obtenido como resultado de la adición de bromuro de hidrógeno a noneno se realizaron los siguientes análisis de control por vía húmeda:

- a).- Número de bromo.
- b).- Índice de bromo.
- c).- Peso específico a 20°C.
- d).- Índice de refracción a 20°C.
- e).- Peso de I-bromo-nonano obtenido.

La técnica utilizada en el control analítico por vía húmeda fué la misma que en la hidrobromación de octeno.

Como primera parte se programaron nueve reacciones y la técnica de operación utilizada fué la siguiente:

- 1).- En equipo limpio y **sin fugas**, adición conjunta al reactor de **noneno y catalizador**, éste finamente molido y seco.
- 2).- A temperatura ambiente inyección de bromuro de hidrógeno al reactor con agitador en función hasta lograr la presión de trabajo establecida para cada reacción.
- 3).- En las anteriores condiciones proceder a calentar el reactor hasta conseguir la temperatura fijada para la reacción.
- 4).- Establecida la presión y temperatura en el seno del reactor proceder a tomar tiempo de reacción.

En la tabla  $\bar{X}$  se muestran los resultados obtenidos en nueve experiencias de adición de bromuro de hidrógeno a noneno, en cada una de ellas se usó el mismo peso de olefina.

Tabla  $\bar{X}$

Adición de bromuro de hidrógeno a noneno.

temperatura °C.	% mol catalizador	presión Kg/cm <sup>2</sup>	tiempo h	índice de bromo	número de bromo
70	0	5	2	95	9.29
90	2	2	2	94.4	10.6
70	0.5	5	4	92.5	14.3
70	0.5	2	2	97.7	4.3I
70	2	2	4	93.6	12.1
90	0.5	5	2	97.4	4.9
90	2	5	4	97.2	5.27
90	0.5	2	4	93.2	12.9
70	2	5	2	95.3	10.9

Constantes físicas de I-bromo-nonano en cada reacción.

peso específico $P_{e_4}^{20}$	índice refracción $N_{D_4}^{20}$
I.0725	I.4563
I.0591	I.4555
I.0834	I.4580
I.0868	I.4581
I.0840	I.4578
I.0784	I.4565
I.0829	I.4582
I.0664	I.4576
I.0846	I.4534

Al terminar cada ensayo de hidrobromación de noneno, la técnica empleada para descargar y aislar el I-bromo-nonano fué la siguiente:

- a).- Enfriamiento del reactor mediante serpentín interior con agua a temperatura ambiente, manteniendo la presión de trabajo constante.
- b).- Alivio de la presión de trabajo mantenida durante el tiempo de reacción, dejando escapar el bromuro de hidrógeno a través de una solución de hidróxido de sodio, hasta alcanzar la presión atmosférica.
- c).- Eliminar con presión de nitrógeno todo el bromuro de hidróge-



no residual dentro del reactor.

- d).- Por la parte inferior del reactor y a través de una válvula de acero inoxidable y mediante presión de nitrógeno se procedió a descargar el I-bromo-nonano en un matraz erlenmayer previamente tarado.
- e).- Reactor queda con presión de nitrógeno.

#### Aislamiento del I-bromo-nonano.

- 1).- En embudo de separación el I-bromo-nonano se lava las veces que sea necesario con agua fría hasta tener un pH de siete, en el agua de lavado.
- 2).- Se procede a secar el I-bromo-nonano con sulfato de sodio anhidro.
- 3).- Por decantación y filtración se separa el I-bromo-nonano del sulfato de sodio.
- 4).- El I-bromo-nonano es envasado en frasco ambar para su conservación.

#### 4.- CONCLUSIONES.

##### B).- Trabajo experimental en la planta piloto.

De acuerdo con la experiencia reunida en los ensayos realizados en el laboratorio y la planta piloto de hidrobromación de noneno, para obtener I-bromo-nonano a escala industrial es necesario tener en cuenta los siguientes factores:

- a).- Contar con noneno de alta pureza.
- b).- Contar con bromuro de hidrógeno de alta pureza.
- c).- Reactor vidriado o de acero inoxidable adecuado para la reacción, así como sus accesorios.
- d).- Llevar a cabo la hidrobromación de noneno en un medio anhidro.
- e).- Adicionar el bromuro de hidrógeno al noneno en la oscuridad o utilizando una lámpara de rayos infrarrojos en reactor herméticamente cerrado.
- f).- Elección de una presión de trabajo adecuada para llevar la hidrobromación a estado líquido o gaseoso con óptimo porcentaje en la producción de I-bromo nonano.
- g).- Elección de una temperatura de trabajo que asegure la vida media del catalizador en el seno de la reacción y por ende su velocidad de acción.
- h).- Elección adecuada de catalizador y su concentración conforme a la presión y temperatura de trabajo.
- i).- Asegurarse de utilizar un catalizador de alta pureza.

j).- Descarga, aislamiento y conservación adecuada del I-bromo-nonano obtenido en la hidrobromación de noneno.

Bibliografia.

- 1).- Ipatieff, V.N. Pines H and Friedman, B.S.: J. Am. Chem. Soc. 60, 2731  
(1938).
- 2).- Jones, J.L. and Ogg, R.A. Jr.: J. Am. Chem. Soc. 59, 1943 (1937).
- 3).- Jones, S.O. and Reid, E.E.: J. Am. Chem. Soc. 60 2452 (1938).
- 4).- Kharasch, M.S. and Brown, H.C.: J. Am. Chem. Soc. 62, 454 (1940).
- 5).- Kharasch, M.S. Berkman, M and Mayo, F.R.: J. Am. Chem. Soc. 62, 925  
(1940).
- 6).- Kharasch, M.S. Chao, T.H. and Brown, H.C.: J. Am. Chem. Soc. 62,  
2393 (1940).
- 7).- Kozacik, A.P. and Reid, E.E.: J. Chem. Soc. 60, 2436 (1938).
- 8).- Lucas, H.J. and Pressman, D.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 140 (1938)
- 9).- Michael, A.: J. Org. Chem. 4, 519 (1939).
- 10).- Sherman, A. Quimby, O.T. and Sutherland, R.O.: J. Chem. Phys. 4,  
732 (1936).
- 11).- Smith, J.C.: Chemistry & Industry 36, 353 (1937).
- 12).- Urushibara, Y and Takebayashi, A.: Bull. Chem. Soc. Japan 12, 138  
(1937).
- 13).- Urushibara, Y and Takebayashi, A.: Bull. Chem. Soc. Japan 13, 404  
(1938).
- 14).- Wachholtz, F.: Z Physik. Chem. 123, 1 (1927).
- 15).- Walling, C. Kharasch, M.S. and Mayo F.R.: J. Am. Chem. Soc. 61,  
1711 (1939).
- 16).- Young, W.G. and Nozaki, K.: J. Am. Chem. Soc. 62, 311 (1940).